



HAL
open science

Etude par STM des états d'hybridation pd induits par un atome de Cr inséré dans la surface de GaAs(110)

Khalifa Badiane

► **To cite this version:**

Khalifa Badiane. Etude par STM des états d'hybridation pd induits par un atome de Cr inséré dans la surface de GaAs(110). Physique [physics]. Université Sorbonne Paris Cité, 2017. Français. NNT : 2017USPCC189 . tel-02095227

HAL Id: tel-02095227

<https://theses.hal.science/tel-02095227v1>

Submitted on 10 Apr 2019

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ SORBONNE PARIS CITÉ**

Spécialité : Physique

École doctorale n°564: Physique en Île-de-France

réalisée

au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies

sous la direction de Guillemin RODARY

présentée par

Khalifa BADIANE

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ SORBONNE PARIS CITÉ

Sujet de la thèse :

**Etude par STM des états d'hybridation pd induits par un
atome de Cr inséré dans la surface de GaAs(110)**

soutenue le **22 novembre 2017**

devant le jury composé de :

M.	Vincent REPAIN	Professeur à l'Université Paris Diderot	Président du jury
M.	Bruno GRANDIDIER	Directeur de recherche à l'IEMN	Rapporteur
M.	Laurent LIMOT	Chargé de recherche à l'IPCMS	Rapporteur
M.	Damien RIEDEL	Chargé de recherche à l'ISMO	Examineur
M ^{me}	Muriel SICOT	Chargée de recherche à l'IJL	Examinatrice
M.	Guillemin RODARY	Chargé de recherche au C2N	Directeur de thèse
M.	Jean-Christophe GIRARD	Chargé de recherche au C2N	Co-directeur de thèse

Résumé :

Dans cette thèse nous explorons, par microscopie par effet tunnel (STM), les effets de surface et du nombre de coordination sur les propriétés électroniques d'un atome de métal de transition occupant un site cationique dans la surface de GaAs(110).

Par une méthode de dépôt *in situ*, nous avons déposé des adatoms de Cr sur des faces clivées de GaAs(110) avec des taux de couvertures très inférieurs à une monocouche. Et en appliquant des rampes de tensions proches de quelques adatoms magnétiques cibles à l'aide de la pointe du STM, nous les avons manipulés et substitués par des atomes de Ga dans les deux premières couches de la surface de GaAs(110). Obtenant ainsi des atomes magnétiques ayant des environnements atomiques différents, c'est-à-dire des adatoms de Cr, des atomes de Cr formant trois liaisons avec trois atomes d'As voisins (Cr en première couche) et des atomes de Cr formant quatre liaisons avec quatre atomes d'As voisins (Cr en deuxième couche).

Pour étudier les propriétés électroniques de ces atomes de transition en fonction de leur position dans la surface de GaAs(110), nous avons réalisé sur eux des imageries STM à différents signes de tension ainsi que des mesures de spectroscopie par effet tunnel (STS). Ils ont montré des formes topographiques ayant des symétries miroirs différentes et ont révélé des nombres de pics de STS différents dans le gap de la surface de GaAs(110) selon leur site atomique.

Des calculs de densité d'états électroniques et des simulations d'images STM ont été effectués, en collaboration, sur des atomes de Cr occupant des sites cationiques dans le GaAs massif et dans les cinq premières couches de la surface de GaAs(110) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Des accords entre les calculs théoriques et nos résultats expérimentaux nous ont permis de montrer (i) que les pics de STS mesurés sur les atomes de Cr correspondent à des pics de densité d'états électroniques provenant d'une hybridation entre les états à caractères d'orbitales d du Cr et les états à caractères d'orbitales p de leurs voisins d'atomes d'As et de Ga; (ii) que nos mesures de STS sur les atomes de Cr dans les deux premières couches de surface sont affectés par la brisure de symétrie à la surface de GaAs(110); (iii) qu'il se produit une levée de dégénérescence de certains états induits dans le gap de GaAs(110) lorsqu'un atome de Cr passe de la première vers la deuxième couche de surface; (iv) et que les images STM topographiques réalisées à différents signes de tension sur des atomes de Cr insérés dans les deux premières couches de la surface correspondent à des fonctions d'ondes d'états d'hybridations pd spécifiques.

Mots clés : STM, STS, semi-conducteur, GaAs(110), atomes magnétiques, chrome, manipulation atomique, propriétés électroniques.

Abstract :

In this thesis, we investigate by scanning tunneling microscopy (STM) the effects of surface and coordination on the electronic properties of a transition metal atom occupying a cationic site in the GaAs(110) surface.

By an in situ deposition method, we deposited Cr adatoms on cleaved GaAs(110) surfaces with coverage rates lower than a monolayer. And by applying voltage pulses close to a few target magnetic adatoms using the STM tip, we have manipulated them and substituted them with Ga atoms in the two first layers of the GaAs(110) surface. Thus obtaining magnetic atoms having different atomic environments, i.e. Cr adatoms, Cr atoms forming three bonds with three neighboring As atoms (Cr in the first layer) and Cr atoms forming four bonds with four neighboring As atoms (Cr in the second layer).

To study the electronic properties of these transition atoms as a function of their position in the GaAs surface (110), we have realized on them STM imagery with different voltage bias as well as scanning tunneling spectroscopy (STS). They showed topographic forms with different mirror symmetries and revealed different numbers of STS peaks in the gap of the GaAs surface (110) according to their atomic site.

By collaboration, density of states (DOS) calculations and simulations of STM images were carried out on Cr atoms occupying cationic sites in the GaAs bulk and in the five first layers of the GaAs surface (110) using the density functional theory (DFT). Agreements between the theoretical calculations and our experimental results have allowed us to show (i) that the measured STS peaks on the Cr atoms correspond to peaks of DOS resulting from an hybridization between the d states of Cr and the p states of their neighbors atoms of As and Ga; (ii) that our STS measurements on the Cr atoms in the two first layers are affected by the symmetry breaking at the GaAs(110) surface; (iii) that a splitting of some induced states in the GaAs gap (110) occurs when a Cr atom passes from the first to the second surface layer; (iv) and that the measured topographic STM images on Cr atoms inserted in the first two layers of the surface correspond to wave functions of specific pd hybridization states.

Keywords : STM, STS, semiconductor, GaAs(110), magnetic atoms, chromium, atom manipulation, electronic properties.

Remerciements :

Je tiens d'abord à remercier les membres du jury de ma thèse Vincent REPAIN le président du jury, Bruno GRANDIDIER et Laurent LIMOT qui ont accepté d'être les rapporteurs pour cette thèse, Damien RIEDEL et Muriel SICOT les examinateurs qui ont accepté de juger ce travail de thèse.

Ces trois années et quelques mois que j'ai passé au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (ex Laboratoire de Photonique et de Nanostructure), d'abord en tant que stagiaire puis en tant que doctorant, ont beaucoup marqué ma vie autant sur le domaine de la recherche scientifique que sur le plan relationnel.

Je tiens particulièrement à remercier Guillemain RODARY mon directeur de thèse qui m'a fait confiance sur ce projet de thèse et qui a été très pédagogique dans sa manière d'encadrer, Jean-Christophe GIRARD mon co-encadreur avec qui j'ai beaucoup appris sur le plan pratique et sur les bonnes règles à appliquer dans une salle de manip et Christophe DAVID de son aide pour la préparation de mes échantillons mais également pour sa disponibilité en toute circonstance. Un grand merci à Michele AMATO pour sa collaboration dans cette thèse et pour ses calculs théoriques qui nous ont été une aide précieuse dans l'analyse de nos résultats expérimentaux.

J'ai eu la chance aussi d'être dans un formidable groupe avec des personnes très spéciales et je tiens à remercier Bernard ETIENNE pour sa sagesse et avec qui j'apprenais toujours durant nos discussions. Merci aux autres permanents de ce groupe Ulf GENNSER, Julien CHASTE, Abdelkarim OUERGHI, Yong JIN, Frederic PIERRE et Anne ANTHORE. Merci aux stagiaires, thésards et postdoc avec qui j'étais dans ce groupe Zubair, Hugo, Quan, Shayma et Amina.

Je remercie également les collègues avec qui j'avais un grand plaisir de jouer au foot en commençant par Stéphane le manager, qui je vois bien participer à une compétition de décathlon (foot, karaté, marathon, yoga, judo, etc...), Ivens alias Gurcuff (trop de blessure), Fayçal qui n'a pas marqué pour son jubilé, Benjamin le dribbleur, Zubair alias Inzaghi, Francesco l'indéfendable, Mathias le râleur, Lyas le super buteur et mon collègue de bureau, Lorenzo le grand défenseur, etc...

Merci à Sokhna Mery pour les pauses café, on en prendra toujours ne t'inquiète pas. Merci au personnel du service informatique Alan, Mehdi, Olivier et Lorenzo. Merci à Gilles PATRIARCHE d'avoir accepté d'être mon parrain au labo. Merci à Laoges pour les bidons d'He et pour ta disponibilité.

Si je suis arrivé à ce stade de mon long parcours d'études c'est beaucoup grâce au soutien d'amis qui me sont très précieux. Je tiens énormément à remercier Ousmane FALL, Cheikh Sidya DABO, Coumba Ndoffène DIOUF, Bassirou KA, Bacary SAGNA, Ababacar BATHILY et Khadim DIALLO. Je suis très chanceux de vous avoir connu.

Je remercie ma femme Yacine MBOUP qui m'a soutenue durant cette période laborieuse de rédaction de ce mémoire. Et merci également à ma belle-sœur Rokhaya MBOUP et son mari Idy BA pour tout leur soutien.

A toi maman qui nous a quittée en emportant avec toi tout le bonheur qui me reste à vivre, à toi papa qui m'a montré la voie à suivre, à vous mes frères et sœurs avec qui j'ai partagé les moments les plus marquants de ma vie et à toi mon fils Ousmane, je vous dédie spécialement ce manuscrit et je vous dis un grand MERCI!

Table des matières

Introduction générale	ix
I Contexte de notre étude	1
I.1 Historique sur la spintronique	1
I.2 La spintronique des semi-conducteurs	3
I.2.1 Les semi-conducteurs ferromagnétiques dilués III-V	4
I.2.2 Origine du ferromagnétisme des DMS	5
I.2.3 Configuration électronique du Cr et du Mn dans le GaAs massif	5
I.3 La spintronique à l'échelle atomique : apport du STM	8
I.3.1 Etude par STM d'atomes magnétiques sur une surface métallique	8
I.3.2 Etude par STM d'atomes magnétiques sur une surface isolante	10
I.3.3 Etude par STM d'atomes magnétiques sur une surface semi-conductrice	12
I.4 Conclusion	13
II La microscopie à effet tunnel (STM)	15
II.1 L'expression du courant tunnel en STM	16
II.2 La spectroscopie par effet tunnel (STS)	17
II.3 La manipulation atomique	17
II.3.1 La manipulation latérale	18
II.3.2 La manipulation verticale	19
II.3.3 Incorporation d'atomes induite par la pointe du STM	21
II.4 La courbure des bandes à la surface du semi-conducteur dûe à la pointe du STM	24
II.5 Dispositif expérimental	28
II.5.1 Présentation du dispositif	28
II.5.2 Le STM en section transverse (X-STM)	30
II.5.3 Le dépôt de Cr sur la surface de GaAs(110)	31
II.6 Conclusion	31
III Structure électronique du Cr incorporé dans la surface de GaAs(110)	33
III.1 Introduction et motivations	33
III.2 La surface de GaAs(110)	34
III.3 État de l'art sur l'étude des métaux de transition dans GaAs	38
III.3.1 X-STM sur des échantillons de semi-conducteur dopés par des atomes magnétiques	39

III.3.2	X-STM sur des atomes magnétiques incorporés à la surface d'un semi-conducteur	41
III.4	Etude du Cr dans GaAs(110)	43
III.4.1	La surface de GaAs(110) après dépôt de Cr	44
III.4.2	Le gap à la surface du GaAs(110) après dépôt de Cr	46
III.4.3	Substitution induite par la pointe d'atomes de Ga par des atomes de Cr à la surface de GaAs(110)	47
a)	Incorporation d'atomes de Cr dans la 1 ^{ère} couche de la surface de GaAs(110)	48
b)	Incorporation d'atomes de Cr dans la 2 ^{ème} couche de la surface de GaAs(110)	53
c)	Autres résultats de la manipulation atomique à la surface de GaAs(110)	57
d)	Statistique sur la manipulation atomique à la surface de GaAs(110)	62
III.4.4	Spectroscopie élastique par effet tunnel d'atomes de Cr à la surface de GaAs(110)	63
III.4.5	Spectroscopie inélastique par effet tunnel d'atomes de Cr à la surface de GaAs(110)	70
III.5	Conclusion	71
IV	Analyse théorique de la structure électronique du Cr dans GaAs	73
IV.1	Les atomes $3d$ dans les semi-conducteurs III-V	73
IV.1.1	Propriétés électroniques de métaux de transition $3d$ dans un massif de semi-conducteur III-V	73
IV.1.2	Propriétés électroniques de métaux de transition $3d$ à la surface d'un semi-conducteur III-V	78
IV.2	Calcul DFT sur la structure électronique d'atomes individuels de Cr incorporés dans les premières couches de la surface de GaAs(110)	80
IV.2.1	Méthode de calcul	80
IV.2.2	Résultats et discussion	81
a)	Densité d'états à la surface de GaAs(110) sans impureté de Cr	81
b)	Densité d'états sur un atome de Cr dans le GaAs massif	82
c)	Densité d'états sur un atome de Cr dans la surface de GaAs(110)	82
d)	Énergie de stabilisation	84
e)	Simulation des images STM d'un atome de Cr dans la surface de GaAs(110)	85
IV.2.3	Analyse des résultats expérimentaux par les résultats des calculs de la DFT sur Cr à la surface de GaAs(110)	87
IV.2.4	Conclusion	90
	Conclusion générale et perspective	91

Appendices	93
.1 Rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité	93
.1.1 Equation de Schrödinger multiélectronique	93
.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer	93
.1.3 Modèle de Thomas-Fermi	94
.1.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	94
.1.5 Méthodes de Kohn-Sham	95
.1.6 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham	95
a) Approximation de la densité locale (LDA)	96
b) Approximation du gradient généralisé (GGA)	96
Bibliographie	99

Introduction générale

La découverte à la fin des années 1980 de la dépendance de la résistance avec l'orientation relative de l'aimantation de deux couches ferromagnétiques a révolutionné la micro-électronique en donnant naissance au domaine de l'électronique de spin ou spintronique. Aujourd'hui on trouve des dispositifs de spintronique dans tous les appareils électroniques fonctionnant avec des mémoires de stockage.

La technologie de l'information a évolué et les nouveaux composants électroniques sont aujourd'hui de taille nanométrique. Cet élan technologique se poursuit dans la recherche fondamentale qui s'oriente vers la conception de systèmes de stockage de l'information à l'échelle de l'atome et de la molécule : on parle ainsi de spintronique à l'échelle atomique ou de spintronique moléculaire.

La microscopie à effet tunnel (STM), avec les possibilités qu'elle offre pour pouvoir manipuler des atomes sur des surfaces de matériaux à l'aide de sa pointe et d'étudier leurs propriétés électroniques et magnétiques en utilisant ses méthodes dérivées, est une technique de choix dans la recherche fondamentale pour créer et étudier des aimants à l'échelle de l'atome. Et récemment il a été découvert qu'à l'aide d'une pointe STM on peut incorporer d'une manière contrôlée des atomes magnétiques dans des surfaces de semi-conducteurs. Cette nouvelle technique offre l'avantage, d'une part, de pouvoir étudier le couplage entre un atome magnétique et les atomes d'un semi-conducteur hôte. Et d'autre part, d'explorer l'interaction des atomes magnétiques entre eux dans la matrice de semi-conducteur.

Au sein de l'équipe STM au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), nous avons déposé des atomes de Cr sur des faces clivées de GaAs(110). Nous avons développé là-bas la technique d'incorporation d'atomes induite par la pointe du STM dans le but d'introduire des atomes magnétiques à différents niveaux sur la surface (adatomes, première couche de surface et deuxième couche de surface) et d'étudier leurs structures électroniques en fonction de leur environnement local par imagerie STM et par spectroscopie par effet tunnel. Nous avons en particulier étudié les hybridations électroniques de l'atome de Cr inséré avec les atomes du semi-conducteur hôte. Nos résultats expérimentaux ont conduit à une collaboration avec Michele AMATO, chercheur au C2N, pour une modélisation par des calculs *ab initio* d'un atome de Cr dans les cinq premières couches de la surface de GaAs(110).

Ce manuscrit de thèse est organisé en quatre chapitres. Dans le chapitre [I](#), consacré

au contexte de notre étude, nous faisons un état de l'art sur la spintronique en parlant des dispositifs de l'électronique du spin qui utilisent des matériaux métalliques, isolantes et semi-conductrices. Dans ce chapitre nous présentons aussi, par des exemples d'études récentes, le rôle important de la technique du STM dans la conception et dans l'étude de nanostructures magnétiques sur des surfaces métalliques, isolantes et semi-conductrices. Dans le chapitre II, après un bref rappel sur le principe de fonctionnement du STM, nous discutons une par une les différentes techniques de manipulation atomique avec la pointe du STM avant de parler d'un effet spécifique à l'utilisation du STM sur une surface de semi-conducteur appelé l'effet de courbure de bande induite par la pointe. Nos résultats sur les premières études par STM d'atomes Cr à la surface de GaAs(110) sont discutés dans le chapitre III. Dans ce chapitre, nous détaillons d'abord notre méthode de manipulation des atomes de Cr et de leur insertion dans les deux premières couches de la surface de GaAs(110). Ensuite nous présentons et discutons des mesures de spectroscopie par effet tunnel effectuées sur des atomes de Cr insérés dans la surface de GaAs(110). Et dans le chapitre IV nous analysons nos résultats expérimentaux avec des résultats de calcul utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Chapitre I

Contexte de notre étude

La spintronique, ou l'électronique de spin, est un domaine à la fois de la recherche fondamentale et de la recherche appliquée en physique et en ingénierie. En électronique de spin, le degré de liberté magnétique d'un électron (le spin, qui est négligé dans l'électronique classique) est exploité pour le traitement de l'information classique et quantique. Le fait d'ajouter le spin des électrons ou de l'utiliser seul dans des dispositifs électroniques conventionnels à charge présente les avantages de la nonvolatilité, de la vitesse accrue de traitement des données et de la diminution de la consommation électrique par rapport aux dispositifs semi-conducteurs classiques.

La spintronique utilisant des matériaux métalliques a déjà livré des dispositifs fonctionnels tels que les têtes de lecture basées sur la magnétorésistance géante (GMR) dans les disques durs de grande capacité. La spintronique utilisant des matériaux isolants a déjà commencé à toucher le marché des nouvelles technologies avec la réalisation de mémoires magnétique (en anglais Magnetic Random Access Memory (MRAM)) basée sur la magnétorésistance tunnel (TMR). Aujourd'hui le champ de la spintronique s'étend considérablement avec de nouveaux axes prometteurs comme la spintronique utilisant des matériaux semi-conducteurs, l'oxytronique (composant à base d'oxydes métalliques) et la spintronique moléculaire ou la spintronique des atomes uniques.

Dans ce premier chapitre nous allons faire, dans un premier temps, un historique sur l'électronique du spin notamment la découverte du GMR et du TMR, ensuite nous allons aborder la spintronique utilisant des matériaux semi-conducteurs et enfin nous allons faire une première approche sur le domaine de notre étude consistant à l'utilisation de la microscopie à effet tunnel (STM) et ses techniques dérivées pour structurer et étudier à l'échelle atomique des nanostructures destinés à la spintronique.

I.1 Historique sur la spintronique

L'électronique traditionnelle est principalement basée sur les transistors à base de matériaux semi-conducteur pour assurer le transport de charges électriques à travers des circuits intégrés et des circuits logiques dans le but de coder l'information sous forme binaires (0 et 1) appelés bits électriques. Cependant l'électron en plus de sa charge, porte un spin (grandeur quantique) auquel on associe un moment magnétique de spin qui peut prendre seulement deux valeurs $1/2 g \mu_B$ et $-1/2 g \mu_B$ (où g est le facteur de Landé qui

est égal à -2 pour un électron et $\mu_B = q\hbar/2m_e$ est le magnéton de Bohr avec q et m_e respectivement la charge et la masse de l'électron et \hbar la constante de Planck réduite). Le spin peut ainsi, à l'image de la charge dans les dispositifs électroniques conventionnels, être utilisé pour représenter l'information binaire (bits magnétiques) en spintronique. Et donc en ajoutant le spin à la charge de l'électron dans les semi-conducteurs conventionnels ou en utilisant le spin seul (dans les métaux et dans les supra-conducteurs) on vise à augmenter la capacité et la performance des dispositifs électroniques.

Le *Prix Nobel de Physique* a été décerné en 2007 à Albert Fert et Peter Grünberg pour la découverte, au sein de leurs équipes respectives, de la Magnétorésistance Géante (GMR) [1, 2]. Cette découverte est considérée comme le début de l'électronique du spin et a été observée dans des couches minces composées de couches de matériaux ferromagnétiques prenant en sandwich un matériau conducteur et non-magnétique. Leurs études ont montré que la résistance d'un courant traversant ces tricouches dépend de l'alignement relative des aimantations des couches ferromagnétiques (cf. Fig.I.1).

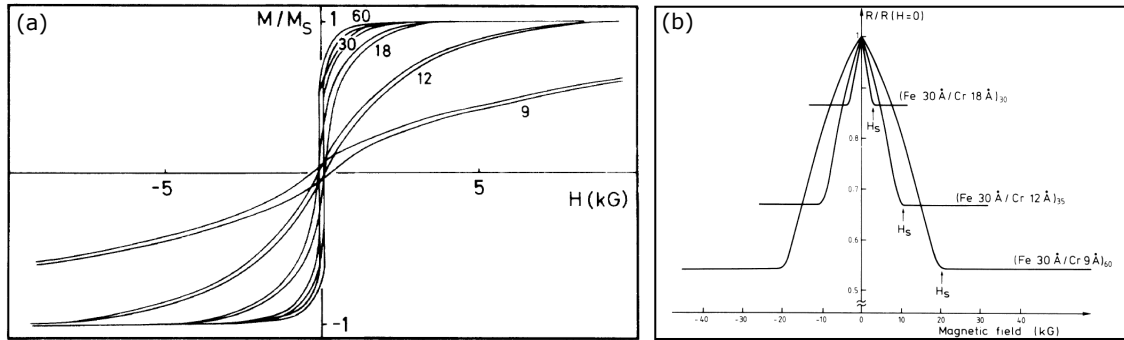


Fig. I.1: Magnétorésistance géante de super-réseaux magnétiques de (001)Fe/(001)Cr. (a) Cycle d'hystérésis à 4.2 K avec un champ magnétique appliqué selon la direction de [110] dans le plan des couches pour plusieurs super-réseaux de (001)Fe/(001)Cr. Le numéro des courbes d'hystérésis correspond au nombre de bicouche Fe/Cr pour chaque super-réseau. Un couplage antiferromagnétique entre deux couches adjacentes de Fe est observé quand l'épaisseur de la couche de Cr devient plus petite que 30 Å. Et ceci s'accompagne d'un accroissement de la magnétorésistance $R/R(H=0)$ (b). Figure adaptée de l'article [1].

La réalisation de vannes de spin [3, 4], dispositifs basés sur la GMR et dans lesquels l'aimantation est fixée dans l'une des couches ferromagnétiques et contrôlable dans l'autre par application d'un champ magnétique, a été à l'origine de l'introduction dans le marché technologique par IBM en 1997, des premières têtes de lecture GMR pour les disques durs dans les ordinateurs (cf. Fig.I.2.(A)).

Plus tard une magnétorésistance de 20 à 40% à température ambiante a été découverte par remplacement de la couche conductrice non-magnétique dans les vannes de spin par une couche isolante [5, 6, 7] (cf. Fig.I.2.(B)). Ces systèmes sont appelés des Jonctions Tunels Magnétiques (MTJ) et utilise le phénomène de la magnétorésistance tunnel (TMR) [8]. L'une des applications les plus connues de ces systèmes est de stocker l'information sous forme de bits magnétiques par la réalisation des MRAM (Magnetic Random Access Memory) qui présente de nombreux avantages technologiques tels que la nonvolatilité, une

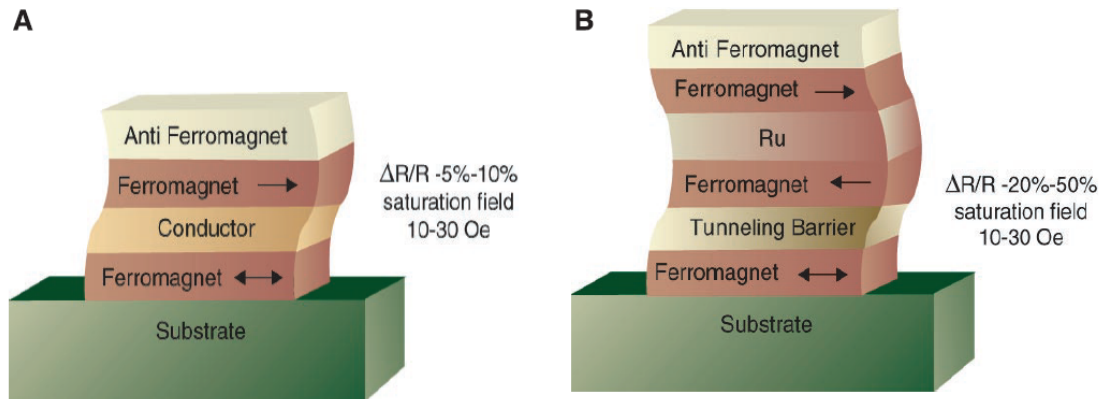


Fig. 1.2: Structures pour le transport électronique dépendant du spin. (A) Valve de spin. (B) Jonction tunnel magnétique. Figure tirée de [3].

augmentation des vitesses de traitement de données, une diminution de la consommation d'énergie (il coûte moins d'énergie de retourner un spin que de générer du courant pour maintenir une valeur de charge électrique), etc...

C'est la société Freescale qui a été la première entreprise à commercialiser des puces MRAM en juillet 2006.

La GMR et la TMR ont permis de voir se développer très rapidement de nouveaux dispositifs basés sur la spintronique. La spintronique s'est ensuite tournée vers de nouveaux matériaux comme les semi-conducteurs, les oxydes et les matériaux 2D. De nouveaux phénomènes physiques, intéressants pour le développement de nouveaux dispositifs, ont été découverts et qui reposent souvent sur des effets dus à des interfaces ou à des impuretés. C'est le cas en particulier des semi-conducteurs dont le contrôle précis du dopage peut permettre de changer leurs propriétés.

Dans la suite, nous parlerons de la découverte des semi-conducteurs magnétiques et du contrôle de spin unique par STM sur des surfaces ayant des propriétés électriques différentes, soit métallique, isolante et semi-conductrice.

1.2 La spintronique des semi-conducteurs

La recherche de matériaux combinant les caractéristiques des semi-conducteurs, avec de surcroît, des propriétés ferromagnétiques a été un but de très longue date. La croissance d'hétérostructures ferromagnétique/semi-conducteur connaît encore des difficultés pour une utilisation réaliste à cause des différences de structures cristallines, de liaisons chimiques et de propriétés physiques de ces deux matériaux [9]. Les chalcogénures d'europlum EuX (avec $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ et Te) dans lesquels les ions Eu^{2+} occupent chaque site du réseau sont des semi-conducteurs qui ont été intensivement étudiés vers les années 1960 [10]. Leur température de Curie (T_C) très en dessous de la température ambiante leur porte préjudice dans la pratique avec peu d'espoir dans leur amélioration [11]. Quelques années plus tard d'autres recherches sur d'autres semi-conducteurs tels que les familles des II-VI et des III-V, dans lesquelles des impuretés magnétiques occupent aléatoirement

des sites cationiques, ont révélé des propriétés ferromagnétiques meilleures. Ces matériaux sont dits semi-conducteurs magnétiques dilués (en anglais diluted magnetic semiconductor (DMS)).

1.2.1 Les semi-conducteurs ferromagnétiques dilués III-V

L'avantage des DMS réside dans leur potentiel à être utilisés comme des sources de porteurs de charges (électrons ou trous) polarisés en spin et dans leur facilité à être intégrés dans les dispositifs semi-conducteurs traditionnels [12, 13]. En revanche le DMS idéal doit être opérationnel à température ambiante et doit être capable d'incorporer soit des accepteurs (dopants de type p) ou soit des donneurs (dopants de type n), afin de pouvoir réaliser à la fois le transport et le stockage de l'information dans un même matériau. La découverte dans les années 1990 d'une phase ferromagnétique dans des semi-conducteurs III-V dopés avec quelques pourcents ($< 10\%$) d'impuretés magnétiques (Mn^{2+}) ayant des T_C de l'ordre de 100 K [14, 15, 16] a généré beaucoup d'attention sur les semi-conducteurs magnétiques dilués III-V (cf. Fig.I.3.(a)). Un engouement sur ces matériaux s'en est suivi et beaucoup d'études expérimentales et de prédictions théoriques ont été produites dans le but d'augmenter leur T_C au-delà de la température ambiante, mais en vain jusque-là. La faible solubilité des métaux de transitions dans les semi-conducteurs semble être la contrainte majeure pour arriver à cette fin.

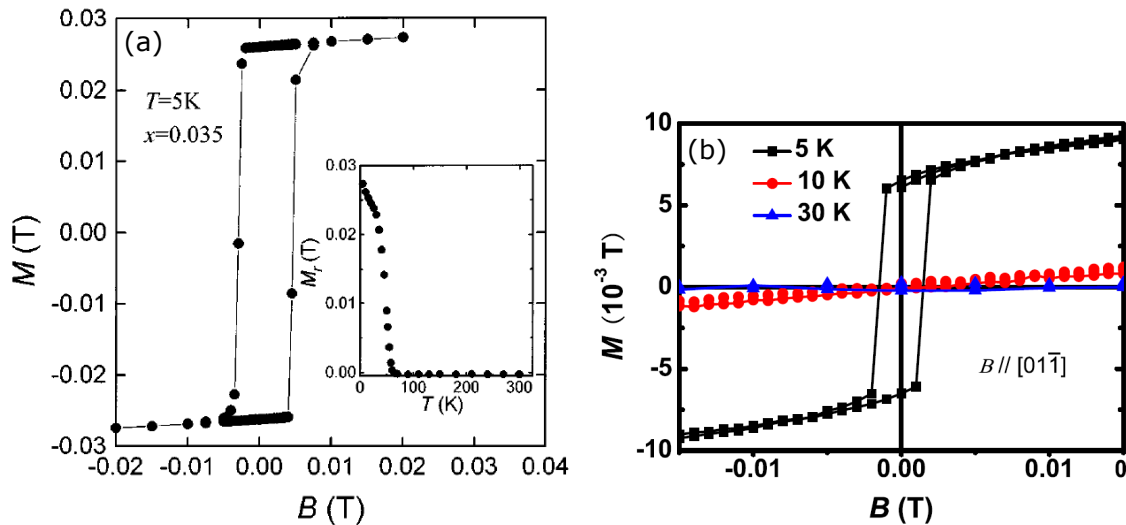


Fig. I.3: Les premières mesures de courbes d'aimantation par SQUID (superconducting quantum interference device) sur des DMS. (a) Cycle d'hystérésis dans $(Ga, Mn)As$ mesuré par H. Ohno et *al.* [15] avec en insert l'aimantation en fonction de la température. (b) Cycle d'hystérésis dans $(Ga, Cr)As$ mesuré par H. Wu et *al.* [17].

Le Mn reste l'impureté magnétique la plus soluble dans les semi-conducteurs III-V et les meilleures T_C obtenues à ce jour sont 140 K pour $x = 0.06$ dans $Ga_{1-x}Mn_xAs$ [18] et 160 K pour la couche supérieure de tricouches $(Ga, Mn)As/GaAs/(Ga, Mn)As$ contenant moins de 10% de Mn [19]. La recherche d'autres DMS avec des impuretés magnétiques autres que le Mn n'a pas donné de meilleurs résultats. Et parmi les autres métaux de

transition $3d$ seul le Cr dopant dans le (Ga, Cr)As avec une concentration inférieure à 10% a révélé des propriétés ferromagnétiques mais toujours avec une T_C très en dessous de la température ambiante [20, 17] (cf. Fig.I.3.(b)).

Cependant, malgré leur limite due à leur T_C en dessous de 300 K, les DMS restent des systèmes modèles et font toujours l'objet de nombreuses études. Ils permettent en effet de montrer la possibilité d'une conception de nouveaux dispositifs pour l'électronique [13, 21] ou d'explorer une physique nouvelle alliant spin et charge [22, 23].

I.2.2 Origine du ferromagnétisme des DMS

L'origine et le mécanisme des interactions ferromagnétiques entre atomes magnétiques dans les DMS ont fait l'objet de nombreux articles théoriques depuis la découverte de ces matériaux. L'interaction RKKY (pour Ruderman Kittel Kasuya Yosida) [24, 25, 26], qui modélise le mécanisme de couplage d'échange indirect entre les atomes d'un métal par l'intermédiaire des électrons de conduction et équivalente au modèle de Zener [27, 28] lorsque la distance entre les porteurs est plus grande que la distance entre spins localisés, a permis à Dietl *et al.* [22] d'expliquer les T_C mesurées expérimentalement dans le (Zn, Mn)Te dopé p par des impuretés d'azote (N) [29] et dans le (Ga, Mn)As [30].

Et, à notre connaissance, une thèse commune à toutes les études aussi bien théoriques qu'expérimentales sur les DMS est que leur ferromagnétisme est favorisé par un dopage de type p [22, 23, 29, 31, 32].

Comme illustré sur la Fig.I.4 pour le cas du (Ga, Mn)As dans le modèle RKKY, le couplage d'échange ferromagnétique entre ions Mn^{2+} se fait par l'intermédiaire des trous itinérants si la distance entre trous est supérieure à la distance entre ions Mn^{2+} (concentration des trous inférieure à celle des ions Mn) [33].

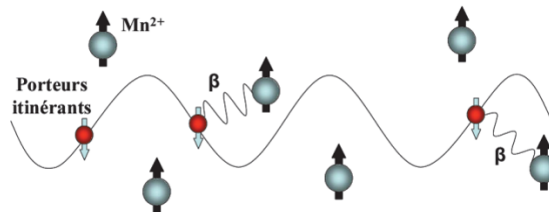


Fig. I.4: Modèle schématique de l'interaction RKKY dans (Ga, Mn)As : le couplage anti-ferromagnétique entre les spins ions Mn^{2+} et les trous itinérants à l'origine du couplage ferromagnétique entre les ions Mn^{2+} . Figure tirée du manuscrit de thèse de Richard Mattana [33].

Un autre sujet sur les métaux de transition $3d$, qui a fait l'objet de nombreuses études bien antérieures à la découverte des DMS, est leur configuration électronique lorsqu'ils sont introduits dans un massif de semi-conducteur.

I.2.3 Configuration électronique du Cr et du Mn dans le GaAs massif

Dans l'article de revue de B. Clerjaud publié en 1985 [34] sont publiés les états d'ionisations d'une impureté $3d$ dans un semi-conducteur III-V. En effet, la configuration

électronique de ces atomes magnétiques dans les semi-conducteurs III-V a été un engouement durant les années 1970 à 1990. Et des études de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ont montré qu'un atome magnétique donné peut se trouver dans plusieurs états électroniques dans un même semi-conducteur hôte. Nous allons, dans ce qui suit, nous limiter aux configurations électroniques du Mn et du Cr dans GaAs. Tout simplement parce que le (Ga, Mn)As constitue le système le plus étudié notamment par la technique du STM et nous a servi comme référence durant notre étude. Et que le Cr dans GaAs constitue notre système d'étude et il est nécessaire de connaître son état d'ionisation dans une matrice de GaAs.

- La configuration électronique de l'atome de Mn est $[\text{Ar}]3d^54s^2$. Lorsqu'il est introduit dans une matrice de GaAs, un atome de Mn peut occuper soit un site interstitiel (il sera noté Mn_i) ou occuper le site d'un atome de Ga du semi-conducteur hôte (il sera noté Mn_{Ga}). Il a été démontré qu'en interstitiel, Mn_i , le Mn occupe un site tétraédrique en se liant à 4 atomes d'As et se comporte en donneur ($\text{Mn}^{2+}(3d^5)$) [35] et que cette configuration est défavorable au ferromagnétisme dans le (Ga, Mn)As. Concernant le Mn en site de Ga, Mn_{Ga} , il doit apporter 3 électrons pour compenser la lacune de Ga et deux configurations ont été reportées dans la littérature :

(i) la configuration ($\text{Mn}^{2+}(3d^5) + \text{trou}$) qui consiste à un Mn de spin $S = 5/2$ qui a donné ses deux électrons de valence de la couche $4s^2$ et qui prend un électron dans la mer de Fermi pour combler la lacune de Ga. Un trou ayant un caractère d'orbitale p et de nature délocalisée est ainsi créé dans le système. Et il a été démontré que cet état accepteur du Mn dans GaAs se trouve à l'énergie $E_a = 113 \text{ meV}$ au-dessus de la bande de valence [36] ;

(ii) la configuration $(\text{Mn}^{3+})^-(3d^4)$ qui correspond à un Mn de spin $S = 2$ qui a donné ses deux électrons de valence et un électron de sa couche $3d$. On a là aussi un trou qui a, à priori, un caractère d'orbitale d et peut être favorable à un couplage ferromagnétique des ions Mn [23]. On discutera plus en détail ce type de configuration dans le chapitre IV à partir des calculs de Zunger et *al.* [23] qui servent de point de départ pour nos calculs théoriques mais qui permettent également de retrouver la configuration ($\text{Mn}^{2+} + \text{trou}$). On peut dire, ainsi, que le Mn dans le (Ga, Mn)As en phase ferromagnétique se comporte comme un accepteur en substituant un atome de Ga et le trou qu'il apporte est de nature délocalisée [configuration ($\text{Mn}^{2+} + \text{trou}$)] ou de nature localisée [configuration $(\text{Mn}^{3+})^-$].

- La configuration électronique d'un atome de Cr s'écrit $[\text{Ar}]3d^54s^1$. Lorsqu'un atome de Cr est introduit dans un massif de GaAs, il a été montré qu'il est préférentiellement en substitution d'un atome de Ga du semi-conducteur hôte et qu'il peut exister sous trois différents états : $\text{Cr}^{4+}(3d^2)$, $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ et $\text{Cr}^{2+}(3d^4)$. Et des études optiques et de RPE ont déterminé les valeurs d'énergies d'ionisations suivantes situées au-dessus de la bande de valence du GaAs : $E(\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}) = 0.280 \text{ eV}$; $E(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = 0.740 \text{ eV}$; et $E(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{1+}) = 1.54 \text{ eV}$ [37]-[43].

La notation $E(\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+})$ signifie, pour un métal de transition M dans un semi-conducteur, que si le niveau de Fermi E_F est en dessous de ce niveau de gap le métal de transition est dans l'état M^{n+} et que quand E_F est au-dessus de ce niveau de gap alors le métal est dans l'état $\text{M}^{(n-1)+}$ [34].

Nous avons schématisé sur la Fig.I.5 les différents états d'ionisation d'un atome de Cr

introduit dans un massif de GaAs. Et on peut tirer de ce diagramme d'énergie que :

- (i) si $E_F \in [0, 0.28] eV$ l'atome de Cr est dans l'état Cr^{4+} , c'est le cas dans GaAs fortement dopé $-p$ ($E_F \sim 0$);
- (ii) si $E_F \in [0.28, 0.74] eV$ il est dans l'état Cr^{3+} , c'est le cas dans GaAs non dopé $-p$ ($E_F = 1/2 E_g$) ou faiblement dopé;
- (iii) si $E_F \in [0.74, 1.54] eV$ il est dans l'état Cr^{2+} , c'est le cas dans GaAs fortement dopé $-n$ ($E_F \sim 1.5 eV$).

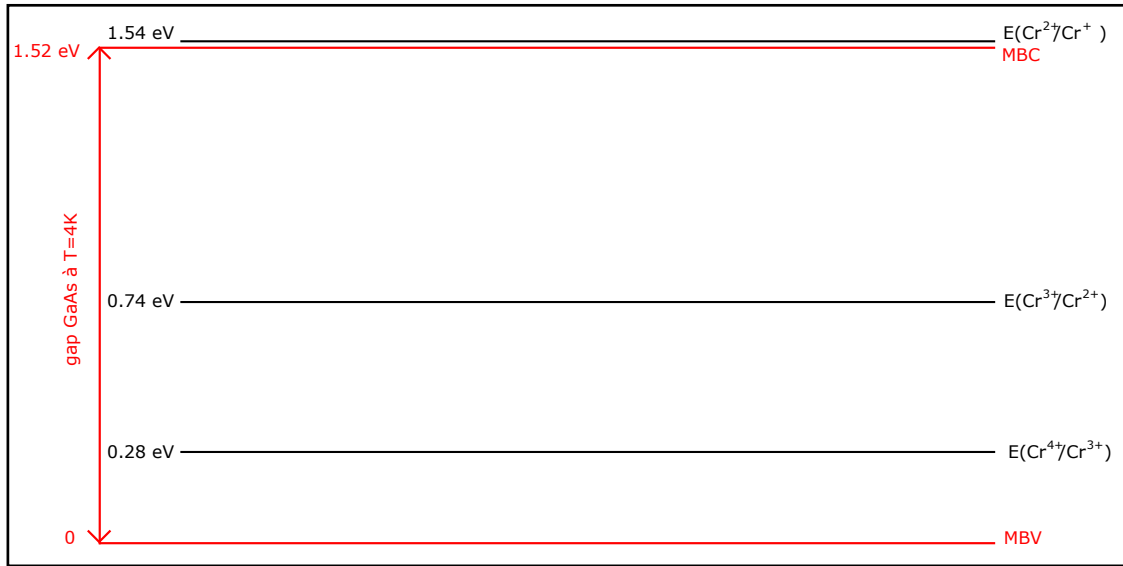


Fig. I.5: Les différents états d'ionisation d'un atome de Cr dans un massif de GaAs. Le maximum de la bande de valence est noté MBV et le minimum de la bande de conduction est noté MBC.

Ainsi dans le (Ga, Cr)As ferromagnétique, un atome de Cr substitue un atome de Ga (atome trivalent) durant la croissance et peut alors se comporter soit comme un donneur Cr^{4+} (cas de fort dopage de type $-p$ (i)) en donnant 3 électrons pour combler la lacune de Ga + un électron itinérant, ou bien comme une impureté neutre Cr^{3+} (cas de faible dopage p (ii)) en comblant seulement la lacune de Ga. Dans les deux cas on a des trous à caractère d'orbitales d dans le système (3 trous pour le Cr^{4+} et 2 trous pour le Cr^{3+}).

Ces discussions sur les structures électroniques du Cr et du Mn dans GaAs montrent que, d'une part, des expériences sont à développer pour aider à déterminer l'état (neutre ou ionisé) dans lequel se trouve les impuretés magnétiques dans les DMS ainsi que la nature localisée (à caractère d'orbitale d) ou délocalisée (à caractère d'orbitale p) des trous qu'ils apportent et qui sont à l'origine de leur interaction ferromagnétique. D'autre part, le dopage d'un semi-conducteur par un atome individuel est un bloc de construction prometteur pour la spintronique dans sa conception "bottom-up" [21]. En effet les dispositifs spintroniques actuels utilisent les propriétés macroscopiques du spin (valves de spin, injections de courant polarisés en spin à travers des hétérostructures...) et ainsi dans une perspective de traiter l'information à travers des bits quantiques et d'augmenter la capacité de stockage des dispositifs spintroniques actuels, on voit aujourd'hui se dévelop-

per ce qu'on peut appeler la spintronique à l'échelle atomique consistant à élaborer des techniques permettant de manipuler, de coupler et de lire des spins individuels.

1.3 La spintronique à l'échelle atomique : apport du STM

L'avancement de la technologie s'accompagne d'une réduction exponentielle des tailles de dispositifs électroniques (loi de Moore). Des nanostructures magnétiques ou nanoaimants correspondant à quelques atomes de métaux de transitions déposés sur des substrats non magnétiques sont explorés comme des modèles de système pour miniaturiser le stockage de données et des dispositifs spintroniques. Mais du fait que le nanomagnétisme est un domaine de la physique à très basse température (température de l'ordre du kelvin ou subkelvin), la spintronique à l'échelle atomique reste à ce jour une physique de laboratoire. La réalisation de transistors ou de diodes à partir de molécules uniques mais aussi de valves de spin basés sur des aimants à molécules uniques (en anglais, Single Molecule Magnet (SMM)) [44, 45] d'une part et la mesure d'une anisotropie magnétique géante sur des atomes individuels de Co déposés sur du Pt(111) [46] d'autre part ont été des grands succès et ont ouvert de nombreuses perspectives dans ce champ. Nous allons dans cette partie, nous limiter à l'utilisation du STM comme moyen de créer et d'étudier des structures magnétiques à l'échelle atomique sur des surfaces ayant des propriétés électriques différentes (métallique, isolante et semi-conductrice).

Bien qu'aucune technique dérivée du STM dépendante du spin n'ait été mis en œuvre dans cette thèse par manque de temps et de moyens techniques (champ magnétique), nous présentons ici les principaux travaux réalisés par STM sur des atomes magnétiques individuels. Ce qui nous permettra de faire un état des lieux des connaissances dans ce domaine au commencement de cette thèse.

Trois méthodes dérivées du STM sont principalement utilisés pour sonder les atomes magnétiques déposés sur une surface : la manipulation atomique [47], (sur lequel nous allons revenir en détail dans le prochain chapitre), qui permet de positionner les atomes magnétiques afin de créer des aimants à l'échelle atomique, la spectroscopie inélastique à effet tunnel (IETS) pour retourner les orientations de leurs spins par transfert d'énergie des électrons inélastiques, et le STM/STS polarisé en spin (SP-STM/STS) [48] qui, en présence de champ magnétique et avec une pointe magnétique, permet de visualiser des densités d'états surfaciques polarisées en spin.

Nous allons ainsi, par quelques exemples d'études qui nous ont semblés les plus remarquables, illustrer le potentiel du STM à être utilisé dans le domaine de la spintronique à l'échelle atomique.

1.3.1 Etude par STM d'atomes magnétiques sur une surface métallique

Parmi les effets exceptionnels observés sur des surfaces métalliques, on trouve l'effet Kondo qui apparaît lorsqu'une impureté magnétique se situe dans un environnement conducteur.

Les mesures par spectroscopie à effet tunnel (STS) ont permis d'observer des résonances Kondo provenant du couplage entre les spins d'atomes individuels de Co et les électrons de conduction d'une surface métallique Au(111) [49] et aussi de démontrer l'effet mirage provenant d'un atome de Co placé sur un des foyers d'un enclos quantique ellipsoïdal

piégeant un gaz d'électrons 2D [50]. Récemment D.-J. Choi et *al.* [51] ont montré, en créant un contact entre une pointe de Nickel et un atome de Co déposé sur une surface de Cu(100), que le couplage d'échange ferromagnétique entre l'atome de Ni constituant l'apex de la pointe et l'atome de Co peut produire une levée de dégénérescence en spin asymétrique de la résonance Kondo.

La spectroscopie par effet tunnel polarisée en spin (SP-STs) a permis à Y. Yayan et *al.* [52] de visualiser les états de spins dans lesquels se trouvent des atomes individuels de Fe et de Cr adsorbés sur des nano-îlots de Co. Cette étude a montré que les adatoms de Fe exhibent des spins parallèles au spin des îlots alors que les adatoms de Cr exhibent des spins antiparallèles.

Les premières mesures de cycles d'aimantations sur des atomes individuels ont été réalisées par SP-STs sur des atomes de Co déposés sur une surface de Pt(111) par R. Wiesendanger et *al.* [53]. La réponse magnétique des atomes aux variations de champ magnétique

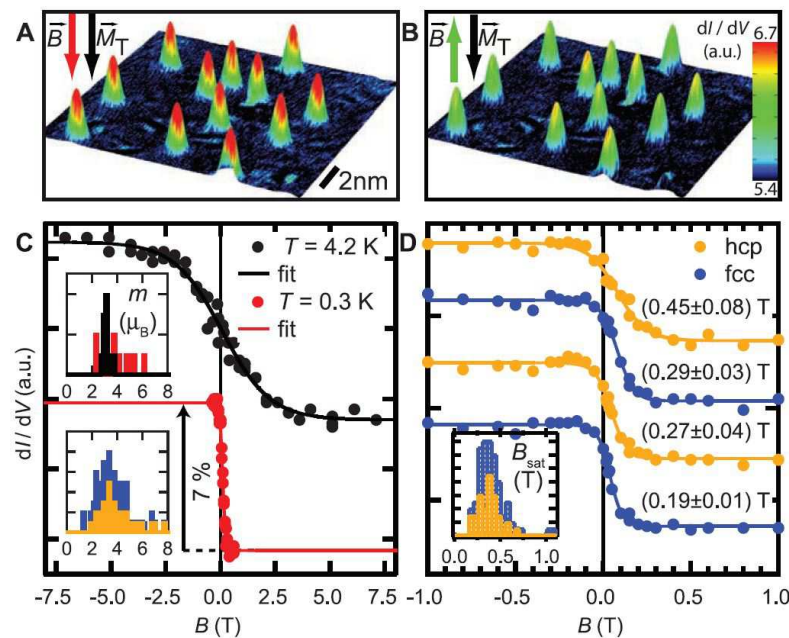


Fig. I.6: (A et B) Images topographiques avec SP-STM de zones comportant des adatoms de Co sur Pt(111) à $B = -0.5$ T parallèle à \vec{M}_T (A) et à $B = +0.5$ T antiparallèle à \vec{M}_T (B). (C) courbe d'aimantation prise sur le même adatome à différentes températures. (D) courbes d'aimantation pris sur 4 adatoms différents à $T = 0.3$ K. Figure tirée de [53].

apparaît en forme de S (cf. Fig.I.6) et est similaire à celle mesurée par *X-Ray Magnetic Circular Dichroism* (XMCD) par Gambardella et *al.* [46]. Cette forme a été associée au retournement du spin du Co qui va occuper des états de spins intermédiaires, représentés par les points sur la Fig.I.6.(C), durant son passage d'une configuration de spin *up* vers une configuration de spin *down* avec une barrière d'énergie $K = 9.3$ meV à 5 K. Cette valeur correspond à l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) du Co et provient d'un couplage spin-orbite entre les électrons 5d localisés à la surface du Pt(111) et le moment orbital des atomes de Co [46]. La MAE a aussi été mesurée par IETS sur des adatoms

de Fe déposés sur du Pt(111) par Khajetoorians et *al.* [54].

