

Titre: Effets magnéto-plasmoniques dans les milieux effectifs composés de métaux ferromagnétiques
Title: Effects magnéto-plasmoniques dans les milieux effectifs composés de métaux ferromagnétiques

Auteur: Gabriel Monette
Author:

Date: 2014

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Monette, G. (2014). Effets magnéto-plasmoniques dans les milieux effectifs composés de métaux ferromagnétiques [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1353/>
Citation:

Document en libre accès dans PolyPublie Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1353/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: David Ménard, & Sébastien Francoeur
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

EFFETS MAGNÉTO-PLASMONIQUES DANS LES MILIEUX EFFECTIFS COMPOSÉS
DE MÉTAUX FERROMAGNÉTIQUES

GABRIEL MONETTE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR
(GÉNIE PHYSIQUE)
FÉVRIER 2014

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

EFFETS MAGNÉTO-PLASMONIQUES DANS LES MILIEUX EFFECTIFS COMPOSÉS
DE MÉTAUX FERROMAGNÉTIQUES

présentée par : MONETTE Gabriel
en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. TEYSSEDOU ALBERTO, Ph.D., président

M. MÉNARD David, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. FRANCOEUR Sébastien, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. MARTINU Ludvik, Ph.D., membre

M. MORRIS Denis, Ph.D., membre

À Édouard et Caroline. . .

REMERCIEMENTS

Je veux tout d'abord remercier chaleureusement mon directeur et co-directeur de recherche, les professeurs David Ménard et Sébastien Francoeur. Contre vents et marées, David et Sébastien m'ont épaulé à travers ces années, et m'ont permis d'achever le travail ici présenté. Leur contribution à ce travail va au-delà de la simple formalité d'être des personnes ressources au plan académique. David et Sébastien ont rempli la tâche de formation et de critique comme peu l'auraient fait, quand le temps était à la recherche, et de soutien moral dans les temps plus difficiles. Le support financier qui m'a été possible de toucher aura aussi été indissociable de la réussite du projet.

J'aimerais également remercier les professeurs Alberto Teyssedou, Ludvik Martinu, Denis Morris, pour avoir cordialement accepté de siéger sur mon comité de thèse. Leurs commentaires et suggestions pour améliorer le document seront très appréciés.

Le département de génie physique, en particulier son corps professoral, a également été une ressource précieuse. Plusieurs professeurs, dont Arthur Yelon et Rémo A. Masut, ont contribué sur le plan scientifique à ce travail au moyen de discussions instructives et éclairantes.

Samuel Lambert-Milot et Nima Nateghi méritent de fait une mention particulière pour leur travail au MOVPE. Sans eux, les échantillons caractérisés n'auraient jamais été synthétisés en premier lieu. Leur travail méticuleux sur les caractérisations structurales par microscopie électronique à transmission, entre autre, aura permis de mettre en place les pièces d'un modèle de milieu effectif, de baliser les paramètres des systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse, et d'orienter les processus de croissance pour obtenir des échantillons pouvant être sondés optiquement. Nicholas Schmidt, également, a réalisé des travaux de caractérisation magnétique et a synthétisé des échantillons à base de MnP qui ont été très utiles pour ce travail.

Au laboratoire, les gens avec qui j'ai eu la chance de travailler auront fait de ces années une période faste en amitiés et en camaraderies. Du groupe de David Ménard, je ne peux passer sous le silence les interactions que j'ai eu avec Christian Lacroix, Louis-Philippe Carignan, Élyse Adam, Vincent Boucher, Dany Chagnon, Alexandre Ouimet, Nima Nateghi, Nicholas Schmidt, Salah Hadj-Messaoud, Jonathan Bellemare, Basile Dufay, Luiz Melo, Paul Boyer, Nicolas Teyssedou, Amir Roohi et Mehran Yazdizadeh. Du groupe de Sébastien Francoeur, je veux remercier Gabriel Éthier-Majcher, Philippe St-Jean, Alaric Bergeron et Patrick Lavoie pour d'incalculables heures au laboratoire à partager les hauts et les bas de la recherche expérimentale.