Un autre résultat important est aussi la combinaison des méthodes de manipulation atomique par STM, d' l'IETS et de SP-STM pour la réalisation d'opérations logiques **NOT** et **OR** à partir de chaînes d'atomes de Fe antiferromagnétiquement couplés sur Cu(111) utilisés comme conducteurs de spins et d'îlots triangulaires de Co sur la même surface utilisés comme inputs [55] (cf. Fig.I.7).

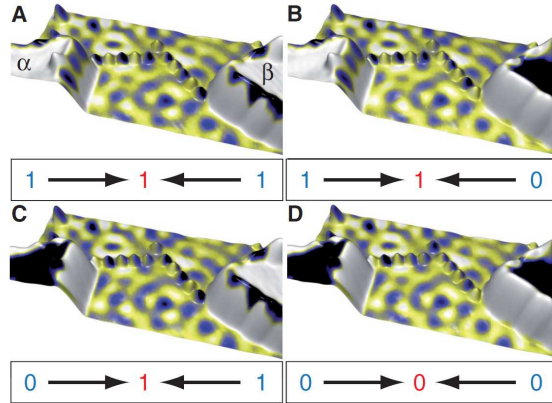


Fig. I.7: Porte logique **OR**. (A à D) vue de profil d'images topographiques 3D coloriées simultanément avec les mesures de SP-STs sur le dispositif composé de 10 atomes de Fe aligné sur du Cu(111) et de deux îlots triangulaires de Co (α et β) avec toutes les 4 permutations d'inputs possibles. Figure tirée de [55].

D'autres aspects du nanomagnétisme orientés vers l'application de la spintronique à l'échelle atomique ont été étudiés par STM sur des atomes magnétiques sur des surfaces métalliques [56]-[61] mais aussi sur des molécules magnétiques sur des surfaces métalliques [62, 63] ou de molécules organiques sur une surface magnétique [64].

Le transport d'électrons polarisés en spin, par la technique de SP-STM à très basse température, a été réalisé sur des molécules de cobalt-phtalocyanine (CoPc) adsorbés sur des îlots de Co [62]. Les mesures de conductances différentielles $dI(V)/dV$ sur ces molécules combinées à des calculs de densité d'états électroniques par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont montré qu'il existe une interaction ferromagnétique entre les molécules de CoPc et les îlots de Co.

Les études discutées dans cette sous partie indiquent, ainsi, que l'environnement autour des adatoms a une forte influence sur leurs propriétés magnétiques notamment leur couplage spin-orbite avec les électrons d des surfaces métalliques. C'est ainsi que dans d'autres études, pour découpler encore mieux les atomes magnétiques avec les électrons de conduction du métal, on recouvre des surfaces métalliques avec de fines couches (de l'ordre d'une monocouche) d'isolants, suffisamment minces, pour en même temps pouvoir mesurer un courant tunnel entre la pointe et l'échantillon.

I.3.2 Etude par STM d'atomes magnétiques sur une surface isolante

La spectroscopie inélastique par effet tunnel a été utilisée pour exciter des spins individuels de Mn et de Fe isolés sur une fine couche d'isolants [65, 66] mais aussi des spins

collectifs de différentes chaînes d'atomes de Mn alignés sur une fine couche de CuN [67]. Dans cette dernière étude les auteurs ont démontré que les atomes de Mn dans les chaînes ont tendance à aligner leur spins antiparallèlement et que les constantes d'échanges anti-ferromagnétiques J des différentes chaînes sont directement déductibles à partir des pics d'IETS sur les mesures de conductances différentielles $dI(V)/dV$.

En combinant des mesures de SP-STs et d'IETS sur des atomes de Fe déposés sur du Cu₂N, S. Loth et *al.* ont démontré que le STM est apte à mesurer le temps de relaxation de spin électronique à l'échelle atomique [68].

Le transfert de courant polarisé en spin par SP-STs est aussi démontré être en mesure de pomper les électrons d'un atome de Mn d'un état de spin fondamental vers un état de spin excité [69] (cf. courbes dI/dV **c** et **d** Fig.I.8).

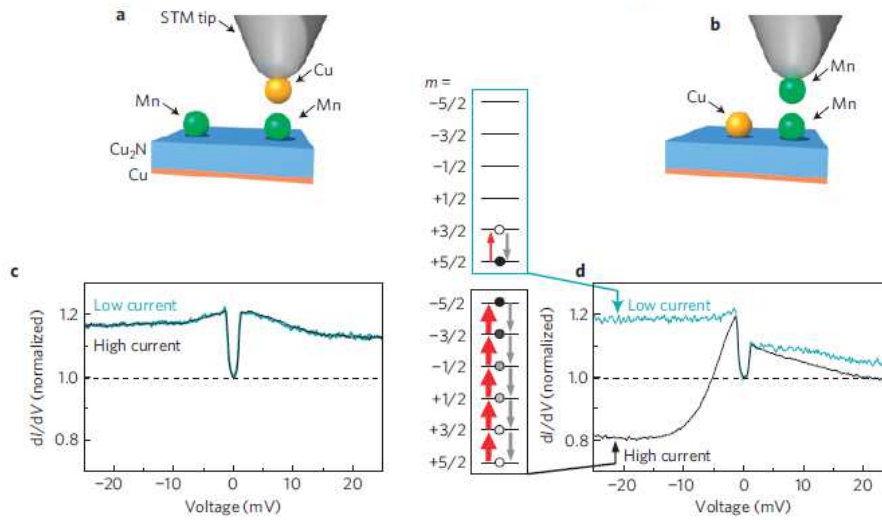


Fig. I.8: Spectres polarisé et non polarisé en spin d'un atome de Mn sur une surface Cu₂N/Cu(100). **a** Une pointe terminée par un atome de Cu utilisé comme une pointe non polarisée en spin. **b** Une pointe terminée par un atome de Mn qui donne une polarisation en spin de la densité d'états électronique de la pointe. **c** Courbe de conductance différentielle (dI/dV) d'un atome de Mn mesurée avec la pointe terminée par un atome de Cu. **d** Courbe du même atome de Mn mesurée avec la pointe terminée par un atome de Mn. Les spectres **c** et **d** sont mesurés avec un champ magnétique $B = 7 T$ appliqué perpendiculairement à la surface. Les marches à $V_{ex} = \pm 0.7 mV$ indiquent les tensions d'excitations du spin de l'atome de Mn vers les états de hauts spins par les électrons inélastiques. Des diagrammes d'états de spin (colonne centrale) montre schématiquement les transitions qui se produisent en tension négative à des faibles et forts courants polarisés en spin respectivement. Figure tirée de [69].

Dans cette étude les auteurs expliquent qu'à faible courant chaque électron tunnel rencontre le spin de l'atome de Mn dans son état fondamental car les relaxations spontanées sont plus fréquentes que l'excitation par les électrons inélastiques (cf. diagramme d'états de spin encadré en bleu de la Fig.I.8). Et lorsque le courant est suffisamment fort (en approchant la pointe proche de l'atome de Mn) il y a une forte probabilité qu'un électron tunnel rencontre le spin de l'atome de Mn déjà dans un état excité et ainsi des excitations

dans des états plus hauts sont possibles (cf. diagramme d'états de spin encadré en noir de la Fig.I.8).

Par ailleurs, comme dans le cas d'atomes magnétiques sur un substrat métallique non magnétique, le STM et ses méthodes dérivées (STS, IETS, SP-STM et SP-STs) ont permis aussi la réalisation d'opérations logiques à l'échelle atomique sur une surface isolante pour les applications de la spintronique à basse température [70]. Les auteurs ont pu créer des états de Néel **0** et **1** stables pendant 4 heures à basse température (en dessous de 5 K) en alignant quelques atomes de Fe par manipulation d'atomes sur Cu_2N , puis de retourner leur spin d'une manière collective par IETS et de visualiser la configuration antiferromagnétique des spins des atomes par SP-STM (cf. Fig.I.9).

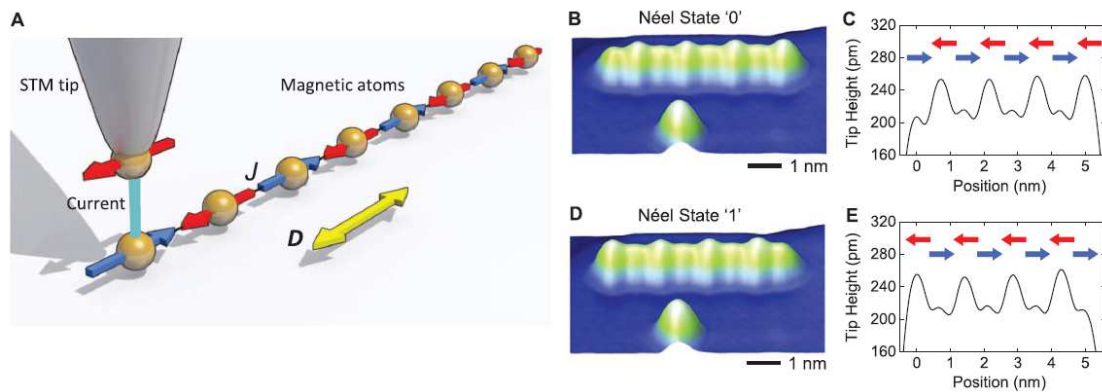


Fig. I.9: Structuration des états de Néel à partir de chaînes d'atomes de Fe sur Cu_2N . (A) Modèle schématisé d'atomes sur une surface antiferromagnétiquement couplés avec une constante d'échange J et avec un axe de facile aimantation D . (B) Image de STM polarisé en spin sur une chaîne linéaire d'atomes de Fe assemblés sur une monocouche de Cu_2N sur Cu(111) prise à 2 mV et 1 pA; les spins sont dans l'état de Néel **0**. (C) Une section à travers de la chaîne (B) avec l'orientation de chaque spin indiquée par des couleurs de flèches. (D et E) même que B et C respectivement mais avec des spins dans l'état de Néel **1**. Figure tirée de [70].

On peut ainsi voir que le codage de l'information est devenu possible à très basse température, via la miniaturisation de nanostructures à l'aide du STM et ses méthodes dérivées. Le rôle du substrat est important dans les propriétés d'anisotropie des atomes magnétiques en surface mais aussi sur les interactions d'échanges indirectes entre atomes d'une chaîne. Dans cette thèse nous proposons d'explorer les conditions de manipulations atomiques pour transposer ces études (atomes magnétiques sur des surfaces métalliques et isolantes) au cas des surfaces de semi-conducteur.

I.3.3 Etude par STM d'atomes magnétiques sur une surface semi-conductrice

À notre connaissance, la seule étude par IETS sur des atomes magnétiques déposés sur une surface de semi-conducteur a été réalisée dans le groupe de R. Wiesendanger en

2010 [71]. Ces études réalisées sur un atome de Fe enterré dans un gaz d'électrons 2D créé à la surface de InSb(110) dopé n ont révélé des marches sur la courbe de conductance différentielle (dI/dV) au voisinage du niveau de Fermi E_F (cf. Fig.I.10). Des calculs de DFT comparés à ces mesures ont permis aux auteurs d'associer les énergies des marches à une rotation du spin de l'atome de Fe de son axe de facile aimantation $[1 \bar{1} 0]$ vers son axe d'aimantation intermédiaire $[1 1 0]$ avec une énergie d'anisotropie de 0.5 meV .

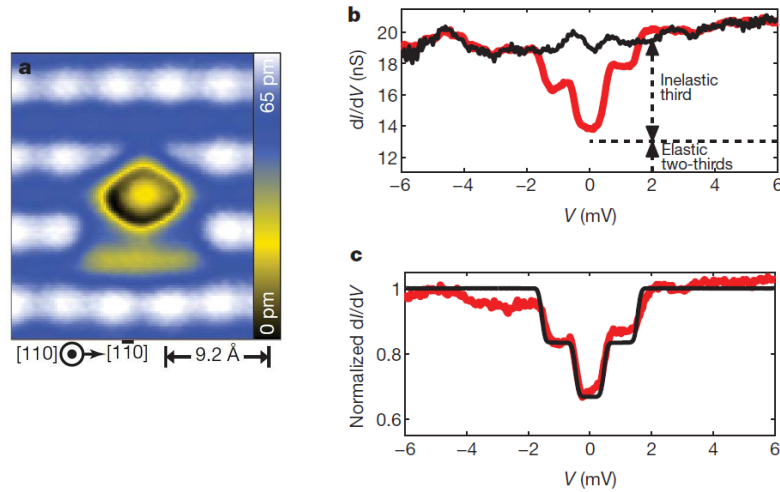


Fig. I.10: Spectroscopie inélastique par effet tunnel d'un atome de Fe sur InSb(110). **a** Image STM topographique ($I = 300 \text{ pA}$; $V = 100 \text{ mV}$) d'un atome de Fe et de la surface de InSb à son alentour. **b** Les courbes $dI(V)/dV$ mesurées sur un atome de Fe (en rouge) et sur le substrat (en noir). Les contributions élastique et inélastique sont indiquées dans ce spectre. **c** La conductance différentielle normalisée (courbe rouge) calculée en divisant le spectre du Fe par celui du substrat en **a** et la courbe noire montre le spectre de conductance calculé à partir d'un modèle de mécanique quantique. Figure adaptée de [71].

Par ailleurs, Matsui et *al.* ont étudié les propriétés électroniques de chaînes d'atomes de Fe créées sur la surface n -InAs(110) [72]. Ils ont trouvé, par des mesures de $dI(V)/dV$, des propriétés électroniques des atomes de Fe différentes selon l'orientation cristallographique ($[1 \bar{1} 0]$ ou $[0 0 1]$) des chaînes. Ce résultat établit une base pour des futures études par SP-STM de chaînes d'atomes sur une surface de semi-conducteur.

En plus de ces études discutées ici sur des métaux de transition déposés sur une surface de semi-conducteur, le STM permet aussi d'étudier des atomes magnétiques enterrés sous une surface semi-conductrice [73]-[90]. Nous ferons un état de l'art de ces études dans le chapitre III de ce manuscrit.

I.4 Conclusion

Nous avons, dans ce chapitre, fait une revue sur la spintronique d'abord à l'échelle macroscopique et ensuite à l'échelle atomique.

À l'échelle macroscopique nous avons souligné que, quelques années seulement après la découverte de la première hétérostructure utilisant les propriétés du spin de l'électron (le

GMR), la spintronique a trouvé ses applications dans les ordinateurs. Et la découverte des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) a vu l'espoir d'utiliser les propriétés à la fois de la charge et du spin dans un même dispositif électronique se heurter à leur température de Curie qui est en-dessous de la température ambiante. Cependant les DMS restent des matériaux intéressants pour la compréhension d'un nouveau type d'interaction ferromagnétique qui se fait par l'intermédiaire de trous.

À l'échelle atomique nous avons présenté les expériences démontrant le potentiel du STM à pouvoir créer des nanostructures magnétiques et à mettre en évidence des propriétés électroniques et magnétiques d'impuretés individuelles inatteignables par d'autres techniques.

Dans le prochain chapitre nous allons faire quelques rappels sur le principe de fonctionnement du STM, et de son habilité à sonder la matière à l'échelle atomique à l'aide de ses méthodes dérivées.

Chapitre II

La microscopie à effet tunnel (STM)

Des chercheurs du laboratoire IBM en Suisse ont été les premiers, en 1981, à utiliser l'effet tunnel des électrons à travers le vide pour imager une surface métallique à l'aide d'une pointe métallique [91, 92]. Peu après, ce fut la naissance de la technique de la microscopie à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscopy en anglais) et qui a permis de se voir décerner le Prix Nobel de Physique en 1986 à Gerd Binnig et Heinrich Rohrer. Le STM est la première technique expérimentale permettant d'imager des surfaces de matériaux à l'échelle atomique dans l'espace direct. A cette époque, l'effet tunnel avait déjà été utilisé sur des jonctions planaires métal-oxyde-métal pour étudier des propriétés physiques des matériaux [93]-[97]. Et les techniques de microscopie électronique à haute résolution telles que la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) et la microscopie électronique par transmission (TEM pour Transmission Electron Microscopy en anglais) permettaient déjà d'imager des surfaces d'échantillons à travers des interactions électron-matière avec cependant les énergies des électrons pouvant atteindre des MeV. La spécificité du STM par rapport à ces techniques qui l'ont précédé est qu'il utilise le vide comme barrière tunnel, que la résolution des images dépend de la distance entre la pointe et l'échantillon (environ 1 Å) donc ne nécessite pas l'utilisation de lentilles et que l'énergie des électrons en STM (environ 1 eV) est dans l'ordre de l'énergie des liaisons chimiques et donc ne détruit pas la surface imagée.

Par ailleurs la découverte du STM a été à l'origine du développement d'autres techniques de microscopie à sonde locale telles que la microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy en anglais), la microscopie optique à champ proche (SNOM pour Scanning Near-field Optical Microscopy en anglais), etc...

Aussi d'autres propriétés du STM dites méthodes dérivées du STM telles que la spectroscopie par effet tunnel (STS), la spectroscopie inélastique par effet tunnel (IETS), le STM polarisé en spin (SP-STM) et la manipulation atomique avec la pointe du STM ont été développées et permettent aujourd'hui au STM de jouer un rôle important dans le domaine des nanosciences et de la technologie à travers le développement de dispositifs à l'échelle atomique.

Nous allons dans ce chapitre discuter dans un premier temps du principe de fonctionnement du STM et de ses méthodes dérivées et ensuite de l'utilisation de cette technique sur les surfaces de semi-conducteurs.

II.1 L'expression du courant tunnel en STM

Le principe de fonctionnement du STM est le suivant : une tension est appliquée entre une pointe métallique et un échantillon (conducteur ou semi-conducteur dopé) pour polariser ces deux électrodes séparées par du vide. Quand la distance pointe-échantillon atteint quelques Å un courant dit courant tunnel peut être mesuré entre les deux électrodes dû à un phénomène purement quantique, l'effet tunnel des électrons. Le courant tunnel peut être utilisé pour imager la surface de l'échantillon et sonder ses propriétés physiques. Le mécanisme de l'effet tunnel est aujourd'hui bien compris car bien décrit dans les œuvres de mécanique quantique ainsi que dans de nombreux articles théoriques qui utilisent des approches telles que le formalisme de Bardeen [98, 99] et le modèle de Tersoff et Hamann [100, 101].

On trouve différentes expressions pour le courant tunnel dans la littérature et cela est dû à la complexité de la modélisation de l'effet tunnel tridimensionnel. Tersoff et Hamann, en s'appuyant sur le formalisme de Bardeen, ont établi l'expression suivante pour le courant tunnel dans la limite des basses températures et des faibles tensions V appliquées entre la pointe et l'échantillon :

$$I = \frac{8\pi^3 \hbar^3 e^2}{m^2} R^2 V n_t(E_F) \exp(2kR) \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F)$$

avec $k^2 = (2m^*\phi)/\hbar$, ϕ la hauteur de la barrière de potentielle effective locale, m^* la masse effective de l'électron, R le rayon de courbure de la pointe, \vec{r}_0 est désigné comme le centre de courbure de la pointe et $n_t(E_F)$ la densité d'états de la pointe au niveau de Fermi.

La quantité $\sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F)$ peut être identifiée comme la densité d'états locale au niveau de Fermi de la surface $n_s(E_F, \vec{r}_0)$, c'est à dire la densité de charges des états électroniques au niveau de Fermi évaluée sur le centre de courbure \vec{r}_0 de la pointe effective. En imagerie STM à courant constant, selon cette expression du courant, la pointe suit les contours de densité d'états $n_s(E_F, \vec{r}_0)$ constante de la surface.

Puisque les fonctions d'onde montrent une décroissance exponentielle avec la normale z de la surface vers la région du vide, on a

$$\psi_{\nu}(\vec{r}) \propto \exp(-kz)$$

et donc

$$|\psi_{\nu}(\vec{r})|^2 \propto \exp[-2k(s+R)].$$

Ceci signifie que le courant tunnel devient exponentiellement dépendant de la distance s entre l'apex de la pointe et la surface :

$$I \propto V \exp(-2ks)$$

Ces résultats approximatifs montrent que, bien que le mode opératoire de la microscopie à effet tunnel soit simple, l'explication des images STM par un modèle théorique se montre difficile notamment à cause de l'indétermination de l'expression exacte de la fonction

d'onde de la pointe. Nous avons vu cependant à travers l'expression du courant tunnel, que les images STM dépendent de la tension appliquée entre les deux électrodes (voir équation II.1). L'étude de cette dépendance en détail a permis d'extraire des informations spectroscopiques et a donné lieu à la spectroscopie par effet tunnel (STS).

II.2 La spectroscopie par effet tunnel (STS)

En principe le STM doit être considéré comme une technique de spectroscopie à cause de sa dépendance sur la tension de polarisation. En effet, à très basse température ($T \approx 0\text{ K}$), lorsqu'une tension V est appliquée à l'échantillon il va se produire un décalage des niveaux d'énergies d'une quantité $|eV|$ vers le haut ou vers le bas selon le signe de la tension. Si $V > 0$ les électrons transitent de la pointe vers l'échantillon, on dit que le STM sonde les états vides de l'échantillon. Si $V < 0$ les électrons transitent de l'échantillon vers la pointe, on dit que le STM sonde les états pleins de l'échantillon. Ainsi en variant la valeur de la tension appliquée on peut sélectionner la fenêtre d'intégration en énergie des états électroniques qui contribuent au courant tunnel. Dans la limite des basses températures et des faibles tensions V appliquées, l'équation II.1 montre que le courant tunnel I est linéairement proportionnel à la tension. Et en dérivant cette équation, on obtient :

$$\frac{dI}{dV}(V) = \frac{8\pi^3 \hbar^3 e^2}{m^2} R^2 \cdot n_t(E_F) \cdot \exp(2kR) \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F)$$

Ce résultat permet de dire qu'en première approximation la conductance différentielle $dI/dV(V)$ mesure $n_s(E_F, \vec{r}) = \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r})|^2 \delta(E_{\nu} - E_F)$ la densité d'états électronique de la surface à l'endroit \vec{r} où se trouve la pointe (considérant la densité d'états de la pointe constante autour de E_F). Et on peut alors écrire

$$\frac{dI}{dV}(V) \propto n_s(E_F, \vec{r}_0).$$

En réalisant cette mesure sur l'ensemble de la surface de l'échantillon, on obtient une image dans l'espace direct de la densité d'états électronique locale (LDOS pour Local Density of States en anglais) de la surface.

En pratique $dI(V)/dV$ peut être soit obtenu par dérivation numérique du courant tunnel $I(V)$ mesuré, soit par utilisation d'un amplificateur à détection synchrone. C'est cette seconde option qui est la plus utilisée. À une tension V appliqué entre l'échantillon et la pointe, on superpose une faible tension alternative $V_{ac} \cos(\omega t)$ (allant de quelques microvolts à quelques dizaines de millivolts) et la modulation correspondant sur le courant tunnel est mesurée [102]. En faisant un développement limité du courant réel mesuré

$$I \approx I(V) + \left(\frac{dI}{dV} \right) V_{ac} \cos(\omega t),$$

on trouve que sa composante à la fréquence ω est proportionnelle à $dI(V)/dV$.

II.3 La manipulation atomique

Une application importante du STM, à l'aide de la pointe, est la manipulation d'adsorbats tels que les atomes et molécules sur une surface. La manipulation des atomes de

Cr sur la surface de GaAs(110) constitue pour nous un moyen de les mettre en interaction avec les atomes du substrat (Ga et As) mais aussi entre eux et d'étudier les propriétés physiques résultantes. On distingue particulièrement trois modes de manipulation : la manipulation latérale, la manipulation verticale et la manipulation utilisant les électrons tunnels. Nous allons dans la suite donner les principes de chacun de ces trois types de manipulation avec quelques exemples d'études comme illustration.

II.3.1 La manipulation latérale

Sur la [Fig.II.I](#) on montre les premières structures construites à partir de la manipulation atomique par STM. On y voit l'écriture du sigle IBM en 1990 par D. Eigler et E. Schweizer avec 35 atomes de Xe sur Ni(110) à 4 K [\[103\]](#) et l'écriture du nombre "2000" par G. Meyer et *al.* avec 47 molécules de CO sur Cu(211) [\[104\]](#) respectivement.

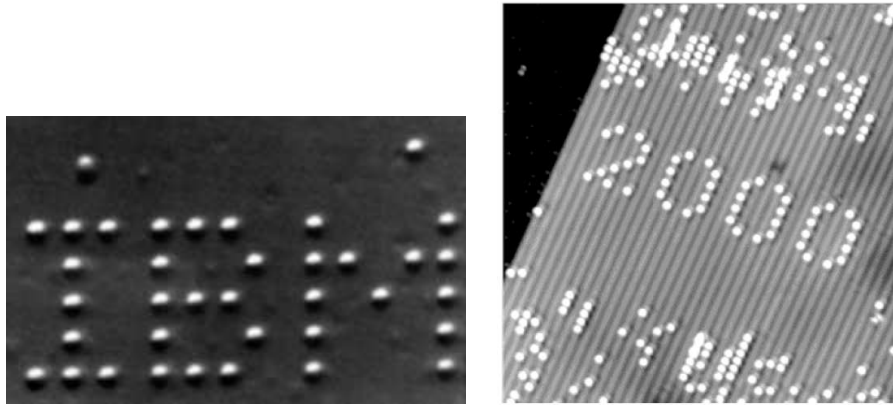


Fig. II.1: Premières structures artificiellement construites par manipulation latérale par STM : (à gauche) le sigle IBM écrit à partir de 35 atomes de Xe sur une surface de Ni(110) par Eigler et Schweizer [\[103\]](#); (à droite) le nombre "2000" écrit à partir de 47 molécules de CO sur une surface de Cu(211) par G. Mayer et *al.* [\[104\]](#).

Sur le plan théorique, la manipulation latérale consiste d'abord à approcher la pointe près de la particule (atome ou molécule) à bouger jusqu'à une distance de 0.3–0.5 nm à partir de laquelle la force pointe-particule est assez large, ensuite de la déplacer parallèlement à la surface jusqu'à la position désirée et enfin de la retirer jusqu'à la distance d'imagerie (0.8–1 nm) [\[105\]](#) (cf. [Fig.II.2.\(a\)](#)). Puisque les forces pointe-particule ne peuvent pas être mesurées directement par STM, la mesure de la résistance tunnel, qui est estimée être inversement proportionnelle à cette force (plus la résistance est petite plus la force pointe-particule est large), constitue une bonne estimation. Et selon la résistance tunnel appliquée on peut distinguer trois différents modes de manipulation latérale [\[106, 104\]](#) : le mode de traction (*pulling mode* en anglais) dans lequel la pointe dépasse d'abord le maximum de la corrugation de la particule et ensuite se rapproche de la surface de sorte qu'une force attractive latérale soit exercée sur la particule, la faisant sauter derrière la pointe (cf. [Fig.II.2.\(b\)](#)); en augmentant la force de traction, et donc en diminuant la résistance tunnel, on obtient un autre mode dit de glissement (*sliding mode* en anglais) dans

lequel l'interaction attractive est tellement forte que le système pointe-particule scanne la corrugation de la surface (cf. Fig.II.2.(c)); et enfin il existe le mode de répulsion (*pushing mode* en anglais) dans lequel la particule peut être manipulée via une interaction répulsive faisant que la particule saute vers la pointe avant que cette dernière atteigne le maximum de corrugation de l'ad-particule (cf. Fig.II.2.(d)).

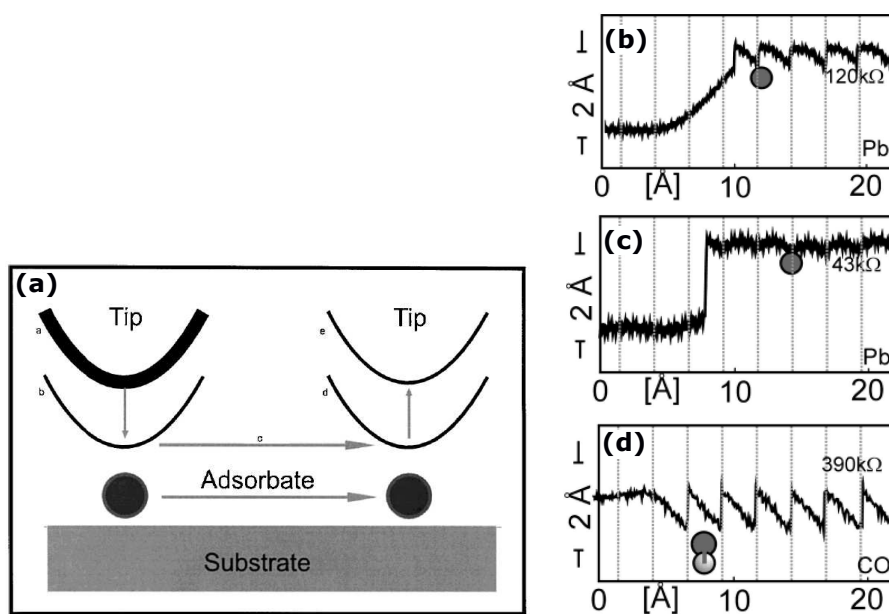


Fig. II.2: (a) Principe général de la manipulation latérale consistant à approcher la pointe au-dessus de l'adsorbat jusqu'à créer une interaction entre les deux (\downarrow) puis d'entraîner l'adsorbat dans le mouvement de la pointe jusqu'à un point cible (\rightarrow) et de couper leur interaction en éloignant la pointe à sa position d'imagerie (\uparrow). Selon les caractéristiques de la force pointe-adsorbat on distingue trois modes de manipulation latérale que l'on peut distinguer en visualisant la courbe de la variation de la hauteur de la pointe en fonction d'une ligne de scan sur un adsorbat : le mode de traction (b), le mode de coulissement (c) et le mode de répulsion (d) [106, 104].

La manipulation latérale d'atomes et surtout de molécules par la pointe du STM a permis de créer de nombreuses structures artificielles sur des surfaces de métal et d'étudier leurs propriétés physico-chimiques (voir l'article review de K. Morgenstern [105] et les articles cités dedans par les auteurs).

II.3.2 La manipulation verticale

La manipulation verticale consiste à transférer un atome ou une molécule de la surface vers la pointe et puis de la pointe vers la surface (cf. Fig.II.3). C'est le groupe de D. M. Eigler [107] qui a été le premier à observer que l'application rapide (64 ms) d'un pulse de +0.8 V conduit à transférer un atome de Xe d'une surface de Ni(110) vers la pointe du STM et inversement un pulse de -0.8 V permet de le redéposer sur la surface (cf. Fig.II.4).

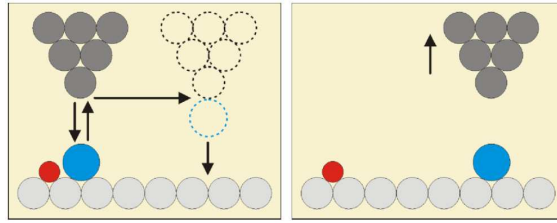


Fig. II.3: Principe général de la manipulation verticale consistant à approcher la pointe au-dessus de l'adsorbat (boule bleue) et d'appliquer simultanément une rampe de tension pour la prendre sous la pointe (\downarrow) puis de reculer la pointe avec l'adsorbat (\uparrow) et de déplacer l'ensemble jusqu'à un endroit cible (\rightarrow) afin d'y déposer l'adsorbat en s'approchant de nouveau de la surface et d'appliquer une rampe de tension (\downarrow). Schéma tiré de l'article [105]).

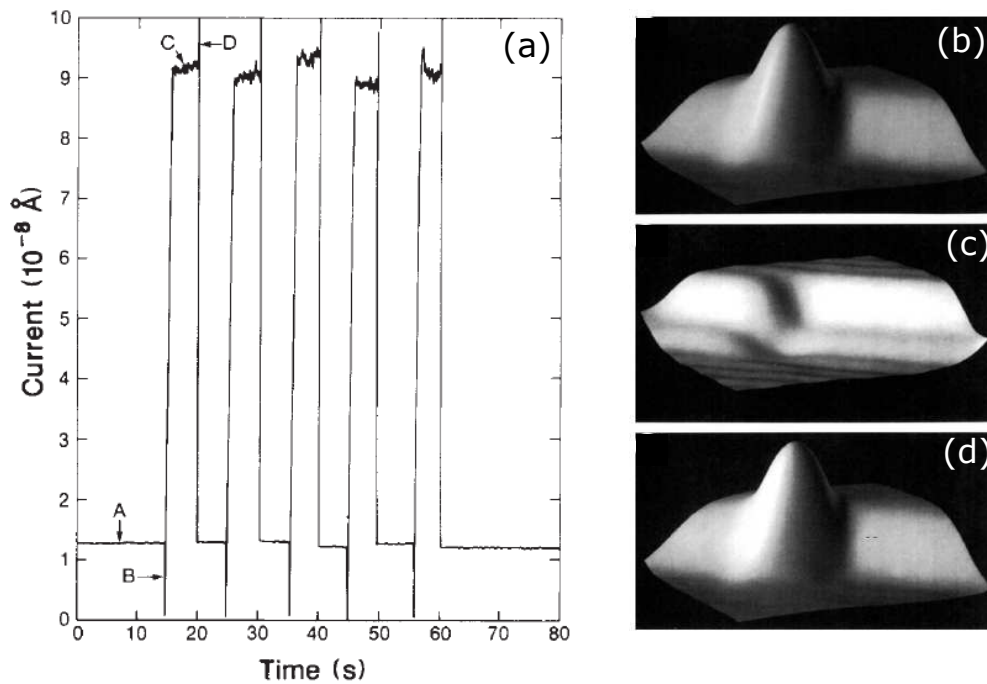


Fig. II.4: Manipulation verticale d'un atome de Xe sur une surface de Ni(110). (a) La visualisation du courant tunnel en fonction du temps pendant le transfert de l'atome de Xe. (A) Etat d'une conductance faible avec l'atome de Xe lié à la surface (image STM (a)); (B) l'application d'un pulse de $+0.8\text{ V}$ durant 64 ms après lequel il se produit un transfert du Xe vers la pointe (image STM (b)) et l'établissement d'un état de haute conductance (C); (D) l'application d'un pulse V durant 64 ms qui résulte à un transfert du Xe de la pointe vers la surface (image STM (c)). (Figures tirées de la référence [107]).

Une méthode simple de vérifier le succès du transfert d'un adsorbat vers la pointe du STM est de comparer les images d'une même zone avant et après la tentative de prise de l'adsorbat : on parle de fonctionnalisation de la pointe. Il va se produire alors soit un changement de résolution de l'image d'avant [108] ou bien un changement de contraste des structures sur la surface (adatomes ou molécules) sur la surface [109].

Par ailleurs la plupart des expériences de manipulation verticale ont été réalisées sur des surfaces métalliques. Fölsch et *al.* ont réalisé la manipulation verticale d'atomes d'In sur une surface semi-conductrice de InAs(111) [110] ainsi que sur une surface de InAs(110) [111]. Ils ont trouvé qu'une approche de la pointe vers la surface de InAs(111) au-dessus d'un adatome d'In et l'application simultanée d'une tension de $+1.25\text{ V}$ permet de prendre l'adatome sous la pointe, alors qu'une tension appliquée de -1 V permet de le redéposer sur la surface. La lettre "N" a été ainsi écrite, par les auteurs, sur une surface de InAs(110) par manipulation verticale de onze atomes d'In (cf. Fig.II.5).

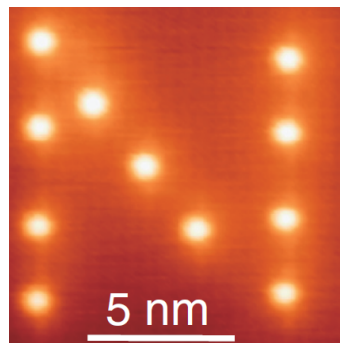


Fig. II.5: Image STM topographique de la lettre "N" réalisée à partir de la manipulation verticale de onze atomes d'In sur une surface d'InAs(110) . Figure adaptée de la référence [111].

Aucune étude, cependant, n'a encore démontré la possibilité du déplacement par manipulation verticale d'atomes de transitions $3d$ sur une surface de semi-conducteur à notre connaissance.

Sur le plan théorique, on prétend que des effets de force sont principalement responsables de la manipulation verticale mais aussi le courant et la tension de polarisation peuvent avoir une influence [105].

II.3.3 Incorporation d'atomes induite par la pointe du STM

À l'image du dopage des semi-conducteurs par introduction d'impuretés (donneurs ou accepteurs) dans le massif lors de leur croissance, le STM offre une possibilité d'incorporer des atomes magnétiques à la surface de matériaux semi-conducteurs. Ce processus consiste à substituer un atome de la surface hôte par un adatome magnétique et a été observé pour la première fois par D. Kitchen et *al.* [83] suite à une imagerie STM en tension positive sur des atomes de Mn déposés sur une surface de GaAs(110). Les auteurs ont expliqué ce phénomène expérimental par un transfert d'énergie à des adatomes de Mn par les électrons tunnel pour ainsi les substituer à des cations de Ga de la première couche de la surface de GaAs(110).

Par la suite ils ont démontré aussi que l'application de rampes de tension proche d'un métal de transition (Mn, Fe, Co, Zn) préalablement déposés sur une surface de GaAs(110) peut conduire au même effet de substitution [84, 87] (cf. Fig.II.6.(a)–(b)). Et le processus peut être visualisé sur la courbe I(V) (cf. Fig.II.6.(e)) où on voit apparaître, au moment de l'échange d'atomes, une augmentation suivie d'une chute brusque du courant tunnel.

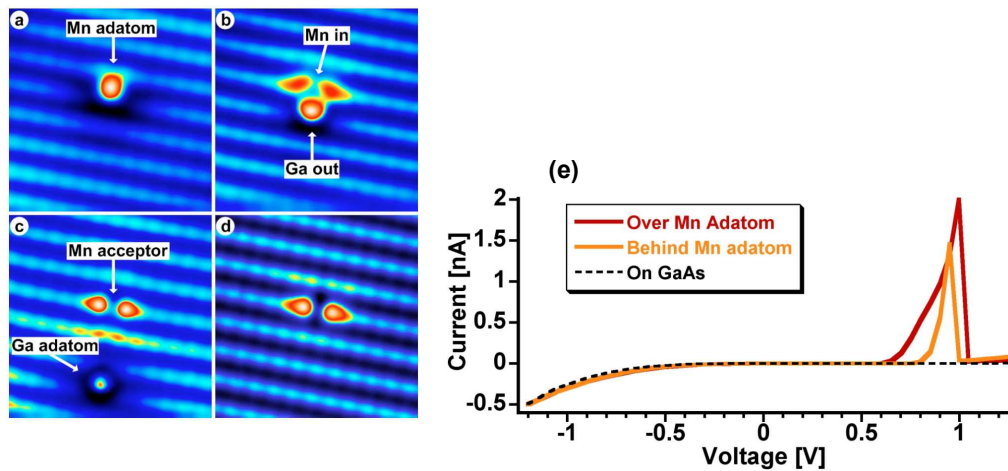


Fig. II.6: Incorporation d'un atome de Mn dans une surface de GaAs(110) montrant la topographie des états pleins (-1.5 V). (a) Un atome de Mn adsorbé sur la surface de GaAs(110). (b) Suite à l'application d'un pulse, l'atome de Mn se met en substitution sur un site de Ga en forçant ce dernier vers la surface et former avec lui un complexe $Mn_{in}-Ga^{ad}$. La substitution de l'atome de Ga par l'atome de Mn se manifeste par une augmentation suivie d'une chute brusque du courant tunnel en traçant la variation du courant en fonction de la rampe de tension appliquée proche de l'adatom de Mn (e). Figure adaptée de [84].

Cette procédure de manipulation atomique présente l'avantage de pouvoir incorporer d'une manière contrôlée des atomes de transitions 3d dans des surfaces de semi-conducteurs III-V. Cependant, il s'agit d'une technique qui n'est pas trop explorée expérimentalement car à notre connaissance, seules deux autres équipes ont eu à réaliser de telles expériences [89, 90].

Un autre résultat important est l'observation de la réversibilité du processus d'incorporation d'un atome de Co à la surface de GaAs(110) [87]. C'est-à-dire qu'en approchant un adatom de Ga à côté d'un atome de Co inséré dans la première couche de surface, on peut réincorporer le Ga et remettre le Co en position adatom.

Pour comprendre le mécanisme physique à l'origine de la substitution des cations de la surface par des adatoms de métal de transitions 3d, Song et al. [90] ont étudié théoriquement l'échange de positions entre un adatom de Mn et un atome d'In de la surface de InAs(110). Leurs calculs par la méthode de la DFT ont montré que deux types de réaction à basse énergie sont possibles, le *kick-out* et le *concerted-exchange* qui consistent respectivement en des réactions dans lesquelles un échange de positions n'a pas eu et a eu lieu entre les deux atomes concernés après substitution. Dans les deux processus les auteurs ont trouvé qu'il existe une liaison chimique après réaction et ils diffèrent seule-

ment par le mouvement du cation durant l'échange c'est-à-dire vers la direction $[0\ 0\ \bar{1}]$ pour le *kick-out* et vers la direction $[0\ 0\ 1]$ pour le *concerted-exchange*. Pour le chemin de réaction de type *kick out* ils ont calculé le minimum d'énergie et la configuration atomique correspondante pour différents points (cf. Fig.II.7).

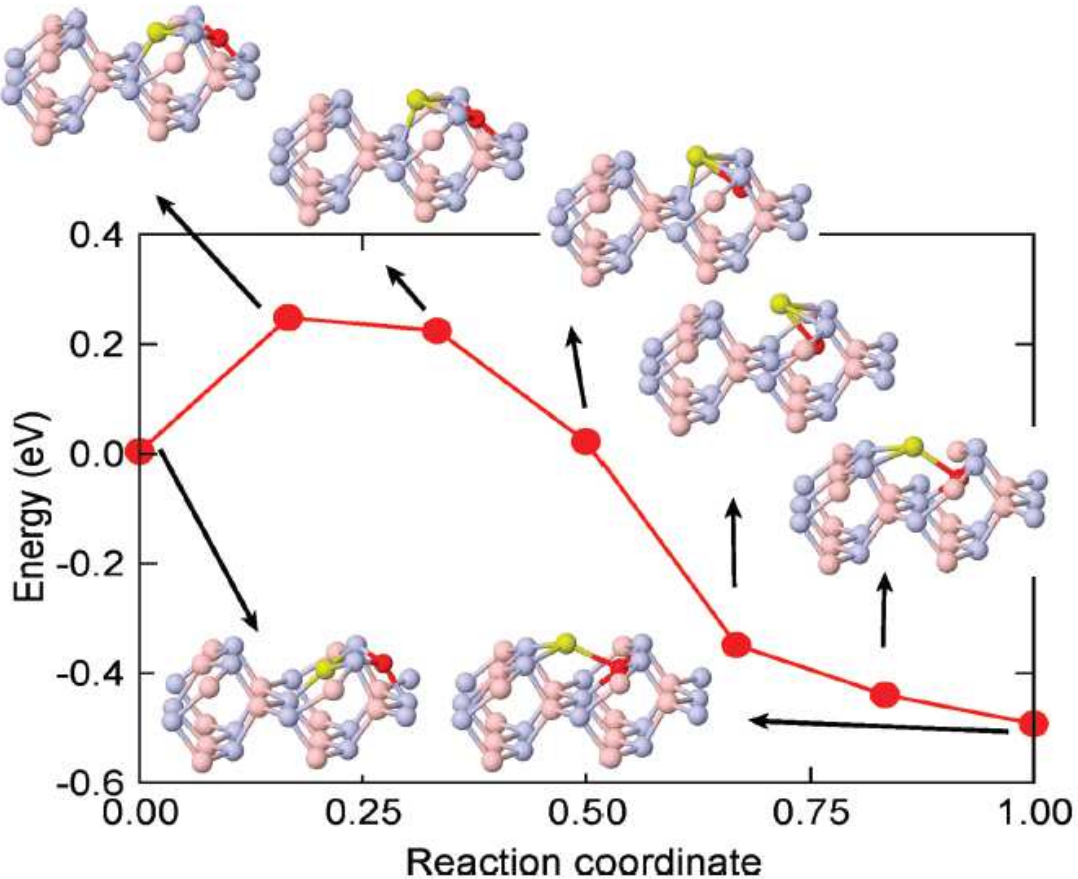


Fig. II.7: Les résultats de calculs théoriques des minima d'énergies pour les différentes configurations atomiques d'une réaction de type *kick out* lors de la substitution d'un atome d'In par un atome de Mn dans la surface d'InAs(110) : $\text{Mn}^{ad} \rightarrow \text{Mn}_{in} + \text{In}^{ad}$. La coordonnée de réaction décrit à la fois le mouvement de l'ad-atome de Mn (boule rouge) et celui de son plus proche voisin d'atome d'In (boule verte). Durant la réaction l'ad-atome de Mn se déplace à l'intérieur et vers la gauche pour devenir un atome de Mn substitutionnel (Mn_{in}) alors que l'atome d'In est expulsé, se déplaçant à l'extérieur et vers la gauche pour devenir un ad-atome de In (In^{ad}). Les boules violettes (roses) représentent les atomes d'As (les atomes d'In) de la matrice d'InAs. D'après Song et *al.* [90].

Le résultat de ces simulations pour cet échange de type *kick out* est en accord avec l'image STM de la configuration d'un complexe $\text{Mn}_{in}-\text{In}^{out}$ après incorporation d'un atome de Mn dans une surface d'InAs(110). Et l'énergie calculée théoriquement pour cette configuration est proche de la tension à laquelle on observe expérimentalement le saut du courant tunnel sur la courbe $I(V)$ lors de l'échange d'atomes. Ce qui semble indiquer que

les électrons tunnels inélastiques semblent être à l'origine de cette manipulation.

Avec les techniques de manipulation d'atomes (latérale, verticale et incorporation d'atomes à la surface) qu'il offre à l'aide de sa pointe, le STM constitue la seule technique qui nous permet, comme disaient Stroscio et *al.* dans [47], "d'étendre notre vision à une échelle où nos yeux ne peuvent pas voir...et d'étendre notre touchée à une échelle où nos mains sont simplement trop grandes".

Cependant l'utilisation de technique du STM sur les surfaces de semi-conducteurs et particulièrement l'interprétation des images STM à courant constant et les mesures spectroscopie par effet tunnel sur ces types de surface présentent certaines spécificités telles que l'effet de courbure de bandes induite par la pointe du STM sur une surface semi-conductrice.

II.4 La courbure des bandes à la surface du semi-conducteur dûe à la pointe du STM

Lorsqu'on approche une pointe métallique d'une surface, il se crée un champ électrique égal au gradient du potentiel effectif entre la pointe et l'échantillon. Pour les métaux un écrantage effectif des charges empêche le champ électrique de pénétrer dans la surface, ce qui n'est pas le cas pour les semi-conducteurs. Et par conséquent la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon, qui en principe, permet de décaler le niveau de Fermi de l'échantillon par rapport à celui de la pointe selon la tension appliquée, va pénétrer en partie dans le semi-conducteur. Et il se produit un effet de courbure des bandes à la surface du semi-conducteurs qui est connu sous le nom de courbure de bande induite par la pointe (TIBB pour Tip Induced Band Bending en anglais).

Nous allons, dans cette partie, décrire brièvement l'effet de TIBB et ensuite discuter de ses conséquences en STM en section transverse (X-STM) sur la surface de GaAs(110).

R. M. Feenstra a proposé en 2003 une solution aux problèmes électrostatique d'une pointe approchée à une surface de semi-conducteur [112, 113] à partir de laquelle des programmes de simulations nommées SEMITIP [114] ont été développés pour simuler des grandeurs telles que le potentiel électrostatique $\phi(r, z, V)$ (SEMITIP V1) et le courant tunnel (SEMITIP V6).

L'effet du TIBB sur les bandes du GaAs a été simulé par D. Kitchen [86] pour différents signes de tension et pour les deux types de dopage p et n (cf. Fig.II.8) Les résultats ont révélé qu'il peut se former des couches d'accumulation, de déplétion et d'inversion à différentes valeurs de tensions appliquées et chacune peut contribuer à l'effet tunnel à une tension donnée. Des couches d'accumulations se forment quand des porteurs de charges s'accumulent proche de la surface sous la pointe. Pour le GaAs dopé n cela correspond à tirer la bande de conduction en-dessous du niveau de Fermi pour accumuler des électrons à la surface qui peuvent passer vers les états vides de la pointe. Pour le GaAs dopé p une couche d'accumulation peut se former en tirant la bande de valence ou une bande d'impureté au-dessus du niveau de Fermi, créant des états vides ou des trous proches de la surface. Des électrons provenant des états pleins de la pointe peuvent ainsi passer vers cette couche d'accumulation d'états vides de la surface. La déplétion joue un rôle

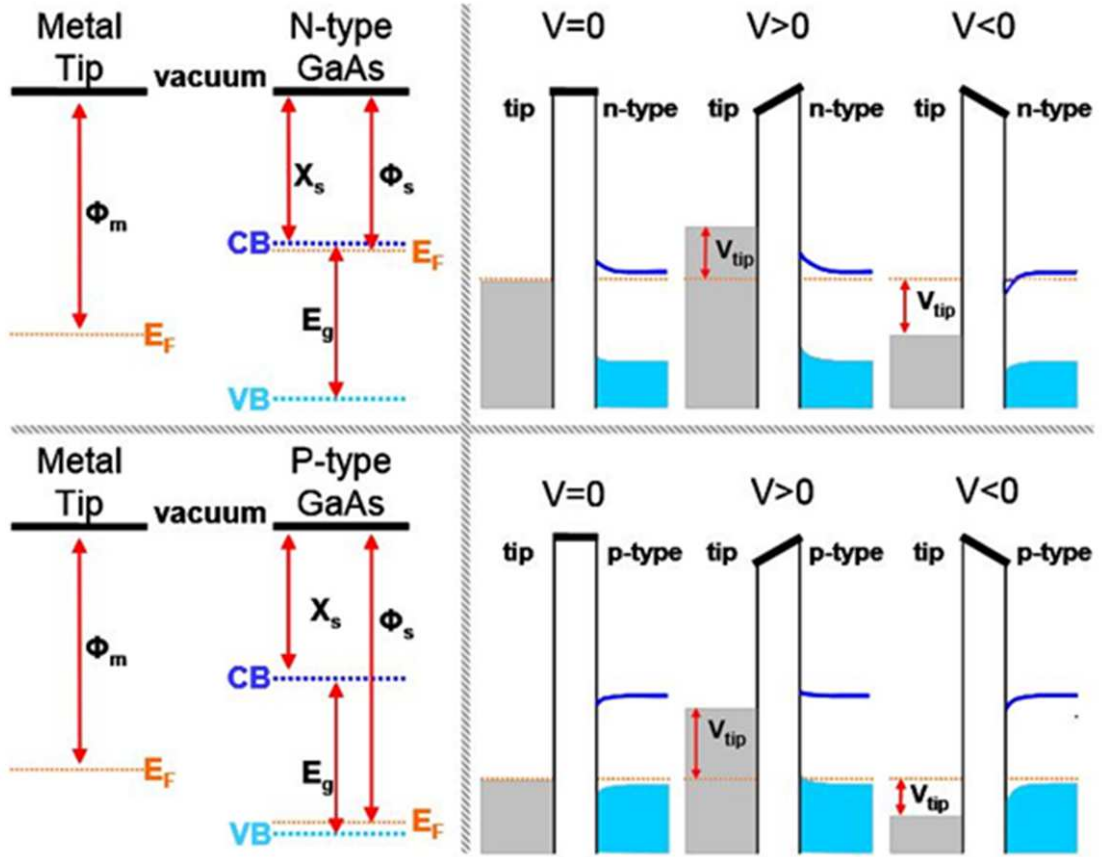


Fig. II.8: Modélisation de la courbure de bande induite par la pointe (TIBB) sur une surface de semi-conducteur. Le travail de sortie de la pointe ϕ_m ne coïncide pas avec celui du semi-conducteur $\phi_s = \chi + (E_{CB} - E_F)$ avec χ l'affinité électronique du semi-conducteur, CB le minimum de la bande de conduction, VB le maximum de la bande de valence, E_g le gap du semi-conducteur et E_F le niveau de Fermi (panels de gauche). Le seul fait d'approcher la pointe de la surface, sans appliquer une tension de polarisation ($V=0$), suffit pour voir les bandes se déplacer vers le haut pour un semi-conducteur dopé n et vers le bas pour un semi-conducteur dopé p . Lorsqu'une tension positive ($V>0$) est appliquée entre la pointe et l'échantillon on peut avoir une accumulation de trous au-dessus du niveau de Fermi pour un dopage de type- p et une déplétion pour un dopage de type- n . Lorsqu'une tension négative ($V<0$) est appliquée entre la pointe et l'échantillon on peut avoir une accumulation d'électrons pour un dopage de type- n et une déplétion pour un dopage de type- p . Tiré de la thèse de D. Kitchen [86].

inverse en réduisant le nombre de porteurs proche de la surface, qu'ils soient des trous ou des électrons. Des couches d'inversion se produisent lorsque les bandes sont suffisamment courbées pour vider ou remplir la bande la plus éloignée du niveau de Fermi. Dans le GaAs dopé n cela signifierait tirer la bande de valence au-dessus du niveau de Fermi et pour le GaAs dopé p cela correspond à tirer la bande de conduction en dessous du niveau de Fermi.

Il est important de noter que le TIBB dépend de la concentration de dopage, de la distance pointe-échantillon s , du rayon de courbure de la pointe R , et du potentiel effectif ϕ_T qui est relié à la tension appliquée à la surface par

$$\begin{aligned}\phi_T &= eV_s + \Delta\phi \\ &= eV_s + \phi_m - \chi - (E_C - E_F)\end{aligned}$$

où ϕ_m est le travail de sortie de la pointe métallique, χ est l'affinité électronique de l'échantillon semi-conducteur, E_C est le minimum de la bande de conduction et E_F est le niveau de Fermi [113].

Nous avons ainsi simulé pour différentes valeurs de distances pointe-échantillon (cf. Fig.II.9.(a)) et pour différentes concentrations d'accepteurs (cf. Fig.II.9.(b)) la variation du TIBB en fonction de la tension appliquée pour un substrat de GaAs dopé p .

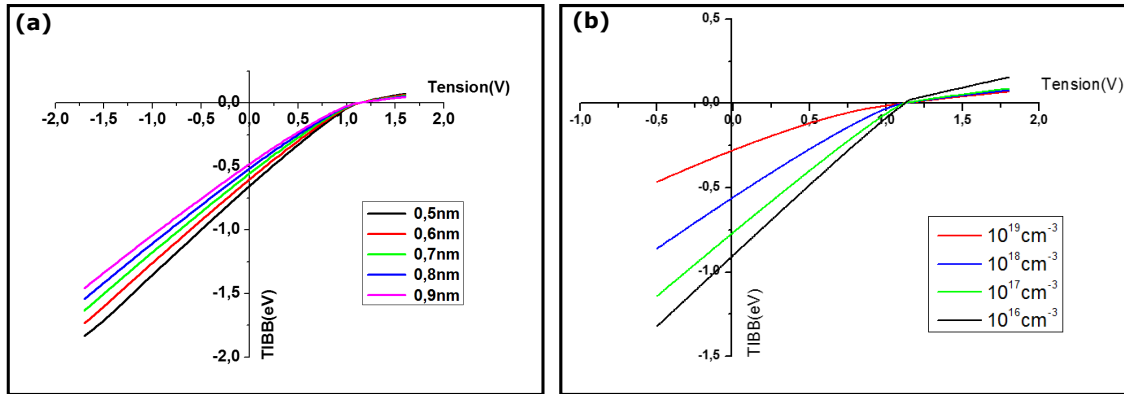


Fig. II.9: Simulation de l'effet du TIBB sur un échantillon de GaAs dopé p avec le programme SEMITIP V6. **(a)** TIBB en fonction de la tension appliquée pour des différentes valeurs de distances pointe-échantillon. **(b)** TIBB en fonction de la tension appliquée pour des différentes concentrations en accepteurs.

Nous avons remarqué que, théoriquement, le TIBB est toujours plus important pour les tensions de polarisation négatives quelque soit la concentration d'accepteurs et quelque soit la distance pointe échantillon. Cela signifie qu'un état extrinsèque induit par une impureté à la GaAs(110) et se trouvant sur le bord de la bande de valence peut se retrouver dans le gap du GaAs sous l'effet du TIBB.

Pour prendre en compte l'effet du TIBB sur nos courbes de spectroscopie il nous faut estimer le rayon de courbure de la pointe, la distance pointe échantillon et la concentration de dopage de l'échantillon durant les mesures. Cependant nous avons remarqué, sur nos échantillons, que le gap à la surface de GaAs(110) est modifié après le dépôt du Cr (cf. Fig.II.10.(a)) (nous reviendrons plus en détail sur la surface de GaAs(110) après dépôt

de Cr dans le chapitre III).

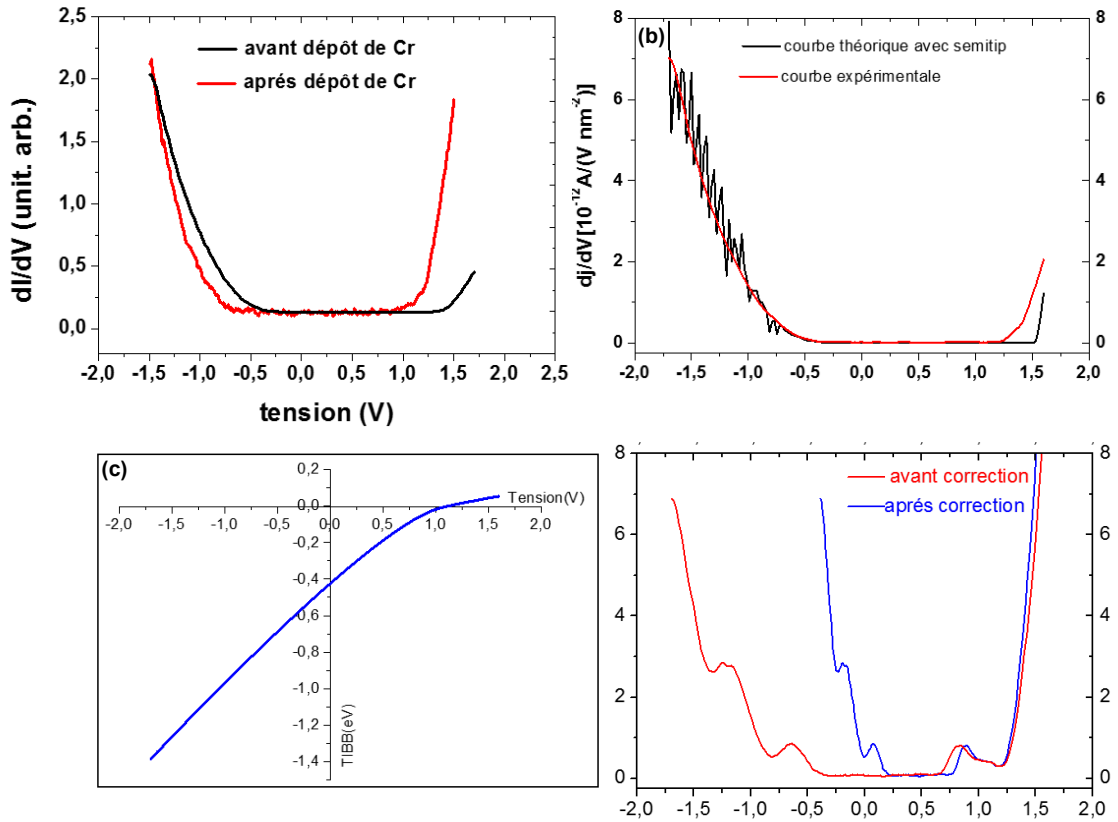


Fig. II.10: Les différentes étapes pour prendre en compte l'effet du TIBB sur nos mesures de STS sur nos échantillons. (a) Mesures du gap à la surface de GaAs(110) avant et après dépôt de Cr. En (b) Simulation du gap à la surface de GaAs(110) (en trait noir). (c) TIBB en fonction de la tension avec les mêmes paramètres qui ont permis de simuler la courbe théorique en (b). (d) correction d'un spectre mesuré sur une structure se trouvant sur la surface après dépôt de Cr (trait bleu), par soustraction de la valeur absolue du TIBB sur le spectre brut (trait rouge).

Sur la (cf. Fig.II.10.(b)) nous avons représenté une tentative de reproduction, pour un de nos échantillons, du gap du GaAs(110) après dépôt de Cr à l'aide du programme de simulation SEMITIP-V6. Et on peut remarquer que, à part sur un petit intervalle de tensions comprises entre 1.25 V et 1.5 V, on a un accord entre la courbe théorique et la courbe expérimentale. Cette courbe théorique a été simulée avec comme paramètres en *input* : une distance pointe échantillon de 7 \AA , un rayon de courbure de la pointe de 100 nm , un potentiel effectif $\phi_T = -1.12 \text{ V}$ et une concentration effective d'accepteurs de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ après dépôt de Cr sur la surface de GaAs(110). En traçant l'effet du TIBB sur cet échantillon avec ces paramètres nous avons obtenu la courbe de la Fig.II.10.(c). Et sur Fig.II.10.(d) nous avons montré un exemple de prise en compte de l'effet du TIBB sur un spectre de conductance différentielle mesuré sur une des structure que nous allons étudier dans le chapitre III et qui révèle des pics de densités d'états dans le gap de la surface de GaAs(110). La comparaison des deux courbes avant et après correction, montre

que le décalage en énergie des pics de densités d'états au bord de la bande de valence est plus important qu'au bord de la bande de conduction sous l'effet du TIBB.

Pour analyser nos courbes de spectroscopie avec des calculs théoriques de densité d'états (voir chapitre IV) nous allons prendre en compte l'effet du TIBB en utilisant la procédure décrite dans la [Fig.II.10.\(b\)–\(d\)](#).

II.5 Dispositif expérimental

Dans cette dernière section de ce chapitre, nous allons, d'abord, présenter notre instrument pour les mesures de STM. Ensuite nous allons décrire brièvement la technique du STM en section transverse (X-STM). Et pour terminer nous détaillerons notre technique de dépôt d'atomes individuels de Cr sur la surface de GaAs(110).

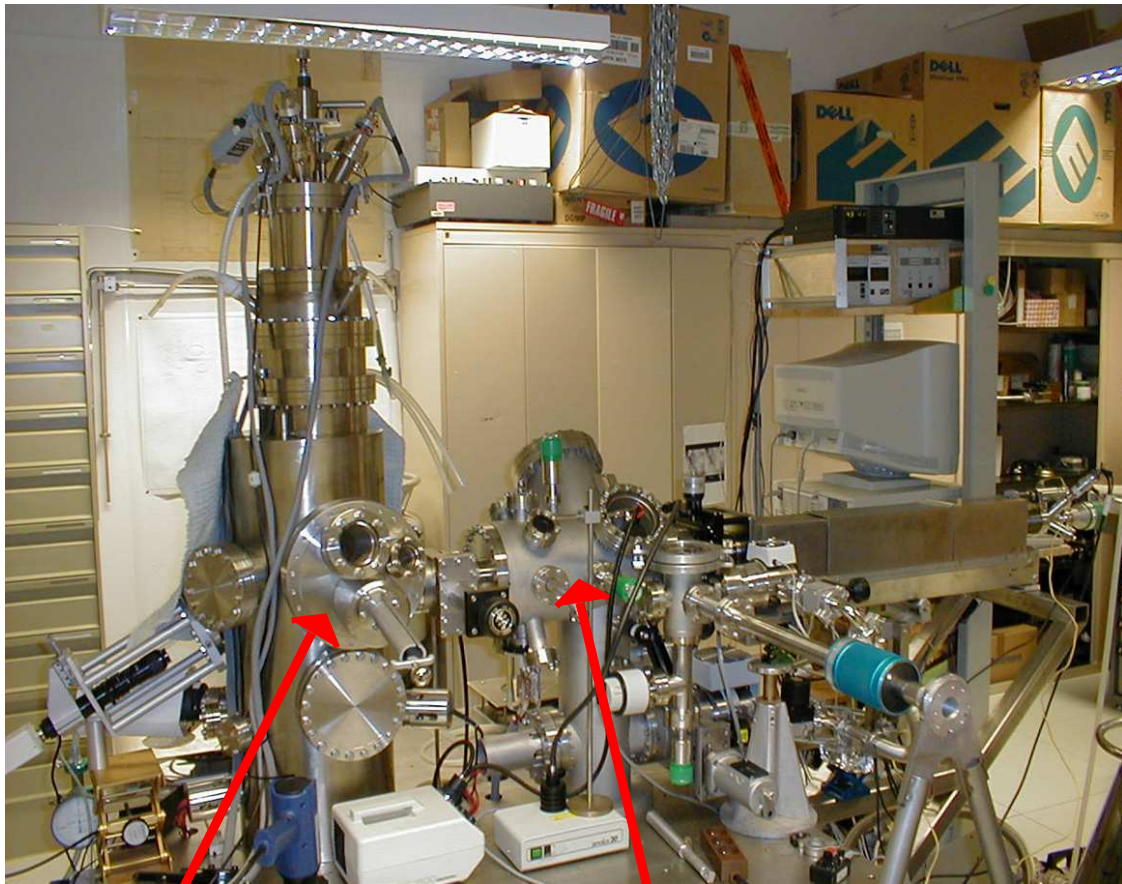
II.5.1 Présentation du dispositif

Nos mesures expérimentales ont été réalisées au sein de l'équipe STM au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies à Marcoussis. L'instrument de mesure est un LT-STM (low température-STM) de la marque Omicron composé de deux chambres sous ultravide, d'un cryostat et d'une dalle anti-vibration (cf. [Fig.II.11](#)). La première chambre est destinée à la préparation des échantillons et des pointes avant leur transfert dans la deuxième chambre, où la pression est dans la gamme de 10^{-11} mbar, pour les mesures de STM. Dans la chambre de préparation on dispose d'évaporateurs de métaux (Cr, Fe, etc...), d'un cliveur et d'un dispositif électrique pour le chauffage à haute tension des échantillons et la désoxydation des pointes ($T_{max} = 600^\circ\text{C}$). La tête du STM, qui se trouve dans la chambre du STM, comporte le support échantillon, le support pointe et des moteurs piézoélectriques qui permettent d'approcher la pointe de l'échantillon et de se déplacer sur son plan de surface. La tête du STM est en contact thermique avec le cryostat par l'intermédiaire de tresses et durant les mesures de STM on la suspend par des ressorts en sorte de l'isoler des vibrations mécaniques.

Les pointes que nous avons utilisé pour nos expériences sont préparées en deux étapes à partir de filaments de tungstène (W). La première étape consiste en une attaque électrochimique à l'aide d'une solution de NaOH. Cette technique permet de fabriquer, de manière reproductible, des pointes extrêmement fines avec des rayons de courbure, dans le meilleur des cas, de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. La [Fig.II.12](#) présente une image obtenue au microscope électronique à balayage (MEB) d'une pointe en tungstène obtenue par électrochimie. La deuxième étape consiste à chauffer la pointe sous ultravide par effet Joule. La température de chauffage doit être suffisamment haute ($T \sim 1000^\circ\text{C}$) pour éliminer les résidus de soude de l'attaque électrochimique et induire une réorganisation de l'extrémité de la pointe. Notons, cependant, que durant nos mesures l'apex de la pointe est difficilement contrôlable dans le temps.

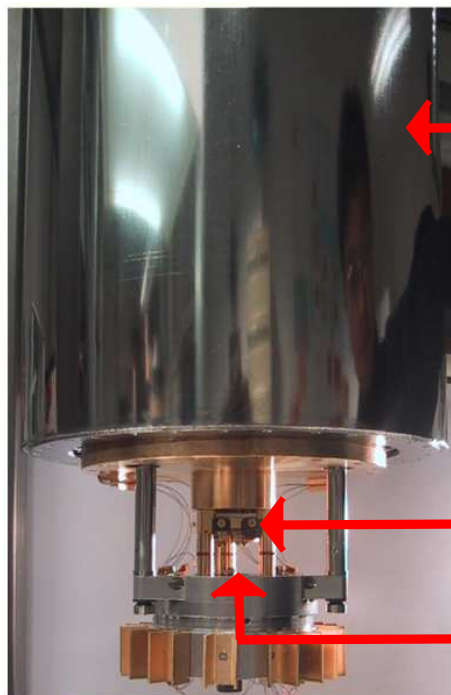
Nos mesures de STM sont contrôlés depuis un ordinateur à l'aide d'une électronique de contrôle MATRIX.

Nous utilisons une technique particulière du STM sur une surface de semi-conducteur appelé STM en section transverse (X-STM).



chambre du STM

chambre de préparation



cryostat (He liquide, Azote liquide)

support échantillon

support pointe

Fig. II.11: Equipement STM à basse température au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies.

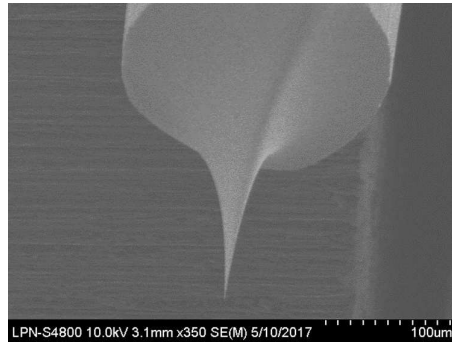


Fig. II.12: Image par la technique de MEB d'une pointe de tungstène préparée par attaque chimique à l'aide d'un solution de NaOH.

II.5.2 Le STM en section transverse (X-STM)

Le STM en section transverse noté X-STM (Cross-Sectionnal Scanning Tunneling Microscopy) réfère à la géométrie de l'échantillon durant leur mesure. En STM conventionnelle les échantillons sont étudiés dans une vue planaire, en X-STM les échantillons sont clivés *in situ* pour exposer les sections transverses (cf. Fig.III.13.(a)). Cette méthode présente l'avantage d'imager des structures enterrés dans le massif d'un semi-conducteur telles que les défauts, les interfaces, les dopants etc...

Nos substrats sont de petites pièces à faces rectangulaires (avec quelques centaines de micron d'épaisseur) de GaAs dopés *p* avec des concentrations de 10^{19} cm^{-3} d'atomes de Zn. Nous les clivons sous ultra vide (UHV) de manière à exposer leur face (110) et d'obtenir ainsi des surfaces de GaAs(110) planes et miroirs (cf. Fig.III.(b)–(d)).

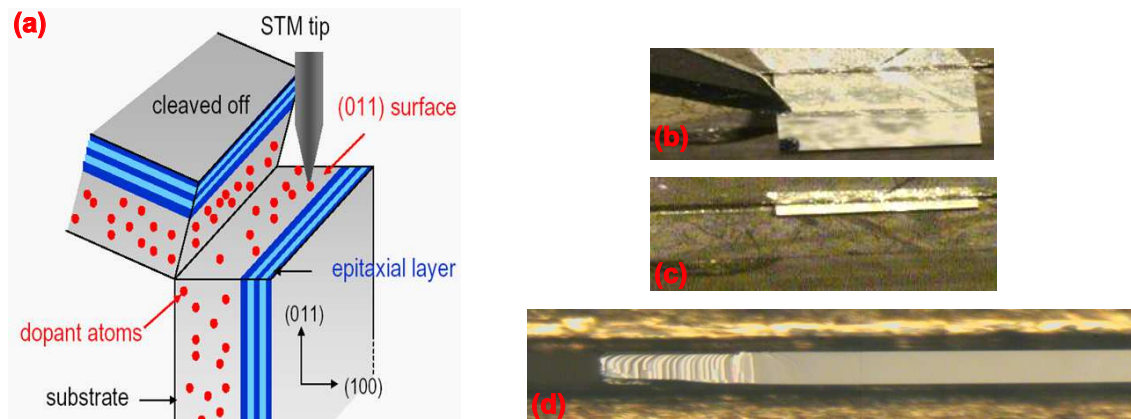


Fig. II.13: (a) Schéma illustratif de la méthode du STM en section transverse. (b)→(c) Clivage sous UHV d'un échantillon de GaAs. (d) Vue par la tranche de l'échantillon après clivage : surface de GaAs(110) plane.

II.5.3 Le dépôt de Cr sur la surface de GaAs(110)

Notre objectif durant le dépôt est d'obtenir des atomes de Cr isolés sur la surface de GaAs(110). La séance de dépôt se déroule en trois étapes principales. D'abord, juste après le clivage, le substrat de GaAs est refroidi dans la chambre du STM à basse température. Ensuite lorsque la température du substrat atteint une température de 4 K, on le sort pour le transférer dans la chambre de préparation sous UHV et à température ambiante pour y effectuer le dépôt de Cr sur la face (110). La face (110) est orienté vers l'arrivée d'un flux d'atomes de Cr provenant de la sublimation par bombardement électronique d'un barreau de Cr à l'aide d'un filament de tungstène qui entoure le barreau, chauffé par application d'une haute tension (700 V). L'échantillon est exposé au flux d'atomes pendant environ trois secondes. Et en dernière étape, on le retransfère dans la chambre du STM pour effectuer nos mesures. La durée entre la sortie de l'échantillon de la chambre du STM et le dépôt de Cr est estimée en moyenne à trois minutes. Ce qui veut dire que l'échantillon a dû se réchauffer pendant ce temps. Mais sa température au moment du dépôt est suffisamment basse pour avoir des atomes individuels en surface avec un taux de couverture très inférieur à une monocouche et pour éviter la diffusion du Cr et la formation uniquement d'agrégats sur la surface.

II.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait un rappel sur le principe de fonctionnement de la microscopie par effet tunnel et nous avons discuté des techniques de manipulation d'atomes qui constituent un moyen de créer des structures à l'échelle atomique sur des surfaces. Particulièrement nous avons vu que la technique d'incorporation d'atomes induite par la pointe du STM peut permettre d'incorporer des atomes de transitions dans les premières couches de surface de semi-conducteur III-V. Nous avons aussi discuté de l'effet de courbure de bande induite par la pointe qui peut introduire des états dans le gap d'un semi-conducteur ou décaler des états d'énergies induits par des impuretés dans le semi-conducteur. Et enfin nous avons présenté notre dispositif expérimental et le mode préparatoire de nos pointes en tungstène et de nos échantillons. Dans le chapitre suivant nous allons présenter et discuter de nos expériences sur les premières études par STM sur des atomes de Cr insérés dans les premières couches d'une surface de GaAs(110).

Chapitre III

Structure électronique du Cr incorporé dans la surface de GaAs(110)

III.1 Introduction et motivations

Durant mes trois années de thèse au sein de l'équipe LT-STM au C2N, mes travaux de recherche ont porté sur la manipulation d'atomes de Cr et sur l'étude de leurs propriétés électroniques à la surface de GaAs(110) par STM. L'objectif principal de cette étude est de comprendre le rôle de l'environnement autour d'un atome magnétique $3d$ dans une surface de semi-conducteur. Lorsqu'un atome de transition est introduit à faible concentration, pendant la croissance, dans un semi-conducteur il occupe préférentiellement un site cationique dans la matrice. Et aujourd'hui on arrive à incorporer ces mêmes atomes dans des surfaces de semi-conducteurs à l'aide d'une pointe de STM. Cependant la localisation de l'impureté magnétique dans la première couche de surface est synonyme d'une réduction du nombre de liaisons et donc accompagnée d'une modification de la symétrie autour de cet atome magnétique par rapport à un autre qui occuperait un site cationique dans le massif. Ceci peut être à l'origine d'une différence sur les propriétés électroniques et magnétiques entre ces deux types de sites atomiques. Comprendre cette différence sur le plan électronique peut représenter un premier pas nécessaire à la constitution de nanoaimants sur une surface de semi-conducteur. C'est ainsi que nos expériences se sont portées sur l'étude par STM des propriétés électroniques d'un atome de Cr en fonction de son insertion sur la première ou sur la deuxième couche de la surface de GaAs(110), c'est à dire en fonction de sa profondeur. Des études ont déjà été portées sur l'imagerie par STM et sur des mesures de spectroscopies par STS sur des atomes de Mn enterrés, lors de la croissance, dans un massif de GaAs [73]-[82] ainsi que sur des atomes de Mn, Fe et Co incorporés à l'aide de la pointe du STM dans les premières couches de surfaces (110) de semi-conducteurs III-V [83, 87, 88, 89, 90]. Mais jusque-là, l'atome de Cr reste, parmi les métaux de transition $3d$ du tableau de classification périodique, l'élément magnétique dont la structure électronique dans un semi-conducteur est celle la moins explorée expérimentalement par STM/STS. Également, la compréhension et la comparaison des signatures électroniques de ces atomes magnétiques dans la surface de GaAs(110) n'ont, pour l'heure, pas été réalisées en détail.

Dans la partie III.2 de ce chapitre nous allons discuter des caractéristiques et des pro-

priétés de la surface de GaAs(110) afin de justifier le choix de cette surface comme notre substrat. Ensuite dans la partie III.3 nous allons faire un état de l'art sur ce qui a été fait sur l'étude par STM des métaux de transitions dans les semi-conducteurs III-V. Et enfin dans la partie III.4 nous présenterons et discuterons nos résultats sur les premières expériences de manipulation d'atomes de Cr sur une surface de GaAs(110) par STM et sur l'étude de leurs propriétés électroniques par imagerie STM et par des mesures de spectroscopie par effet tunnel (STS).

III.2 La surface de GaAs(110)

Nous allons commencer par faire quelques rappels sur la structure cristalline du GaAs et sur sa structure de bande. L'arséniure de gallium (GaAs) est un semi-conducteur binaire de type III-V avec le gallium (Ga : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$) appartenant à la colonne III et l'arsenic (As : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$) appartenant à la colonne V du tableau de classification périodique. Il se cristallise en structure blende de zinc (ou diamant) comme illustré en Fig.III.1.(a) avec un même nombre d'atomes de Ga et d'As par maille (quatre atomes de Ga et quatre atomes d'As par maille). Les atomes d'As occupent les sites d'un réseau cubique à face centrée de paramètre de maille $a = 5.65 \text{ \AA}$ et les atomes de Ga occupent quatre des huit sites tétraédriques de cette même maille (cf. Fig.III.1.(b)) ou vice versa. Les trois électrons de valence du Ga s'hybrident avec les cinq électrons de valence de l'As pour former les quatre liaisons sp^3 entre chaque atome de Ga et ses quatre plus proches voisins d'atomes d'As (ou vice versa) dans une configuration tétraédrique.

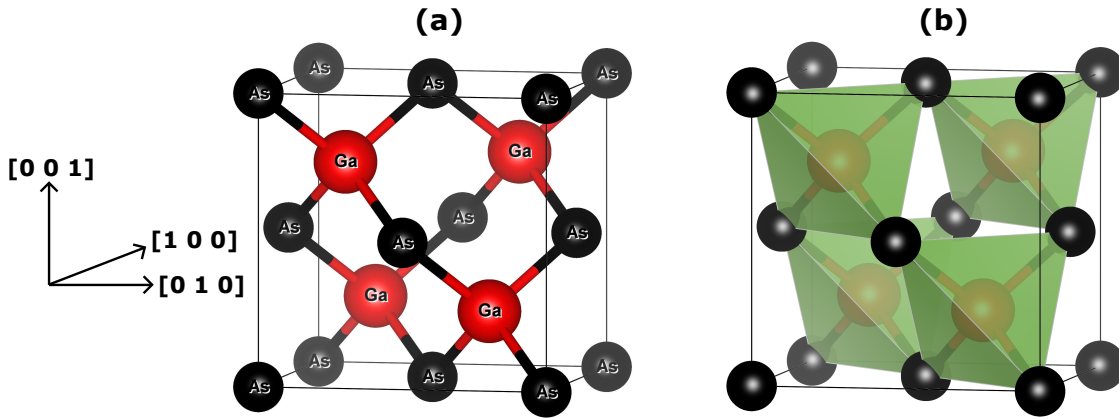


Fig. III.1: (a) structure blende de zinc du GaAs; (b) représentation en symétrie tétraédrique du GaAs avec un Ga au centre de chaque tétraèdre.

Le GaAs est un semi-conducteur à gap direct avec trois bandes d'énergies proches au point Γ ($k = 0$) notées Γ_6 , Γ_7 et Γ_8 (cf. Fig.III.2). La bande Γ_6 constitue le minimum de la bande de conduction et la bande Γ_8 , qui est composée de deux bandes Γ_8^l pour les trous légers et Γ_8^h pour les trous lourds, constitue le maximum de la bande de valence. Le gap du GaAs $E_g = E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$ est égal à 1.42 eV à température ambiante et 1.52 eV à $T = 4 \text{ K}$.

Le GaAs est le matériau le plus utilisé dans l'optoélectronique car l'émission de photons est plus efficace dans un semi-conducteur à gap direct par rapport à un semi-conducteur

à gap indirect comme les matériaux semi-conducteur à base de silicium (Si).

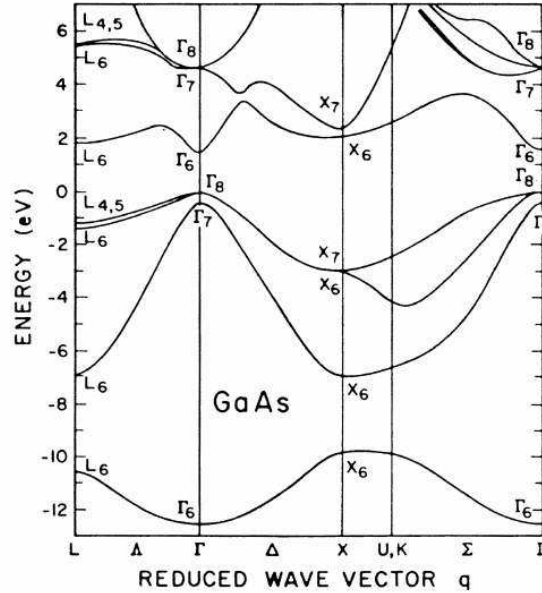


Fig. III.2: Structure de bande du GaAs marquée un gap direct et un dédoublement de la bande Γ_8 au voisinage du point Γ ($k = 0$). Schéma tiré de <http://www.tesla-institute.com/index.php/electrical-engineering-articles/210-band-structure-of-iii-v-and-group-iv-semiconductors>.

Du fait qu'il soit aussi utilisé comme matériau de base dans de nombreux composants électroniques conventionnels, le GaAs constitue le semi-conducteur idéal pour réaliser l'intégration de dispositifs pour l'électronique du spin en ajoutant à ses propriétés électroniques des propriétés ferromagnétiques par dopage avec des impuretés magnétiques. C'est ainsi qu'on trouve son utilisation comme semi-conducteur hôte dans de nombreuses études aussi bien théoriques qu'expérimentales portant sur les DMS.

La surface de GaAs(110) constitue l'une des surfaces modèles en STM [115]-[124]. C'est une surface qui, comme l'ensemble des surfaces (110) des semi-conducteurs III-V, possède des rangées uniquement composées d'atomes d'As (anions) et des rangées uniquement composées de Ga (cations) suivant la direction cristallographique $[1 \bar{1} 0]$ (cf. Fig.III.3). Pour chaque plan de cette surface (cf. aux plans numérotés 1, 2, 3,... sur la Fig.III.3.(b)) les atomes d'As (et de Ga) les plus proches voisins sont séparés de 5.65 \AA suivant la direction $[0 0 1]$ et de 4 \AA suivant la direction $[1 \bar{1} 0]$ respectivement comme illustrée sur la Fig.III.3.(a).

Le plan (110) est un plan de clivage naturel pour le GaAs. Ce qui permet l'obtention de surfaces (110) atomiquement planes sur plusieurs microns sans recuit nécessaire. Le clivage va être suivi d'une relaxation spontanée de la surface qui est synonyme d'un réarrangement des atomes du premier plan de surface (*surface buckling*, en anglais).

Le *buckling* à la surface de GaAs(110) peut s'expliquer par un transfert de charge allant des atomes de Ga de la première couche de surface vers les atomes d'As de la même

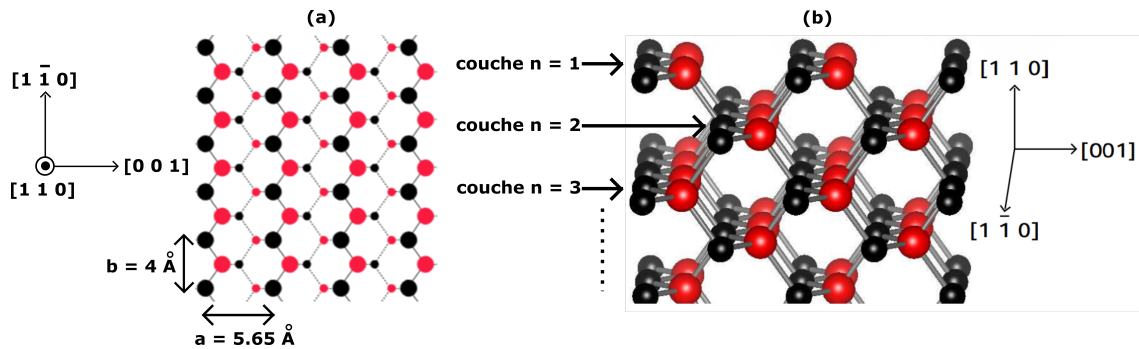


Fig. III.3: Modèle de sphères dures de la surface de GaAs(110) en vue de face de la surface (a) et en vue de profil (b). En vue de face les grosses boules noires (rouges) représentent les atomes de As (de Ga) de la première couche et les petites boules noires (rouges) représentent les atomes de As (de Ga) de la deuxième couche ; à noter que seuls les atomes de As et de Ga de la première couche sont accessibles par STM.

couche [116]. Il va s'en suivre un déplacement vertical vers le vide des atomes d'As et vers le volume des atomes de Ga de la première couche. B. Engels et *al.* ont calculé la relaxation des atomes pour une surface (110) de semi-conducteur III-V [121] et ils ont trouvé que sur un slab de cinq couches d'atomes (quatre sont relaxées), sept couches d'atomes (six sont relaxées) et de neuf couches d'atomes (huit sont relaxées). Ce résultat montre que le *buckling* peut s'étendre jusqu'à une dizaine de couches subsurfaciques pour les surfaces de semi-conducteurs III-V. Des études ont aussi montré que les longueurs de liaisons Ga-As restent invariables pour les atomes de surface et la reconstruction surfacique est décrite par un angle de *buckling* ω qui est de l'ordre 27° [115] (cf. Fig.III.4).

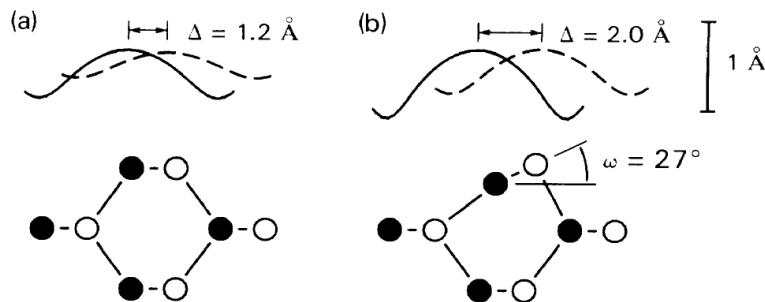


Fig. III.4: Sections transversales selon la normale $[1 \bar{1} 0]$ de la densité électronique pour les états vides (trait discontinu) et les états pleins (trait continu) d'une surface de semi-conducteur III-V. (a) et (b) Résultats des calculs théoriques des angles de buckling à 0° et 27° respectivement. Schéma tiré de l'article de R. M. Feenstra et *al.* [116].

Par ailleurs l'existence d'états de surface, suite au clivage de semi-conducteurs III-V, a été démontré par de nombreuses études expérimentales et théoriques durant les années 1970 (voir [117] et les articles cités dans ce papier) et ces états sont conventionnellement notés A_i pour les états localisés sur les anions et C_i pour les états localisés sur les cations avec $i = 1, 2, \dots, 6$.

Les états A_4 , A_5 et A_6 sont des états de surfaces pleins avec des caractères d'orbitale p et sont majoritairement localisés sur les atomes d'As de la première couche de surface; alors que les états C_3 et C_4 sont des états de surface vides avec des caractères d'orbitale p et sont majoritairement localisés sur les atomes de Ga de la première couche de surface [116]–[124]. C'est ainsi qu'en imagerie STM sur la surface de GaAs(110), on peut visualiser soit uniquement les atomes d'As en sondant les états pleins de la surface (image à $V < 0$, cf. Fig.III.5.(a)) ou bien uniquement les atomes de Ga en sondant les états vides de la surface (image à $V > 0$, cf. Fig.III.5.(b)).

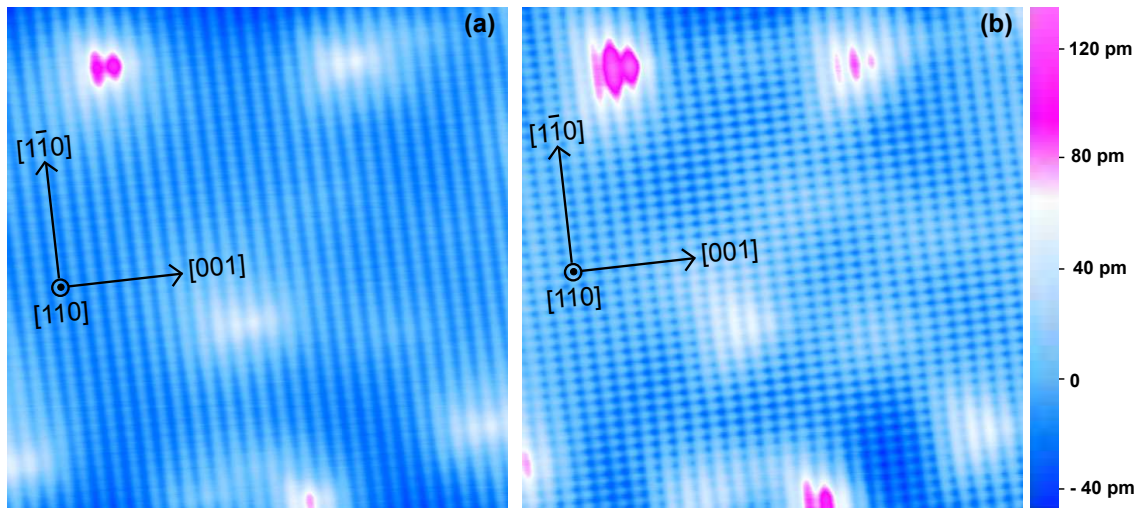


Fig. III.5: Images $15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$ à différentes tensions d'une même zone de la surface de GaAs (110) dopée-p de notre échantillon à $T = 5\text{ K}$. (a) $V_{bias} = -0.5\text{ V}$, $I_{tunnel} = 300\text{ pA}$, on voit les rangées composées d'atomes d'As; (b) $V_{bias} = +1.7\text{ V}$, $I_{tunnel} = 100\text{ pA}$, on voit les rangées composées d'atomes de Ga. Les défauts en surface sont des dopants d'atomes de Zn se trouvant à différentes couches sous la surface GaAs(110) de l'échantillon. La concentration volumique en dopants pour cet échantillon est de $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$.

Un autre effet important du *buckling* est celui sur les états de surface dans le cas du GaAs(110). En effet Chelikowsky et al. [117] ont trouvé que l'état C_4 , qui a été identifié comme le seul état de liaison pendante localisé dans le gap du GaAs(110) parfait (sans effet *buckling*) comme illustré par la flèche db(ideal) sur la Fig.III.6.(a), va subir un décalage vers le dessus de la bande de conduction sous l'effet du *surface buckling*. Ainsi, la surface de GaAs(110) présente la particularité de conserver le gap fondamental du GaAs (cf. Fig.III.6.(b)).

Pour étudier par STM les propriétés électroniques des métaux de transitions dans le GaAs, le choix de la face (110) de ce semi-conducteur comme substrat dans de nombreuses études peut être motivé par :

- la facilité d'avoir cette surface par clivage *in-situ* et sans besoin de recuit pour réarranger les atomes de surface (cf. Chapitre II pour la procédure de clivage de nos échantillons),
- le fait que la surface de GaAs(110) conserve le gap fondamental du GaAs sous l'effet du *buckling* de la surface,

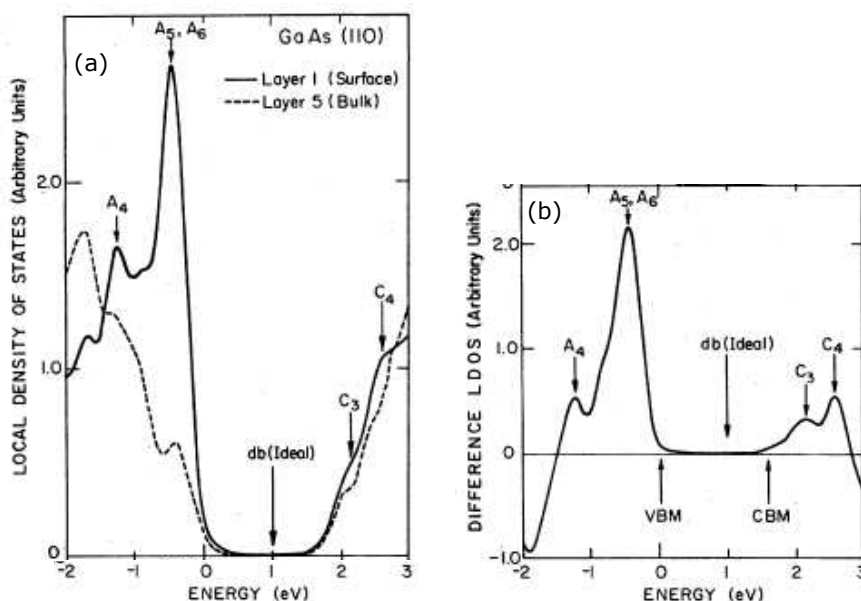


Fig. III.6: Analyse de la densité d'états local (LDOS) pour le gap fondamental du GaAs. (a) LDOS calculée pour les 1^{ère} et 5^{ème} couches de la surface GaAs(110); (b) différence de LDOS de ces deux couches dans laquelle les contributions positives indiquent les états localisés en première couche de surface GaAs(110). Les états A_i et C_i représentent respectivement les états localisés sur les anions et sur les cations. La flèche db (Ideal) indique la localisation de l'état C_4 lors d'études précédentes dans lesquelles l'effet du *buckling* n'était pas pris en compte. Figure tirée de [117].

- le fait que la surface de GaAs (110) ne possède pas d'états intrinsèques dans son gap et tout état introduit par une impureté dans ce gap peut donc être mesuré par STS à partir des mesures de conductance différentielle $dI/dV(V)$ sur ces impuretés.

III.3 État de l'art sur l'étude des métaux de transition dans GaAs

Le STM est une technique d'étude des propriétés de surface des matériaux à l'aide d'une pointe métallique. Et une condition évidemment nécessaire pour mesurer un courant tunnel entre ces deux électrodes est que la surface soit conductrice. Pour étudier par STM les propriétés des métaux de transitions dans les semi-conducteurs on peut soit les introduire dans le massif durant la croissance, soit les déposer sur la surface et essayer de les incorporer, à l'aide de la pointe du STM, dans les premières couches de la surface. Dans les systèmes où les atomes magnétiques sont déposés pour être incorporés à la surface du semi-conducteur, l'étude par STM se fait à basse température et le substrat doit initialement être dopé par des impuretés non magnétiques. Car les adatoms magnétiques ne peuvent pas doper la surface et la rendre conductrice, et c'est seulement à basse température qu'on peut empêcher la diffusion des adatoms magnétiques et la formation de clusters sur la surface.

Durant ces deux dernières décennies de nombreuses études de STM se sont orientées sur

la visualisation des formes des "fonctions d'ondes" des dopants magnétiques enterrés dans des semi-conducteurs ou insérés dans les premières couches de surfaces semi-conductrices. Nous allons, dans la suite de cette partie, faire un état de l'art de ces études par STM/STS, qui nous servira en même temps d'introduction à nos expériences.

III.3.1 X-STM sur des échantillons de semi-conducteur dopés par des atomes magnétiques

La technique du STM en section transverse (X-STM) permet d'étudier des impuretés magnétiques enterrées en dessous d'une face clivée d'échantillons de semi-conducteur dopés uniquement par ces atomes magnétiques ou codopés avec des impuretés non magnétiques.

Cette technique a permis de visualiser des impuretés se trouvant jusqu'à une dizaine de couches en dessous de la surface [73]-[82].

Des mesures de X-STM sur des échantillons de (Ga,Mn)As à température ambiante ont permis à Yakunin et *al.* [73, 75] de visualiser la forme spatiale de l'état ionisé d'un atome de Mn dans GaAs (noté état A^- et correspondant à sa configuration $(Mn^{2+})^-(3d^5)$) (cf. Fig.III.7.(a)) ainsi que la visualisation de son état neutre (noté état A_0 et correspondant à sa configuration $Mn^{2+}(3d^5) + \text{trou}$) (cf. Fig.III.7.(b)).