Le soutien le plus indéfectible m'est venu de ma famille. Denis et Johanne, vous êtes des

parents extraordinaires et avez su m'appuyer dans ce long processus. Mes soeurs Christine et Mélissa, je vous aime et j'ai apprécié vos mots d'encouragement tout au long de mes études. Caroline, tu es la femme de ma vie, et ce que tu as dû endurer dans les dernières années, tout en restant vaillante à mes côtés, relève de l'exploit. Je te lève mon chapeau, mais surtout je te dédie mon travail. Je te prie de le partager avec celui qui aura remis les pendules à l'heure alors que je ne croyais plus jamais finir, Édouard, notre trésor...

RÉSUMÉ

Une phase de précipités ferromagnétiques et métalliques dans une matrice semi-conductrice conservant son caractère épitaxial représente un matériau effectif hors du commun très intéressant au point de vue de la recherche fondamentale et des applications technologiques. Considérés initialement comme des produits malencontreusement formés lors de la croissance des certains semi-conducteurs magnétiques dilués, ces matériaux présentent toutefois des caractéristiques pouvant être mises à profit, comme leur fort couplage optique dû à la phase précipitée. Les systèmes de GaP:MnP étudiés dans le cadre de cette thèse présentent ce genre de matériaux où les précipités (MnP) forment une phase ferromagnétique et métallique, alors que la matrice environnante (GaP) est épitaxiale. Afin de bien comprendre l'impact de la matrice de GaP sur les nanoagrégats de MnP, une couche mince de MnP crue sur verre et une membrane de polystyrène contenant des nanoagrégats de MnP ont également été étudiés.

Les mesures optiques et magnéto-optiques ont été réalisées au moyen d'un montage expérimental assemblé au laboratoire. Son design modulaire permet d'alterner entre des mesures en température, en champ magnétique, en polarisation et en longueur d'onde, ou encore de combiner ces aspects au besoin. Les techniques expérimentales employées sont décrites et les incertitudes associées aux mesures sont évaluées.

La caractérisation magnéto-optique des matériaux hétérogènes GaP:MnP a permis de mettre en évidence une impressionnante gyrotropie qui s'élève à $6^\circ/\mu\text{m}$ (épaisseur effective de MnP) à 210 K et 410 mT, dans la portion visible du spectre électromagnétique. Cette gyrotropie est plus élevée par volume de MnP que pour une couche mince de MnP ($3^\circ/\mu\text{m}$) aux mêmes conditions de température et de champ magnétique appliqué. L'origine de l'activité optique générée par le champ magnétique appliqué a été identifiée comme étant l'aimantation de la phase de MnP dans le matériau effectif, tout comme dans la couche mince. Une série de mesures d'hystérésis magnétométriques et magnéto-optiques à différentes températures sur ces systèmes à base de MnP a démontré que le champ magnétique appliqué n'est pas une composante importante de la gyrotropie induite, mais seulement la cause de la variation de l'état d'aimantation, qui à son tour domine l'effet magnéto-optique.

Les mesures indépendantes de l'aimantation et de la rotation du plan de polarisation de la lumière à une énergie de 1,89 eV (655 nm) ont permis d'extraire le préfacteur à l'aimantation qui donne lieu à la gyrotropie du MnP. Il est évalué comme étant de $15,3^\circ/(T \cdot \text{nm})$ pour les échantillons de type GaP:MnP alors qu'il est de $12,5^\circ/(T \cdot \text{nm})$ pour le MnP en couche mince. Ce préfacteur phénoménologique à l'aimantation est assimilé au couplage spin-orbite donnant lieu à l'activité optique dans le MnP. Le terme de couplage ainsi défini est indépendant des

anisotropies magnétiques et de la température, dépendances qui sont entièrement incluses dans la variation de l'aimantation.

L'augmentation systématique du pouvoir rotatoire du MnP encastré dans le GaP comparé au MnP en couche mince a été identifiée comme étant d'origine magnéto-plasmonique. La réponse du gaz électronique du précipité métallique à l'onde électromagnétique est une oscillation plasmonique qui s'étend dans tout le volume des inclusions de tailles nanométriques. Le champ magnétique appliqué ainsi que l'aimantation de la phase ferromagnétique ajoutent une composante gyrotoire à la résonance ; d'où le nom magnéto-plasmonique.