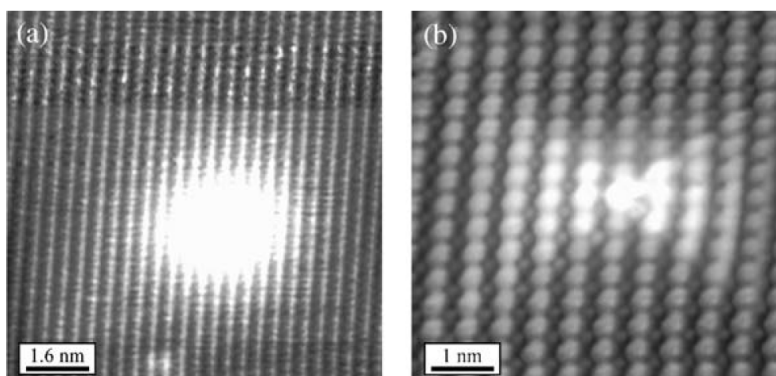


Fig. III.7: (a) image topographique (10 nm x 10 nm, -0.7 V) montrant une forme circulaire isotrope induite par un atome de Mn dans un état ionisé dans GaAs. (b) image topographique (6 nm x 6 nm, +0.6 V) montrant une forme de papillon anisotrope induite par un atome de Mn dans un état neutre dans GaAs. Figure tirée de la référence [73].

La densité d'états mesurée pour l'état A_0 apparaît en une forme de papillon dont les ailes s'étendent sur des atomes de Ga le long des rangées suivant $[0\ 0\ 1]$ avec cependant une asymétrie miroir par rapport à $[1\ \bar{1}\ 0]$ caractérisée par l'aile selon $[0\ 0\ \bar{1}]$ plus étendue que celle selon $[0\ 0\ 1]$. Cette fonction d'onde a été associée à l'état du trou dans le complexe $(Mn^{2+}(3d^5) + \text{trou})$ pour un atome de Mn localisé en 3^{ème} couche sous la surface de GaAs(110) [76]. Et il a été démontré que cette forme est la même pour des atomes de Mn se trouvant jusqu'à une dizaine de couches sous la surface de GaAs avec des contrastes qui diminuent en fonction de leur profondeur subsurfacique [77, 80] (cf. Fig.III.8). On peut, également, remarquer sur la Fig.III.8 que les formes des atomes de Mn situés dans la première et dans la deuxième couche de la surface de GaAs(110) se démarquent nettement

de celles des autres situés en dessous de ces deux couches. Les distributions spatiales de l'état A_0 de l'atome de Mn situé dans ces deux couches de surface sont moins étendues et plus asymétriques dans le plan miroir $(1 \bar{1} 0)$.

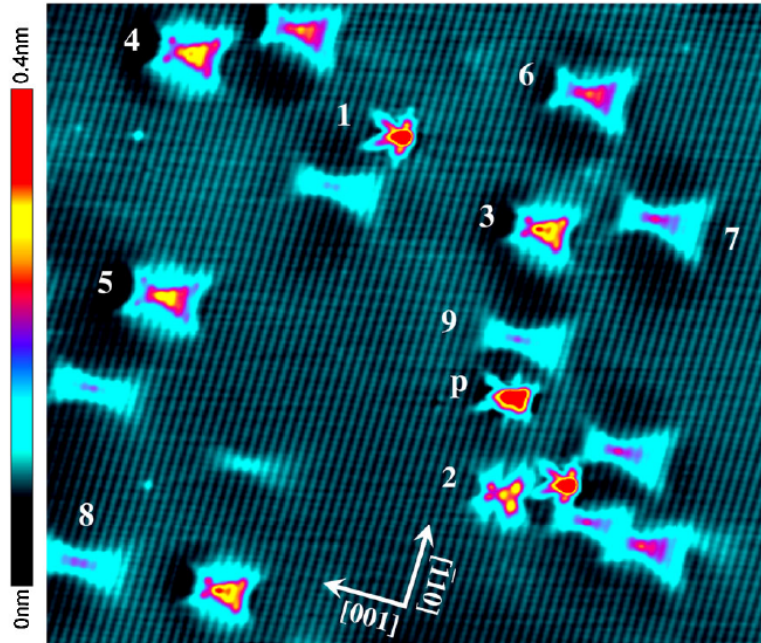


Fig. III.8: Image STM topographique d'une surface de GaAs(110) montrant un nombre d'atomes de Mn dans leur état neutre. Le chiffre 1 désigne la première couche de surface et les autres chiffres indiquent les couches en dessous. La lettre p représente une paire composée d'un atome de Mn en première couche de surface et d'un adatome de Mn. Image tirée de la référence [80].

Une autre étude par X-STM réalisée à 77 K, faite dans notre laboratoire au C2N, a montré que le *buckling* à la surface de GaAs(110) est à l'origine de l'asymétrie miroir observée sur la fonction d'onde de l'état accepteur A_0 [74]. En effet cette fonction d'onde a préalablement été considérée comme provenant uniquement de la symétrie cubique du massif de GaAs [76]. Mais Jancu et *al.* [74], par une simulation par des calculs de liaison fortes, ont modélisé des images STM d'un Mn dans GaAs(110) en prenant en compte l'effet du *buckling*. Ils ont démontré que le trou occupe un des états provenant d'une levée de dégénérescence de l'état A_0 du Mn et de leur hybridation avec les états de surface. La comparaison de ces images avec des images expérimentales de STM ainsi qu'avec d'autres images simulées pour un atome de Mn dans le GaAs massif (cf. Fig.III.9) a permis de déterminer ce résultat important. Ainsi les images STM des fonctions d'onde des impuretés magnétiques subsurfaciques peuvent être affectées par quelques brisures de symétrie par rapport à la fonction d'onde d'une impureté dans le massif à cause des effets du buckling et du TIBB.

Par ailleurs, une étude par X-STM de paires d'atomes magnétiques enterrés dans GaAs a révélé que la forme anisotrope d'un atome de Mn dans son état A_0 persiste même pour deux atomes séparés de quelques distances interatomiques [125].

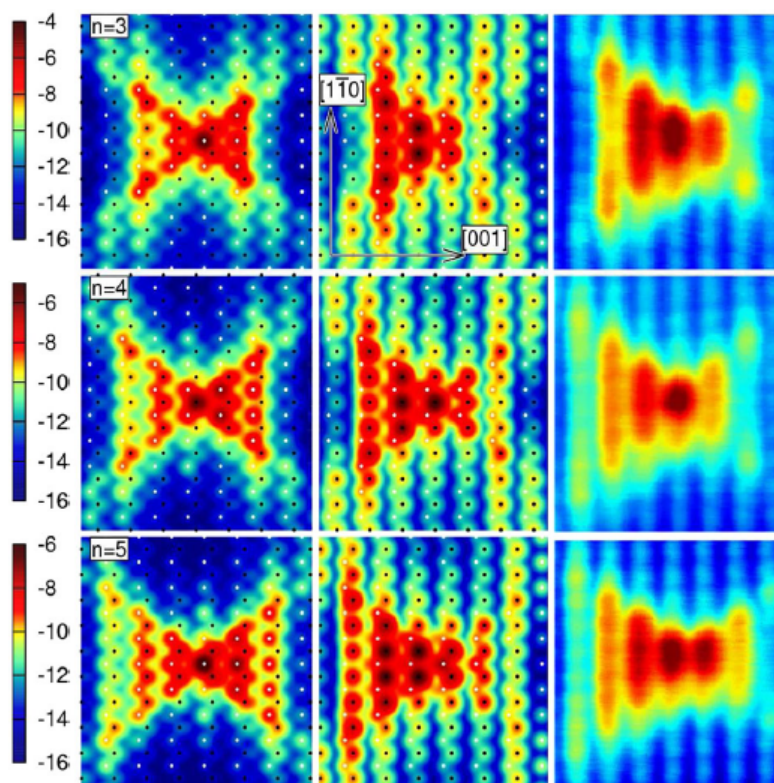


Fig. III.9: Fonction d'onde du trou du complexe ($\text{Mn}^{2+}(3d^5) + \text{trou}$) dans GaAs : image théorique en cross section (colonne de gauche), image STM simulée en surface (colonne au centre) et image STM expérimental à 77 K d'un Mn en état neutre localisé au $n^{\text{ème}}$ couche ($n=3,4$ et 5) sous la surface de GaAs(110). Image tirée de la référence [74].

Cependant l'introduction de dopants, durant la croissance, ne permet pas de contrôler la distance interatomique entre atomes magnétiques dans un semi-conducteur.

Et un moyen qu'offre le STM pour contrôler la formation de paires d'atomes magnétiques sur et dans une surface de semi-conducteur est l'utilisation de la manipulation atomique à l'aide d'une pointe STM.

III.3.2 X-STM sur des atomes magnétiques incorporés à la surface d'un semi-conducteur

Une autre méthode de X-STM sur des métaux de transition dans un semi-conducteur consiste, d'abord, à cliver des échantillons de semi-conducteurs dopés p pour la plupart par des dopants non magnétiques (exemple Zn ou Be dans GaAs) et ensuite de déposer des atomes magnétiques sur le substrat dans le but de les insérer dans les premières couches de surface. Les études précédemment citées dans la partie 1.3.3 du chapitre I portaient sur l'interaction entre adatoms magnétiques sur une surface semi-conductrice mais ne prenaient pas vraiment en compte le rôle du substrat. L'utilisation de cette nouvelle méthode permet de pouvoir étudier par STM à basse température les interactions

entre des atomes magnétiques qui ont formé des liaisons covalentes avec les atomes du semi-conducteur hôte.

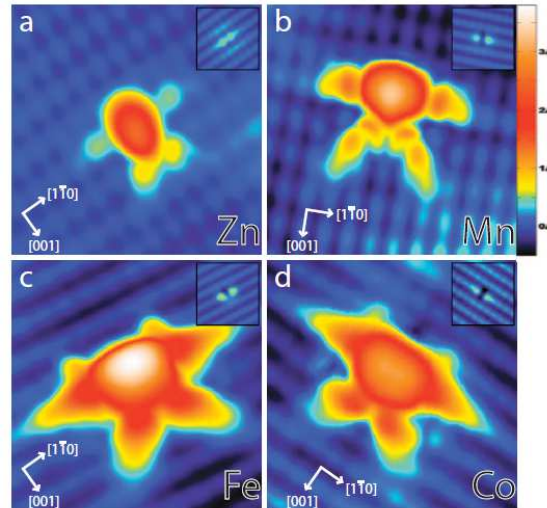


Fig. III.10: Images STM en tension positive du Zn (a), du Mn (b), du Fe (c) et du Co (d) insérés en première couche de surface de GaAs(110). Les petits cadres sur chaque image représentent l'image en tension négative des mêmes métaux respectivement. Image tirée de l'article de Richardella et *al.* [87].

D. Kitchen et *al.* [83, 84, 87] sont les premiers à montrer que l'application de rampes de tensions sur des atomes de Mn, de Fe, de Co et de Zn déposés sur des surface de GaAs(110) résultent à une substitution des atomes de Ga de la première couche de surface par ces adatoms de métaux de transitions (cf. Fig.III.10.(a)–(d)). Nous avons déjà décrit ce processus de substitution partie II.1.3.(c) du chapitre II. D'autres études, utilisant cette technique d'incorporation, ont été ensuite réalisées pour étudier les propriétés électroniques du Mn, du Fe et du Co dans des surfaces de semi-conducteur III-V [90, 88, 89]. Et un résultat marquant tiré de l'ensemble de ces études est que les distributions spatiales du Mn, du Fe, du Co et du Zn, quand ces derniers sont en substitution à des atomes de Ga dans la première couche de la surface de GaAs(110), produisent les mêmes types d'images STM en tension négatives (cf. petits cadres en insert sur la Fig.III.10.(a)–(d)) avec, cependant, quelques différences en images STM à tension positive.

Des mesures de spectroscopie par STS sur ces métaux de transition en substitution dans la surface de GaAs(110) ont révélé des pics de densité d'états dans le gap du GaAs. Et ces résultats ont fait l'objet de récentes études théoriques [126, 127, 128]. Nous discuterons de ces calculs théoriques dans le chapitre IV.

Un autre résultat expérimental marquant dans cette partie est la formation de paires d'atomes de Mn dans la première couche de la surface de GaAs(110) par la technique d'incorporation d'atomes induite par la pointe du STM [85, 86]. Un dédoublement du pic unique mesuré sur un Mn inséré en surface de GaAs(110) a été constaté par les auteurs, lorsque la mesure de STS est effectuée sur une paire d'atomes de Mn insérés (cf. Fig.III.11). Ils ont trouvé que l'espacement en énergie entre les deux pics du dédoublement varie avec la distance interatomique et l'orientation cristallographique de la paire. Cet écart en énergie

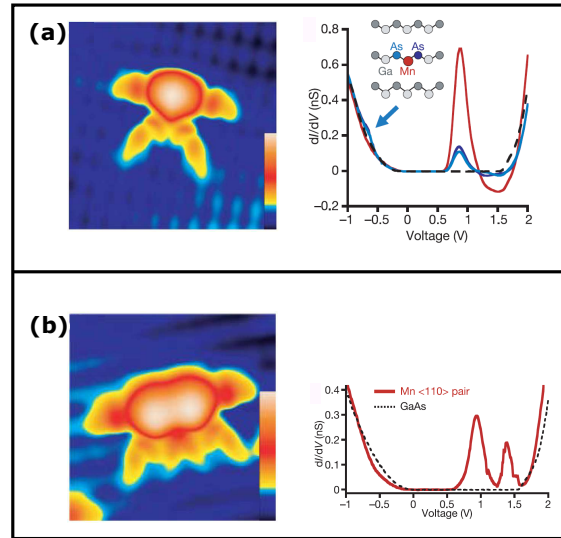


Fig. III.11: Mesures de conductance différentielle dI/dV sur un Mn unique (a) et sur une paire de Mn (b) insérés en première couche de surface de GaAs(110). L'état de gap mesuré sur le Mn unique s'est dédoublé sur la paire de Mn. Cette figure est tirée des images STM dans l'article de Kitchen et *al.* [84].

a été interprété comme étant directement proportionnel à l'énergie de couplage entre les deux atomes magnétiques, qui dépend de la distance et de l'orientation cristallographique.

À notre connaissance à ce jour, l'étude de paires de Mn dans GaAs(110) par D. Kitchen et *al.* [86] constitue la seule étude par STM à basse température d'interactions magnétiques entre métaux de transitions dans les semi-conducteurs et ces résultats n'ont pas été reproduits par d'autres groupes. Une étude comparative avec d'autres métaux de transition se révèle très importante dans ce contexte. Mais au préalable d'autres questions telles que les ressemblances et différences notées sur les images STM des fonctions d'ondes ainsi que des spectroscopies mesurées sur des atomes de Mn, Fe, Co mais aussi de Zn insérés dans la surface de GaAs(110) restent à élucider. La couche $3d$ étant différemment remplie pour ces quatre éléments (respectivement $3d^5$, $3d^6$, $3d^7$ et $3d^{10}$), la seule caractéristique identique à ces métaux est qu'ils sont tous divalents avec deux électrons chacun sur la couche $4s$ à la différence de l'atome de Cr qui est monovalent avec un seul électron dans sa couche $4s$.

Ce sont là, des questions qui motivent la suite de ces travaux de thèse.

III.4 Etude du Cr dans GaAs(110)

Dans cette section de ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats de notre étude par microscopie par effet tunnel sur les propriétés électroniques d'un atome de Cr déposé, déplacé puis incorporé à la surface de GaAs(110). Après une description des structures spontanément obtenues sur la surface suite au dépôt de Cr, nous détaillerons les processus de manipulation et d'incorporation, assistés par la pointe du STM, des atomes

de Cr dans les premières couches de la surface de GaAs(110). Ensuite nous analyserons, par une approche purement cristallographique, les symétries des images STM qui permettent de proposer un modèle pour les sites d'insertion des atomes de Cr dans la surface. Et enfin nous discuterons de nos mesures de spectroscopie par effet tunnel réalisées sur les différentes structures résultant du dépôt et de la manipulation d'atomes sur la surface de GaAs(110).

III.4.1 La surface de GaAs(110) après dépôt de Cr

Une image STM de la surface de GaAs(110) après le dépôt d'une quantité submonocouche de Cr (voir technique de dépôt à la section II.2.3) est montrée sur la Fig.III.12. Les atomes de la surface de GaAs(110) sont identifiables par les colonnes verticales de

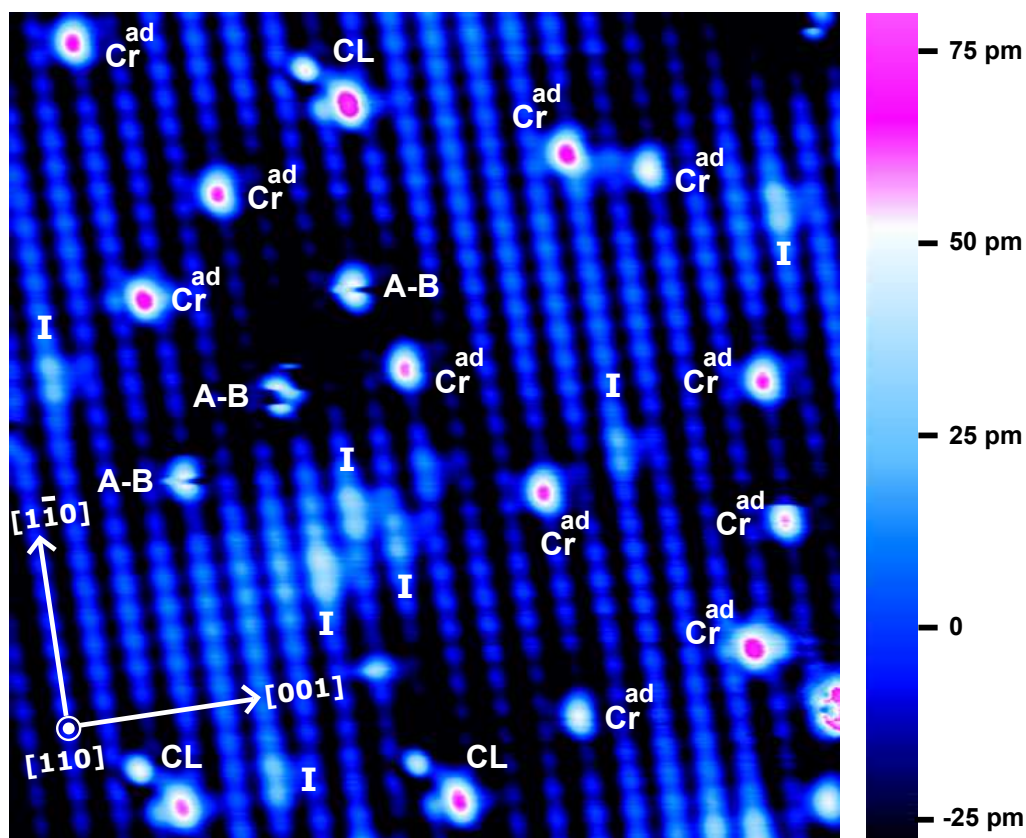


Fig. III.12: Image STM topographique de la surface de GaAs(110) après dépôt de Cr : 11 nm x 11 nm ; - 1.5 V ; 100 pA ; T = 5 K.

protrusions bleues. Comme décrit dans la section III.2, ces protrusions représentent à tension négative les rangées d'atomes d'As séparées de 5.65 Å suivant la direction [0 0 1] et de 4 Å selon [1 $\bar{1}$ 0]. Nous avons remarqué qu'après dépôt de Cr la forme des dopants de Zn ne sont plus visibles en imagerie topographique de la surface.

Toutes les structures qui apparaissent sur la surface proviennent du dépôt de Cr et leur description est faite dans les points ci-dessous.

• **Les adatoms de Cr (Cr^{ad})** : ils apparaissent sous forme de protrusions en tension de polarisation négative et présentent majoritairement des hauteurs de corrugations de 80 pm avec des largeurs à mi-hauteur $\sim 6 \text{ \AA}$ (cf. Fig.III.13.(a–b)). Nous avons constaté

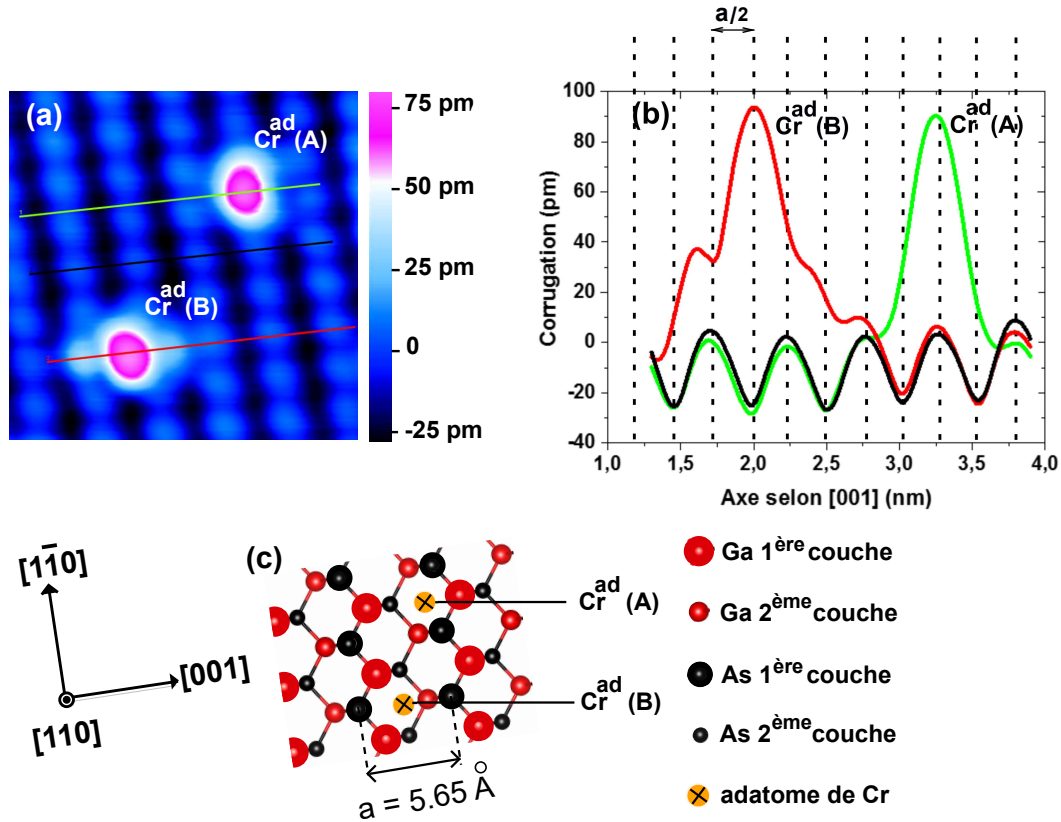


Fig. III.13: Identification des sites occupés par les adatoms de Cr sur la surface de GaAs(110). (a) Image STM (3 nm x 3 nm ; -1.5 V ; 100 pA ; T = 5 K) avec des coupes transverses selon [001] passant sur un adatome de Cr en position A (ligne rouge) et sur un adatome de Cr en position B (ligne verte) et sur une rangée d'atomes d'As (ligne noire). (b) Corrugation selon la direction [001] des atomes d'As et des adatoms de Cr en position A et B sur la surface. (c) Modèle de sphères dures en vue de dessus de la surface de GaAs(110) montrant que le site A de l'adatome de Cr se trouve à $x = a/8$ et que le site B est à $x = a/2$ entre deux atomes d'As selon la direction [001].

qu'ils peuvent occuper deux sites différents sur la surface de GaAs(110) que nous avons noté A et B. À l'aide d'un modèle cristallographique de sphères dures nous avons pu déterminer que le site de l'adatome en position A est centré sur une ligne d'atomes de Ga et se trouve environ à $1/8$ du paramètre de maille $a = 5.65 \text{ \AA}$ qui sépare deux atomes d'As suivant la direction [001] alors que le site de l'adatome en position B est centré sur une ligne d'atomes d'As et se trouve environ à $a/2$ entre deux atomes d'As (cf. boules jaunes foncées avec croix noires sur la Fig.III.13.(c)).

• **Les structures notées A-B** : pendant l'imagerie d'une zone de la surface on peut observer le déplacement d'adatoms de Cr entre les deux sites A et B sous l'influence du mouvement de balayage de la pointe, d'où les notations A-B sur la Fig.III.12.

- **Les structures notées CL :** ce sont des complexes appelés longs qui sont composés chacun d'une petite protrusion à gauche d'une deuxième protrusion plus étendue et plus haute. Nous avons remarqué que plus le temps de dépôt est long, plus leur densité sur la surface augmente. Elles sont nécessairement composées de plusieurs espèces atomiques puisque ne respectant pas la symétrie miroir (110). Nous reviendrons plus loin sur leur composition car, bien qu'ils apparaissent spontanément lors du dépôt, nous avons aussi réussi à les créer par la manipulation atomique.
- **Les structures notées I :** ce sont des structures qui apparaissent, en tension négative, en forme de deux petites protrusions qui s'étalent sur deux atomes d'As proches voisins. En tension positive, elles sont à peine visibles et elles sont difficiles à déplacer par manipulation atomique contrairement aux adatoms de Cr. Au regard de la forme des atomes de Cr incorporés dans les premières couches de la surface, que nous allons aborder ci-après, et de la bibliographie sur les résultats de dépôts d'autres métaux de transition sur la surface de GaAs(110) [83, 88, 129, 130, 131], nous pouvons émettre l'hypothèse que les structures I peuvent correspondre à des Cr en position interstitielle sur la surface de GaAs(110). Sans aucune signature spectroscopique particulière durant nos expériences, ces structures ne seront pas discutées par la suite plus en détail.

III.4.2 Le gap à la surface du GaAs(110) après dépôt de Cr

Nous avons analysé l'effet du dépôt de Cr sur la mesure par STS du gap de la surface de GaAs(110). Pour estimer sa valeur, le gap à la surface de nos différents échantillons est simplement mesuré à partir des courbes $I(V)$ lorsque le courant sort du niveau de bruit à $I = 0$ dans nos mesures Fig.III.14.(a). C'est une méthode permettant de déterminer, d'une manière approximative, les énergies du maximum de la bande de valence (MBV) et du minimum de la bande de conduction (MBC), et donc du gap à la surface de GaAs(110) qui est égale à la différence d'énergie entre le MBV et le MBC.

Sur la Fig.III.14.(b) nous montrons les mesures de conductances différentielles $dI(V)/dV$ sur le GaAs propre avant (trait noir) et après (trait rouge) le dépôt de Cr sur la surface. On peut remarquer, en comparant ces mesures de conductances différentielles sur le GaAs avant et après dépôt de Cr, un décalage des valeurs du MBV et du MBC vers les basses énergies. Et sur la Fig.III.14.(c) nous avons tracé pour nos différents échantillons les variations du MBV et du MBC en fonction du taux de couverture de la surface de GaAs(110) après dépôt de Cr. On observe que ces deux courbes suivent la même variation. Ceci montre plutôt un déplacement du niveau de Fermi ($E_F = 0$) vers le milieu du gap dont la valeur reste constante et égale à 1.5 eV pour nos différents échantillons.

Nous avons aussi noté qu'il est difficile d'avoir une bonne résolution atomique sur les images STM après dépôt de Cr.

De ces observations expérimentales il semblerait que nos échantillons intentionnellement dopés p par des atomes de Zn avant dépôt de Cr, deviennent faiblement dopés n à la surface par les atomes de Cr. Cela signifierait que les atomes de Cr déposés à la surface créent de nombreuses nanostructures (petits îlots 3D de Cr, adatoms de Cr, les structures I, etc...) qui vont piéger des porteurs, réduisant le dopage "effectif" des dopants de Zn. Nous tenterons d'élucider cette interrogation avec nos résultats expérimentaux et avec des résultats théoriques dans la suite de ce manuscrit.

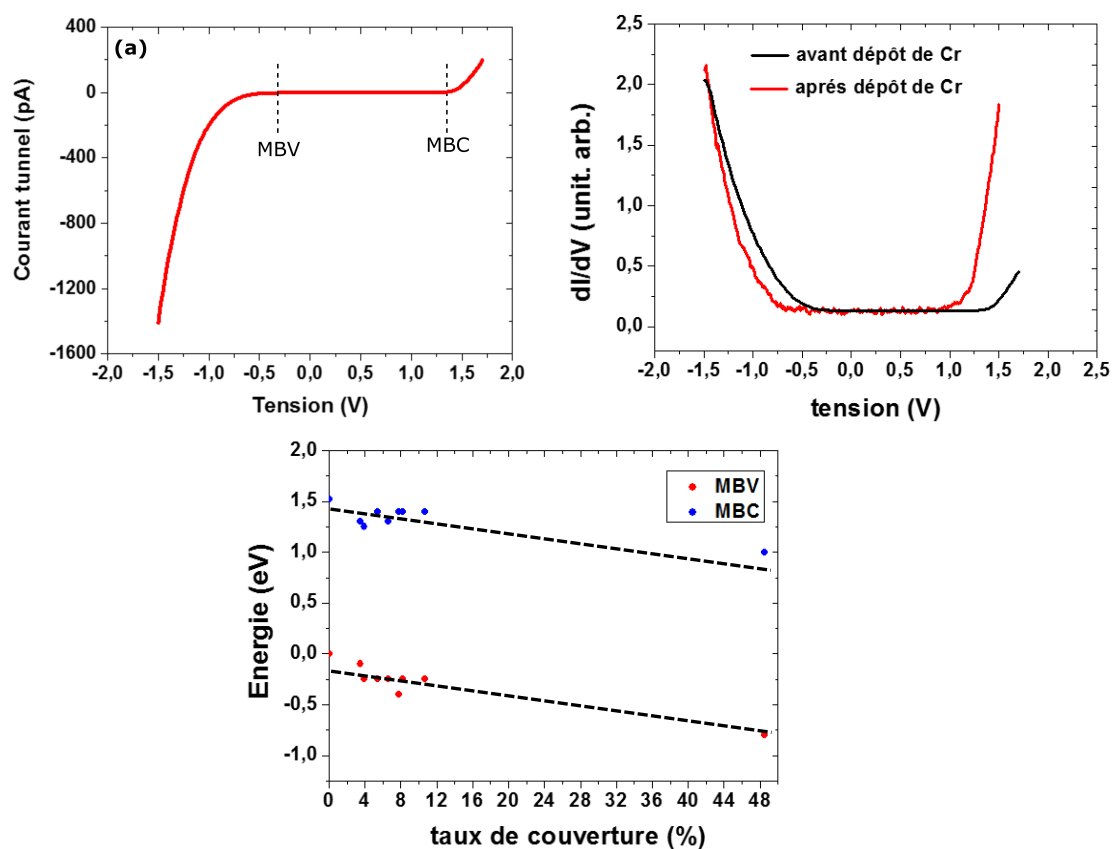


Fig. III.14: Modification du gap à la surface de GaAs(110) par le dépôt de Cr. (a) Méthode de détermination du gap à la surface de nos échantillons à partir de la courbe $I(V)$; MBV désigne le maximum de la bande de valence et MBC le minimum de la bande de conduction. (b) Mesures de STS sur la surface de GaAs(110) avant (trait noir) et après (trait rouge). (c) Variation du MBV (points rouges) et du MBC (points bleus) en fonction du taux de couverture de la surface après dépôt de Cr.

III.4.3 Substitution induite par la pointe d'atomes de Ga par des atomes de Cr à la surface de GaAs(110)

Comme nous l'avons déjà introduit dans la partie II.3.2, l'incorporation de métaux de transitions 3d dans des surfaces de semi-conducteurs III-V peut être induite par les électrons passant de la pointe du STM vers l'échantillon. C'est ainsi que des atomes de Mn, Co, Zn et de Fe ont été insérés dans les premières couches de GaAs(110) et de InAs(110) [84, 87, 90, 129] par substitution aux cations de ces surfaces.

C'est une technique qui est peu décrite dans la bibliographie et j'ai donc fait le choix de la développer au C2N. C'était long et difficile à mettre en œuvre mais j'ai réussi à la contrôler avec précision.

Nous avons utilisé cette méthode pour substituer d'une manière contrôlée des atomes de Ga de la surface de GaAs(110) par des adatoms de Cr.

a) Incorporation d'atomes de Cr dans la 1^{ère} couche de la surface de GaAs(110)

La Fig.III.15 montre un des processus de substitution d'un atome de Ga de la première couche de surface par un atome de Cr préalablement en position adatome. La croix jaune sur la Fig.III.15.(a) indique l'emplacement de la pointe lorsque la boucle de rétroaction est ouverte et qu'une rampe de tension de -1.5 V à $+1.7\text{ V}$ est appliquée très proche de l'adatome de Cr avec des paramètres de stabilisation de -1.5 V ; 100 pA . Cette rampe de tension induit la formation d'un complexe noté $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ (cf. Fig.III.15.(b)), indiquant qu'un atome de Ga de la surface de GaAs(110) a été substitué par l'adatome de Cr et que ces deux derniers restent liés pour former un complexe court (CC) en comparaison aux CL de la Fig.III.12. Nous avons remarqué que les adatoms de Ga de ces complexes se trouvent toujours sur une colonne à gauche du Cr_{Ga} .

Une deuxième rampe de tension est ensuite appliquée à l'endroit indiqué par la croix jaune sur la Fig.III.15.(b) qui permet de dissocier le complexe. Le résultat est l'obtention de deux structures séparées (cf. Fig.III.15.(c)) que nous avons identifiées comme le Cr en substitution à un atome de Ga de la première couche de surface (noté Cr_{Ga}^1) et l'atome de Ga substitué qui n'est plus lié au Cr_{Ga}^1 et qui est devenu un adatome (noté Ga^{ad}).

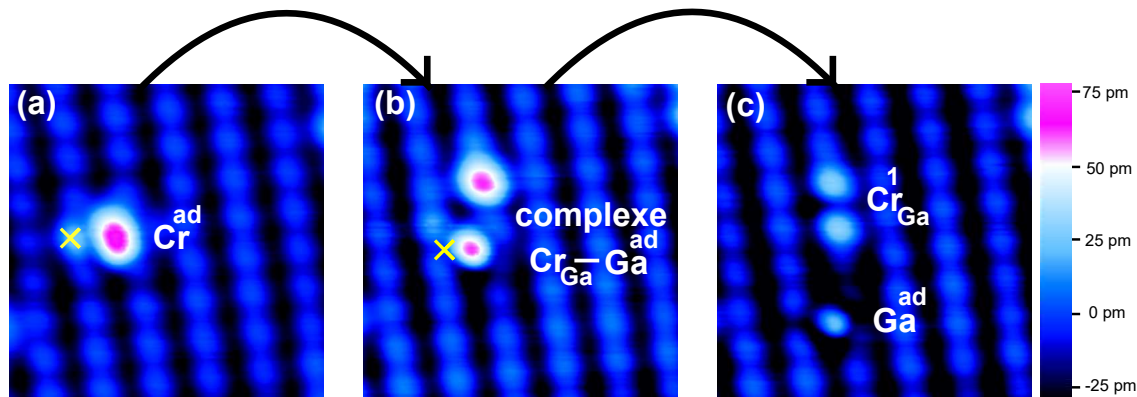


Fig. III.15: Images STM ($2.5\text{ nm} \times 2.5\text{ nm}$; -1.5 V ; 100 pA ; 5 K) montrant le processus d'insertion d'un Cr en première couche de la surface de GaAs(110). (a) \rightarrow (b) substitution d'un Ga à la première couche de surface par un Cr et formation d'un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$; (b) \rightarrow (c) la dissociation du complexe pour obtenir un Cr inséré en première couche seul noté Cr_{Ga}^1 et un ad-atome de Ga (Ga^{out}) qui s'est éloigné et n'est plus lié au Cr_{Ga}^1 . Les croix jaunes indiquent l'emplacement de la pointe lorsqu'une rampe de tension est appliquée pour provoquer la manipulation atomique.

En imagerie STM en tension négative le Cr_{Ga}^1 apparaît en une forme de deux protrusions localisées sur ses deux plus proches voisins d'atomes d'As le long de la rangée $[1\ \bar{1}\ 0]$ (cf. Fig.III.16.(a) et (c)). Et cette forme apparente présente des similitudes avec celles du Mn, du Fe, du Co et du Zn en substitutions à des atomes de Ga dans la première couche de surface de GaAs(110) [83, 88, 87, 129] en tension négative.

En imagerie STM en tension positive le Cr_{Ga}^1 présente une forme très anisotrope étendue sur plusieurs mailles atomiques autour de l'impureté. Elle obéit également à une symétrie par rapport au plan miroir $(0\ 0\ 1)$ centré sur une rangée d'atomes de Ga de la première

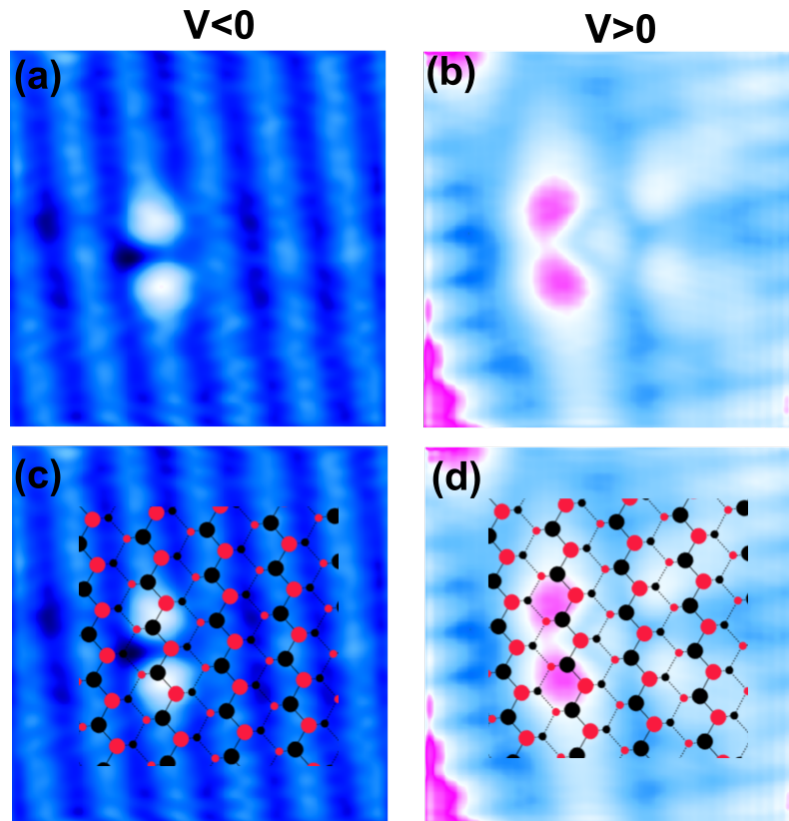


Fig. III.16: Images STM ($3\text{ nm} \times 3\text{ nm}$; 100 pA ; 5 K) de la fonction d'onde du Cr_{Ga}^1 en tension négative à $V = -1.5\text{ V}$ (a) et en tension positive à $V = +1.5\text{ V}$. Notre modèle de sphères dures superposé à ces images montre que la distribution spatiale autour du Cr_{Ga}^1 s'étend sur ses deux plus proches voisins d'atomes d'As en tension négative (c) et présente une forme anisotrope en tension positive symétrique par rapport à un axe selon la direction $[0\ 0\ 1]$ passant par une rangée d'atomes de Ga de la première couche de la surface de GaAs(110) (d).

couche de surface dans la direction $[0\ 0\ 1]$ (cf. Fig.III.16.(b) et (d)). Cependant cette forme du Cr_{Ga}^1 en tension positive est différente des structures en formes de "crabes" anisotropes et symétriques observées pour le Mn, le Fe, le Co et le Zn en première couche de surface de GaAs(110). En effet, les fonctions d'onde en forme de "crabes" présentent un lobe central de forte intensité (Fig.III.10) tandis que la forme du Cr en tension positive présente deux lobes en "masque" délocalisés de la position cristallographique de l'atome de Cr (voir le tableau récapitulatif de la Fig.III.35).

Par ailleurs il faut rappeler qu'en imagerie STM à courant constant, on visualise à la fois la topographie et les contours d'isodensité d'états de la surface étudiée. Pour les surfaces de semi-conducteurs, une fonction d'onde est préférentiellement localisée sur des atomes spécifiques ou sur des liaisons. C'est-à-dire l'énergie d'un état et sa distribution spatiale peuvent dépendre sensiblement à la fois de la chimie et de la position d'un atome de la surface. Pour les impuretés enterrées dans un semi-conducteur, nous avons vu qu'on peut les visualiser par STM jusqu'à une dizaine de couches sous la surface à travers leur

fonction d'onde qui peut s'étendre sur plusieurs de leurs atomes voisins [76, 74]. Ainsi les formes apparentes du Cr_{Ga}^1 en tension négative et en tension positive peuvent être interprétées comme les distributions de la densité d'états (DOS pour Density of states) qu'ils induisent respectivement dans la surface de GaAs(110).

• Localisation de l'atome de Cr inséré dans la première couche de surface :

Pour identifier le site de Ga qu'occupe l'atome de Cr après substitution, nous avons utilisé notre modèle atomique de la surface de GaAs(110) pour schématiser et comprendre le processus de substitution montré sur la Fig.III.15. Des zooms de tailles $2a \times 3b$ (avec $a = 5.65 \text{ \AA}$ et $b = 4 \text{ \AA}$ les paramètres de maille de la surface de GaAs(110)) ont été extraits sur les images (a), (b) et (c) de la Fig.III.15 décrivant le processus de création du Cr_{Ga}^1 et sur lesquelles nous avons superposé notre modèle atomique de sphères dures (cf. Fig.III.17.(a)–(c)). Sur chacun de ces zooms des contours d'iso-z ont été schématiquement tracés pour un Cr en position adatome, pour un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ et pour un Cr inséré en première couche de surface (Cr_{Ga}^1). Ces contours d'iso-z sont alors reportés sur les modèles atomiques de sphères dures correspondant aux zones respectives (cf. Fig.III.17.(d)–(f)).

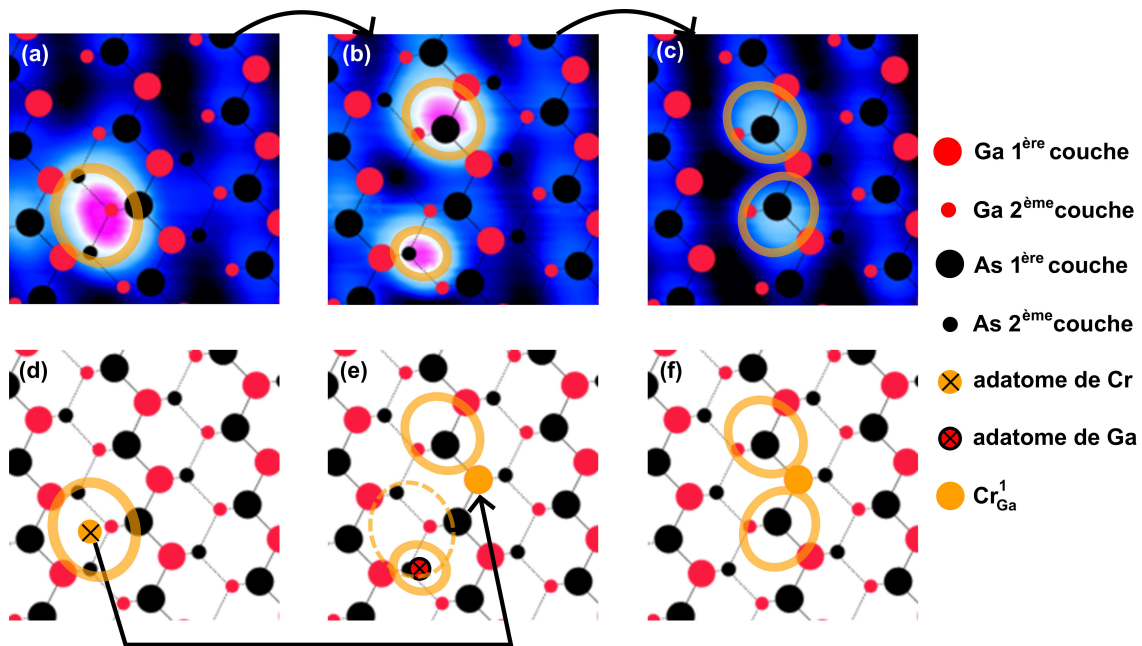


Fig. III.17: Schématisation du processus de substitution d'un Cr dans la première couche de la surface de GaAs(110). Les images STM (-1.5 V ; 100 pA) montrent le passage d'un Cr en position adatome Cr^{ad} (a) vers une position substitutionnelle Cr_{Ga}^1 (c) en passant par une forme d'un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ (b). Les modèles atomiques permettent de représenter la position des atomes dans chacune de ces images STM. Les contours d'iso-z sont représentés en couleur jaune foncée autour de ces structures.

Ces trois étapes nous ont permis d'établir une approche cristallographique conduisant à déterminer les positions atomiques du Cr avant et après son insertion dans la première

couche de surface et de l'atome de Ga après sa substitution. Et cette approche cristallographique permet d'appuyer l'hypothèse, basée jusqu'ici sur des analogies avec d'autres métaux tirées de la bibliographie, de substitution d'un atome Ga de la première couche de surface par un atome de Cr initialement déposé sur la surface de GaAs(110).

En effet, cette approche cristallographique montre qu'en imagerie STM en tension négative la densité d'états induite par le Cr_{Ga}^1 est délocalisée sur ces deux plus proches voisins d'atomes d'As. Mais qu'après substitution, la position sur la surface de l'atome de Ga substitué cache un des deux lobes sur un des atomes d'As voisin du Cr incorporé, donnant ainsi les formes complexes $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ observées.

En s'appuyant sur la schématisation des positions des atomes de Cr et de Ga avant et après substitution Fig.III.17.(d)→Fig.III.17.(e) on peut aussi convenir que le processus de substitution consiste en un échange de position entre l'adatome de Cr et l'atome Ga de la première couche de surface. Ces deux figures démontrent en fait, que durant l'échange d'atomes, l'adatome Cr vient occuper le site d'un Ga de la première couche et ce dernier quitte sa position initiale en se déplaçant selon la direction $[0\ 0\ \bar{1}]$ pour venir occuper une position proche de celle initialement occupée par l'adatome de Cr dans un mécanisme d'échange de position. Ceci est en accord avec le processus d'échange de type *concerted-exchange* calculé par Stroscio et al. [90] et discuté dans la partie II.1.3.(c).

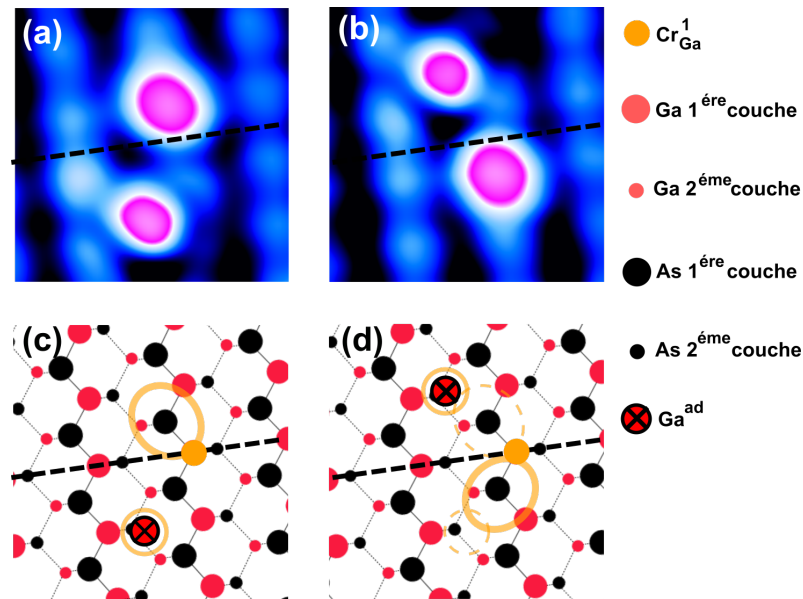


Fig. III.18: Déplacement symétrique d'un adatome de Ga engagé dans un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ par rapport à un Cr_{Ga}^1 . (a)→(b) Images STM montrant l'adatome de Ga (protrusion à gauche) passant du bas vers le haut d'une manière symétrique par rapport à l'axe selon $[0\ 0\ \bar{1}]$ passant par le Cr_{Ga}^1 . (c)→(d) Modélisation atomique de ce même processus avec en couleur orange les contours de d'iso-z du complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$.

Nous avons aussi remarqué expérimentalement que l'adatome de Ga, qui reste lié au Cr après substitution, peut se déplacer d'une manière symétrique à gauche du Cr inséré (cf. Fig.III.18). Par les images STM de cette figure, on peut voir que le Cr en première couche de surface (boule jaune) reste immobile et que l'adatome de Ga se déplace entre deux po-

sitions qui masquent alternativement un des deux lobes sur l'As associé au Cr_{Ga}^1 . Ce qui démontre qu'il existe deux positions symétriques et stables du Ga à côté du Cr (complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{ad}$) après échange de leur position induite par la manipulation atomique.

• **Visualisation du processus de substitution sur le courant tunnel :**

Une augmentation suivie d'une chute brusque du courant tunnel est observée pendant les processus de substitution d'un atome de Ga par un atome de Cr à la surface de GaAs(110). Sur la Fig.III.19.(a) nous montrons une courbe $I(V)$ mesurée lors de la formation d'un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{ad}$ à partir d'un adatome de Cr. Cette augmentation du courant est supposée être un mouvement collectif d'atomes (Cr, Ga) au voisinage de la pointe, résultant ainsi à un remplacement d'un atome de Ga dans la première couche de surface par un adatome de Cr voisin, qui restent liés à la fin du processus en formant un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{ad}$.

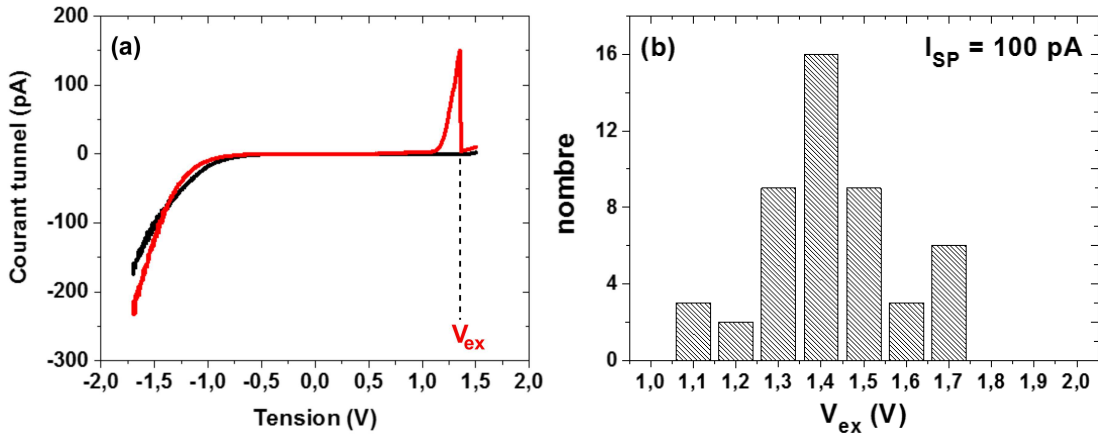


Fig. III.19: (a) La courbe $I(V)$ lors de la substitution d'un atome de Ga par un atome de Cr dans la première couche de la surface de GaAs(110). (b) Distribution de la tension d'échange V_{ex} , valeur de la tension à laquelle le saut sur le courant tunnel se produit, sur un total de 48 processus de formation de complexes $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{ad}$ à partir d'un adatome de Cr quand un courant de consigne $I_{SP} = 100$ pA est appliqué à l'échantillon.

Cet effet de l'échange d'atomes sur le courant tunnel a été aussi observé lors de la substitution d'un atome de Ga par un atome de Mn sur GaAs(110) [84] et d'un atome d'In par un atome de Mn sur InAs(110) [90]. La tension de saut (notée V_{ex}) serait une valeur significative de l'énergie mise en jeu durant l'échange d'atomes qui dépend de l'état de la pointe.

Sur une statistique faite sur plusieurs processus de formation de complexes $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{ad}$, nous avons trouvé que la valeur de V_{ex} suit une distribution dans laquelle l'échange d'atomes se produit majoritairement vers $V_{ex} = +1,4$ V (cf. Fig.III.19.(b)). La modélisation du mécanisme d'insertion d'un atome de Cr dans la surface de GaAs(110) est une perspective ouverte de ce travail de thèse.

L'obtention d'un atome de Cr inséré en première couche de surface (Cr_{Ga}^1) constitue un moyen d'étudier un atome de Cr ayant les propriétés d'une impureté de surface. Nous allons, dans la partie qui suit, montrer et discuter nos processus de manipulation atomique pour pousser un Cr_{Ga}^1 vers la deuxième couche de la surface de GaAs(110) dans le but de créer un atome de Cr partageant quatre liaisons avec quatre atomes d'As comme dans la situation d'un atome de Cr dans le GaAs massif.

b) Incorporation d'atomes de Cr dans la 2^{ème} couche de la surface de GaAs(110)

La Fig.III.20 montre trois suites d'images STM décrivant le processus d'obtention d'une nouvelle structure lorsqu'on varie la tension proche d'un atome de Cr en première couche de surface. Une première rampe de tension de -1.5 V à $+1.7\text{ V}$ (la boucle de rétro action ouverte) sur un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ (Fig.III.20.(a)→Fig.III.20.(b)) a permis de dissocier ce dernier et d'obtenir un Cr_{Ga}^1 isolé. Et une deuxième rampe de tension très proche du Cr_{Ga}^1 ainsi formé a fait apparaître sur la surface une nouvelle forme de structure (nommée Cr_{Ga}^2) composée d'un spot blanc et d'une tache noire (Fig.III.20.(b)→Fig.III.20.(c)). La forme du Cr_{Ga}^2 indique alors que la distribution spatiale de la DOS sur le Cr initiale-

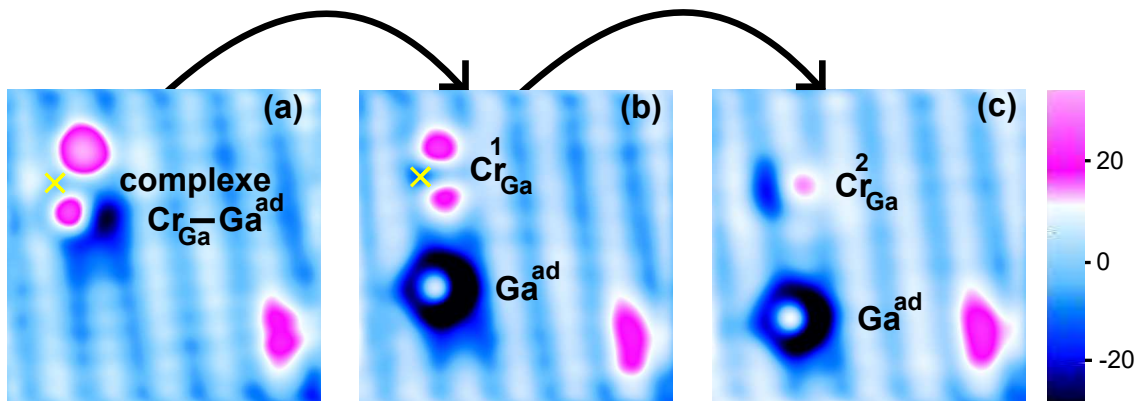


Fig. III.20: Images STM ($3\text{ nm} \times 3\text{ nm}$; -1.5 V ; 100 pA ; 5 K) montrant le processus d'insertion d'un Cr en deuxième couche de la surface de GaAs(110). (a) → (b) On casse la liaison entre le Cr_{in} et le Ga^{out} d'un complexe $\text{Cr}_{\text{in}}-\text{Ga}^{\text{out}}$ pour obtenir un Cr inséré en première (Cr_{Ga}^1) + un ad-atome de Ga (Ga^{out}); (b) → (c) substitution d'un Ga à la deuxième couche de surface par le Cr_{Ga}^1 pour obtenir un Cr inséré en deuxième couche noté Cr_{Ga}^2 . Le deuxième Ga substitué n'apparaît pas en ad-atome car il vient combler la lacune laissé par le Cr lors de sa migration de la première vers la deuxième couche de surface.

ment inséré en première couche de surface (Cr_{Ga}^1) a été modifiée. On peut aussi remarquer que le pulse de tension sur le Cr_{Ga}^1 ne fait pas apparaître un deuxième ad-atome de Ga sur la surface. En fait si on parvient à fournir assez d'énergie à un atome de Cr déjà inséré dans la première couche de surface pour produire une réaction de type *concerted exchange* entre cet atome de Cr et un atome de Ga de la deuxième couche de surface, on peut effectivement s'attendre à ne pas éjecter un deuxième Ga sur la surface. Dans une vision schématique, le Cr_{Ga}^1 en migrant de la première vers la deuxième couche de surface va laisser une lacune de Ga dans la première couche de surface qui va être comblée par

l'atome de Ga substituée dans la deuxième couche de surface.

Pour une comparaison avec le Cr_{Ga}^1 , le Cr_{Ga}^2 a été imagé en tension négative à -1.5 V et en tension positive à $+1.55\text{ V}$ (cf. Fig.III.21). On remarque principalement qu'en tension positive, il présente une forme anisotrope comme le Cr_{Ga}^1 mais avec une symétrie miroir par rapport à un axe passant par une rangée d'atomes d'As de la première couche et donc par une rangée d'atomes de Ga de la deuxième couche de la surface de GaAs(110) selon la direction $[0\ 0\ 1]$ (cf. Fig.III.21.(c) et (d)).

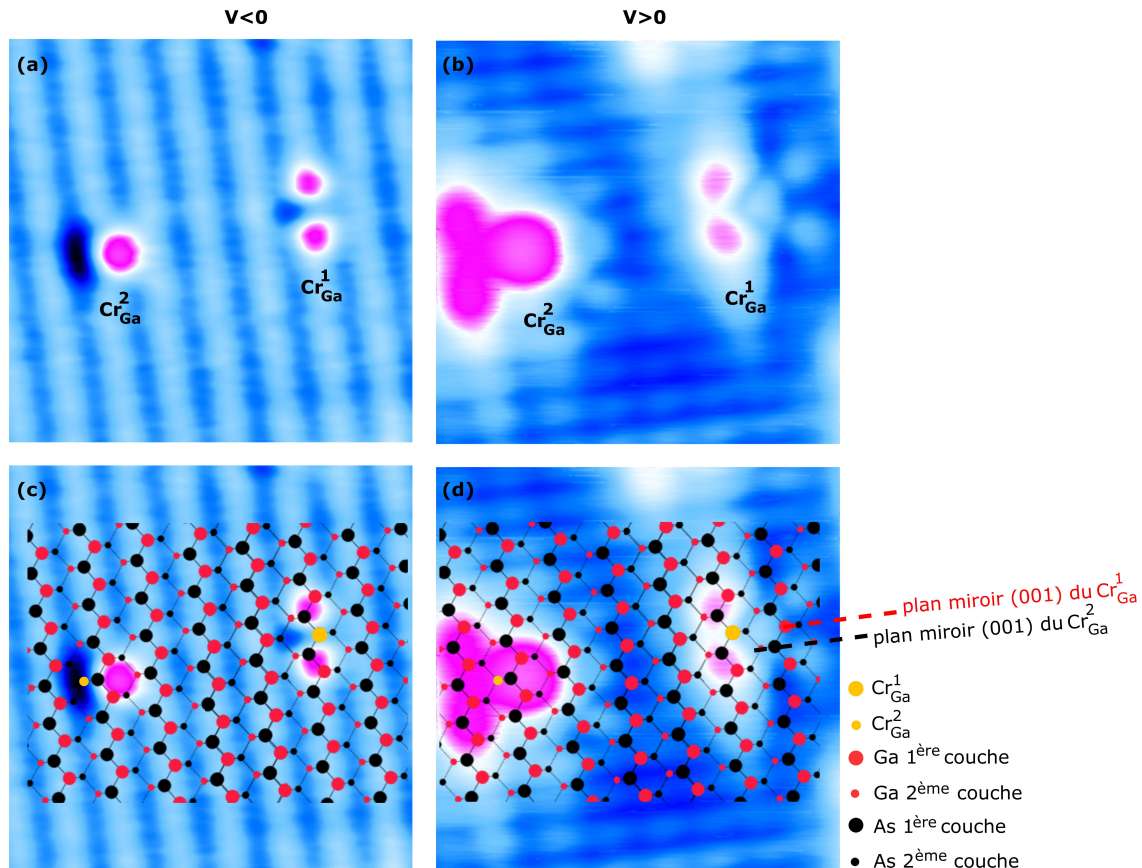


Fig. III.21: Images STM ($4\text{ nm} \times 4\text{ nm}$; 100 pA ; 5 K) des fonctions d'onde du Cr_{Ga}^1 et du Cr_{Ga}^2 en tension négative à $V = -1.5\text{ V}$ (a et c) et en tension positive à $V = +1.5\text{ V}$ (b et d).

Ainsi, la non apparition d'un deuxième atome de Ga lors de la création du Cr_{Ga}^2 et la symétrie par rapport au plan miroir $(0\ 0\ 1)$ centré sur une rangée d'atomes de Ga de la deuxième couche surface de sa fonction d'onde semblent indiquer que cette structure est un atome de Cr inséré dans la deuxième couche de la surface de GaAs(110).

D'autres résultats expérimentaux sur le Cr_{Ga}^2 nous ont permis de valider, expérimentalement, cette hypothèse de substitution de Cr en deuxième couche de surface.

• D'abord nous avons remarqué qu'à l'image du Cr_{Ga}^1 , le Cr_{Ga}^2 peut aussi être obtenu directement à partir d'un adatome de Cr ou directement par la dissociation d'un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{ad}$. Cependant dans ces deux cas, au lieu d'avoir un seul saut du courant tunnel sur la courbe $I(V)$, on en voit deux ou plus. Sur la Fig.III.22 on montre la formation d'un

Cr_{Ga}^2 à partir d'un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ (cf. Fig.III.22.(a)→(b)) ainsi que la mesure de $I(V)$ (cf. Fig.III.22.(c)) durant la variation de la tension de -1.5 V à $+1.7\text{ V}$ proche du complexe.

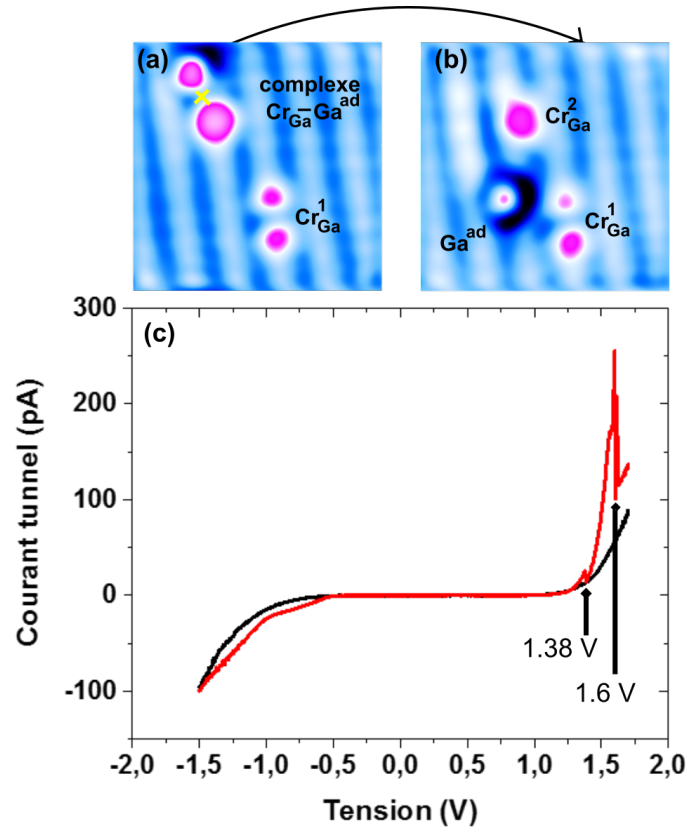


Fig. III.22: (a) et (b) images STM ($3\text{ nm} \times 3\text{ nm}$; -1.5 V ; 100 pA ; 5 K) montrant l'obtention de la structure Cr_{Ga}^2 à partir de la dissociation d'un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$. (c) courbes $I(V)$ lorsqu'on varie la tension de -1.5 V à $+1.7\text{ V}$ sur la surface de GaAs(110) propre (trait noir) et sur l'emplacement indiqué par la croix jaune sur le complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ (trait rouge).

Le fait d'avoir plusieurs sauts sur le courant tunnel est une indication que plusieurs événements se sont successivement déclenchés. Dans le cas de la courbe $I(V)$ de la Fig.III.22.(c) on peut supposer qu'il s'est produit une dissociation du complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ à $V_{ex} = 1.38\text{ V}$ et une migration du Cr_{Ga}^1 résultant de la première vers la deuxième couche de surface à $V_{ex} = 1.6\text{ V}$. Du point de vue énergétique, on s'attend à ce qu'il coûte plus cher de faire passer un atome de Cr de la première vers la deuxième couche de surface, puisqu'un atome de Ga de la première couche forme trois liaisons avec trois atomes d'As voisins alors qu'un atome de Ga de la deuxième couche en forme quatre. Les valeurs de $V_{ex} = 1.4\text{ V}$ et de $V_{ex} = +1.6\text{ V}$ relevées respectivement sur les courbes $I(V)$ lors de la formation d'un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ à partir d'un adatome (cf. Fig.III.19.(a)) et lors du passage d'un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ vers un Cr_{Ga}^2 (cf. Fig.III.22.(c)) sont en accord avec

cette attente du point de vue de coût énergétique.

- Un deuxième argument qui plaide en faveur de la formation d'un atome de Cr inséré dans la deuxième couche a été noté sur le plan de la stabilité entre le Cr_{Ga}^1 et le Cr_{Ga}^2 . Nous avons remarqué, durant nos expériences, que le processus de substitution d'un atome de Ga par un atome de Cr dans la première couche de surface (création du Cr_{Ga}^1) est réversible alors que la formation du Cr_{Ga}^2 , une fois obtenue, est irréversible. Sur la Fig.III.23 nous avons représenté une suite de quatre d'images STM topographiques qui démontrent ces affirmations. Ces images illustrent que nous avons pu reformer un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ en approchant un adatome de Ga à un atome de Cr inséré en première couche de surface (Cr_{Ga}^1) (cf. Fig.III.23.(b) \rightarrow (c)) c'est-à-dire qu'on a reformé, après dissociation, la liaison entre un Cr_{Ga}^1 et un Ga^{ad} . Alors que le Cr_{Ga}^2 ne se lie jamais avec un proche adatome de Ga proche (cf. Fig.III.23.(b) et Fig.III.23.(d)).

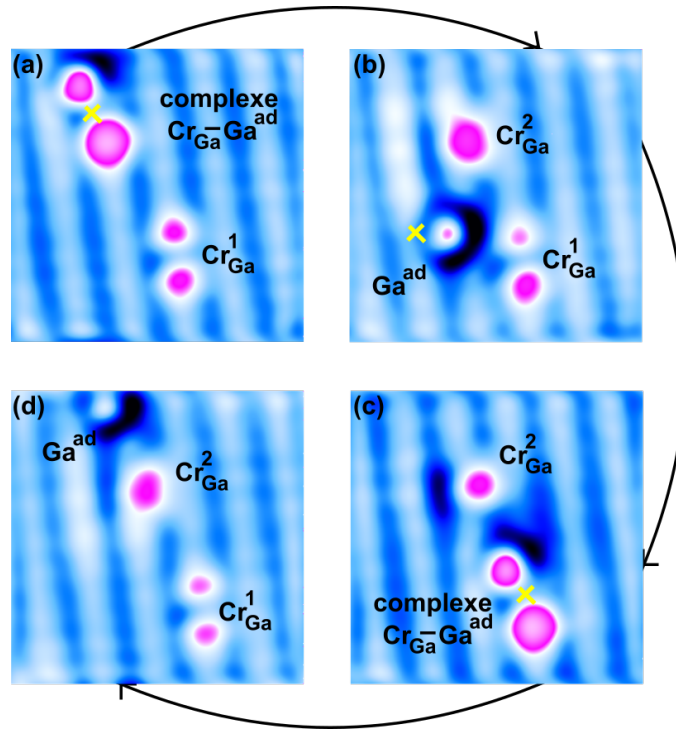


Fig. III.23: Images STM (3 nm x 3 nm ; -1.5 V ; 100 pA ; 5 K) montrant la réversibilité du processus de création d'un Cr_{Ga}^1 (b) \rightarrow (c) \rightarrow (d) et l'irréversibilité du processus de création du Cr_{Ga}^2 (a) \rightarrow (b) \rightarrow (c) \rightarrow (d) à partir d'un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$. Les croix jaunes indiquant l'emplacement de la pointe durant la variation de la tension de -1.5 V à +1.7 V sur les structures.

Ce phénomène peut être interprété comme un effet du nombre de coordinance du Cr attendu pour chacun de ces deux structures. En effet, comme on l'a déjà discuté ci-dessus, un atome de Cr en substitution à un atome de Ga de la première couche de surface (Cr_{Ga}^1) va faire trois liaisons avec trois atomes d'As voisins laissant une liaison pendante insatisfaite et donc peut se lier encore avec un adatome proche. Au contraire, un atome de Cr en substitution à un atome de Ga dans la deuxième couche de surface (Cr_{Ga}^2) a satisfait

ses quatre liaisons avec quatre atomes d'As (Fig.III.24).

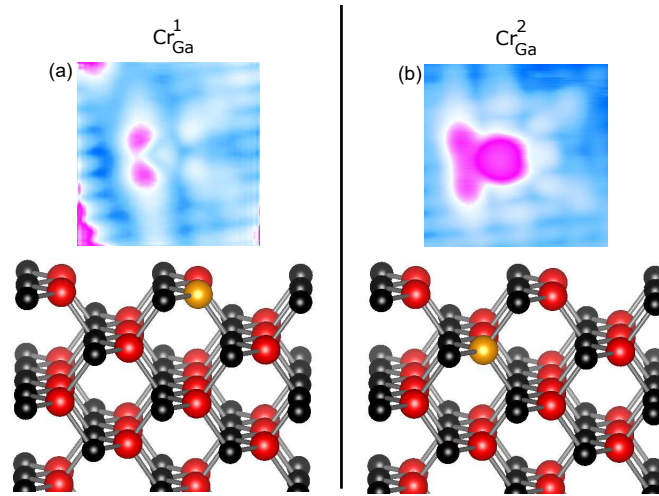


Fig. III.24: Représentation schématique, en vue de profil, de deux atomes de Cr (boules jaunes) en substitution à deux atomes de Ga dans la 1^{ère} (Cr_{Ga}^1) et dans la 2^{ème} (Cr_{Ga}^2) couche de la surface de GaAs(110).

Ces résultats expérimentaux ainsi discutés sur l'incorporation d'un atome de Cr dans la deuxième couche de surface constituent les seuls obtenus à ce jour, dans le cadre des études par STM de métaux de transition sur une surface de semi-conducteur. Des calculs théoriques ont permis de confirmer nos hypothèses ci-dessus et c'est ce que nous allons discuter dans le chapitre IV.

c) Autres résultats de la manipulation atomique à la surface de GaAs(110)

En plus de l'incorporation d'atomes de Cr dans les premières couches de la surface de GaAs(110), le déplacement d'adatoms de Cr et de Ga (les adatoms de Ga résultent tous de la dissociation de complexes $Cr_{Ga}-Ga^{ad}$) sur la surface ont été réalisés par manipulation atomique à l'aide de la pointe du STM.

• Déplacement latéral des Ga^{ad} et des Cr^{ad} sur la surface de GaAs(110) :

Nous avons remarqué, qu'une fois libérés de leurs liaisons dans les complexes $Cr_{Ga}-Ga^{ad}$, les adatoms de Ga deviennent très mobiles sur la surface. En effet, il suffit juste qu'une rampe de tension soit appliquée proche de ces derniers (quelque soit l'endroit) pour les voir se déplacer diagonalement selon la direction $[1 \bar{1} 1]$ de la surface de GaAs(110) (cf. Fig.III.25). Et leur déplacement se manifeste par un très fort saut sur le courant tunnel lorsqu'on regarde la courbe $I(V)$ durant la manipulation. C'est en contrôlant le déplacement des adatoms de Ga que nous avons pu vérifier la réversibilité des processus de formation du Cr_{Ga}^1 et du Cr_{Ga}^2 .

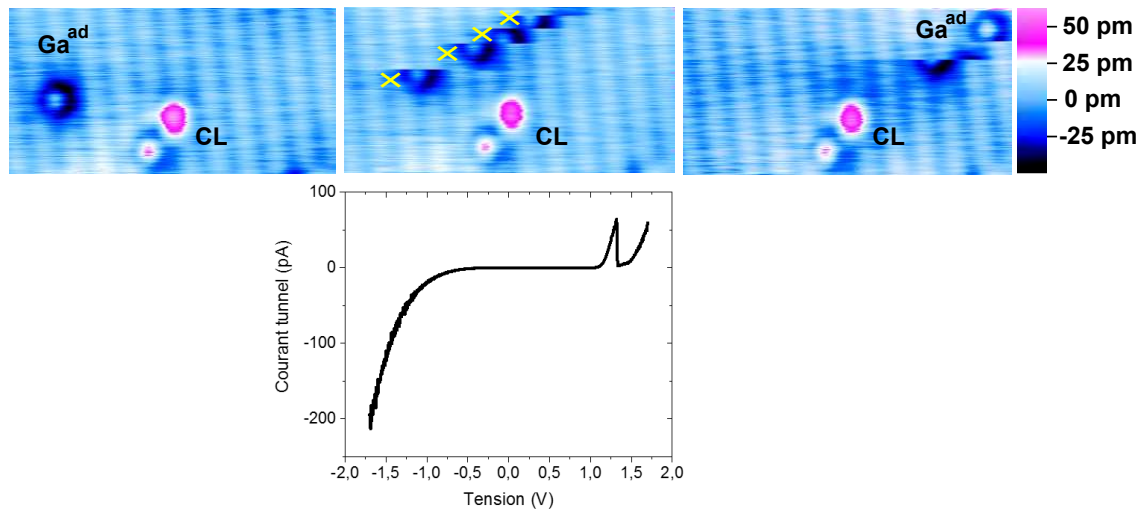


Fig. III.25: Images STM (4 nm x 2 nm ; -1.5 V ; 100 pA ; 5 K) illustrant le déplacement d'un adatome de Ga suivant la diagonale d'une surface de GaAs(110). Les croix jaunes indiquant l'emplacement de la pointe durant la variation de la tension de -1.5 V à +1.7 V sur les structures.

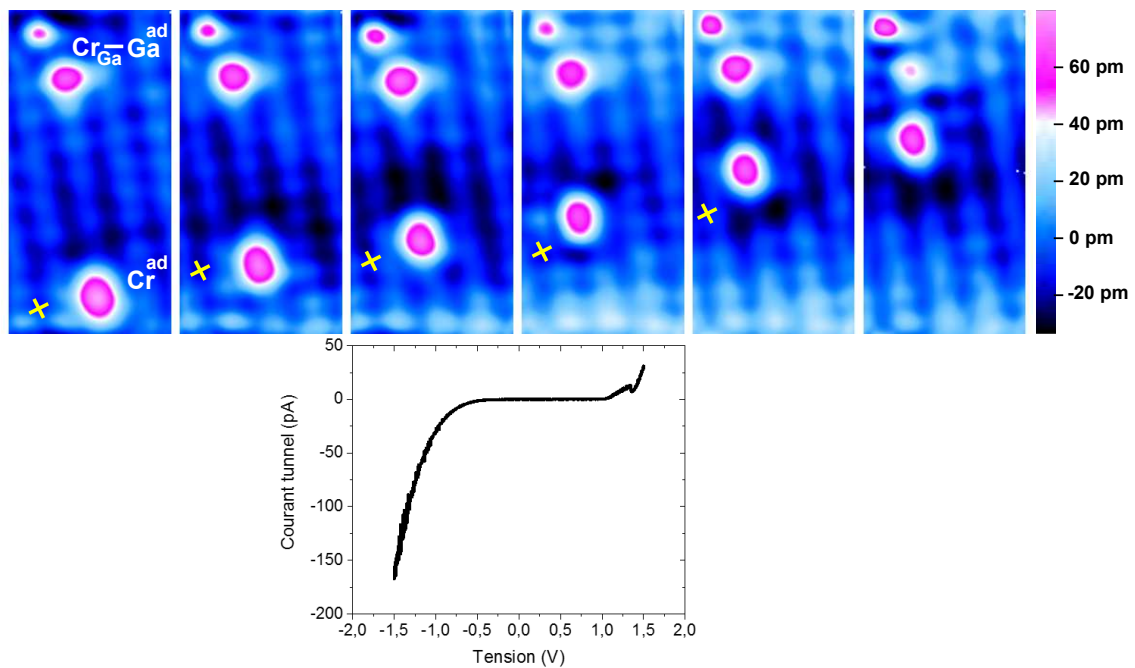


Fig. III.26: Images STM (4 nm x 2 nm ; -1.5 V ; 100 pA ; 5 K) illustrant le déplacement d'un adatome de Cr suivant la rangée [1 $\bar{1}$ 0] d'une surface de GaAs(110). Les croix jaunes indiquant l'emplacement de la pointe durant la variation de la tension de -1.5 V à +1.7 V sur les structures.

Concernant les adatoms de Cr, il a été observé que, suite à une variation de la tension à gauche et à peu près à 5.65 \AA de l'endroit où se trouve un adatome de Cr, ce dernier a tendance à se déplacer préférentiellement le long de la direction $[1 \bar{1} 0]$ en restant sur la même rangée d'atomes (cf. Fig.III.26). Sur une courbe $I(V)$ ces déplacements se manifestent par de faibles sauts sur le courant tunnel par rapport à ceux que l'on observe durant l'incorporation d'un atome de Cr dans les deux premières couches de surface.

• Déplacement vertical d'adatoms de Cr sur la surface de GaAs(110) :

Nous avons pu déplacer aussi verticalement des adatoms de Cr sur la surface de GaAs(110). La suite des trois images STM topographiques de la Fig.III.27.(a)→(c) illustre un alignement de trois adatoms de Cr que nous avons réalisé avec la technique de manipulation atomique.

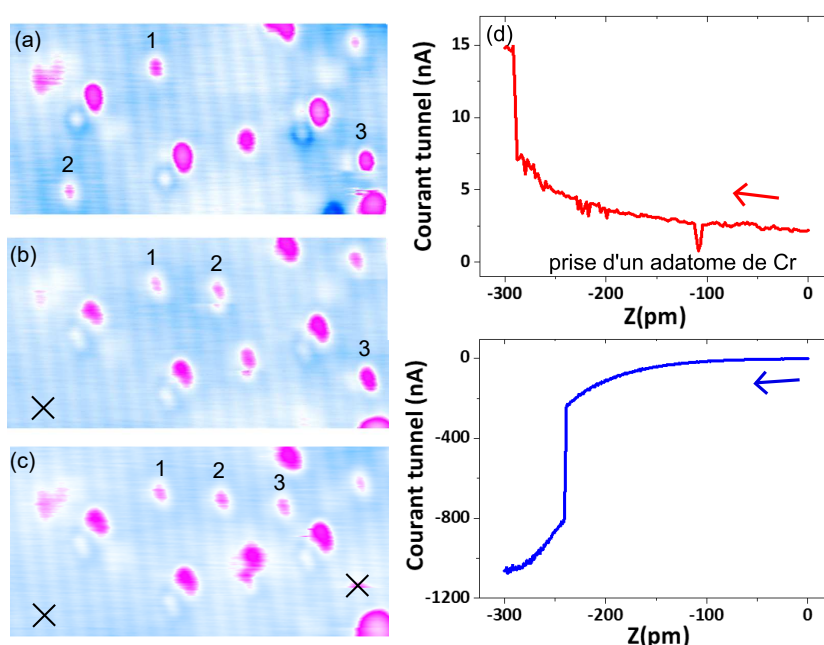


Fig. III.27: Manipulation verticale d'adatoms de Cr sur la surface de GaAs(110). Successivement les adatoms de Cr numérotés 2 et 3 ont été pris sous la pointe du STM puis redéposer sur la même ligne d'atomes que l'adatome numéroté 1 (a–c). (d) et (e) représentent les variations du courant tunnel durant l'approche de la pointe d'une hauteur Δz durant la prise et le re-dépôt de l'adatome de Cr respectivement, avec la boucle de rétro action ouverte. Les flèches indiquent le sens de la variation de la distance pointe-échantillon et indiquent que la pointe se rapproche de la surface.

Pour prendre ces adatoms de Cr sous la pointe du STM, une tension de $+1 \text{ V}$ est appliquée entre la pointe et l'échantillon, et pour les redéposer la tension appliquée est de -1 V . Ces deux processus ont été réussis en ouvrant la boucle de rétroaction et en variant la hauteur de la pointe d'une valeur Δz comprise entre -200 pm et -300 pm pour la rapprocher de la surface. Les Fig.III.27.(d) et Fig.III.27.(e) montrent les variations du

courant tunnel en fonctionnant de la distance d'approche de la pointe à la surface pour la prise ou le re-dépôt d'un adatome de Cr respectivement. Durant la prise on note une augmentation brusque du courant tunnel lorsqu'on atteint une distance d'approche de $\Delta z \sim -60 \text{ pm}$ de la surface (cf. Fig.III.27.(d)), signifiant qu'à cette hauteur de la pointe, l'adatome de Cr est transféré sous son apex. Cependant durant le re-dépôt de l'adatome de Cr sur la surface, c'est une chute brusque du courant tunnel qui se produit à une distance d'approche de $\Delta z \sim -275 \text{ pm}$ (cf. Fig.III.27.(e)). Ces variations brusques ainsi notées sur le courant tunnel durant les processus de la manipulation verticale d'atomes de Cr sur la surface de GaAs(110) indiquent qu'il se produit un changement de la barrière tunnel lorsqu'un atome est transféré entre l'apex de la pointe et la surface de l'échantillon. La manipulation verticale d'atomes magnétiques sur une surface semi-conductrice est encore dans ses débuts au sein de l'équipe STM au C2N. C'est une technique qui peut être utilisée parallèlement avec la manipulation latérale (que nous venons de discuter ci-haut) pour construire des structures magnétiques à l'échelle atomique sur des surfaces de semi-conducteur. Cependant, malgré de nombreuses tentatives, on se heurte à la très faible reproductibilité de cette technique de manipulation atomique. Ce premier résultat encourageant démontre, toutefois, sa faisabilité sur des atomes magnétiques déposés sur une surface de semi-conducteur. Mais cela nécessite davantage de temps pour optimiser les paramètres représentatifs du processus.

Ainsi, dans cette étude nous avons préférentiellement utilisé la manipulation latérale pour former des paires d'atomes de Cr à la surface de GaAs(110).

• **Formation de paires de Cr à la surface de GaAs(110) :**

Le déplacement latéral des adatoms de Cr a été un moyen pour nous de pouvoir initier des tentatives de création de paires d'atomes de Cr ($\text{Cr}_{\text{Ga}}^1 - \text{Cr}_{\text{Ga}}^1$, $\text{Cr}_{\text{Ga}}^1 - \text{Cr}_{\text{Ga}}^2$ ou $\text{Cr}_{\text{Ga}}^2 - \text{Cr}_{\text{Ga}}^2$). Notre méthode consistait d'abord à incorporer un Cr dans la première ou deuxième couche de surface, ensuite d'approcher par manipulation atomique un adatome de Cr proche du Cr inséré afin de l'incorporer à son tour.

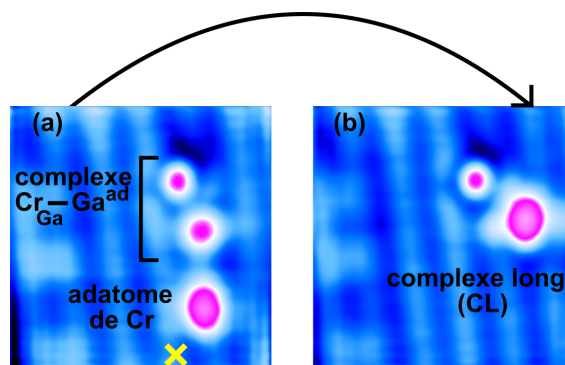


Fig. III.28: Formation d'un complexe long (CL) à partir d'un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}} - \text{Ga}^{\text{ad}}$ et d'un adatome de Cr. En rapprochant étape par étape un adatome de Cr proche d'un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}} - \text{Ga}^{\text{ad}}$ (a), on a réussi à créer une deuxième forme de complexe stable nommé complexe long (b) présente sur la Fig.III.12.

En rapprochant progressivement des adatoms de Cr très proche de complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}} - \text{Ga}^{\text{ad}}$,

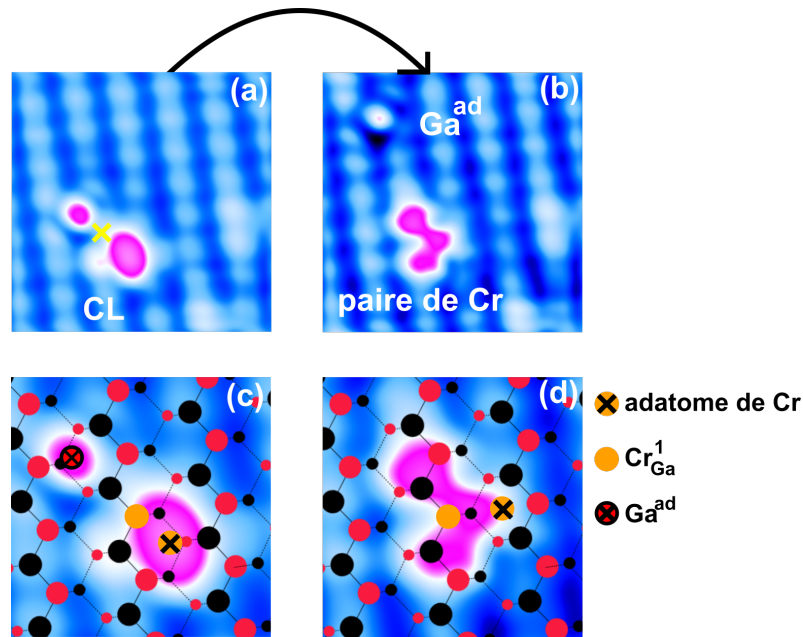


Fig. III.29: Images STM illustrant la dissociation du complexe long et l'obtention d'une paire de Cr. (a)→(b) Application une rampe de tension proche de l'adatom de Ga du CL (indiqué par le croix jaune) pour le dissocier et obtention d'une paire de Cr qui apparaît en une forme de tête de flèche. (c) et (d) Des zoom sur les images (a) et (b) respectivement, sur lesquelles on localise les positions des atomes engagés dans le CL et dans la paire d'atomes de Cr.

nous avons pu réussir à former une nouvelle structure sur la surface (cf. Fig.III.28(a)→(b)). Cette forme est la même que celles des structures provenant spontanément du dépôt de Cr sur la surface de GaAs(110) et à qui nous avons attribué la notation CL (CL pour complexe long) sur la Fig.III.12. Ceci démontre alors que les CL sont formés d'un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ et d'un adatome de Cr, c'est-à-dire d'un triplet d'atomes composés d'un Cr en première couche de surface (Cr_{Ga}^1), d'un adatome de Cr (Cr^{ad}) et d'un adatome de Ga (Ga^{ad}).

Et la connaissance de la composition de ces structures (CL) nous a permis de former des paires d'atomes Cr à la surface de GaAs(110). En effet, nous avons utilisé le même processus de dissociation de complexes $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$, pour enlever des adatoms de Ga engagés dans des structures CL (cf. Fig.III.29.(a)→(b)) pour obtenir une paire d'atomes de Cr ($\text{Cr}^{\text{ad}}-\text{Cr}_{\text{Ga}}^1$) à la surface de GaAs(110). L'image STM en tension négative (-1.5 V) de la paire d'atomes de Cr montre une DOS en forme d'une tête de "flèche" (cf. Fig.III.29.(a)). Le modèle de sphère dure de la surface de GaAs(110) a permis de trouver que l'adatome de Cr occupe un site B lorsqu'il est engagé dans le CL (cf. Fig.III.29.(c)) alors que sur la paire de Cr il occupe un site A (cf. Fig.III.29.(d)).

En outre, nous avons remarqué parfois, une instabilité de ces paire $\text{Cr}^{\text{ad}}-\text{Cr}_{\text{Ga}}^1$ pendant l'imagerie STM. Et cela peut s'expliquer par le mouvement de l'adatome de Cr engagé dans cette paire d'un site A vers un site B de la même manière qu'on peut l'observer sur un adatome de Cr libre sur la surface (cf. discussion sur la partie III.4.1).

d) Statistique sur la manipulation atomique à la surface de GaAs(110)

Nous allons terminer cette partie III.4.3 en présentant des statistiques faites sur nos processus de manipulations atomiques sur des adatoms de Cr et sur des complexes $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$. Ces statistiques portent sur les résultats d'application de rampes de tensions sur 106 adatoms de Cr (cf. Fig.III.30.(a)) et sur 51 complexes $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ (cf. Fig.III.30.(b)).

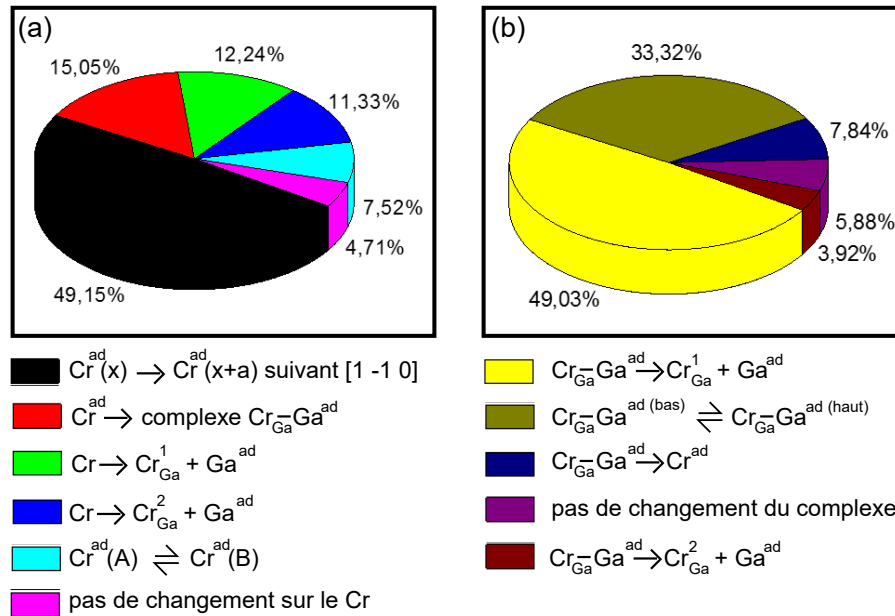
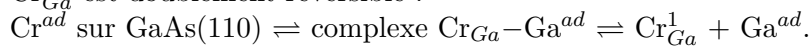


Fig. III.30: La probabilité d'occurrence d'un évènement de manipulation sur un adatome de Cr (a) et sur un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ (b) lorsqu'il leur est appliquée une rampe de tension -1.5 V à +1.7 V. Statistiques réalisées sur 106 adatoms de Cr et sur 51 complexes $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$.

Et nous en avons tiré les résultats marquants suivants :

- il est beaucoup plus facile de déplacer que d'insérer un adatome de Cr à la surface de GaAs(110)
- la barrière d'énergie est plus forte pour faire passer un adatome de Cr d'un site A vers un site B (7.52%) que pour le faire déplacer selon une rangée $[1 \bar{1} 0]$ (49.15%) ;
- il y a plus de chance d'insérer directement un adatome de Cr dans les deux premières couches de surface (12.25% + 11.33%) que de former un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ (15.05%) ;
- à partir d'un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$ il est plus probable d'obtenir un Cr en première couche de surface (49.03%) que d'obtenir un Cr en deuxième couche de surface (3.92%) ;
- même si c'est avec une faible probabilité (7.84%), nous avons réussi à reformer un adatome de Cr sur la surface de GaAs(110) à partir d'un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$.

Ainsi, on peut remarquer à partir de ces statistiques que le processus de formation d'un Cr_{Ga}^1 est doublement réversible :



Cette réversibilité a été aussi observée dans le cas de l'atome de Co sur la surface de GaAs(110) par Richardella et al. [87].

La manipulation d'atomes de Cr sur la surface de GaAs(110) a été, ainsi, pour nous un moyen de pouvoir positionner des atomes magnétiques en interaction avec les atomes du semi-conducteur hôte (Cr_{Ga}^1 et Cr_{Ga}^2) mais qui interagissent aussi entre eux (paires $\text{Cr}^{\text{ad}}-\text{Cr}_{\text{Ga}}^1$). Pour étudier ces couplages, nous avons réalisé des mesures de spectroscopies par effet tunnel via des mesures de conductances différentielles ($dI/dV(V)$) sur ces différentes structures.

III.4.4 Spectroscopie élastique par effet tunnel d'atomes de Cr à la surface de GaAs(110)

Nous avons réalisé de la spectroscopie à 5 K sur les adatoms de Cr ainsi que sur les différentes structures résultant de la manipulation de ces adatoms à la surface de GaAs(110) (Cr_{Ga}^1 , Cr_{Ga}^2 , complexe court $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{\text{ad}}$, complexe long CL et paires d'atomes de Cr). Les courbes de spectroscopies ont été obtenues en mesurant directement, à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone (lock-in amplifier en anglais), la conductance différentielle ($dI(V)/dV$) sur ces structures.

• Spectroscopie sur les adatoms de Cr :

Pour les mesures de spectroscopie sur les adatoms de Cr en surface, on se limite à la tension maximale de +1 V car au delà de cette valeur on peut changer la configuration de l'adatome (incorporation ou déplacement de l'atome de Cr).

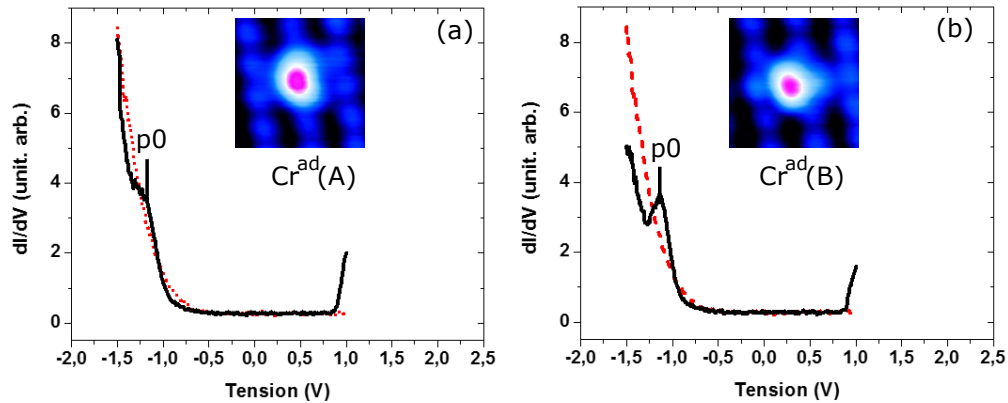


Fig. III.31: Les mesures de conductances différentielles $dI/dV(V)$ (a) sur un adatome de Cr occupant un site A et (b) sur un adatome de Cr occupant un site B sur la surface de GaAs(110). Les courbes en pointillés rouges représentent les mesures de $dI/dV(V)$ sur le GaAs propre.

Les Fig.III.31.(a) et Fig.III.31.(b) montrent les courbes représentatives des mesures de $dI(V)/dV$ prises sur des adatoms de Cr occupant respectivement un site A et un site B sur la surface de GaAs(110). On voit que sur les deux sites A et B, les adatoms montrent chacun un pic de conductance différentielle vers $V = -1.2 \text{ V}$, que nous avons dénommé p_0 , avec cependant un pic plus prononcé sur le $\text{Cr}^{\text{ad}}(\text{B})$ que sur le $\text{Cr}^{\text{ad}}(\text{A})$. La petite

remontée de courbe notée à $+1 V$ sur les mesures $dI(V)/dV$ sur les deux sites d'adatoms indiquent plutôt le début d'un processus de manipulation de ces atomes et non un pic. C'est, en fait, pour interrompre ce processus qu'on arrête le balayage de la tension à $+1 V$ durant les mesures de spectroscopie sur ces adatoms.

Le modèle de sphères dures superposé aux images STM de ces types d'adatoms nous a servi simplement à identifier leur site respectif mais ne nous donne pas d'information sur le nombre et la nature des liaisons qu'ils forment avec les atomes de la surface de semi-conducteur. La différence d'amplitude ainsi observée entre le pic de conductance différentielle sur le $Cr^{ad}(A)$ et celui sur le $Cr^{ad}(B)$ peut être due à l'environnement autour de ces deux types d'adatoms et constitue un paramètre physique important pour d'éventuelles études théoriques sur les adatoms de Cr à la surface de GaAs(110).