Une approche de milieu effectif de type Maxwell-Garnett a été employée pour modéliser la réponse électromagnétique du système GaP:MnP dans le spectre visible et infrarouge. Le modèle entièrement classique considère une permittivité de type Drude pour les nanoagrégats de MnP, et une permittivité réelle pour la matrice de GaP sous la bande interdite de 2,26 eV. La gyrotropie effective découlant de la fréquence cyclotronique du composé est majorée pour simuler le couplage spin-orbite. Le modèle prend en compte des inclusions de formes ellipsoïdales (de révolution) pouvant prendre une orientation quelconque dans la matrice et pouvant avoir différents facteurs de forme.

Les spectres de l'absorption optique et de la rotation Faraday dans le visible et l'infrarouge obtenus par simulations sont tracés pour différentes configurations du milieu effectif. On voit que la variation de la fraction volumique modifie la fréquence de résonance magnéto-plasmonique, ce que nous démontre l'expérience pour une série d'échantillons avec des fractions volumiques de MnP de 3,8 % et 13,7 %. Les spectres magnéto-optiques expérimentaux dans le GaP:MnP présentent une résonance très évasée qui se rapproche d'une relaxation, alors que les spectres effectués sur le Ps:MnP présentent une résonance plus marquée. Les paramètres employés dans les simulations arrivent à reproduire cet évasement de la signature plasmonique dans le GaP:MnP en modélisant des inclusions de formes diverses et d'orientations aléatoires. Les simulations permettent aussi d'explorer certaines configurations où les effets magnéto-optiques sont négligeables devant la biréfringence et le dichroïsme linéaire, comme lorsque les nanoagrégats sont ellipsoïdaux, alignés entre eux, et orientés perpendiculairement au vecteur de la lumière sonde.

Le dichroïsme circulaire magnétique (DCM) a été mesuré dans les échantillons de GaP:MnP et de MnP sur verre pour corroborer les mesures spectrales de la rotation Faraday. La signature de la résonance y est également présente sous forme d'un passage à zéro du DCM. La dépendance en fraction volumique du point de zéro-DCM (énergie où le DCM change de signe) concorde avec celle du maximum de rotation Faraday, ainsi qu'avec le modèle. La position spectrale absolue du passage à zéro n'est, par contre, que qualitativement reproduite par les simulations. La dispersion chromatique liée à la bande d'absorption du GaP ainsi que

la présence d'une phase diluée de $(\text{Ga},\text{Mn})\text{P}$ sont évoqués pour expliquer le comportement du DCM, moins bien reproduit par le modèle.

Les mesures optiques d'absorption dans les composés de type $\text{GaP}:\text{MnP}$ ont permis de constater l'absence d'une signature plasmonique dans le visible et l'infrarouge. Le modèle prédit une telle résonance dans la permittivité diagonale du matériau effectif allant de paire avec la résonance mesurée dans la gyrotropie effective. Le MnP est un métal très dissipatif et qui possède de multiples transitions interbandes ignorées dans le traitement de la permittivité par le modèle de Drude, cela pourrait expliquer la difficulté d'obtenir la condition de résonance plasmonique claire des nanoagrégats encastrés dans le GaP . De plus, le GaP utilisé comme substrat est largement dopé de niveaux pièges pour réduire sa quantité de porteurs, ce qui lui confère une absorption optique notable sous l'énergie de la bande d'absorption. Ces deux phénomènes conjugués pourraient être responsables de l'évasement total de la résonance en absorption.

La figure de mérite associée à la rotation Faraday et aux pertes en transmission des échantillons de $\text{GaP}:\text{MnP}$ et de MnP sur verre a été évaluée. La figure de mérite des composés ($0,34^\circ/(\text{dB}\cdot\text{T})$) est deux fois plus élevée que pour la couche mince de MnP ($0,16^\circ/(\text{dB}\cdot\text{T})$), ce qui laisse croire que l'activité optique résonante mesurée dans les systèmes effectifs n'est pas freinée par un accroissement significatif des pertes. Toutefois, ces figures de mérite, bien que se comparant avantageusement à d'autres composés comme le $\text{GaAs}:\text{MnAs}$ ($0,034^\circ/(\text{dB}\cdot\text{T})$) ou le $\text{Si}:\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($0,08^\circ/(\text{dB}\cdot\text{T})$), demeurent inadéquates pour une intégration immédiate sous forme de dispositifs. Une meilleure compréhension des pertes par absorption est nécessaire pour optimiser les matériaux effectifs.