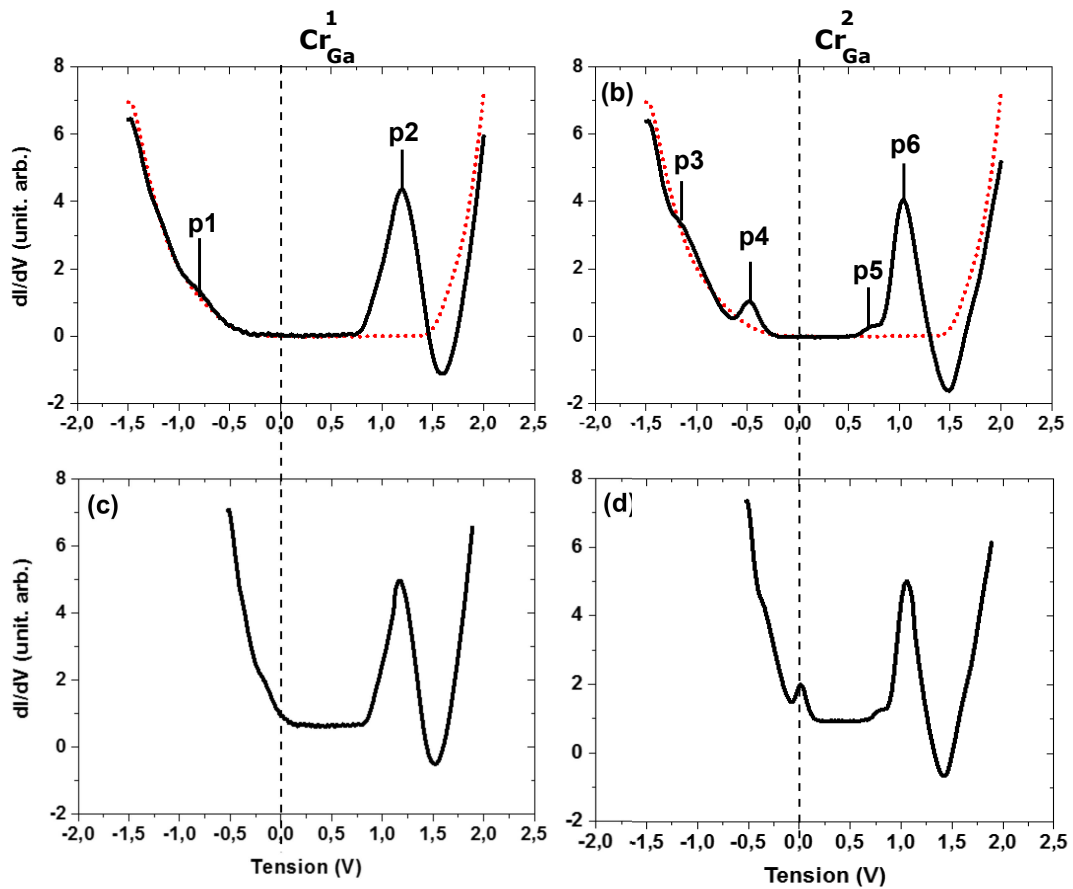
• Spectroscopie sur le Cr_{Ga}^1 et sur le Cr_{Ga}^2 :

Sur les atomes de Cr insérés dans les deux premières couches de surface, des spectroscopies jusqu'à $+2 V$ peuvent être mesurées.

Des courbes représentatives des mesures de $dI(V)/dV$ sur un Cr_{Ga}^1 et sur un Cr_{Ga}^2 sont montrées respectivement sur la Fig.III.32.(a) et sur la Fig.III.32.(b). On voit que toutes les deux structures révèlent des pics de conductance différentielle dans le gap de la surface de GaAs(110). Sur la courbe $dI(V)/dV$ du Cr_{Ga}^1 , on note un épaulement à $-0.75 V$ et un fort pic à $+1.24 V$, correspondant respectivement aux énergies des pics p1 et p2 pour cette mesure. Et sur la courbe $dI(V)/dV$ du Cr_{Ga}^2 , on note un épaulement à $-1.15 V$, deux petits pics à $-0.45 V$ et à $+0.76 V$ et un fort pic à $+1.07 V$, correspondant respectivement aux énergies des pics p3, p4, p5 et p6 pour cette mesure.

Globalement, sur l'ensemble de nos mesures de spectroscopie sur le Cr_{Ga}^1 et sur le Cr_{Ga}^2 , nous avons noté une dispersion de manière large (de l'ordre de $100 mV$) sur les énergies des pics respectifs p1, p2, p3, p4, p5 et p6 (cf. Fig.III.32.(e)). Ce constat expérimental est dû à l'effet du TIBB qui, pour rappel, dépend de la concentration des dopants, de la distance pointe-échantillon, du rayon de courbure de la pointe etc... Les courbes $dI(V)/dV$ de la Fig.III.32.(c) et de la Fig.III.32.(d) sont respectivement les corrigées des courbes $dI(V)/dV$ de la Fig.III.32.(a) et de la Fig.III.32.(b) en prenant en compte l'effet du TIBB. Le mode de correction a été décrit dans la partie II.4 du chapitre II. On remarque sur ces courbes corrigées que le TIBB est plus important sur les pics au bord de la bande de valence que sur les pics au bord de la bande de conduction. Et on note principalement que sur la spectroscopie sur le Cr_{Ga}^2 après correction (cf. Fig.III.32.(d)), le pic de conductance différentielle situé au niveau de Fermi $V = 0 V$ est décalé de $-0.45 V$ à cause de l'effet du TIBB sur la surface de GaAs(110).

En comparant les courbes $dI(V)/dV$ mesurées sur les adatoms de Cr (cf. Fig.III.31.(a) et (b)) et celles sur les atomes Cr insérés dans les deux premières couches de surface (cf. Fig.III.32.(a) et (d)), on peut voir qu'elles montrent chacune un épaulement sur le bord de la bande de valence. Ceci semble indiquer une relation, en terme de caractère orbitalaire, entre les pics p0, p1, et p3 mesurés respectivement sur un Cr en adatome, en première couche et en deuxième couche de surface. Cependant les énergies et les intensités de ces pics diffèrent selon le site atomique du Cr à la surface de GaAs(110) et ces différences découleraient, évidemment, de l'environnement autour de chacun de ces sites atomiques.



(e)

pics dI/dV	Energie des pics (eV)
p1	-1.4 ± 0.22
p2	$+1.33 \pm 0.09$
p3	-1.42 ± 0.4
p4	-0.67 ± 0.33
p5	$+0.84 \pm 0.31$
p6	$+1.25 \pm 0.25$

Fig. III.32: Les mesures de conductances différentielles $dI/dV(V)$ (a) sur un Cr inséré en première couche de la surface de GaAs(110) et (b) sur un Cr inséré en deuxième couche de la surface de GaAs(110). Les courbes (c) et (d) représentent respectivement les courbes (a) et (b) après correction de l'effet du TIBB. Le tableau (e) montre la dispersion que nous avons relevé sur les énergies des pics p1,...,p6 durant nos mesures de STS sur les Cr_{Ga}^1 et sur les Cr_{Ga}^2 .

En comparant maintenant les spectres du Cr_{Ga}^1 (cf. Fig.III.32.(a)) et du Cr_{Ga}^2 (cf. Fig.III.32.(b)), on note l'apparition de deux pics supplémentaires (p4 et p5) lorsque l'atome de Cr passe de la première vers la deuxième couche de surface. Une interprétation qu'on pourrait faire de cette observation est qu'il s'est produit une levée de dégénérescence des énergies des pics p1 et p2 mesurés sur le Cr_{Ga}^1 lorsque ce dernier est poussé vers la deuxième couche de surface, donnant lieu ainsi à un dédoublement de ces deux pics et donc à l'apparition de quatre pics sur la mesure de conductance différentielle sur un Cr_{Ga}^2 .

Des calculs théoriques, dont nous allons discuter en détail les résultats dans le chapitre IV, ont révélé qu'un atome de Cr en substitution à un atome de Ga dans GaAs va introduire des états électroniques dans le gap du GaAs [23]. Ces états électroniques proviennent d'une hybridation entre des états ayant des caractères d'orbitales d du Cr et des états ayant des caractères d'orbitales s et p des atomes de Ga et d'As. Ainsi les pics de conductances différentielles obtenus sur le Cr_{Ga}^1 et sur le Cr_{Ga}^2 peuvent être considérés comme des états d'hybridation $p-d$ introduits dans le gap du GaAs(110) par ces atomes de Cr. Ils peuvent ainsi donner des informations sur la structure électronique d'un atome de Cr inséré dans les première et deuxième couches de la surface de GaAs(110) mais aussi sur l'effet du nombre de coordinance et de la profondeur du Cr dans le massif du GaAs. Les images STM à $+1.5\text{ V}$ pour le Cr_{Ga}^1 (cf. Fig.III.33.(a)) et à $+1.55\text{ V}$ pour le Cr_{Ga}^2 (cf. Fig.III.33.(b)) représentent des images intégrées dans tous les états électroniques induits par ces atomes de Cr à la surface de GaAs(110) entre le niveau ($V=0$) et les tensions d'imagerie. On peut remarquer que sur la courbe $dI(V)/dV$ mesurée sur le Cr_{Ga}^1 on a que le pic à p2 qui se trouve dans cette intégrale. Et pour le Cr_{Ga}^2 , il inclut les deux pics à p5 et p6. Ainsi les formes anisotropes et miroirs que montrent ces atomes de Cr en tension positive peuvent être assimilées aux fonctions d'ondes des états correspondant à l'énergie du pic p2 pour le Cr_{Ga}^1 et celle du pic p5 ou p6 pour le Cr_{Ga}^2 .

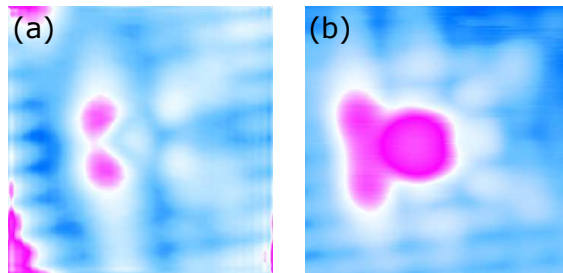


Fig. III.33: Images topographiques ($3\text{ nm} \times 3\text{ nm}$, 100 pA , 5 K) d'un Cr_{Ga}^1 à $V = +1.5\text{ V}$ (a) et d'un Cr_{Ga}^2 à $V = +1.55\text{ V}$ (b).

Pour sonder les états électroniques pour les pics au bord de la bande de valence nous avons réalisé une suite d'images STM à tension de polarisation négative entre -1 V et -0.5 V (cf. Fig.III.34.(a)→(f)). Nous avons remarqué qu'à partir de -0.5 V il n'y a plus de contraste sur le Cr_{Ga}^1 alors que sur le Cr_{Ga}^2 le contraste augmente. Ceci peut être attribué à l'absence de pic pour le Cr_{Ga}^1 et la présence de pic pour le Cr_{Ga}^2 entre le niveau de Fermi ($V=0$) et $V=-0.5\text{ V}$ (cf. Fig.III.32.(a)–(b)). Ainsi on peut attribuer la forme du Cr_{Ga}^1 en tension négative à la fonction d'onde de l'énergie du pic p1 de la Fig.III.32.(a) et la forme du Cr_{Ga}^1 en tension négative à la fonction d'onde du pic à p4 de la Fig.III.32.(b).

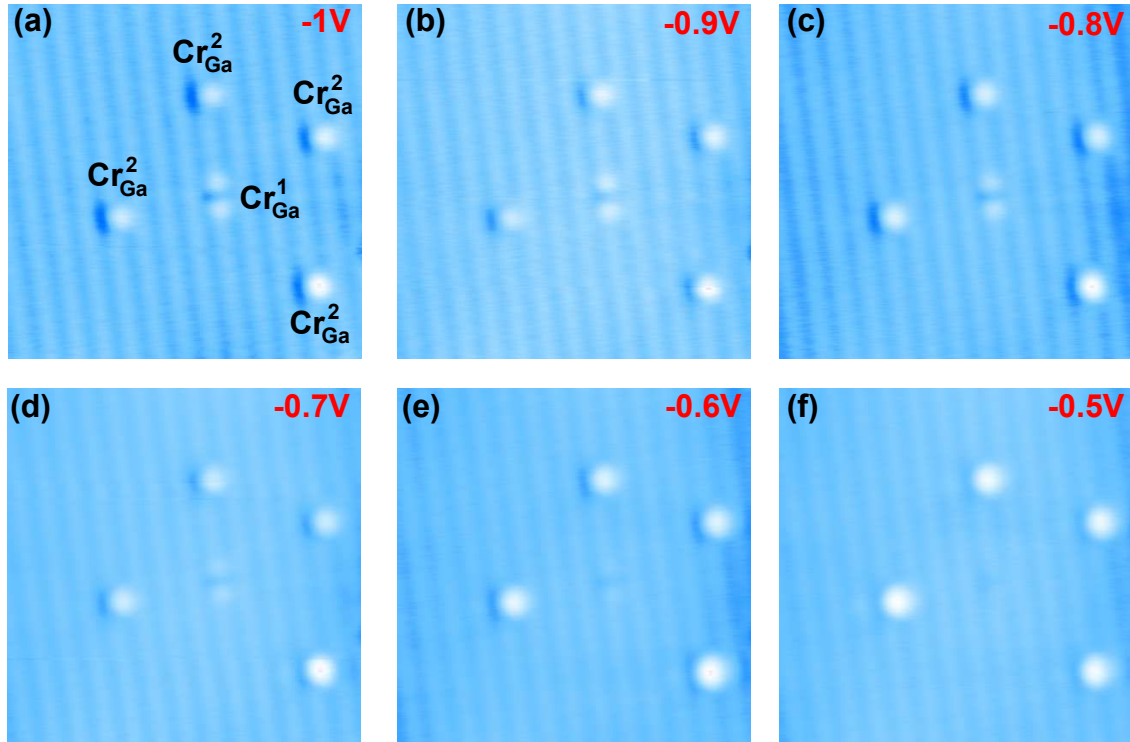


Fig. III.34: (a) → (f) images STM (7 nm x 7 nm ; 100 pA ; 5 K) d'un Cr_{Ga}^1 et quatre Cr_{Ga}^2 à différentes valeurs de tensions négatives. Plus la tension tend vers les petites valeurs négative plus le contraste sur le Cr_{Ga}^2 augmente tandis qu'il diminue sur le Cr_{Ga}^1 jusqu'à disparaître à $V = -0.5 \text{ V}$.

En outre, des caractéristiques de conductance différentielles négatives ont été notées sur nos mesures de $dI(V)/dV$ sur le Cr_{Ga}^1 et sur le Cr_{Ga}^2 comme on peut les remarquer au-dessus des forts pics sur les Fig.III.32.(a) et Fig.III.32.(b). Ces caractéristiques ne marquent pas un artefact de mesure car on les retrouve en dérivant directement des courbes $I(V)$ prises sur ces atomes de Cr insérés. Elles ont été aussi observées sur les mesures de $dI(V)/dV$ sur des atomes de Mn et de Zn incorporés dans la première couche de la surface de GaAs(110) [86] et ont été interprétées par les auteurs comme un résultat du couplage entre les états accepteurs (fort pic dans le gap) induit par ces atomes de transition et les états introduits dans le gap par la courbure des bandes à la surface du semi-conducteur hôte due à la pointe (cf. effets d'accumulation et de déplétion dus au TIBB dans la partie II.2).

• Comparaison entre atomes 3d dans GaAs(110) :

La Fig.III.35 représente un tableau comparatif d'images STM topographiques ainsi que de mesures $dI(V)/dV$ tirées, d'une part, de la bibliographie sur les métaux de transitions Mn, Fe, Co et Zn et d'autre part de nos présents résultats sur l'atome de Cr, en substitution à des atomes de Ga dans la première couche de la surface de GaAs(110).

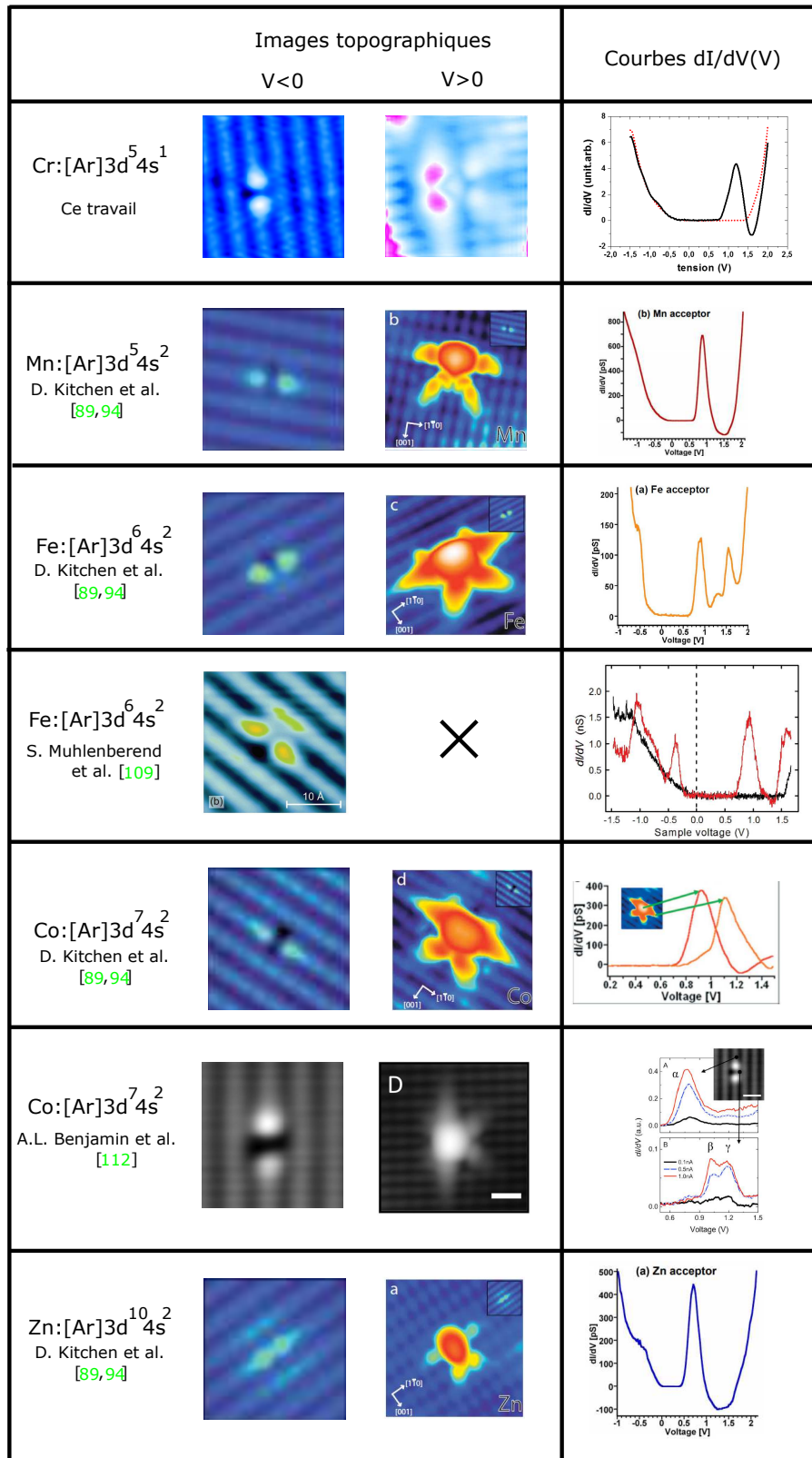


Fig. III.35: Tableau comparatif des études par STM sur des métaux de transitions 3d (Cr, Mn, Fe, Co et Zn) insérés dans la première couche de la surface de GaAs(110).

On peut y relever d'abord une ressemblance sur la forme de la distribution spatiale de la densité d'états électroniques en imagerie STM en tension négative pour ces cinq impuretés en première couche. Mais on constate qu'en tension positive la forme anisotrope du Cr se démarque nettement de celles des autres. On peut aussi voir dans ce tableau que tous ces métaux de transition, lorsqu'ils sont insérés en première couche de la surface de GaAs(110), introduisent des états dans le gap et principalement un fort pic de DOS au bord de la bande de conduction.

La principale différence entre l'atome de Cr et les autres atomes de ce tableau est que le Cr compte un seul électron de valence sur sa couche 4s alors que les autres ont cette couche pleine (2 électrons). Et on sait que pour substituer un cation du semi-conducteur III-V l'atome de transition doit apporter trois électrons. Ainsi l'atome de Cr apporterait alors deux électrons 3d et un électron 4s alors que les autres atomes de transitions contribueraient avec un électron 3d et deux électrons 4s pour former des états hybrides avec les électrons 4s et 4p des atomes d'As du GaAs. Ceci peut être à l'origine de leur différence sur la forme de leur fonction d'onde en tension positive. Cependant, il est nécessaire de faire des calculs théoriques pour déterminer les natures des états hybrides induits par un atome de transition dans GaAs.

• Spectroscopie sur les complexes et sur les paires d'atomes de Cr :

Nous avons présenté sur la [Fig.III.36](#) les mesures de spectroscopie réalisées sur des complexes $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{ad}$, sur des complexes longs (CL) ainsi que sur des paires d'atomes de Cr. On relève trois pics sur le complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{ad}$ (cf. [Fig.III.36.\(a\)](#)), trois pics et deux pics selon l'endroit où la pointe est placée sur le complexe long (cf. [Fig.III.36.\(b\)](#) et [Fig.III.36.\(c\)](#)) et un double pic sur la paire d'atomes de Cr (cf. [Fig.III.33.\(d\)](#)).

On peut remarquer qu'il existe une différence entre les pics de DOS sur un atome de Cr en première couche de surface engagé dans un complexe $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{Ga}^{ad}$ ([Fig.III.36.\(a\)](#)) et un autre engagé dans un complexe long CL ([Fig.III.36.\(b\)](#)) d'une part. Cette différence montre, à nouveau, l'effet de l'environnement autour d'un métal de transition sur ses états électroniques.

Concernant le dédoublement de pics observé sur la mesure de spectroscopie sur la paire d'atomes de Cr ($\text{Cr}^{ad}-\text{Cr}_{\text{Ga}}^1$), nous avons trouvé une différence $\Delta V = 160 \text{ mV}$ entre les énergies des pics du dédoublement. Et la distance entre les deux atomes de Cr engagés dans cette paire est approximativement égale à 4 \AA selon la direction $[0\ 0\ 1]$ (cf. [Fig.III.29.\(d\)](#)). Un similaire dédoublement a été observé dans le cas d'études de paires d'atomes de Mn incorporés à la surface de GaAs(110) [[84](#), [85](#)]. Et il a été attribué, par les auteurs, à une interaction d'échange ferromagnétique entre deux atomes de Mn dans les paires. La différence d'énergies entre les énergies des pics du dédoublement a été associée à la constante d'échange \mathbf{J} qui dépend de la distance et de l'orientation des atomes de Mn de la paire. Ainsi pour deux atomes de Mn séparée de 4 \AA selon la direction $[1\ 1\ 0]$, ils ont mesuré une différence $\Delta V = 350 \text{ mV}$ entre les énergies des pics du dédoublement [[84](#)]. Cependant, nous n'avons pas réussi à créer des paires d'atomes de Cr suivant différentes orientations cristallographiques, notamment selon la direction $[1\ 1\ 0]$, sur la surface pour pouvoir les comparer avec ces résultats expérimentaux sur des paires de Mn.

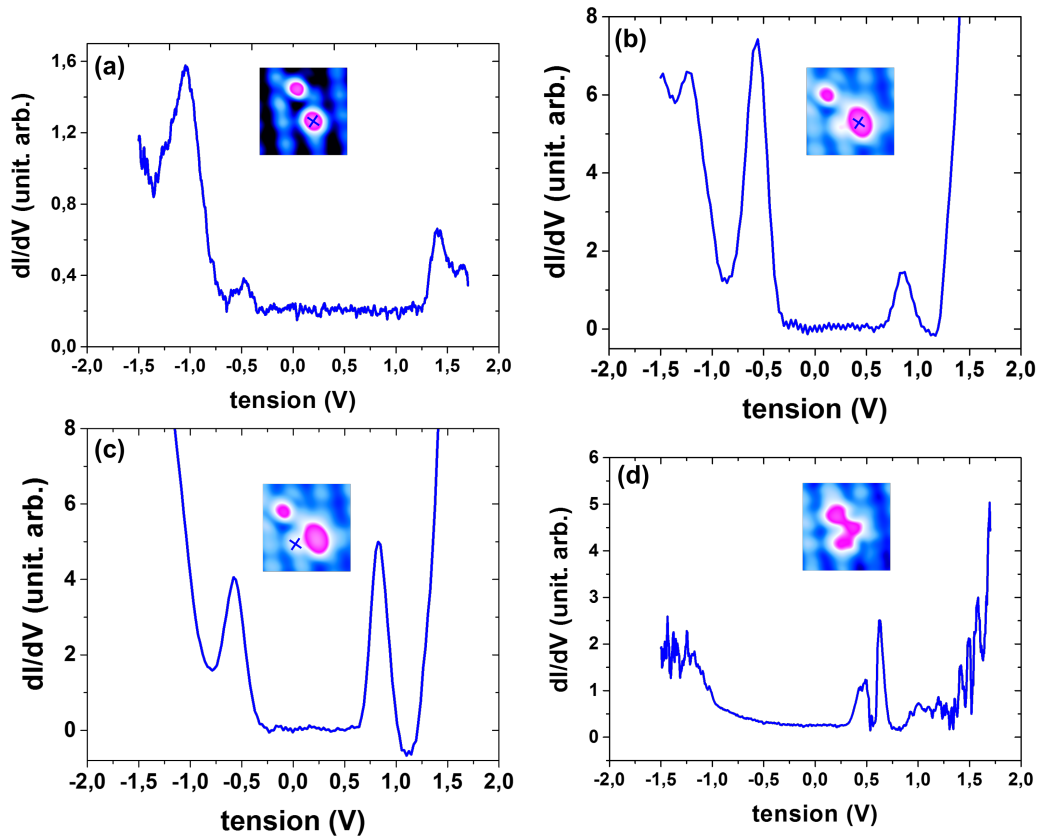


Fig. III.36: Mesures de conductances différentielles sur un complexe $Cr_{Ga}-Ga^{ad}$ (a), sur un complexe long CL ((b) et (c)) et sur une paire de Cr (d). Les endroits où les mesures sont prises sont indiqués par les croix bleues.

III.4.5 Spectroscopie inélastique par effet tunnel d'atomes de Cr à la surface de GaAs(110)

Nous avons tenté d'effectuer des mesures de spectroscopie inélastique par effet tunnel (IETS) dans le but d'utiliser les électrons tunnels inélastiques pour exciter les spins portés par un atome qui se trouve dans une des trois configurations sur la surface de GaAs(110) (adatoms, première et deuxième couche de la surface). Ceci nous permettrait d'avoir une information sur le spin de l'état fondamental de chacune de ces structures. L'énergie d'excitation du spin d'un atome se trouve généralement dans la gamme de quelques meV. Par exemple un signal d'IETS à 0.5 mV a été associé au retournement du spin d'un atome de Fe sur une surface d'InSb(110) [72] et un signal d'IETS à $\pm 0.7\text{ mV}$ a été associé à l'excitation du spin de l'état fondamental vers un état excité pour un atome de Mn déposé sur une surface de Cu_2N [69].

Nos mesures d'IETS ont été réalisées à 5 K avec des tensions de modulation de $740\ \mu V$. Des moyennages sur plusieurs courbes $dI(V)/dV$ du signal de sortie ont été effectués. Cependant nous n'avons détecté sur nos courbes $dI(V)/dV$ aucune marche qui montre un effet inélastique sur les structures. Les raisons de ces absences de signal inélastique

observés peuvent être multiple.

- Pour une température de 5 K et une modulation de $740 \mu V$, on s'attend à avoir une résolution énergétique de quelques meV [132]. S'il existe un saut inélastique, il n'a pas pu être détecté sous ce seuil. L'intensité du saut peut être très faible [72] et aussi être difficilement mesurable dans le bruit de mesure malgré le moyennage effectué.

- À champ magnétique nul, les atomes ne se comportent pas de manière équivalente en IETS suivant la valeur entière ou demi-entière de leur spin [67] et certains pics IETS ne sont pas présents. On peut supposer que le Cr_{Ga}^2 possède un spin $S = \frac{3}{2}$ puisqu'il présente 3 électrons sur sa couche $3d$ (comme le Cr dans le GaAs massif). Pourtant aucune signature d'IETS n'a été observé sur cet état du Cr.

- Enfin, on peut se poser la question des états disponibles dans le substrat pour désexciter les électrons inélastiques. Sur un métal des états sont toujours disponibles, mais sur un semi-conducteur la position du niveau de Fermi et la taille du gap doivent jouer un rôle important. Si un signal IETS a été mesuré sur des atomes de Fe sur une surface de InSb(110) (gap de $0.23 eV$) [72], il est difficile de prédire les résultats de mesure d'IETS sur des atomes de Cr sur une surface de GaAs(110) (gap de $1.52 eV$).

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait, dans un premier temps, l'état de l'art sur les études par STM des métaux de transitions insérés dans la surface de GaAs(110). Ensuite nous avons présenté notre étude sur les premières expériences de manipulations d'atomes de Cr à la surface de GaAs(110) avec la pointe d'un STM. A l'aide de la pointe du STM, nous avons réussi à incorporer des atomes de Cr dans les premières couches de surface. Nos résultats expérimentaux suggèrent, en s'appuyant sur d'autres résultats sur d'autres métaux de transition et sur une analyse purement cristallographique, que les Cr incorporés sont en substitution à des atomes de Ga dans la première et dans la deuxième couche de la surface. Des mesures de conductances différentielles sur ces atomes de Cr en substitution ont montré des pics de densité d'états électroniques. Une première différence que nous avons observé sur la forme des fonctions d'ondes entre le Cr inséré en première et le Cr inséré en deuxième couche a été supposé comme un effet de la coordinance sur la nature localisée ou délocalisée de ces états d'hybridation. Et une deuxième différence que nous avons observé entre la forme de la fonction d'onde du Cr et celle des autres métaux de transition Mn, Fe, Co et Zn insérés dans la première couche de GaAs(110) a été interprétée comme un effet de l'électron de valence que le Cr a de moins sur sa couche $4s$ par rapport aux autres qui ont cette couche remplie. Pour vérifier toutes ces hypothèses et interprétations ainsi qu'analyser les pics de densité d'états introduits par le Cr dans le gap du GaAs, nous allons, dans le chapitre suivant, présenter et discuter les calculs théoriques qui ont été fait sur les structures électroniques des métaux de transitions $3d$ dans GaAs.

Chapitre IV

Analyse théorique de la structure électronique du Cr dans GaAs

Nos résultats expérimentaux de STM/STS sur les propriétés électroniques d'atomes individuels de Cr insérés dans les premières couches de la surface de GaAs(110) ont initié une collaboration avec Michele Amato, chercheur au C2N. Il a mené des calculs théoriques *ab initio* utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de permettre une interprétation de nos résultats expérimentaux. Les calculs se sont portés notamment sur la structure électronique d'atomes de Cr en position de substitution à des atomes de Ga dans le GaAs massif, puis dans les cinq premières couches de la surface de GaAs(110). Avant d'aborder la discussion des résultats de nos calculs théoriques nous allons présenter un rappel bibliographique sur les calculs *ab initio* de structures électroniques d'un métal de transition *3d* substituant un cation dans la matrice et dans les premières couches de la surface d'un semi-conducteur.

IV.1 Les atomes *3d* dans les semi-conducteurs III-V

Le dopage de matériaux semi-conducteurs par des atomes magnétiques constitue un moyen pour modifier leurs propriétés électroniques ou de leur conférer des propriétés magnétiques. C'est dans ce contexte que l'on trouve dans la littérature de nombreux calculs théoriques orientés sur l'étude de la structure électronique des métaux de transitions *3d* (V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni) occupant des sites cationiques dans des semi-conducteurs de type II-VI et III-V.

IV.1.1 Propriétés électroniques de métaux de transition *3d* dans un massif de semi-conducteur III-V

Les différentes approximations de la méthode de DFT (cf. Rappel sur la DFT dans l'annexe 1 de ce manuscrit) ont été utilisées pour calculer les structures électroniques de métaux de transition dans des matrices de semi-conducteur. Les études sont nombreuses mais on peut citer les travaux de A. Zunger et *al.* [23, 35, 133, 134], de K. Sato et *al.* [135, 136, 137, 138], de L. M. Sandratskii et *al.* [139], de B. Sanyal et *al.* [140], de D.-M. Ma et *al.* [141]...

Nous allons, dans la suite de cette partie, discuter les résultats de l'article [23] de P. Mahadevan et A. Zunger qui est un exemple d'étude représentatif de tous les articles cités ci-dessus. Dans cet article, les auteurs ont établi un modèle simple de la configuration électronique de métaux de transitions dans les semi-conducteurs III-V à partir d'un calcul par la DFT de leur structure électronique avec l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Ils considèrent que les métaux de transition, lorsqu'ils substituent dans le massif III-V un cation de la colonne des éléments III, sont initialement dans leur configuration neutre (M^{3+})⁰, c'est à dire qu'ils apportent 3 électrons pour combler la lacune de cation (qui compte 5 électrons). Leur calcul montre que la lacune de cation va donner lieu à un état plein à caractère d'orbitale s (dénommé a_1) profondément localisé dans la bande de valence du semi-conducteur et à un autre état partiellement occupé à caractère d'orbitale p (dénommé t_2) localisé juste au-dessus du maximum de la bande de valence. L'amplitude

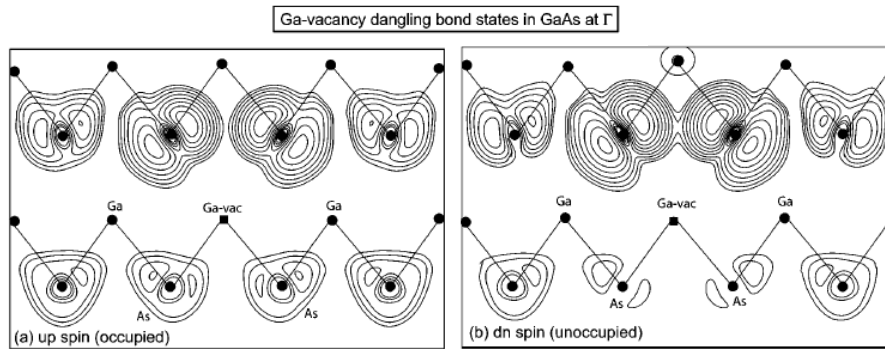


Fig. IV.1: Modèle théorique d'une surface de GaAs(110) avec une lacune de Ga. On montre le carré de la fonction d'onde pour les états de spin-up (a) et de spin-down (b) avec une symétrie t_2 des liaisons pendantes générées par une lacune de Ga dans du GaAs pur. Figure modifiée à partir de l'article de Mahadevan et Zunger [23].

de la fonction d'onde de ces états t_2 est principalement localisée sur les atomes voisins de la lacune, comme ils le montrent sur la Fig.IV.1 montrant une surface de GaAs(110) avec une lacune de Ga.

La configuration électronique de la lacune est ainsi de la forme $a_1^2 t_2^3(p)$ avec un déficit de trois électrons car l'état $t_2(p)$ est divisé en un état de spin-up [$t_+(p)$] et en un état de spin-down [$t_-(p)$]. Concernant le métal de transition lorsqu'il est introduit dans un massif de semi-conducteur III-V (avec un environnement tétraédrique), sous l'effet du champ cristallin les orbitales d vont se diviser en un état à symétrie t_2 (contenant les états d_{xy} , d_{yz} et d_{zx}) et un état à symétrie e (contenant les états $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}), avec les états $e(d)$ plus bas en énergie que les états $t_2(d)$. Ensuite sous l'effet de l'interaction d'échange de spin ces états t_2 et e vont aussi subir une levée de dégénérescence en états de spin-up et de spin-down.

Sur la Fig.IV.2 nous montrons la schématisation, par les auteurs, de l'origine des états électroniques introduits dans le gap d'un semi-conducteur III-V par un métal de transition $3d$. En effet, les états $t_2(d)$ du métal de transition vont s'hybrider fortement avec les états $t_2(p)$ de la lacune de cation (hybridation $p-d$) et forment des états liants et

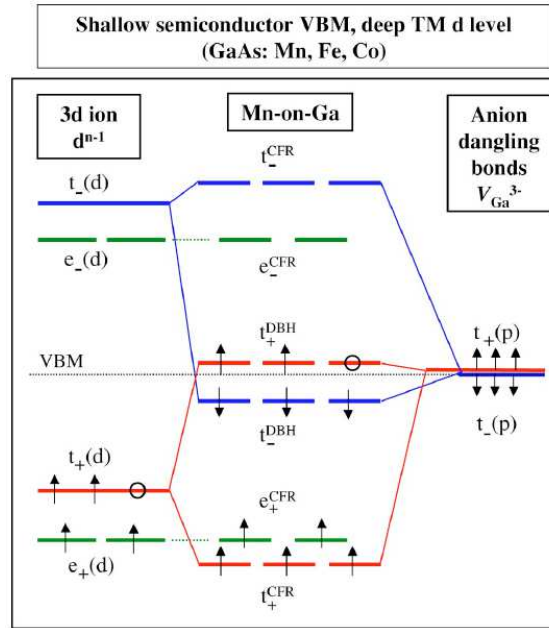


Fig. IV.2: Le diagramme schématisé des états (panneau de central) provenant de l'hybridation entre les états d du métal de transition ayant subi l'effet du champ cristallin et une levée de dégénérescence des spins up et down (panneau à gauche) avec les états de liaisons pendantes des anions (panneau de droite). Figure tirée de l'article de Mahadevan et Zunger [23].

des états anti-liants. Les états liants (dénommés t^{CFR} , CFR signifiant Crystal Field Resonance) sont principalement localisés sur le site du métal de transition et ont des caractères d'une orbitale d de l'impureté magnétique. Les états anti-liants (dénommés t^{DBH} , DBH signifiant Dangling Bond Hybrid) sont principalement localisés sur les anions voisins de l'atome de transition et ont des caractères d'une orbitale p du semi-conducteur hôte. Pour les états $e(d)$ cependant ils ont trouvé qu'ils ne s'hybrident pas dans GaAs et forment des états non-liants e^{CFR} .

Sur la Fig. IV.3 nous montrons les résultats de leur calcul de densité d'états électronique projetée sur les orbitales d des métaux de transition V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni dans GaAs. Pour remplir ces états il faut considérer les 3 électrons de la couche $t_{2}^3(p)$ de la lacune (les deux électrons de la couche a_1 ne sont pas pris en compte car cet état est localisé profondément dans la bande de valence du semi-conducteur), les deux électrons $4s$ et les n électrons $3d$ des atomes de transitions, et ensuite tenir compte que les états e_{\pm} sont saturés chacun à deux électrons et les états t_{\pm} à 3 électrons chacun.

La Fig. IV.4 montre la configuration électronique correspondant au remplissage en électrons des états d'hybridations de la Fig. IV.3. Par exemple pour le Cr on a $3+2+4 = 9$ électrons à remplir de la manière suivante $t_{CFR+}^3 e_{CFR+}^2 t_{DBH-}^3 t_{DBH+}^1$. Les auteurs considèrent que l'état de spin-up, à caractère DBH (anti-liant) et de symétrie t_2 constitue l'état introduit dans le gap du semi-conducteur par le métal de transition. On voit ainsi que le Cr, le Mn et le Co ont leur état t_{DBH+} partiellement rempli avec un, deux et deux électrons respectivement, ce qui leur confère un comportement semi-métallique dans GaAs

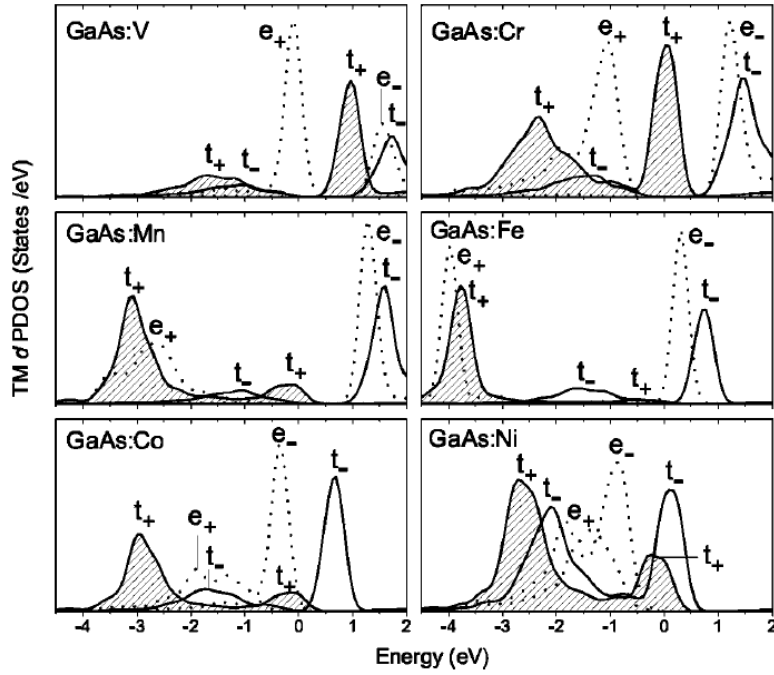


Fig. IV.3: La densité d'états électroniques projetée sur les orbitales d pour les métaux de transitions V–Ni en substitution dans du GaAs pour les états de spin-up de symétrie t_+ (région rayée), les états de spin-down de symétrie t_- (les lignes continues noires) et les états de symétrie e (les lignes en pointillé). L'énergie 0 représente le maximum de la bande de valence du semi-conducteur hôte. Figure tirée de l'article de Mahadevan et Zunger [23].

TM	Configuration
Ni	
Co	$[t_+^3 e_+^2 t_-^0 e_-^2](t_-^3 t_+^2)$
Fe	$[t_+^3 e_+^2 t_-^0 e_-^0](t_-^3 t_+^3)$
Mn	$[t_+^3 e_+^2 t_-^0 e_-^0](t_-^3 t_+^2)$
Cr	$[t_+^3 e_+^2 t_-^0 e_-^0](t_-^3 t_+^1)$
V	$[t_+^0 e_+^2 t_-^0 e_-^0](t_-^3 t_+^3)$
V ⁻	$[t_+^{0.5} e_+^2 t_-^0 e_-^0](t_-^3 t_+^3)$
Fe ⁻	$[t_+^3 e_+^2 t_-^0 e_-^{0.5}](t_-^3 t_+^3)$

Fig. IV.4: La configuration minimisant l'énergie calculée pour des métaux de transition $3d$ neutres dans GaAs. Les états CFR sont donnés dans des parenthèses carrées et les états DBH dans des parenthèses courbées. En gras on a les premières orbitales partiellement occupées. Figure modifiée à partir de l'article de Mahadevan et Zunger [23].

[135] et que les trous occupant ces états de gap sont à l'origine du ferromagnétisme des DMS [15, 17, 23, 133, 134].

La configuration électronique d'un atome de Mn dans GaAs est pris comme exemple sur la Fig.IV.2 pour illustrer le modèle simple de structure électronique de métaux de transition 3d dans GaAs. Ainsi pour représenter le modèle du Cr dans GaAs, en suivant le mode de remplissage établi sur la Fig.IV.4, on remplacera simplement sur la Fig.IV.2 un électron de la couche t_+^{DBH} par un deuxième trou.

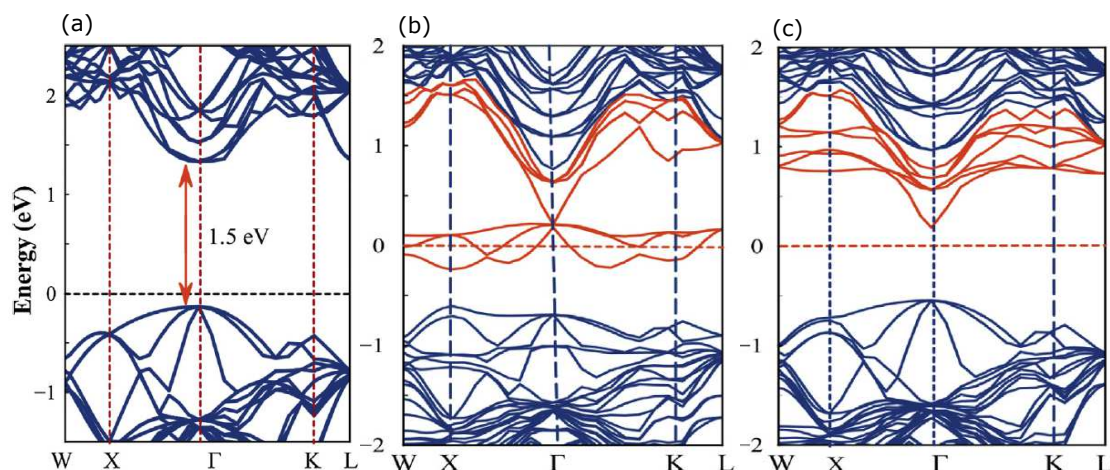


Fig. IV.5: Structures de bande calculées pour le GaAs pur (a) et pour les états de spin-up (b) et de spin-down (c) du GaAs dopé Cr à 3.12% (b-c). Figure tirée de l'article de M. De-Ming et *al.* [141].

En outre, D.-M. Ma et *al.* [141] ont calculé spécifiquement la structure électronique d'un atome de Cr dans le GaAs massif en utilisant la méthode de DFT proposée par Heyd, Scuseria et Ernzerhof notée HSE06. Leurs résultats ont, d'une part, révélé un gap théorique de 1.5 eV proche de la valeur du gap expérimental 1.42 eV pour le GaAs pure à température ambiante (cf. Fig.IV.5.(a)). Et d'autre part, ils ont démontré que l'introduction d'un atome de Cr dans GaAs va être à l'origine d'un décalage du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction vers les basses énergies. Ceci est en accord avec notre résultat expérimental sur le décalage du niveau de Fermi vers le milieu du gap à la surface de GaAs(110) après dépôt de Cr (cf. Fig.III.13). Ils ont également trouvé une introduction de bandes d'énergie polarisé en spin-up et en spin-down dans le gap du GaAs par les atomes de Cr. Pour les spin-up, les bandes d'énergies viennent croiser le niveau de Fermi ($E_F = 0$), donnant un caractère métallique au système (cf. Fig.IV.5.(b)). Alors que pour les spin-down il existe toujours un gap d'environ 0.76 eV, donnant au système un caractère semi-métallique (cf. Fig.IV.5.(c)).

Les résultats de calcul *ab initio* de structures électroniques discutés dans cette partie sont limités aux atomes de transitions dans le volume d'un semi-conducteur. Bien qu'ils donnent des indications sur l'origine des pics observés expérimentalement sur les atomes de Cr, Mn, Fe et Co insérés dans les premières couches de la surface de GaAs(110) (cf.

tableau comparatif de la Fig.III.35), ils ne sont pas, cependant, suffisants pour expliquer nos résultats expérimentaux sur les mesures de conductances différentielles sur les atomes de Cr en substitution à des atomes de Ga dans les premières couches de la surface de GaAs(110).

En effet, les effets de surface sont à l'origine de changement majeurs sur les structures électroniques des atomes magnétiques dans les premières couches d'une surface de semi-conducteur par rapport au massif. Bien que très couteux en temps de calcul, certaines études ont donc pu tenir en compte de ces effets de surface.

IV.1.2 Propriétés électroniques de métaux de transition $3d$ à la surface d'un semi-conducteur III-V

Contrairement au cas des métaux de transitions en substitution dans un massif de GaAs, on trouve dans la littérature peu de calculs *ab initio* faits sur des métaux de transitions en substitution dans les premières couches de la surface de GaAs(110). A notre connaissance ces études se sont portés à ce jour sur le Mn, le Fe et le Co dans les premières couches de la surface de GaAs(110) [126, 127, 128]. D'une part, comme il a été discuté dans le chapitre III de ce manuscrit, l'effet de la relaxation de la surface (110) (surface buckling) des semi-conducteurs III-V peut s'étendre jusqu'à une dizaine de couches subsurfaciques. Cet effet entraîne une brisure de la symétrie tétraédrique du semi-conducteur au niveau de ces sous-couches. D'autre part un atome de transition substituant un Ga de la première couche de la surface de GaAs(110) forme trois liaisons avec ses trois proches voisins d'As alors qu'un atome de transition substituant un atome de Ga de la deuxième couche (et en dessous) en forme quatre. Partant de ces deux faits on s'attend à voir des propriétés électroniques différentes pour un atome de transition occupant un site cationique à la surface de GaAs(110) par rapport à un autre occupant un site cationique dans le massif de GaAs.

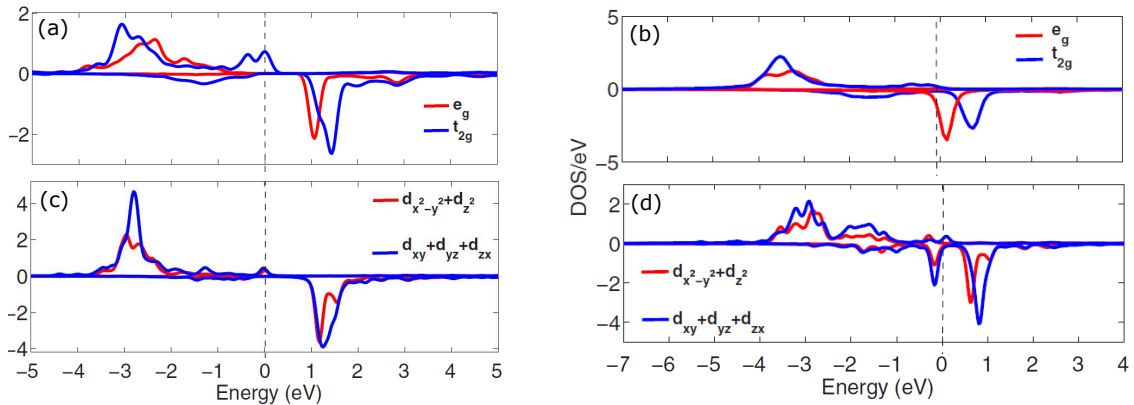
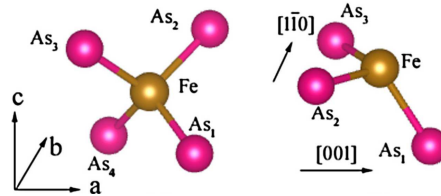


Fig. IV.6: Projection de la densité d'états (PDOS) polarisée en spin sur les orbitales d du Mn dans le massif de GaAs (a) et dans la première couche de surface de GaAs(110) (c) et sur les orbitales d du Fe dans le massif de GaAs (b) et dans la première couche de la surface de GaAs(110) (d). Les courbes en couleur rouge (bleue) représentent la PDOS des spin-up (spin-down). Figure adaptée de l'article de Mahani et *al.* [126].

Des atomes de Mn et de Fe en substitution à des atomes de Ga en première couche de GaAs(110) ont été étudiés par la méthode GGA par Mahani et *al.* [126]. Les auteurs ont montré qu'une réduction de la symétrie à la surface va lever la dégénérescence des orbitales d du Mn et du Fe et que les états e_g et t_{2g} ne peuvent plus être identifiés comme dans le cas où ces métaux de transitions sont en substitution dans le massif de GaAs (cf. Fig.IV.6).



Fe-As bond	Bulk GaAs		GaAs(110) surface	
	$U = 0$	$U = 4 \text{ eV}$	$U = 0$	$U = 4 \text{ eV}$
Fe-As ₁	2.38	2.39	2.36	2.45
Fe-As ₂	2.38	2.55	2.38	2.46
Fe-As ₃	2.38	2.45	2.38	2.46
Fe-As ₄	2.38	2.43		

Fig. IV.7: Calcul des longueurs de liaisons Fe-As pour des impuretés de Fe dans le massif de GaAs et dans la surface de GaAs(110). Les valeurs de U représentent l'énergie de corrélation sur le site de l'atome de Fe dans le système. Figure tirée de l'article de Fang et *al.* [127].

Des études théoriques utilisant la méthode DFT avec l'approximation GGA + U (U pour le terme de Hubbard) d'une part et la méthode de la DFT polarisé en spin (SP-DFT) d'autre part, ont permis à Z. Fang et *al.* de calculer des pics de DOS respectivement sur des atomes de Fe et de Co en substitution à des atomes de Ga dans la première couche de la surface de GaAs(110) [127, 128]. Ces pics de DOS ont été interprétés comme des états provenant d'une hybridation entre les états $3d$ des métaux de transitions (Fe et Co) et les états à caractère d'orbitales p des atomes d'As et de Ga du semi-conducteur hôte. Et ils ont été directement comparés aux pics de STS mesurés expérimentalement sur des atomes de Fe et de Co incorporés dans la première couche de la surface de GaAs(110) [88, 89]. Mais à cause de l'effet du TIBB, l'association entre pic expérimental et pic théorique ne peut pas être établie strictement.

En outre, les calculs de Fang et *al.* [127] ont démontré que, sous l'effet du *buckling*, les longueurs de liaisons entre un atome de Fe et ses plus proches voisins d'atomes d'As ne sont pas les mêmes selon sa position surfacique ou dans le massif (cf. Fig.IV.7). Ceci constitue une preuve de la brisure de la symétrie à la surface qui peut être à l'origine de différences notoires entre les pics de DOS mesurés (et calculés) sur un atome de transition dans la première couche et sur un atome de transition dans un massif de GaAs.

Les images STM et les mesures de STS que nous avons réalisés sur le Cr_{Ga}^1 et sur le

Cr_{Ga}^2 ont révélés des différences sur la distribution spatiale de la DOS ainsi que sur les positions des énergies de leurs pics de conductance différentielles. Nous allons dans la suite de ce chapitre vérifier, à l'aide des premiers calculs *ab initio* sur des atomes de Cr en substitution dans les premières couches de la surface GaAs(110), si ces différences marquent celles entre les caractéristiques d'un atome de Cr ayant des propriétés de surface (Cr_{Ga}^1) et un atome de Cr ayant des propriétés "quasi-massif" (Cr_{Ga}^2).

IV.2 Calcul DFT sur la structure électronique d'atomes individuels de Cr incorporés dans les premières couches de la surface de GaAs(110)

IV.2.1 Méthode de calcul

Pour analyser nos résultats expérimentaux discutés dans le chapitre III, M. Amato a réalisé la modélisation théorique d'un atome de Cr en position de substitution dans un massif de GaAs et d'un atome de Cr en position de substitution à la surface de GaAs(110) [142] en utilisant des calculs *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) comme implémenté dans le code PWscf dans QuantumESPRESSO [143]. Le paramètre de maille calculé pour du GaAs massif est de 5.76 Å qui est en accord à 2% près avec les valeurs connues $a_0 = 5.65$ Å. Pour les calculs massif, un super-réseau contenant 64 atomes (y compris le Cr) a été considéré, avec le Cr remplaçant un atome de Ga. Concernant la surface de GaAs(110), elle a été également modélisée à partir d'un super-réseau en utilisant un slab contenant 12 plans d'atomes. Afin de réduire l'interaction entre des répliques périodiques de dopants, un super-réseau 2x3 contenant 156 atomes a été construit. La quantité de vide nécessaire pour éliminer les interactions ultrasoft entre les répliques du slab a été fixé à peu près à 12 Å.

Des pseudo potentiels avec la fonctionnelle d'échange-corrélation PBESOL ont été utilisés. L'énergie de coupure pour la base des ondes planes choisie est de 50 Ry pour les systèmes dopés. Toutes les positions atomiques dans le super-réseau sont relaxées jusqu'à ce que les forces agissant sur chaque atome soient plus petites que 0.003 Ry/a.u. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait en adoptant une maille 12x12x1 de Monkhorst-Pack pour les calculs auto-cohérent pour le système du massif dopé alors qu'une maille de 5x5x1 a été utilisé dans le cas des surfaces 2x3 de GaAs. La polarisation en spin a été incluse dans tous les calculs et un paramètre gaussien idéal de 0.01 a été utilisé. Les images STM ont été obtenues en utilisant le modèle de Tersoff et Hamann (TH) [101] comme implémenté dans le code PWscf. L'analyse de la structure électronique pour tous les systèmes considérés a été conduite par le calcul de la projection de la densité d'états électroniques sur les orbitales atomiques (PDOS, projected density of states) qui permet d'évaluer pour chaque élément chimique, la contribution relative de chaque orbitale atomique à la densité d'états totale.

IV.2.2 Résultats et discussion

a) Densité d'états à la surface de GaAs(110) sans impureté de Cr

La Fig.IV.8 montre les résultats des calculs de la densité d'états électroniques (DOS) calculée pour le GaAs propre (sans impuretés) au voisinage du niveau de Fermi. Elle montre la PDOS pour les atomes de Ga et d'As pour les états de spin majoritaires (spin-up : en trait continu) et sur les états de spin minoritaires (spin-down : en trait en pointillés) en fonction de l'énergie. Le zéro de l'énergie correspond au niveau de Fermi (E_F).

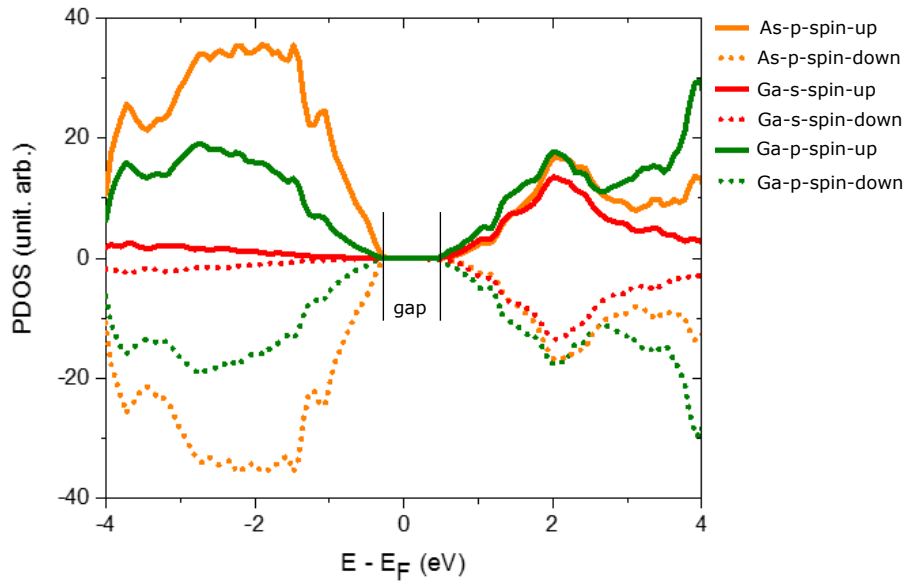


Fig. IV.8: La densité d'états électronique projetée sur les orbitales des atomes Ga et d'As à la surface de GaAs(110) sans impureté.

On note une valeur de gap théorique (< 1 eV) très petite par rapport à la valeur du gap expérimental du GaAs (1.42 eV à température ambiante). Ce résultat est une limite de l'approximation GGA qui n'évalue pas très bien les valeurs de gap contrairement à la méthode HSE06 [141] qui coûte, cependant, très chère du point de vue temps de calcul. On peut remarquer également que le maximum de la bande de valence (VBM) est très largement dominé par les orbitales p des atomes d'As alors que le minimum de la bande de conduction est constitué des orbitales s et p des atomes de Ga. Ces résultats sont cohérents avec la visualisation par STM des atomes d'As lorsqu'on polarise négativement la tension entre la pointe et l'échantillon (états pleins) et des atomes de Ga en tension de polarisation positive (états vides).

Notons que le *buckling* à la surface de GaAs(110) a été pris en compte dans ces calculs et nous avons remarqué qu'aucun pic de DOS n'est relevé dans le gap à la surface de GaAs(110) pur. Ceci indique qu'il n'y a pas eu d'introduction d'états de surface dans le gap du GaAs(110) et qu'on a une conservation du gap du GaAs pur malgré l'effet *buckling* [117]. Ainsi un état extrinsèque introduit dans ce gap par une impureté sera facilement observable dans nos calculs.

b) Densité d'états sur un atome de Cr dans le GaAs massif

La Fig.IV.9 montre les résultats des calculs de la densité d'états électroniques projetée sur les orbitales d d'une impureté de Cr en substitution à un atome de Ga dans une matrice de GaAs. On retrouve les pics de DOS polarisés en spin avec les symétries t_{2g} et e_g qui ont été calculés par P. Mahadevan et A. Zunger [23] pour le Cr dans GaAs (cf. Fig.IV.3).

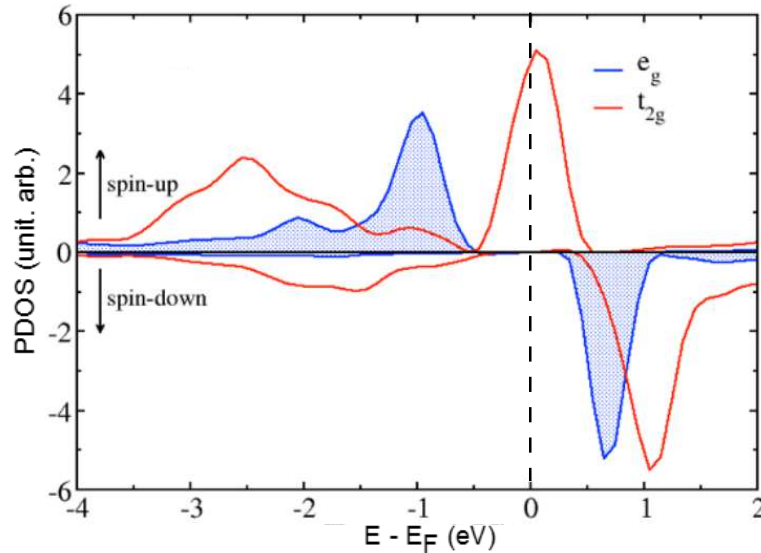


Fig. IV.9: La projection de la densité d'états électroniques sur les orbitales d d'un atome de Cr en substitution à un atome de Ga dans le GaAs massif.

Nos calculs indiquent alors que, dans le GaAs massif, l'atome de Cr est dans son état d'ionisation Cr^{3+} et crée un état à moitié rempli de symétrie t_{2g} dans le gap du GaAs suite à une hybridation entre ses orbitales $3d$ avec les orbitales $4p$ de ses plus voisins d'atomes d'As.

Ces résultats sont-ils affectés par les effets de surface pour un atome de Cr occupant un site cationique à la surface de GaAs(110)? C'est ce à quoi nous allons répondre dans la suite de cette sous partie.

c) Densité d'états sur un atome de Cr dans la surface de GaAs(110)

Sur la Fig.IV.10 nous avons montré les résultats de calculs de DOS pour un atome de Cr substituant un atome de Ga dans la surface de GaAs(110). Cinq configurations correspondant chacune à un atome de Cr occupant un site de Ga dans la première, deuxième, troisième, quatrième et cinquième couche de la surface de GaAs(110) respectivement ont été considérées. Et pour chaque configuration, nous avons calculé la PDOS sur les orbitales $3d$ du Cr (cf. Fig.IV.10.(a1–a5)) et sur les orbitales $4p$ et $4s$ des atomes de Ga et d'As proches voisins du Cr (cf. Fig.IV.10.(b1–b5)).

Nous allons discuter ci-dessous les points marquants tirés de l'analyse de ces calculs.

(i) Le premier point est de comparer les résultats des calculs de DOS de l'atome de Cr dans la configuration V avec les résultats de l'atome dans le GaAs massif. Nous avons

IV.2 CALCUL DFT SUR LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE D'ATOMES INDIVIDUELS DE CR INCORPORÉS DAN

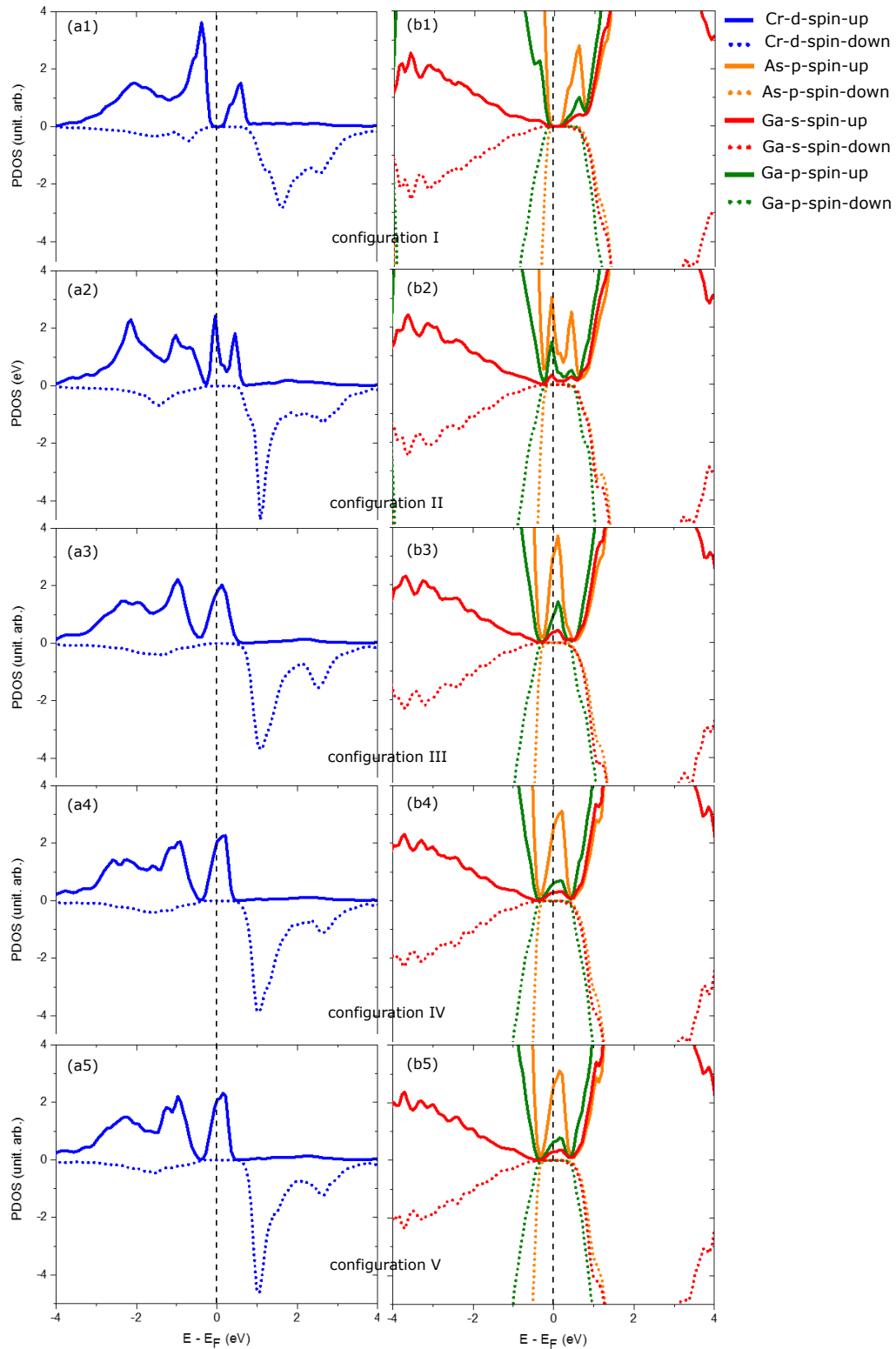


Fig. IV.10: Densité d'états électroniques d'un atome de Cr dans la surface de GaAs(110). PDOS sur les orbitales d du Cr (a1–a5) et sur les orbitales p et s des atomes d'As et de Ga plus proches voisins du Cr (b1–b5) pour cinq configuration. Chaque configuration X correspond à un atome de Cr occupant un site de Ga de la $X^{\text{ème}}$ couche de surface.

remarqué que dans cette configuration, la structure électronique de l'atome de Cr (cf. Fig.IV.10.(a5)) est différente de celle calculée pour l'atome de Cr dans une matrice de GaAs (cf. Fig.IV.8). Ce résultat semble indiquer que les pics de DOS calculés pour un atome de Cr situé jusqu'à cinq couches sous la surface de GaAs(110) ne conservent pas les symétries t_{2g} et e_g du GaAs massif. Et dans ce cas on peut penser que l'effet du champ cristallin tétraédrique, qui est à l'origine de la levée de dégénérescence des états $3d$ d'un atome Cr dans le GaAs massif en états de symétries t_{2g} et e_g , est modifié par l'effet du *buckling* à la surface de GaAs(110) jusqu'à la cinquième couche.

(ii) Ensuite, lorsqu'on passe de la configuration I à la configuration II, on note une augmentation du nombre de pics de DOS projetée sur les orbitales d du Cr pour les spin majoritaires (Cr-d-spin-up). En effet, on voit que les deux pics de part et d'autre du niveau de Fermi sur les calculs de PDOS sur les orbitales d du Cr en configuration I montrent chacun un dédoublement lorsque le Cr passe en configuration II. On peut interpréter ce résultat comme une levée de dégénérescence liée à ce changement de configuration qui est synonyme d'un changement de symétrie et d'environnement autour de l'atome de Cr (trois liaisons pour le Cr en configuration I et quatre liaisons pour la configuration II).

(iii) On peut relever également que les résultats de calcul de DOS pour les configurations III, IV et V ne montrent pas une différence notable sur leurs projections respectives sur les orbitales d du Cr. Cependant entre la configuration II et la configuration III on note une réduction du nombre de pics de PDOS sur les orbitales d du Cr.

Le site de Ga occupé par un atome de Cr dans la deuxième couche de surface marquerait ainsi une configuration de symétrie intermédiaire entre la symétrie à la première couche de surface et celles des couches en dessous qui sont sensibles à l'effet *buckling*, si on se réfère aux trois points ci-dessus. Et si on poursuit ce raisonnement il devrait exister, en dessous de la cinquième couche de surface, une couche intermédiaire entre les couches sensibles à l'effet *buckling* et les couches qui ont les symétries du massif de GaAs.

(iv) Et en dernier point on remarque que, dans chacune des cinq configurations, la PDOS sur les orbitales $4p$ et $4s$ des atomes de Ga et d'As proches voisins de l'atome de Cr révèle des pics de DOS dans le gap de la surface de GaAs(110) (cf. Fig.IV.10.(b1)–(b5)). On note principalement une forte contribution des orbitales $4p$ des atomes d'As et de Ga sur ces pics par rapport aux contributions des orbitales $4s$ du Ga. Ceci est une indication d'une forte hybridation entre les états $3d$ du Cr et les états $4p$ des atomes d'As dans chacune des cinq configurations du Cr dans la surface de GaAs(110). La nature $p-d$ des états de gap observés pour un atome de Cr dans le GaAs massif est ainsi conservée pour un atome de Cr en substitution dans les premières couches de la surface de GaAs(110). Pour le pic au niveau de Fermi pour l'atome de Cr en configuration II, on peut remarquer une forte contribution des orbitales p de ses voisins d'atomes de Ga. Ceci peut entraîner, sur une image STM de cet atome de Cr, une extension de la distribution spatiale sur ses plus proches voisins de Ga.

d) Énergie de stabilisation

Il est, par ailleurs, très important pour notre étude de comparer la stabilité entre les cinq configurations de l'atome de Cr à la surface de GaAs(110). Il est à noter que l'énergie de stabilisation ne prend pas en compte la dynamique d'insertion d'un atome de Cr dans la surface, mais décrit plutôt un état d'équilibre. C'est ainsi que l'énergie de stabilisation

pour ces différentes configurations du Cr dans la surface de GaAs(110) a été calculée (cf. Fig.IV.11).

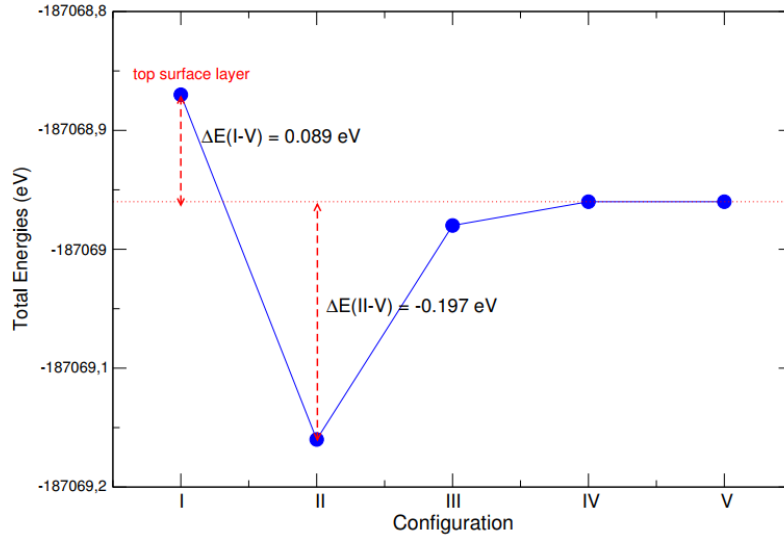


Fig. IV.11: Calcul de l'énergie de stabilisation d'un atome de Cr occupant un site de Ga dans chacune des cinq premières couches de la surface de GaAs(110).

Le résultat montre que l'énergie d'occupation d'un site de Ga dans la deuxième couche de la surface de GaAs(110) pour un atome de Cr est nettement plus basse que celles des autres configurations. On note également une grande différence en énergie de stabilisation entre la configuration I et la configuration II ($\Delta E = 286 \text{ meV}$). Ceci peut signifier qu'un atome de Cr en première couche de surface pourrait avoir une tendance à se déplacer vers l'intérieur pour essayer de reproduire la symétrie Td du cristal de GaAs. Et dans ce cas cela peut impliquer une forte déformation sur son voisinage.

e) Simulation des images STM d'un atome de Cr dans la surface de GaAs(110)

Pour analyser les formes des distributions spatiales de la densité d'états autour des atomes de Cr que nous avons incorporés dans les premières couches de la surface de GaAs(110) par manipulation atomique, des images STM pour un atome dans les cinq configurations ont été simulées à l'aide du modèle de Tersoff et Hamann à partir des résultats DFT. À noter que dans le modèle de Tersoff et Hamman, une image STM simulée à une énergie E est une image intégrée dans tous les états compris entre E_F et $E_F + E$. Nous avons choisi de montrer uniquement dans la Fig.IV.12 les images simulées pour l'atome de Cr en configuration I et II qui sont, en fait, les deux configurations qui sont en relation avec nos expériences.

- Pour l'atome de Cr en configuration I (cf. groupe d'images à gauche sur la Fig.IV.12), les images ont été simulées aux énergies des pics de PDOS situés à $E = -0.5 \text{ eV}$ et à $E = +0.5 \text{ eV}$ (cf. résultats de calculs de PDOS de la Fig.IV.10.(a1)). La position de l'atome est indiquée par les boules de couleurs jaunes foncées dans les images.

À -0.5 eV , on voit une distribution de la DOS uniquement sur les deux atomes d'As voisins de l'atome de Cr et pas de DOS à la position de l'atome en première couche de

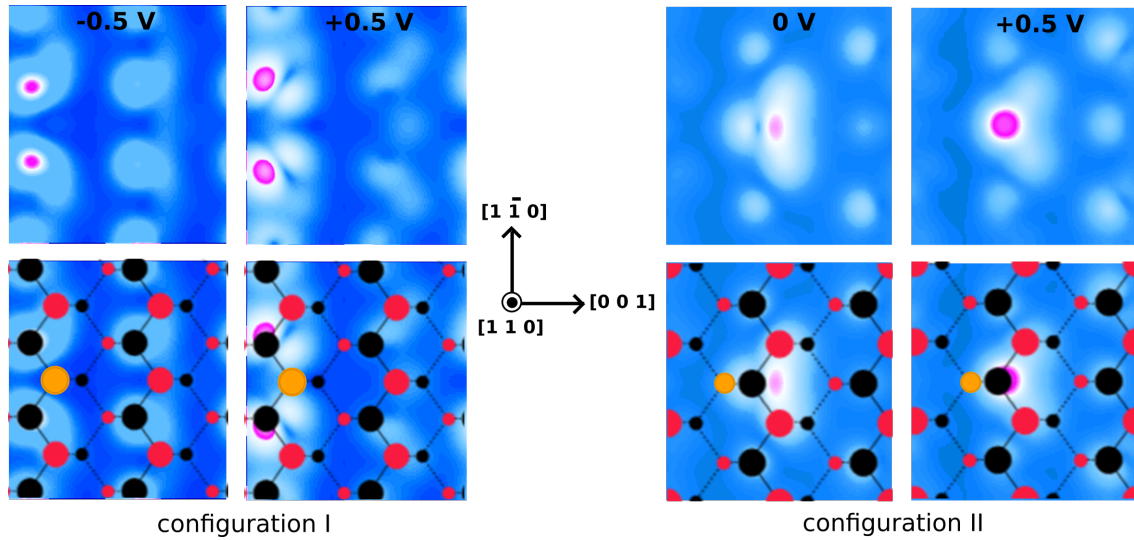


Fig. IV.12: Images STM ($2a \times 3b$, $a = 5.65 \text{ \AA}$ et $b = 4 \text{ \AA}$) simulées pour un atome de Cr en première couche (configuration I) et en deuxième couche (configuration II) de la surface de GaAs(110). Les grosses (petites) boules rouges, noires et jaunes foncées représentent respectivement les atomes de Ga, d'As et de Cr en première (deuxième) couche de la surface de GaAs(110).

surface. Ceci signifie que la contribution des orbitales $4p$ des atomes d'As voisins du Cr en configuration I dominent fortement sur cet état d'énergie.

À $+0.5 \text{ eV}$, on a une distribution de la DOS sur deux atomes d'As plus proche voisins de l'atome de Cr, autour de l'atome de Cr lui-même mais aussi une faible intensité de DOS en forme de "pattes" sur deux atomes de Ga situés à une rangée derrière celle où se situe le Cr. Donnant ainsi une forme de distribution de DOS symétrique par rapport à un plan miroir (001) passant par une rangée d'atome de Ga de la première couche de surface. Ces résultats sont en accord avec les fortes contributions des orbitales p des atomes d'As et de Ga relevées sur l'analyse des résultats de calcul PDOS dans le point (iv).

- Et concernant l'atome de Cr en configuration II (cf. groupe d'images à droite sur la Fig.IV.12), les images ont été simulées aux énergies des pics de PDOS situés au niveau de Fermi ($E_F = 0 \text{ eV}$) et à $E = +0.5 \text{ eV}$ (cf. résultats de calculs de PDOS de la Fig.IV.10.(a1)). La position du Cr dans la deuxième couche de surface est indiquée par les boules jaunes en tailles réduites sur les images.

À $E = 0 \text{ V}$, la distribution spatiale de la DOS est localisée sur l'atome de Cr lui-même, sur son plus proche voisin d'As ainsi que sur ses deux plus proches voisins d'atomes de Ga. Elle apparaît en une forme de deux lobes séparées par une petite dépression et possède une symétrie miroir par rapport à un plan (001) centré sur une rangée d'atomes de Ga de la deuxième couche de surface.

Et à $E = +0.5 \text{ eV}$, on a pratiquement la même distribution de la DOS avec la même symétrie miroir mais marquée par une forte intensité de la DOS sur l'atome d'As plus proche voisin du Cr.

Ainsi pour ces deux valeurs d'énergies, on a un accord entre images STM simulées avec les contributions des orbitales p des atomes d'As et de Ga sur la PDOS sur le Cr en

configuration II.

Nous allons maintenant, à partir de ces discussions sur les résultats des calculs théoriques, analyser nos mesures de STM et de STS sur des atomes de Cr à la surface de GaAs(110).

IV.2.3 Analyse des résultats expérimentaux par les résultats des calculs de la DFT sur Cr à la surface de GaAs(110)

Lors de l'analyse de nos résultats expérimentaux dans le chapitre III, nous avons posé des hypothèses sur les structures obtenus à partir de la manipulation d'atomes de Cr à la surface de GaAs(110) par la pointe du STM. Ces hypothèses ont été basées sur des approches uniquement cristallographiques et bibliographiques. Les résultats de calculs ainsi obtenus sur la structure électronique d'atomes occupant des sites de Ga dans la première et deuxième couche de surface nous ont permis de faire une analyse théorique sur les images STM et sur les mesures de STS réalisés sur les structures que nous avons notées Cr_{Ga}^1 et Cr_{Ga}^2 .

D'abord en interprétant nos mesures de conductances différentielles $dI(V)/dV$ sur les atomes de Cr insérés dans les deux premières couches de surface, nous avons considéré les doublets de pics (p3, p4) et (p5, p6) mesurés sur le Cr_{Ga}^2 comme résultant d'une levée de dégénérescence des pics respectifs p1 et p2 mesurés sur le Cr_{Ga}^1 . Notre deuxième point d'analyse (ii) sur les calculs de PDOS pour le Cr en configuration I et II avait révélé que les quatre pics de PDOS au voisinage du niveau de Fermi calculés pour le Cr en configuration II proviennent d'une levée de dégénérescence des deux pics au voisinage du niveau de Fermi calculés pour le Cr en configuration I. De cet accord entre nos expériences et les calculs DFT, on peut affirmer que le Cr_{Ga}^1 correspond à un atome de Cr dans la première couche de surface et que le Cr_{Ga}^2 correspond à un atome de Cr dans la deuxième couche de surface.

Il reste, donc, à identifier les caractères orbitaux de ces pics de $dI(V)/dV$, en nous aidant de nos analyses des images STM simulées pour les atomes de Cr en configuration I et II.

Mais avant cela il est important de préciser que, avec la petite valeur calculée pour le gap à la surface de GaAs(110) et à cause de l'effet du TIBB sur les énergies de nos pics de conductances différentielles mesurés par STS, une image STM simulée et une image STM mesurée ne sont pas directement comparables pour une même valeur de tension d'imagerie. Par exemple on a vu dans la partie III.4.4 qu'un pic de STS situé à 0 V mesuré sur un Cr_{Ga}^2 peut se retrouver à -0.45 V sous l'effet du TIBB.

Sur la Fig.IV.13 nous avons comparé nos résultats de calculs pour l'atome de Cr en configuration I et nos résultats expérimentaux sur le Cr_{Ga}^1 . Et sur les images STM de cette figure, on peut noter un très bon accord entre les images simulées à $E = -0.5 \text{ eV}$ et à $E = +0.5 \text{ eV}$ pour le Cr en configuration I et les images mesurées expérimentalement pour le Cr_{Ga}^1 à $V = -1.5 \text{ V}$ et à $V = +1.5 \text{ V}$ respectivement.

Et sur la Fig.IV.14 nous avons comparé nos résultats de calculs pour l'atome de Cr en configuration II et nos résultats expérimentaux sur le Cr_{Ga}^2 . Un accord est aussi noté entre les images simulées à $E = 0 \text{ eV}$ et à $E = +0.5 \text{ eV}$ pour le Cr en configuration II et les images mesurées expérimentalement pour le Cr_{Ga}^2 à $V = -1.5 \text{ V}$ et à $V = +1.55 \text{ V}$ respectivement.

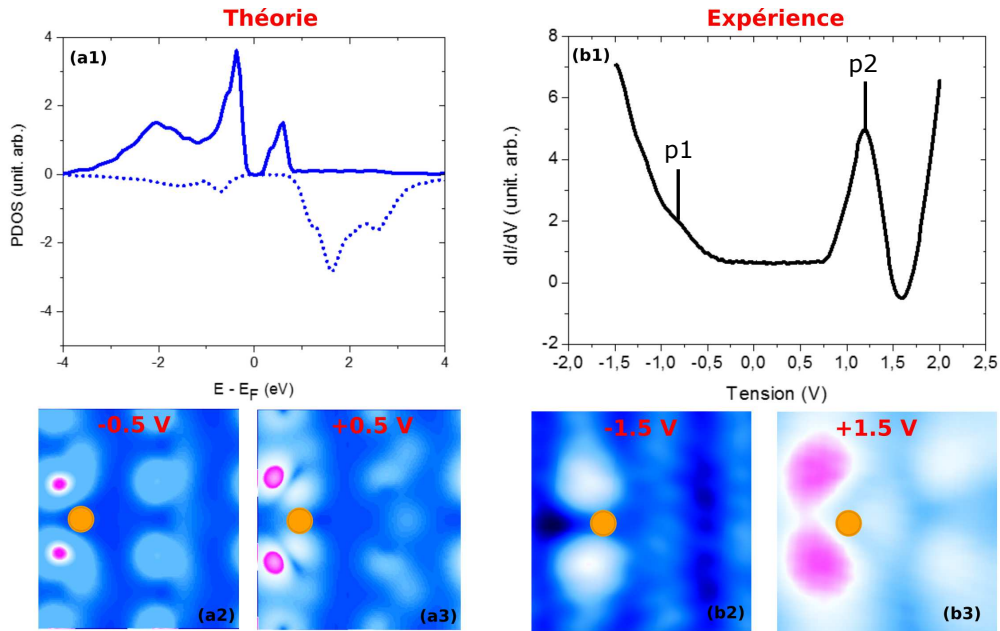


Fig. IV.13: Comparaison entre les calculs théoriques et les mesures expérimentales sur un atome de Cr en première couche de la surface de GaAs(110). Toutes les images STM ont des tailles $2a \times 3b$, $a = 5.65 \text{ \AA}$ et $b = 4 \text{ \AA}$. Les boules en couleurs jaunes foncées indiquent la localisation des atomes de Cr de la première couche de surface.

Compte tenu des interprétations de nos images STM avec les mesures de conductances différentielles dans la partie III.4.4, de nos analyses des images STM simulées avec les résultats de calculs de PDOS dans la partie IV.2.2.(c) ainsi que des précisions que nous avons fait ci-dessus sur l'effet du TIBB, nous pouvons affirmer :

- que les images STM en Fig.IV.13.(b2) et en Fig.IV.13.(b3) représentent les fonctions d'onde respectives des énergies des pics de conductances différentielles p1 et p2 mesurés sur un atome de Cr en première couche de la surface de GaAs(110) ;
- que les images STM en Fig.IV.14.(b2) et en Fig.IV.14.(b3) représentent les fonctions d'onde respectives des énergies des pics de conductances différentielles à p4 et p6 mesurés sur un atome de Cr en deuxième couche de la surface de GaAs(110) ;
- et que les pics de conductances différentielles mesurés sur le Cr_{Ga}^1 et sur le Cr_{Ga}^2 correspondent à des pics de densités des états électroniques provenant de l'hybridation entre les orbitales $3d$ des atomes de Cr et les orbitales $4p$ de leurs plus proches voisins d'atomes d'As et de Ga dans les deux premières couches de la surface de GaAs(110). Avec une forte contribution des orbitales $4p$ des atomes d'As sur les pics p1 et p6.

Cependant le caractère orbitalaire de ces états hybrides (c'est-à-dire le caractère $d_{xy} - p_x$ ou $d_{zx} - p_z$ etc...) ne peut pas être précisé par nos résultats théoriques actuels. Une méthode de calcul, qui est en cours, pour déterminer cela est de projeter à nouveau les pics de PDOS sur les orbitales d du Cr afin de savoir laquelle des orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} possède la contribution majoritaire dans chaque pic de PDOS.

Concernant l'état d'ionisation des atomes de Cr incorporés dans la surface, nous considé-

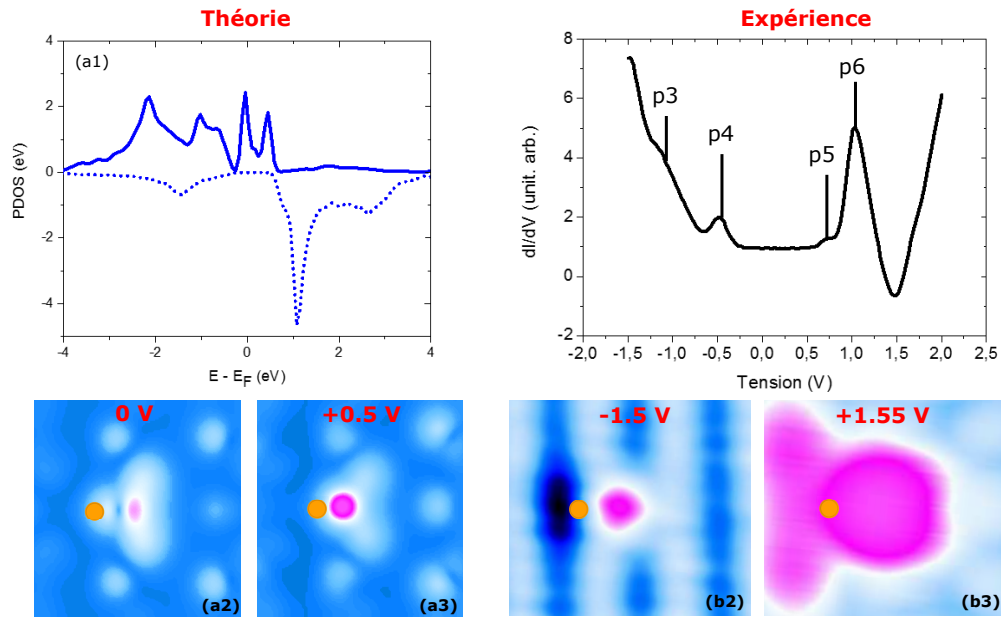


Fig. IV.14: Comparaison entre les calculs théoriques et les mesures expérimentales sur un atome de Cr en deuxième couche de la surface de GaAs(110). Les boules en couleur jaune foncé indiquent la localisation des atomes de Cr de la deuxième couche de surface.

rons qu'ils sont dans leur état Cr^{3+} car les résultats théoriques qui sont en accord avec nos expériences sont réalisés en considérant des atomes de Cr dans leur état neutre (qui apportent les 3 électrons pour remplacer la lacune d'un cation trivalent). Et cet état d'ionisation des atomes de Cr peut expliquer le décalage des bords de bandes de valence et de conduction vers les basses énergies que nous avons constaté sur nos mesures du gap à la surface de GaAs(110). En effet un Cr^{3+} à la place d'un atome de Ga dans la première couche de la surface de GaAs(110) forme trois liaisons avec ses trois atomes d'As voisins. Ainsi la liaison manquante à cet atome de Cr, pour satisfaire son nombre de coordinence qui est égale à quatre, peut être à l'origine de l'existence à la surface d'une charge (-e) qui peut se combiner avec un trou itinérant et ainsi diminuer la concentration d'accepteurs à la surface de GaAs(110). D'où un possible décalage du niveau de Fermi vers le milieu du gap à la surface de GaAs(110) comme nous l'avons observé expérimentalement.

En outre, le calcul de l'énergie de stabilisation nous a montré que le Cr en configuration II est très stable énergétiquement alors que le Cr en configuration I est moins stable. Et expérimentalement, en fait, nous avons trouvé qu'en approchant un adatome de Ga par manipulation atomique proche d'un Cr_{Ga}^1 nous pouvons réinsérer l'adatome de Ga dans la première couche de surface et remettre le Cr en position adatome (cf. statistique sur la manipulation du Cr dans la partie III.4.3). Alors que le Cr_{Ga}^2 , une fois obtenue, ne peut plus être délogé de son site.

IV.2.4 Conclusion

La théorie de la fonctionnelle de la densité nous a permis, en collaboration avec Michele AMATO, de réaliser des calculs *ab initio* sur la structure électronique d'un atome de Cr substituant un atome de Ga dans le GaAs massif et dans les cinq premières couches de la surface de GaAs(110). Les résultats ont montré, d'une part, des pics de densités d'états électroniques dans le gap du GaAs provenant d'une hybridation entre les orbitales $3d$ du Cr en substitution et les orbitales $4p$ et $4s$ de ses plus proches voisins d'atomes d'As et de Ga avec une contribution majoritaire des orbitales atomiques des atomes d'As. D'autre part la comparaison entre les résultats de calculs de PDOS pour un Cr dans le GaAs massif et d'un Cr dans les premières couches de la surface de GaAs(110) a montré que l'effet du champ cristallin tétraédrique qui a un effet de levée de dégénérescence sur les orbitales d d'un atome de Cr dans le GaAs massif ne peut plus être considéré comme tel pour un atome de Cr en surface à cause d'une brisure de la symétrie tétraédrique à la surface de GaAs(110).

Par ailleurs nos mesures de spectroscopie par effet tunnel et nos images STM sur le Cr_{Ga}^1 et sur le Cr_{Ga}^2 sont en accord avec les calculs PDOS et les images STM simulées pour des atomes de Cr en substitution à des atomes de Ga dans la première et deuxième couche de la surface de GaAs(110) respectivement. Ceci nous a permis d'interpréter les pics de conductances différentielles que nous avons mesuré expérimentalement sur Cr_{Ga}^1 et sur le Cr_{Ga}^2 comme des pics de densité d'états électroniques hybridés $p-d$ et de faire correspondre nos images STM aux fonctions d'onde des énergies de certains de ces pics.

Conclusion générale et perspective

Cette thèse a été effectuée dans le cadre d'une étude sur les propriétés électroniques d'un atome magnétique en interaction avec les atomes d'une surface de semi-conducteur. L'étude d'atomes et de molécules magnétiques sur des surfaces de matériaux (métalliques, magnétiques, isolante et semi-conductrice) est un sujet qui est de plus en plus abordé par les équipes STM. Les méthodes dérivées du STM telles que la manipulation atomique, la spectroscopie élastique et inélastique par effet tunnel (STS/IETS) et le STM polarisé en spin forment des outils très puissants et très utilisés pour explorer ces systèmes.

Une première étape, sur chacun de nos échantillons, consistait de réussir à déposer des atomes isolés de Cr sur des faces clivées de GaAs ayant des épaisseurs d'environ 100 micron. C'est une étape délicate qui demande une précision sur la manipulation de l'échantillon, un contrôle de la valeur du flux d'atomes et de leur arrivée sur la face exposée de l'échantillon ainsi qu'un contrôle du temps du processus de dépôt. Néanmoins nous sommes parvenus à maîtriser le dépôt sur des surfaces de GaAs(110) des quantités d'atomes très inférieures à une monocouche et d'avoir des atomes de Cr isolés sur la surface.

Les étapes suivantes consistaient à manipuler ces adatoms de Cr, à les insérer dans les deux premières couches de la surface de GaAs(110) et à réaliser des images STM et des mesures de spectroscopies par effet tunnel sur toutes les structures que nous avons formées sur la surface.

Toutes nos expériences se sont déroulées à très basse température ($T = 5$ K) et dans un appareil de mesure sous ultravide ($P < 10^{-11}$ mbar). Nous avons réussi, par transfert d'énergie à l'aide de la pointe du STM sur des adatoms de Cr, à former d'une manière très reproductible de nouvelles structures sur la surface. Une première analyse, basée sur des approches cristallographique et bibliographique, nous a permis d'identifier ces structures comme des atomes de Cr en substitution à des atomes de Ga dans la première et dans la deuxième couche de la surface de GaAs(110), des triplets formés de deux atomes de Cr et d'un atome de Ga, et des paires formées d'un atome de Cr dans la première couche de surface et d'un adatome de Cr. Les images STM à tension positive sur les atomes de Cr incorporés ont montré des formes étendues sur quelques mailles autour de l'atome, anisotropes et avec des symétries miroir par rapport à des plans centrés sur un axe selon la direction [001] de la surface. Des mesures STS via des mesures de conductances différentielles sur ces structures ont montré des pics aux bords et dans le gap de la surface de GaAs(110).

Des calculs *ab initio* utilisant une méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT) ont été réalisés, en collaboration avec Michele Amato, pour une analyse théorique de nos résultats expérimentaux. Des résultats de calculs de densité d'états projetés sur les orbitales d d'atomes de Cr occupant des sites de Ga dans le GaAs massif et dans les premières couches d'une surface de GaAs(110) ainsi que sur les orbitales s et p de leurs plus proches voisins d'atomes d'As et de Ga ont été obtenus. Une comparaison de ces résultats avec les pics de conductances différentielles que nous avons mesurés sur des atomes de Cr insérés a montré, d'une part, un accord sur une levée de dégénérescence sur un pic introduit dans le gap par un atome de Cr lorsque ce dernier passe de la première vers la deuxième couche de la surface de GaAs(110). D'autre part, en corrigeant nos mesures de STS de l'effet de courbure de bande dû à la pointe du STM, nous avons eu un deuxième accord entre théorie et expérience sur l'existence d'un pic au niveau de Fermi révélé par la spectroscopie sur un atome de Cr en deuxième couche de surface. Des images de STM simulées avec le modèle de Tersoff et Hamann ont également montré d'excellentes similitudes avec nos expériences.

Ainsi les pics de conductances différentielles que nous avons mesurés expérimentalement sur des atomes de Cr en première et deuxième couche de surface ont été interprétés comme provenant d'une hybridation entre les orbitales $3d$ du Cr et les orbitales $4p$ de ses atomes d'As voisins. Et les images STM réalisées sur ces deux structures sont considérées comme les fonctions d'onde associées à certains de leurs pics de STS respectifs.

Cependant certains de nos résultats restent à interpréter ou doivent être reproduits dans d'autres conditions expérimentales. C'est le cas du dédoublement de pic observé sur les paires d'atomes de Cr. Ce phénomène a été pour la première fois observé sur des paires de Mn dans la surface de GaAs(110) et a été interprété comme provenant d'un couplage d'échange ferromagnétique entre les deux atomes magnétiques. Des formations de paires selon différentes directions sur la surface peuvent aider à vérifier cette hypothèse. C'est le cas aussi de l'absence de pics d'IETS sur nos mesures de spectroscopie sur les différentes structures sur la surface. L'application d'un champ magnétique où l'utilisation d'une pointe magnétique pourraient permettre d'être mieux sensible à l'excitation des spins de ces structures.

Cette étude ouvre aussi des perspectives notamment sur des possibles mesures de cycle d'aimantation sur atomes uniques par des techniques de dichroïsme circulaire magnétique au rayon X (XMCD) [46] ou sur la réalisation de mesures d'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) par SP-STM/IETS [53, 54] sur des atomes de Cr en différentes configurations sur une surface de GaAs(110) (adatomes de Cr et Cr en première et deuxième couche de surface). Des mesures de STM polarisé en spin sont déjà en projet dans l'équipe STM au C2N sur ce type de système mais aussi sur des atomes de Fe déposés et/ou insérés dans les premières couches de la surface de GaAs(110) dans un nouvel équipement STM sous champ magnétique tridimensionnel.

Appendices

.1 Rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité

La méthode de Hartree-Fock (HF) est une méthode traditionnelle de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à N fermions utilisant le principe variationnel dans laquelle la fonction d'onde est décrite sous la forme d'un déterminant de Slater. Le formalisme HF est fondé sur une fonction d'onde multiélectronique Ψ^{HF} dépendant ainsi sur $3N$ variables. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique Ψ^{HF} par la densité électronique $\rho(x, y, z)$ en tant que quantité de base des calculs, reformulant ainsi le problème quantique à N corps ($3N$ variables) à un problème à 1 corps (3 variables).

.1.1 Equation de Schrödinger multiélectronique

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation de Schrödinger pour une molécule qui s'écrit :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi$$

où H est l'hamiltonien moléculaire et Ψ la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

De manière à simplifier l'équation de Schrödinger, qui est trop complexe à résoudre dans sa forme ci-dessus, Max Born et Robert Oppenheimer ont considéré la position des noyaux atomiques fixes. Ainsi dans cette approximation, justifiée par le rapport $m/M \ll 1$, l'énergie cinétique des A noyaux peut être négligée et le terme d'interaction entre noyaux peut être considéré comme une constante E_{nn} . L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{nn} \right] \Psi = E\Psi$$

D'où la notation simplifiée

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U]\Psi = E\Psi$$

avec T l'énergie cinétique totale des électrons, V_{ext} le potentiel externe qu'ils ressentent et U le potentiel d'interaction électron-électron.

.1.3 Modèle de Thomas-Fermi

Par définition une fonctionnelle F est une fonction mathématique qui associe à toute fonction $f(x)$ un scalaire $F[f(x)]$. Ainsi une intégrale définie de $f(x)$ est une fonctionnelle de f .

La théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1927. Leur méthode a permis d'écrire l'énergie cinétique T comme une fonctionnelle de la densité d'états électronique $\rho(\vec{r})$:

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d^3\vec{r}.$$

De cette manière il a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron qui peuvent aussi être exprimés en termes de densité électronique :

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d^3\vec{r} + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'.$$

Des termes correctifs ont été ajoutés par Pauli et ensuite par Weizsäcker pour améliorer les limites de cette formule qui ne prend pas en compte l'énergie d'échange due au principe de Pauli et de la corrélation électronique. Néanmoins la formule de Thomas-Fermi ne peut pas décrire la liaison moléculaire [144].

.1.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [145].

Théorème 1 : Pour tout système de particules dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $\rho_0(\vec{r})$ de la particule dans son état fondamental.

Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être déterminés si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

Théorème 2 : Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Pour chaque $V_{ext}(\vec{r})$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité $\rho_0(\vec{r})$ de

l'état fondamental.

Ce second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

Les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode de DFT nous renseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle $F[\rho]$ et en particulier l'expression de l'énergie cinétique $T[\rho]$ qu'il n'est pas possible de trouver une expression analytique pour un système de N électrons en interaction.

.1.5 Méthodes de Kohn-Sham

Walter Kohn et Lu Sham ont proposé en 1965 de remplacer le système d'électrons en interaction par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe [146]. Ils ont alors exprimé l'énergie totale de Hohenberg et Kohn par l'expression :

$$E_S[\rho] = T_S[\rho] + V_S[\rho]$$

où $T_S[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et $V_S[\rho]$ le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est strictement égale à la densité apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn si le potentiel externe $V_S[\rho]$ est définie comme :

$$V_S[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + V_{XC}[\rho].$$

Le premier terme de cette équation est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paires d'électrons et le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, outre l'échange et la corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique. Ce dernier terme n'étant pas connu exactement, le choix d'une fonction d'échange corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche Kohn-Sham. Cette approche conduit donc à un traitement dit *self-consistent field* (méthode du champ auto-cohérent, en français) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiels et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

.1.6 Résolution numérique des équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham sont un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques de la forme :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_{ee} + V_{xc} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i.$$

La résolution de ces équations va permettre de déterminer les orbitales $\phi_i(\vec{r})$ qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2.$$

Ainsi la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie exacte (mises à part l'approximation de Born Oppenheimer et les approches numériques discutés plus haut) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant l'expression du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} constitue la principale difficulté de cette méthode de calcul. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel et deux principaux d'approximations existent : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

a) Approximation de la densité locale (LDA)

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélations respectivement. Dans cette approximation LDA, la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho] d\vec{r}$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons.

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour Local Spin Density Approximation). Cette approche fut initialement introduit par Slater [147] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes dans lesquels les effets relativistes deviennent importants. La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'écrit alors en LSDA :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] d\vec{r},$$

où α et β désignent les spins up et down. Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que l'énergie de liaison etc...

b) Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSDA, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la

densité en chaque point, mais aussi de son gradient. D'une manière générale l'énergie d'échange et de corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta] d\vec{r},$$

On trouve plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation employés dans les calculs DFT. Elles peuvent adopter des formes mathématiques souvent complexes. De manière à simplifier les notations, la convention est de noter les fonctionnelles du nom de leur(s) auteur(s) suivi de la date de publication dans le cas où un même groupe a publié plusieurs fonctionnelles différentes. La fonctionnelle d'échange électronique développée par Axel Becke en 1988 est ainsi notée B88 et la fonctionnelle de corrélation publiée par le même auteur en 1995 est notée B95. Dans le cas où plusieurs auteurs sont impliqués dans le développement, les initiales de ceux-ci sont utilisées pour symboliser la fonctionnelle. La fonctionnelle de corrélation LYP est ainsi nommée du nom de ses trois auteurs Lee, Yang et Parr.

Dans l'article de review publié par Sousa [148] on peut trouver une description complète des différentes fonctionnelles d'échange-corrélation utilisées dans les calculs DFT ainsi que le type d'approximation utilisé (LDA, LSDA, GGA, etc...).

Bibliographie

- [1] M. N. BAIBICH, J. M. BROTO, A. FERT, F. N. VAN DAU, F. PETROFF, P. ETIENNE, G. CREUZET, A. FRIEDERICH & J. CHAZELAS; «Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices»; *Phys. Rev. Lett.* **61**, p. 2472–2475 (1988). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.2472>. 2
- [2] J. BARNAŚ, A. FUSS, R. E. CAMLEY, P. GRÜNBERG & W. ZINN; «Novel magnetoresistance effect in layered magnetic structures : Theory and experiment»; *Phys. Rev. B* **42**, p. 8110–8120 (1990). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.8110>. 2
- [3] S. A. WOLF, D. D. AWSCHALOM, R. A. BUHRMAN, J. M. DAUGHTON, S. VON MOLNÁR, M. L. ROUKES, A. Y. CHTCHELKANOVA & D. M. TREGGER; «Spintronics : A Spin-Based Electronics Vision for the Future»; *Science* **294**, p. 1488–1495 (2001). <http://www.sciencemag.org/content/294/5546/1488.abstract>; <http://www.sciencemag.org/content/294/5546/1488.full.pdf>. 2, 3
- [4] B. DIENY, V. S. SPERIOSU, S. METIN, S. S. P. PARKIN, B. A. GURNEY, P. BAUMGART, & D. R. WILHOIT; «Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures (invited)»; *J. Appl. Phys.* **69**, p. 4774 (1991). <http://dx.doi.org/10.1063/1.348252>. 2
- [5] J. S. MOODERA & G. MATHON; «Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions»; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, p. 248 – 273 (1999). ISSN 0304-8853. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885399005156>. 2
- [6] J. S. MOODERA, J. NOWAK & R. J. M. VAN DE VEERDONK; «Interface Magnetism and Spin Wave Scattering in Ferromagnet-Insulator-Ferromagnet Tunnel Junctions»; *Phys. Rev. Lett.* **80**, p. 2941–2944 (1998). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.2941>. 2
- [7] J. S. MOODERA, L. R. KINDER, T. M. WONG & R. MESERVEY; «Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions»; *Phys. Rev. Lett.* **74**, p. 3273–3276 (1995). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.3273>. 2
- [8] M. JULLIERE; «Tunneling between ferromagnetic films»; *Physics Letters A* **54**, p. 225 – 226 (1975). ISSN 0375-9601. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960175901747>. 2
- [9] M. TANAKA; «Ferromagnet/semiconductor hybrid structures grown by molecular-beam epitaxy»; *Journal of Crystal Growth* **201–202**, p. 660 – 669

- (1999). ISSN 0022-0248. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024898014468>. 3
- [10] A. MAUGER & C. GODART; «The magnetic, optical, and transport properties of representatives of a class of magnetic semiconductors : The europium chalcogenides»; *Physics Reports* **141**, p. 51 – 176 (1986). ISSN 0370-1573. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157386901390>. 3
- [11] W. NOLTING, U. DUBIL & M. MATLAK; «On the true quasiparticle structure of the conduction band of a ferromagnetic semiconductor»; *Journal of Physics C : Solid State Physics* **18**, p. 3687 (1985)<http://stacks.iop.org/0022-3719/18/i=19/a=008>. 3
- [12] H. OHNO; «Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic»; *Science* **281**, p. 951–956 (1998). <http://www.sciencemag.org/content/281/5379/951.abstract>; <http://www.sciencemag.org/content/281/5379/951.full.pdf>. 4
- [13] Y. OHNO, D. K. YOUNG, B. BESCHOTEN, F. MATSUKURA, H. OHNO & D. D. AWSCHALOM; «Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure»; *Nature* **402**, p. 790–792 (1999). 4, 5
- [14] H. MUNEKATA, H. OHNO, S. VON MOLNAR, A. SEGMÜLLER, L. L. CHANG & L. ESAKI; «Diluted magnetic III-V semiconductors»; *Phys. Rev. Lett.* **63**, p. 1849–1852 (1989). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.63.1849>. 4
- [15] H. OHNO, A. SHEN, F. MATSUKURA, A. OIWA, A. ENDO, S. KATSUMOTO & Y. IYE; «(Ga,Mn)As : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs»; *Applied Physics Letters* **69**, p. 363 (1996). <http://dx.doi.org/10.1063/1.118061>. 4, 77
- [16] H. OHNO, H. MUNEKATA, S. VON MOLNÁR & L. L. CHANG; «New diluted magnetic III – V semiconductors (invited)»; *Journal of Applied Physics* **69**, p. 6103–6108 (1991). <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/69/8/10.1063/1.347780>. 4
- [17] H. WU, H. GAN, H. ZHENG, J. LU, H. ZHU, Y. JI, G. LI & J. ZHAO; «Ferromagnetic nature of (Ga, Cr)As epilayers revealed by magnetic circular dichroism»; *Solid State Communications* **151**, p. 456 – 459 (2011). ISSN 0038-1098. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109811000081>. 4, 5, 77
- [18] K. W. EDMONDS, K. Y. WANG, R. P. CAMPION, A. C. NEUMANN, N. R. S. FARLEY, B. L. GALLAGHER & C. T. FOXON; «High-Curie-temperature Ga_{1-x}Mn_xAs obtained by resistance-monitored annealing»; *Applied Physics Letters* **81**, p. 4991–4993 (2002). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1529079>; <http://dx.doi.org/10.1063/1.1529079>. 4
- [19] D. CHIBA, K. TAKAMURA, F. MATSUKURA & H. OHNO; «Effect of low-temperature annealing on (Ga,Mn)As trilayer structures»; *Applied Physics Letters* **82**, p. 3020–3022 (2003). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1571666>; <http://dx.doi.org/10.1063/1.1571666>. 4
- [20] A. DAKHAMA, B. LAKSHMI & D. HEIMAN; «Magnetic interactions and transport in (Ga,Cr)As»; *Phys. Rev. B* **67**, p. 115 204 (2003). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.115204>. 5
- [21] P. M. KOENRAAD & M. E. FLATTE; «Single dopants in semiconductors»; *Nature Materials* **10**, p. 91–100 (2011). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2940>. 5, 7

- [22] T. DIETL, H. OHNO, F. MATSUKURA, J. CIBERT & D. FERRAND; «Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors»; *Science* **287**, p. 1019–1022 (2000). 5
- [23] P. MAHADEVAN & A. ZUNGER; «First-principles investigation of the assumptions underlying model-Hamiltonian approaches to ferromagnetism of 3d impurities in III-V semiconductors»; *Phys. Rev. B* **69**, p. 115211 (2004). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.115211>. 5, 6, 66, 73, 74, 75, 76, 77, 82
- [24] M. A. RUDERMAN & C. KITTEL; «Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons»; *Phys. Rev.* **96**, p. 99–102 (1954). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.96.99>. 5
- [25] T. KASUYA; «A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model»; *Progress of Theoretical Physics* **16**, p. 45 (1956). [+http://dx.doi.org/10.1143/PTP.16.45](http://dx.doi.org/10.1143/PTP.16.45); [/oup/backfile/Content_public/Journal/ptp/16/1/10.1143/PTP.16.45/2/16-1-45.pdf](http://oup/backfile/Content_public/Journal/ptp/16/1/10.1143/PTP.16.45/2/16-1-45.pdf). 5
- [26] K. YOSIDA; «Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys»; *Phys. Rev.* **106**, p. 893–898 (1957). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.106.893>. 5
- [27] C. ZENER; «Interaction Between the d Shells in the Transition Metals»; *Phys. Rev.* **81**, p. 440–444 (1951). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.81.440>. 5
- [28] C. ZENER; «Interaction between the d -Shells in the Transition Metals. III. Calculation of the Weiss Factors in Fe, Co, and Ni»; *Phys. Rev.* **83**, p. 299–301 (1951). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.83.299>. 5
- [29] D. FERRAND, J. CIBERT, C. BOURGOGNON, S. TATARENKO, A. WASIELA, G. FISHMAN, A. BONANNI, H. SITTE, S. KOLEŚNIK, J. JAROSZYŃSKI, A. BARCZ & T. DIETL; «Carrier-induced ferromagnetic interactions in p-doped Zn(1-x)MnxTe epilayers»; *Journal of Crystal Growth* **214–215**, p. 387 – 390 (2000). ISSN 0022-0248. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024800001147>. 5
- [30] H. OHNO, H. MUNEKATA, T. PENNEY, S. VON MOLNÁR & L. L. CHANG; «Magnetotransport properties of p -type (In,Mn)As diluted magnetic III – V semiconductors»; *Phys. Rev. Lett.* **68**, p. 2664–2667 (1992). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.68.2664>. 5
- [31] S. VON MOLNAR, H. MUNEKATA, H. OHNO & L. CHANG; «New diluted magnetic semiconductors based on III–V compounds»; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **93**, p. 356 – 364 (1991). ISSN 0304-8853. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030488539190361D>. 5
- [32] T. DIETL, A. HAURY & Y. MERLE D'AUBIGNÉ; «Free carrier-induced ferromagnetism in structures of diluted magnetic semiconductors»; *Phys. Rev. B* **55**, p. R3347–R3350 (1997). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.R3347>. 5
- [33] R. MATTANA; *Transport polarisé en spin dans des nanostructures semiconductrices*; Theses; Université Paris Sud - Paris XI (2003). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00004917>; jury : Mr Patrick Bruno (rapporteur); Mr Claude Chappert (président); Mr Joël Cibert (rapporteur); Mr Albert Fert (directeur de thèse); Mr Jean-Marie George; Mr Georges Lampel. 5

- [34] B. CLERJAUD; «Transition-metal impurities in 111-V compounds»; *J. Phys. C : Solid State Phys* **18**, p. 3615–3661 (1985). 5, 6
- [35] P. MAHADEVAN & A. ZUNGER; «Ferromagnetism in Mn-doped GaAs due to substitutional-interstitial complexes»; *Phys. Rev. B* **68**, p. 075 202 (2003). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.075202>. 6, 73
- [36] M. LINNARSSON, E. JANZÉN, B. MONEMAR, M. KLEVERMAN & A. THILDERKVIST; «Electronic structure of the GaAs :Mn_{Ga} center»; *Phys. Rev. B* **55**, p. 6938–6944 (1997). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.6938>. 6
- [37] J. J. KREBS & G. H. STAUSS; «EPR of Cr²⁺ (3d⁴) in gallium arsenide : Jahn-Teller distortion and photoinduced charge conversion»; *Phys. Rev. B* **16**, p. 971–973 (1977). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.16.971>. 6
- [38] J. J. KREBS & G. H. STAUSS; «EPR of Cr(3d³) in GaAs—evidence for strong Jahn-Teller effects»; *Phys. Rev. B* **15**, p. 17–22 (1977). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.15.17>.
- [39] U. KAUFMANN & J. SCHNEIDER; «Chromium as a hole trap in GaP and GaAs»; *Applied Physics Letters* **36**, p. 747–748 (1980). <http://dx.doi.org/10.1063/1.91636>; <http://dx.doi.org/10.1063/1.91636>.
- [40] G. MARTINEZ, A. M. HENNEL, W. SZUSZKIEWICZ, M. BALKANSKI & B. CLERJAUD; «Charge transfer Cr³⁺(3d³) → Cr²⁺(3d⁴) in chromium-doped GaAs»; *Phys. Rev. B* **23**, p. 3920–3932 (1981). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.3920>.
- [41] D. C. LOOK, S. CHAUDHURI & L. EAVES; «Positive Identification of the Cr⁴⁺ → Cr³⁺ Thermal Transition in GaAs»; *Phys. Rev. Lett.* **49**, p. 1728–1731 (1982). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.1728>.
- [42] A. M. HENNEL & G. MARTINEZ; «Charge transfer Cr²⁺(d⁴) → Cr¹⁺(d⁵) induced by hydrostatic pressure in chromium-doped GaAs»; *Phys. Rev. B* **25**, p. 1039–1045 (1982). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.25.1039>.
- [43] G. H. STAUSS, J. J. KREBS, S. H. LEE & E. M. SWIGGARD; «New EPR data and photoinduced changes in GaAs : Cr. Reinterpretation of the "second-acceptor" state as Cr⁴⁺»; *Phys. Rev. B* **22**, p. 3141–3143 (1980). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.22.3141>. 6
- [44] L. BOGANI & W. WERNSDORFER; «Molecular spintronics using single-molecule magnets»; *Nature Material* **7**, p. 179 – 186 (2008). ISSN 1476-1122. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2133>. 8
- [45] R. V. VINCENT; *Electronic read-out of a single nuclear spin based on a molecular spin transistor*; Theses; Université de Grenoble (2012). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00945672>. 8
- [46] P. GAMBARDILLA, S. RUSPONI, M. VERONESE, S. S. DHESI, C. GRAZIOLI, A. DALLMEYER, I. CABRIA, R. ZELLER, P. H. DEDERICHS, K. KERN, C. CARBONE & H. BRUNE; «Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles»; *Science* **300**, p. 1130–1133 (2003). ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/300/5622/1130>; <http://science.sciencemag.org/content/300/5622/1130.full.pdf>. 8, 9, 92

- [47] J. A. STROSCIO & D. M. EIGLER; «Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope»; *Science* **254**, p. 1319–1326 (1991). ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/254/5036/1319>; <http://science.sciencemag.org/content/254/5036/1319.full.pdf>. 8, 24
- [48] R. WIESENDANGER, D. BÜRGLER, G. TARRACH, T. SCHAUB, U. HARTMANN, H. J. GÜNTHERODT, I. V. SHVETS & J. M. D. COEY; «Recent advances in scanning tunneling microscopy involving magnetic probes and samples»; *Applied Physics A* **53**, p. 349–355 (1991). ISSN 1432-0630. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00348147>. 8
- [49] V. MADHAVAN, W. CHEN, T. JAMNEALA, M. F. CROMMIE & N. S. WINGREEN; «Tunneling into a Single Magnetic Atom : Spectroscopic Evidence of the Kondo Resonance»; *Science* **280**, p. 567–569 (1998). ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/280/5363/567>; <http://science.sciencemag.org/content/280/5363/567.full.pdf>. 8
- [50] H. C. MANOHARAN, C. P. LUTZ & D. M. EIGLER; «Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure»; *Nature* **403**, p. 512 – 515 (2000). ISSN 0028-0836. <http://dx.doi.org/10.1038/35000508>. 9
- [51] D.-J. CHOI, S. GUISSART, M. ORMAZA, N. BACHELLIER, O. BENGONE, P. SIMON & L. LIMOT; «Kondo Resonance of a Co Atom Exchange Coupled to a Ferromagnetic Tip»; *Nano Letters* **16**, p. 6298–6302 (2016). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02617>; pMID : 27598512; <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02617>. 9
- [52] Y. YAYON, V. W. BRAR, L. SENAPATI, S. C. ERWIN & M. F. CROMMIE; «Observing Spin Polarization of Individual Magnetic Adatoms»; *Phys. Rev. Lett.* **99**, p. 067 202 (2007). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.067202>. 9
- [53] F. MEIER, L. ZHOU, J. WIEBE & R. WIESENDANGER; «Revealing Magnetic Interactions from Single-Atom Magnetization Curves»; *Science* **320**, p. 82–86 (2008). ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/320/5872/82>; <http://science.sciencemag.org/content/320/5872/82.full.pdf>. 9, 92
- [54] A. A. KHAJETOORIANS, T. SCHLENK, B. SCHWEFLINGHAUS, M. DOS SANTOS DIAS, M. STEINBRECHER, M. BOUHASSOUNE, S. LOUNIS, J. WIEBE & R. WIESENDANGER; «Spin Excitations of Individual Fe Atoms on Pt(111) : Impact of the Site-Dependent Giant Substrate Polarization»; *Phys. Rev. Lett.* **111**, p. 157 204 (2013). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.157204>. 10, 92
- [55] A. A. KHAJETOORIANS, J. WIEBE, B. CHILIAN & R. WIESENDANGER; «Realizing All-Spin–Based Logic Operations Atom by Atom»; *Science* **332**, p. 1062–1064 (2011). ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/332/6033/1062>; <http://science.sciencemag.org/content/332/6033/1062.full.pdf>. 10
- [56] A. A. KHAJETOORIANS, S. LOUNIS, B. CHILIAN, A. T. COSTA, L. ZHOU, D. L. MILLS, J. WIEBE & R. WIESENDANGER; «Itinerant Nature of Atom-Magnetization Excitation by Tunneling Electrons»; *Phys. Rev. Lett.* **106**, p. 037 205 (2011). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.037205>. 10
- [57] A. A. KHAJETOORIANS, B. BAXEVANIS, C. HÜBNER, T. SCHLENK, S. KRAUSE, T. O. WEHLING, S. LOUNIS, A. LICHTENSTEIN, D. PFANNKUCHE, J. WIEBE & R. WIESENDANGER; «Current-Driven Spin Dynamics

- of Artificially Constructed Quantum Magnets»; *Science* **339**, p. 55–59 (2013). ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/339/6115/55>; <http://science.sciencemag.org/content/339/6115/55.full.pdf>.
- [58] «Strength and directionality of surface Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida interaction mapped on the atomic scale»; *Nature Physics* **6**, p. 187–191 (2010). ISSN 1745-2473. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1514>.
- [59] C. L. GAO, W. WULFHEKEL & J. KIRSCHNER; «Revealing the 120 Antiferromagnetic Neel Structure in Real Space : One Monolayer Mn on Ag(111)»; *Phys. Rev. Lett.* **101**, p. 267 205 (2008). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.267205>.
- [60] S. HEINZE, M. BODE, A. KUBETZKA, O. PIETZSCH, X. NIE, S. BLÜGEL & R. WIESENDANGER; «Real-Space Imaging of Two-Dimensional Antiferromagnetism on the Atomic Scale»; *Science* **288**, p. 1805–1808 (2000). ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/288/5472/1805>; <http://science.sciencemag.org/content/288/5472/1805.full.pdf>.
- [61] D. SERRATE, P. FERRIANI, Y. YOSHIDA, S.-W. HLA, M. MENZEL, K. VON BERGMANN, S. HEINZE, A. KUBETZKA & R. WIESENDANGER; «Imaging and manipulating the spin direction of individual atoms»; *Nature Nanotechnology* **5**, p. 350 – 353 (2010). ISSN 1748-3387. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.64>. 10
- [62] C. IACOVITA, M. V. RASTEI, B. W. HEINRICH, T. BRUMME, J. KORTUS, L. LIMOT & J. P. BUCHER; «Visualizing the Spin of Individual Cobalt-Phthalocyanine Molecules»; *Phys. Rev. Lett.* **101**, p. 116 602 (2008). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.116602>. 10
- [63] M. ORMAZA, N. BACHELLIER, M. N. FARAGGI, B. VERLHAC, P. ABUFAGER, P. OHRESSER, L. JOLY, M. ROMEO, F. SCHEURER, M.-L. BOCQUET, N. LORENTE & L. LIMOT; «Efficient Spin-Flip Excitation of a Nickelocene Molecule»; *Nano Letters* **17**, p. 1877–1882 (2017). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05204>; PMID : 28199115; <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05204>. 10
- [64] S. L. KAWAHARA; *Tunnelling Spectroscopy of Kondo adatoms and single molecules on a magnetic surface*; Theses; Université Paris-Diderot - Paris VII (2012). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00927225>. 10
- [65] C. F. HIRJIBEHEDIN, C.-Y. LIN, A. F. OTTE, M. TERNES, C. P. LUTZ, B. A. JONES & A. J. HEINRICH; «Large Magnetic Anisotropy of a Single Atomic Spin Embedded in a Surface Molecular Network»; *Science* **317**, p. 1199–1203 (2007). ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/317/5842/1199>; <http://science.sciencemag.org/content/317/5842/1199.full.pdf>. 10
- [66] A. J. HEINRICH, J. A. GUPTA, C. P. LUTZ & D. M. EIGLER; «Single-Atom Spin-Flip Spectroscopy»; *Science* **306**, p. 466–469 (2004). ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/306/5695/466>; <http://science.sciencemag.org/content/306/5695/466.full.pdf>. 10
- [67] C. F. HIRJIBEHEDIN, C. P. LUTZ & A. J. HEINRICH; «Spin Coupling in Engineered Atomic Structures»; *Science* **312**, p. 1021–1024 (2006). ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/312/5776/1021>; <http://science.sciencemag.org/content/312/5776/1021.full.pdf>. 11, 71

- [68] S. LOTH, M. ETZKORN, C. P. LUTZ, D. M. EIGLER & A. J. HEINRICH; «Measurement of Fast Electron Spin Relaxation Times with Atomic Resolution»; *Science* **329**, p. 1628–1630 (2010). ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/329/5999/1628>; <http://science.sciencemag.org/content/329/5999/1628.full.pdf>. 11
- [69] S. LOTH, K. VON BERGMANN, M. TERNES, A. F. OTTE, C. P. LUTZ & A. J. HEINRICH; «Controlling the state of quantum spins with electric currents»; *Nature Physics* **6**, p. 340 – 344 (2010). ISSN 1745-2473. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1616>. 11, 70
- [70] S. LOTH, S. BAUMANN, C. P. LUTZ, D. M. EIGLER & A. J. HEINRICH; «Bistability in Atomic-Scale Antiferromagnets»; *Science* **335**, p. 196–199 (2012). ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/335/6065/196>; <http://science.sciencemag.org/content/335/6065/196.full.pdf>. 12
- [71] A. A. KHAJETOORIANS, B. CHILIAN, J. WIEBE, S. SCHUWALOW, F. LECHERMANN & R. WIESENDANGER; «Detecting excitation and magnetization of individual dopants in a semiconductor»; *Nature* **467**, p. 1084 – 1087 (2010). ISSN 0028-0836. <http://dx.doi.org/10.1038/nature09519>; <http://www.nature.com/nature/journal/v467/n7319/abs/10.1038-nature09519-unlocked.html-supplementary-information>. 13
- [72] T. MATSUI, C. MEYER, L. SACHAROW, J. WIEBE & R. WIESENDANGER; «Electronic states of Fe atoms and chains on InAs(110) from scanning tunneling spectroscopy»; *Phys. Rev. B* **75**, p. 165405 (2007). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.165405>. 13, 70, 71
- [73] A. YAKUNIN, A. SILOV, P. KOENRAAD, W. V. ROY, J. D. BOECK & J. WOLTER; «Imaging of the (Mn²⁺+3d⁵ + hole) complex in GaAs by cross-sectional scanning tunneling microscopy»; *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **21**, p. 947 – 950 (2004). ISSN 1386-9477. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947703007306>; proceedings of the Eleventh International Conference on Modulated Semiconductor Structures. 13, 33, 39
- [74] J.-M. JANCU, J.-C. GIRARD, M. O. NESTOKLON, A. LEMAÎTRE, F. GLAS, Z. Z. WANG & P. VOISIN; «STM Images of Subsurface Mn Atoms in GaAs : Evidence of Hybridization of Surface and Impurity States»; *Phys. Rev. Lett.* **101**, p. 196801 (2008). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.196801>. 40, 41, 50
- [75] A. YAKUNIN, A. SILOV, P. KOENRAAD, W. V. ROY, J. D. BOECK & J. WOLTER; «Charge manipulation and imaging of the Mn acceptor state in GaAs by cross-sectional scanning tunneling microscopy»; *Superlattices and Microstructures* **34**, p. 539 – 545 (2003). ISSN 0749-6036. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749603604000916>; proceedings of the joint 6th International Conference on New Phenomena in Mesoscopic Structures and 4th International Conference on Surfaces and Interfaces of Mesoscopic Devices. 39
- [76] A. M. YAKUNIN, A. Y. SILOV, P. M. KOENRAAD, J. H. WOLTER, W. VAN ROY, J. DE BOECK, J.-M. TANG & M. E. FLATTÉ; «Spatial Structure of an Individual Mn Acceptor in GaAs»; *Phys. Rev. Lett.* **92**, p. 216806 (2004). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.216806>. 39, 40, 50

- [77] J. K. GARLEFF, A. P. WIJNHEIJMER, A. Y. SILOV, J. VAN BREE, W. VAN ROY, J.-M. TANG, M. E. FLATTÉ & P. M. KOENRAAD; «Enhanced binding energy of manganese acceptors close to the GaAs(110) surface»; *Phys. Rev. B* **82**, p. 035 303 (2010). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.035303>. 39
- [78] T. TSURUOKA, R. TANIMOTO, N. TACHIKAWA, S. USHIODA, F. MATSUKURA & H. OHNO; «Microscopic identification of dopant atoms in Mn-doped GaAs layers»; *Solid State Communications* **121**, p. 79 – 82 (2002). ISSN 0038-1098. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109801004719>.
- [79] A. RICARDELLA, P. ROUSHAN, S. MACK, B. ZHOU, D. A. HUSE, D. D. AW-SCHALOM & A. YAZDANI; «Visualizing Critical Correlations Near the Metal-Insulator Transition in Ga_{1-x}Mn_xAs»; *Science* **327**, p. 665–669 (2010). ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/327/5966/665>; <http://science.sciencemag.org/content/327/5966/665.full.pdf>.
- [80] C. ÇELEBI, J. K. GARLEFF, A. Y. SILOV, A. M. YAKUNIN, P. M. KOENRAAD, W. VAN ROY, J.-M. TANG & M. E. FLATTÉ; «Surface Induced Asymmetry of Acceptor Wave Functions»; *Phys. Rev. Lett.* **104**, p. 086 404 (2010). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.086404>. 39, 40
- [81] C. ÇELEBI, P. M. KOENRAAD, A. Y. SILOV, W. VAN ROY, A. M. MONAKHOV, J.-M. TANG & M. E. FLATTÉ; «Anisotropic spatial structure of deep acceptor states in GaAs and GaP»; *Phys. Rev. B* **77**, p. 075 328 (2008). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.075328>.
- [82] S. LOTH, M. WENDEROTH & R. G. ULBRICH; «Asymmetry of acceptor wave functions caused by surface-related strain and electric field in InAs»; *Phys. Rev. B* **77**, p. 115 344 (2008). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.115344>. 33, 39
- [83] D. KITCHEN, A. RICARDELLA & Y. A.; «Spatial structure of a single Mn impurity state on GaAs(110) surface»; *Journal of Semiconductivity: Incorporating Novel Magnetism* **18**, p. 23 (2005). 21, 33, 42, 46, 48
- [84] D. KITCHEN, A. RICARDELLA, J.-M. TANG, M. E. FLATTE & A. YAZDANI; «Atom-by-atom substitution of Mn in GaAs and visualization of their hole-mediated interactions»; *Nature* **442**, p. 436 – 439 (2006). <http://dx.doi.org/10.1038/nature04971>. 22, 42, 43, 47, 52, 69
- [85] D. KITCHEN, A. RICARDELLA, P. ROUSHAN, J.-M. TANG, M. E. FLATTÉ & A. YAZDANI; «Hole-mediated interactions of Mn acceptors on GaAs (110) (invited)»; *Journal of Applied Physics* **101**, p. 09G515 (2007). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2694511>; <http://dx.doi.org/10.1063/1.2694511>. 42, 69
- [86] D. S. KITCHEN; *Atom by atom substitution of transition metals in GaAs and visualization of hole-mediated interactions*; Theses; University of Illinois at Urbana-Champaign (2006). <http://wwwphy.princeton.edu/~yazdaniweb/dissertations/Kitchen.pdf>. 24, 25, 42, 43, 67
- [87] A. RICARDELLA, D. KITCHEN & A. YAZDANI; «Mapping the wave function of transition metal acceptor states in the GaAs surface»; *Phys. Rev. B* **80**, p. 045 318 (2009). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.045318>. 22, 33, 42, 47, 48, 62

- [88] S. MÜHLENBEREND, M. GRUYTERS & R. BERNDT ; «Fe impurity-induced electronic states at the GaAs(110) surface» ; *Phys. Rev. B* **88**, p. 115301 (2013). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.115301>. 33, 42, 46, 48, 79
- [89] A. BENJAMIN, D. LEE & J. GUPTA ; «Tuning the electronic states of individual Co acceptors in GaAs» ; *Journal of Vacuum Science and Technology B* **31**, p. 1–4 (2013). <http://dx.doi.org/10.1116/1.4803841>. 22, 33, 42, 79
- [90] Y. J. SONG, S. C. ERWIN, G. M. RUTTER, P. N. FIRST, N. B. ZHITENEV & J. A. STROSCIO ; «Making Mn Substitutional Impurities in InAs using a Scanning Tunneling Microscope» ; *Nano Letters* **9**, p. 4333–4337 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/nl902575g>; pMID : 19788272; <http://dx.doi.org/10.1021/nl902575g>. 13, 22, 23, 33, 42, 47, 51, 52
- [91] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER & E. WEIBEL ; «Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy» ; *Phys. Rev. Lett.* **49**, p. 57–61 (1982). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.57>. 15
- [92] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER & E. WEIBEL ; «7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space» ; *Phys. Rev. Lett.* **50**, p. 120–123 (1983). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.50.120>. 15
- [93] A. F. G. WYATT ; «Anomalous Densities of States in Normal Tantalum and Niobium» ; *Phys. Rev. Lett.* **13**, p. 401–404 (1964). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.13.401>. 15
- [94] J. M. ROWELL & L. Y. L. SHEN ; «Zero-Bias Anomalies in Normal Metal Tunnel Junctions» ; *Phys. Rev. Lett.* **17**, p. 15–19 (1966). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.17.15>.
- [95] J. APPELBAUM ; «"s - d" Exchange Model of Zero-Bias Tunneling Anomalies» ; *Phys. Rev. Lett.* **17**, p. 91–95 (1966). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.17.91>.
- [96] P. W. ANDERSON ; «Localized Magnetic States and Fermi-Surface Anomalies in Tunneling» ; *Phys. Rev. Lett.* **17**, p. 95–97 (1966). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.17.95>.
- [97] J. A. APPELBAUM ; «Exchange Model of Zero-Bias Tunneling Anomalies» ; *Phys. Rev.* **154**, p. 633–643 (1967). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.154.633>. 15
- [98] J. BARDEEN ; «Tunnelling from a Many-Particle Point of View» ; *Phys. Rev. Lett.* **6**, p. 57–59 (1961). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.6.57>. 16
- [99] J. BARDEEN, L. N. COOPER & J. R. SCHRIEFFER ; «Theory of Superconductivity» ; *Phys. Rev.* **108**, p. 1175–1204 (1957). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.1175>. 16
- [100] J. TERSOFF & D. R. HAMANN ; «Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope» ; *Phys. Rev. Lett.* **50**, p. 1998–2001 (1983). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.50.1998>. 16
- [101] J. TERSOFF & D. R. HAMANN ; «Theory of the scanning tunneling microscope» ; *Phys. Rev. B* **31**, p. 805–813 (1985). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.805>. 16, 80

- [102] O. FISCHER, M. KUGLER, I. MAGGIO-APRILE, C. BERTHOD & C. RENNER ; «Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors» ; *Rev. Mod. Phys.* **79**, p. 353–419 (2007). <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.79.353>. 17
- [103] D. M. EIGLER & E. K. SCHWEIZER ; «Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope» ; *Nature* **344**, p. 524–526 (1990). <http://dx.doi.org/10.1038/344524a0>. 18
- [104] G. MEYER, J. REPP, S. ZÖPHEL, K.-F. BRAUN, S. W. HLA, S. FÖLSCH, L. BARTELS, F. MORESCO & K. H. RIEDER ; «Controlled Manipulation of Atoms and Small Molecules with a Low Temperature Scanning Tunneling Microscope» ; *Single Molecules* **1**, p. 79–86 (2000). ISSN 1438-5171. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1438-5171\(200004\)1:1<79::AID-SIM079>3.0.CO;2-R](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1438-5171(200004)1:1<79::AID-SIM079>3.0.CO;2-R). 18, 19
- [105] K. MORGENSTERN, N. LORENTE & K.-H. RIEDER ; «Controlled manipulation of single atoms and small molecules using the scanning tunnelling microscope» ; *physica status solidi (b)* **250**, p. 1671–1751 (2013). ISSN 1521-3951. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201248392>. 18, 19, 20, 21
- [106] G. MEYER, F. MORESCO, S. W. HLA, J. REPP, K.-F. BRAUN, S. FÖLSCH & K. H. RIEDER ; «Manipulation of Atoms and Molecules with the Low-Temperature Scanning Tunneling Microscope» ; *Japanese Journal of Applied Physics* **40**, p. 4409 (2001)<http://stacks.iop.org/1347-4065/40/i=6S/a=4409>. 18, 19
- [107] D. M. EIGLER, C. P. LUTZ & W. E. RUDGE ; «An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope» ; *Nature* **352**, p. 600–603 (1991). <http://dx.doi.org/10.1038/352600a0>. 19, 20
- [108] B. NEU, G. MEYER & K.-H. RIEDER ; «CONTROLLED VERTICAL AND LATERAL MANIPULATION OF SINGLE ATOMS AND MOLECULES WITH THE SCANNING TUNNELING MICROSCOPE» ; *Modern Physics Letters B* **09**, p. 963–969 (1995). <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217984995000929>. 21
- [109] L. BARTELS, G. MEYER & K.-H. RIEDER ; «Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope : A route to chemical contrast» ; *Applied Physics Letters* **71**, p. 213–215 (1997). <http://dx.doi.org/10.1063/1.119503> ; <http://dx.doi.org/10.1063/1.119503>. 21
- [110] S. FÖLSCH, J. YANG, C. NACCI & K. KANISAWA ; «Atom-By-Atom Quantum State Control in Adatom Chains on a Semiconductor» ; *Phys. Rev. Lett.* **103**, p. 096 104 (2009). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.096104>. 21
- [111] K. SUZUKI, S. FÖLSCH & K. KANISAWA ; «Assembling Indium Atoms into Nanostructures on a Cleaved InAs(110) Surface» ; *Applied Physics Express* **4**, p. 085 002 (2011)<http://stacks.iop.org/1882-0786/4/i=8/a=085002>. 21
- [112] R. M. FEENSTRA ; «Electrostatic potential for a hyperbolic probe tip near a semiconductor» ; *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **21**, p. 2080–2088 (2003). <http://avs.scitation.org/doi/abs/10.1116/1.1606466> ; <http://avs.scitation.org/doi/pdf/10.1116/1.1606466>. 24

- [113] R. M. FEENSTRA, S. GAAN, G. MEYER & K. H. RIEDER; «Low-temperature tunneling spectroscopy of Ge(111) $c(2 \times 8)$ surfaces»; *Phys. Rev. B* **71**, p. 125316 (2005). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.125316>. 24, 26
- [114] R. FEENSTRA; «SEMITIP»; <http://www.andrew.cmu.edu/user/feenstra/>. 24
- [115] L. SMIT, T. DERRY & J. V. D. VEEN; «The relaxed GaAs(110) surface : Are bond-lengths conserved?»; *Surface Science* **150**, p. 245 – 251 (1985). ISSN 0039-6028. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602885902213>. 35, 36
- [116] R. M. FEENSTRA, J. A. STROSCIO, J. TERSOFF & A. P. FEIN; «Atom-selective imaging of the GaAs(110) surface»; *Phys. Rev. Lett.* **58**, p. 1192–1195 (1987). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.1192>. 36, 37
- [117] J. R. CHELIKOWSKY & M. L. COHEN; «Self-consistent pseudopotential calculation for the relaxed (110) surface of GaAs»; *Phys. Rev. B* **20**, p. 4150–4159 (1979). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.20.4150>. 36, 37, 38, 81
- [118] R. MÖLLER, J. FRAXEDAS, C. BAUR, B. KOSLOWSKI & K. DRANSFELD; «Occupied and unoccupied states of the GaAs(110) surface as measured by scanning tunneling microscopy»; *Surface Science* **269–270**, p. 817 – 822 (1992). ISSN 0039-6028. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003960289291354E>.
- [119] P. EBERT, B. ENGELS, P. RICHARD, K. SCHROEDER, S. BLÜGEL, C. DOMKE, M. HEINRICH & K. URBAN; «Contribution of Surface Resonances to Scanning Tunneling Microscopy Images : (110) Surfaces of III-V Semiconductors»; *Phys. Rev. Lett.* **77**, p. 2997–3000 (1996). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.2997>.
- [120] A. J. HEINRICH, M. WENDEROTH, M. A. ROSENRETER, M. A. SCHNEIDER & R. G. ULBRICH; «Scanning tunneling microscopy of the atomic structure of the GaAs (110) surface at reduced tip sample separation»; *Applied Physics Letters* **70**, p. 449–451 (1997). <http://dx.doi.org/10.1063/1.118314>; <http://dx.doi.org/10.1063/1.118314>.
- [121] B. ENGELS, P. RICHARD, K. SCHROEDER, S. BLÜGEL, P. EBERT & K. URBAN; «Comparison between ab initio theory and scanning tunneling microscopy for (110) surfaces of III-V semiconductors»; *Phys. Rev. B* **58**, p. 7799–7815 (1998). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.7799>. 36
- [122] G. J. DE RAAD, D. M. BRULS, P. M. KOENRAAD & J. H. WOLTER; «STM observations of GaAs(110) showing the top and bottom zig-zag rows of the surface»; *Phys. Rev. B* **64**, p. 075314 (2001). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.075314>.
- [123] G. J. DE RAAD, D. M. BRULS, P. M. KOENRAAD & J. H. WOLTER; «Interplay between tip-induced band bending and voltage-dependent surface corrugation on GaAs(110) surfaces»; *Phys. Rev. B* **66**, p. 195306 (2002). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.195306>.
- [124] V. ARPIAINEN, T. T. RANTALA & J. NIEMINEN; «Interpretation of orientational contrast in {STM} images of GaAs(1 1 0) cleavage surface»; *Surface Science* **584**, p. 27 – 34 (2005). ISSN 0039-6028. <http://www.sciencedirect.com/science/>

- [article/pii/S003960280500364X](#); selected papers of the Fifth Nordic Conference on Surface Science (NCSS-5). 35, 37
- [125] A. M. YAKUNIN, A. Y. SILOV, P. M. KOENRAAD, J.-M. TANG, M. E. FLATTÉ, W. V. ROY, J. D. BOECK & J. H. WOLTER; «Spatial Structure of Mn-Mn Acceptor Pairs in GaAs»; *Phys. Rev. Lett.* **95**, p. 256 402 (2005). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.256402>. 40
- [126] M. R. MAHANI, M. F. ISLAM, A. PERTSOVA & C. M. CANALI; «Electronic structure and magnetic properties of Mn and Fe impurities near the GaAs (110) surface»; *Phys. Rev. B* **89**, p. 165 408 (2014). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.165408>. 42, 78, 79
- [127] Z. FANG & Z. YI; «Ab-initio studies on the electronic properties of Fe dopant in GaAs(110) surface»; *Computational Materials Science* **118**, p. 4 – 10 (2016). ISSN 0927-0256. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025616300830>. 42, 78, 79
- [128] Z. FANG & Z. YI; «Substitutional Co dopant on the GaAs(110) surface : A first principles study»; *Physica B: Condensed Matter* **502**, p. 1 – 4 (2016). ISSN 0921-4526. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452616303623>. 42, 78, 79
- [129] A. L. BENJAMIN, D. LEE & J. A. GUPTA; «Tuning the electronic states of individual Co acceptors in GaAs»; *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **31**, p. 04D102 (2013). <http://dx.doi.org/10.1116/1.4803841>; <http://dx.doi.org/10.1116/1.4803841>. 46, 47, 48
- [130] A. TANINAKA, S. YOSHIDA, K. KANAZAWA, E. HAYAKI, O. TAKEUCHI & H. SHIGEKAWA; «Attractive interaction between Mn atoms on the GaAs(110) surface observed by scanning tunneling microscopy»; *Nanoscale* **8**, p. 12 118–12 122 (2016). <http://dx.doi.org/10.1039/C6NR02190E>. 46
- [131] K. KANAZAWA, T. NISHIMURA, S. YOSHIDA, H. SHIGEKAWA & S. KURODA; «Cr impurity-induced electronic states in ZnTe(110) surface»; *Japanese Journal of Applied Physics* **54**, p. 08LB01 (2015) <http://stacks.iop.org/1347-4065/54/i=8S2/a=08LB01>. 46
- [132] B. FAIN; *Analysis of structural and electronic properties of InAsP/InP(001) quantum dots : towards an efficient single photon source at telecommunication wavelength*; Theses; Ecole Polytechnique X (2012). <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00776836>. 71
- [133] P. MAHADEVAN & A. ZUNGER; «Trends in ferromagnetism, hole localization, and acceptor level depth for Mn substitution in GaN, GaP, GaAs, and GaSb»; *Applied Physics Letters* **85**, p. 2860–2862 (2004). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1799245>; <http://dx.doi.org/10.1063/1.1799245>. 73, 77
- [134] P. MAHADEVAN, A. ZUNGER & D. D. SARMA; «Unusual Directional Dependence of Exchange Energies in GaAs Diluted with Mn : Is the RKKY Description Relevant ?»; *Phys. Rev. Lett.* **93**, p. 177 201 (2004). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.177201>. 73, 77

- [135] K. SATO, L. BERGQVIST, J. KUDRNOVSKÝ, P. H. DEDERICHS, O. ERIKSSON, I. TUREK, B. SANYAL, G. BOUZERAR, H. KATAYAMA-YOSHIDA, V. A. DINH, T. FUKUSHIMA, H. KIZAKI & R. ZELLER; «First-principles theory of dilute magnetic semiconductors»; *Rev. Mod. Phys.* **82**, p. 1633–1690 (2010). <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.1633>. 73, 77
- [136] K. SATO, L. BERGQVIST, J. KUDRNOVSKÝ, P. H. DEDERICHS, O. ERIKSSON, I. TUREK, B. SANYAL, G. BOUZERAR, H. KATAYAMA-YOSHIDA, V. A. DINH, T. FUKUSHIMA, H. KIZAKI & R. ZELLER; «First-principles theory of dilute magnetic semiconductors»; *Rev. Mod. Phys.* **82**, p. 1633–1690 (2010). <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.1633>. 73
- [137] K. SATO, P. DEDERICHS, H. KATAYAMA-YOSHIDA & J. KUDRNOVSKY; «Magnetic impurities and materials design for semiconductor spintronics»; **340-342**, p. 863–869 (2003). 73
- [138] K. SATO, P. H. DEDERICHS, K. ARAKI & H. KATAYAMA-YOSHIDA; «Ab initio materials design and Curie temperature of GaN-based ferromagnetic semiconductors»; *physica status solidi (c)* **0**, p. 2855–2859 (2003). ISSN 1610-1642. <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200303289>. 73
- [139] L. M. SANDRATSKII & P. BRUNO; «Electronic structure, exchange interactions, and Curie temperature in diluted III-V magnetic semiconductors : (GaCr)As, (GaMn)As, (GaFe)As»; *Phys. Rev. B* **67**, p. 214402 (2003). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.214402>. 73
- [140] B. SANYAL & S. MIRBT; «Electronic structure and magnetism of diluted magnetic semiconductors—a first principles study»; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **290**, p. 1408 – 1411 (2005). ISSN 0304-8853. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885304017111>; proceedings of the Joint European Magnetic Symposia (JEMS' 04). 73
- [141] D. MING MA, Y. YONG CHAI, V. WANG, E. LING LI & W. SHI; «Electronic structure, magnetic and optical properties of Cr-doped GaAs using hybrid density functional»; *Computational Materials Science* **113**, p. 75 – 79 (2016). ISSN 0927-0256. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025615007351>. 73, 77, 81
- [142] K. BADIANE, M. AMATO, G. RODARY, C. DAVID & J.-C. GIRARD; «En cours de rédaction»; . 80
- [143] P. GIANNOZZI, S. BARONI, N. BONINI, M. CALANDRA, R. CAR, C. CAVAZZONI, D. CERESOLI, G. L. CHIAROTTI, M. COCCIONI, I. DABO, A. D. CORSO, S. DE GIRONCOLI, S. FABRIS, G. FRATESI, R. GEBAUER, U. GERSTMANN, C. GOUGOUSSIS, A. KOKALJ, M. LAZZERI, L. MARTIN-SAMOS, N. MARZARI, F. MAURI, R. MAZZARELLO, S. PAOLINI, A. PASQUARELLO, L. PAULATTO, C. SBRACCIA, S. SCANDOLO, G. SCLAUZERO, A. P. SEITSONEN, A. SMOGUNOV, P. UMARI & R. M. WENTZCOVITCH; «QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials»; *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, p. 395 502 (2009). 80
- [144] E. TELLER; «On the Stability of Molecules in the Thomas-Fermi Theory»; *Rev. Mod. Phys.* **34**, p. 627–631 (1962). <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.34.627>. 94

- [145] P. HOHENBERG & W. KOHN; «Inhomogeneous Electron Gas»; *Phys. Rev.* **136**, p. B864–B871 (1964). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>. 94
- [146] W. KOHN & L. J. SHAM; «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects»; *Phys. Rev.* **140**, p. A1133–A1138 (1965). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>. 95
- [147] J. C. SLATER; «A Simplification of the Hartree-Fock Method»; *Phys. Rev.* **81**, p. 385–390 (1951). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.81.385>. 96
- [148] S. F. SOUSA, P. A. FERNANDES & M. J. RAMOS; «General Performance of Density Functionals»; *The Journal of Physical Chemistry A* **111**, p. 10439–10452 (2007). <http://dx.doi.org/10.1021/jp0734474>; pMID : 17718548; <http://dx.doi.org/10.1021/jp0734474>. 97