Les mesures magnétométriques et magnéto-optiques en température ont également permis d'aborder la question de la transition de phase ferromagnétique du MnP . La température de Curie du MnP massif est répertoriée comme étant de 291,5 K alors que les mesures magnétométriques sur les échantillons de type $\text{GaP}:\text{MnP}$ indiquent une transition de phase à une température légèrement plus élevée ($\approx 296,5$ K). Une technique de mesure de la susceptibilité magnétique par sonde optique a été élaborée pour corroborer ces résultats. La méthode a permis de mesurer les températures de transition de phase avec une bonne précision et donne une information additionnelle sur la distribution de température de Curie des différents objets magnétiques contribuant à l'aimantation globale.

ABSTRACT

A precipitated metallic and ferromagnetic phase in an epitaxial semiconductor host matrix is an interesting effective medium for both fundamental research and technological applications. At first seen as an unwanted byproduct resulting from the implantation of magnetic ions in semiconductors for the synthesis of diluted magnetic semiconductors, those precipitated phases can offer much more than was first anticipated. The precipitate phase strongly couples to optical excitations, maintains a high ferromagnetic transition temperature, and the epitaxial semiconductor matrix is easily grown on various substrates.

GaP:MnP samples studied in this thesis represent this kind of material where metallic ferromagnetic nanoclusters (MnP) are embedded in an epitaxial semiconductor matrix (GaP). In order to further analyze the effect and the role of the surrounding matrix on the MnP and overall effective properties, an MnP thin film grown on glass and a polystyrene membrane containing MnP nanospheres were also studied.

Optical and magneto-optical measurements were made with a homemade experimental apparatus entirely assembled in the laboratory. Its modular design allows to switch between temperature, magnetic field, probe wavelength and polarization measurements, or to combine them as needed. The precision and uncertainties associated with the measures were duly evaluated.

The magneto-optical characterization of the heterogeneous GaP:MnP shows an impressive gyrotropy that amounts to $6^\circ/\mu\text{m}$ (per effective thickness of MnP) at 210 K and 410 mT, in the visible part of the electromagnetic spectrum. This gyrotropy is higher than that of a thin film entirely made of MnP ($3^\circ/\mu\text{m}$), for the same temperature and applied magnetic field. The origin of the optical activity generated by the applied magnetic field is identified as being the MnP phase magnetization, for both the heterogeneous epilayers and the thin film. Magnetometric and magneto-optic hysteresis curves measured at various temperatures clearly show that the applied magnetic field is not the important contributor to the overall gyrotropic behaviour, but rather the cause of the magnetization state that, in turn, dominates the magneto-optical effects.

A phenomenological magneto-optical coupling parameter that acts as a prefactor to the magnetization to yield the Faraday rotation angle is determined through independent measurements of the magnetization and gyrotropy as a function of the applied field, at the energy of 1,89 eV (655 nm). It is evaluated to be $15,3^\circ/(T \cdot \text{nm})$ for the GaP:MnP samples and $12,5^\circ/(T \cdot \text{nm})$ for the MnP film. This prefactor to the magnetization is independent of temperature and magnetic anisotropies, which dependencies are entirely taken into account

by the variation of the magnetization.

The systematic increase of the rotary power of the MnP embedded in GaP compared to that of the MnP thin film is identified as originating from a magneto-plasmonic effect. The electron gaz of the MnP clusters oscillates in response to the electromagnetic radiation. This plasmonic oscillation takes place in the whole clusters due to their nanometric size. The applied magnetic field and induced magnetization within the same clusters add the gyration to the oscillation thereby resulting in a magneto-plasmonic resonance.

An effective medium approach based on Maxwell-Garnett mixing rules is employed to model the electromagnetic response of the GaP:MnP compounds in the visible and infrared portion of the spectrum. The model is entirely classic and considers a Drude-like permittivity for the MnP nanoclusters and a constant real permittivity for the GaP matrix below the semiconductor band gap. The gyrotropy in the rank two tensorial permittivity is classically due to the cyclotronic response under an applied magnetic field. It is magnified by a Weiss-like effective field contribution to simulate the spin-orbit coupling. The model takes into account inclusions of various shapes (revolution ellipsoids of varying aspect ratio) allowed to orient themselves randomly within the GaP matrix.

Absorption and magneto-optical spectra in the visible and infrared are computed and graphed for various effective medium parameters. The MnP volume fraction modifies the energy of the the magneto-plasmonic resonance, which the experiment also shows for samples in which the MnP phase occupies 3,8 % and 13,7 % of the overall volume. Magneto-optical spectra from GaP:MnP samples indicate the presence of a very broad resonance that behaves almost like a relaxation process, whereas those same spectra in Ps:MnP indicate a well defined and narrow resonance at much higher energy. Parameters used in the simulations can be tuned to reproduce this flattened resonance in GaP:MnP systems by taking into account inclusions of various shapes and orientations. The simulations also point out different configurations of effective medium where magneto-optical effects are negligible compared to birefringence and linear dichroism, i.e. when the inclusions are of a fixed aspect ratio and entirely aligned perpendicular to the transmitted probing wave vector.

The magneto-circular dichroism (MCD) is measured on GaP:MnP and MnP thin film samples to corroborate the spectral Faraday rotations measurements. The signature of a resonance in the heterogeneous epilayers is found as the MCD crosses zero and changes sign. The energy point of zero-MCD depends on the volume fraction of MnP in the samples. The zero-MCD shifts in energy for a given variation in volume fraction of MnP and corresponds very well to the magneto-optical Faraday spectra energy shift and values calculated by the model. The absolute energy position of this zero-MCD is however only qualitatively reproduced by the simulations. The modified permittivity of the GaP matrix as the energy gets

closer to the band gap and a possible (Ga,Mn)P diluted phase could explain this discrepancy between experimental and calculated values.

The model predicts a plasmonic resonance in the diagonal components of the effective permittivity in the vicinity of the measured Faraday rotation maximum. The optical absorption measurements in the GaP:MnP compounds do not show an identifiable resonance in the visible or infrared. The MnP is a very lossy metal with multiple interband electronic transitions ignored in the Drude model. Those factors along with MnP inclusions of various shapes and orientations could explain the difficulty of obtaining a clear effective medium resonance condition for the plasmonic oscillation in the embedded nanoclusters. Furthermore, the GaP employed as substrate is heavily doped with deep impurities (traps) to decrease the amount of free carriers so that the overall sample is lossy across the EM spectrum below the band gap. Those considerations taken together could be responsible for the total flattening of the optical absorption resonance.

The figure of merit associated with the Faraday rotation and absorption losses in transmission for the GaP:MnP samples and the MnP thin film are evaluated. It amounts to $(0,34^\circ/(dB \cdot T))$ for the compounds at resonance, which is twice the value of that of the MnP thin film $(0,16^\circ/(dB \cdot T))$. Thus, the resonant magneto-optical activity does not seem to be hindered by a significant increase in absorption losses. While those figures of merit can be favorably compared to similar condensed magnetic phase semiconductors such as GaAs:MnAs $(0,034^\circ/(dB \cdot T))$ and Si: γ -Fe₂O₃ $(0,08^\circ/(dB \cdot T))$, they are still too low for an immediate use as integrated devices such as optical isolators. A better understanding of the losses and optimization of the effective media are needed.

The magnetometric and magneto-optic measurements as a function of temperature allowed to probe and discuss the MnP ferromagnetic phase transition. The Curie temperature of bulk MnP is known to be 291,5 K, whereas magnetometric measurements on GaP:MnP indicate a phase transition temperature that is slightly higher ($\approx 296,5$ K, depending on the effective medium parameters). A technique based on the optical probing of the magnetic susceptibility is developed to corroborate those results. The method confirms results from magnetometric measurements, with a good precision, and additionally gives information on the phase transition temperature distribution of the magnetic objects (nanoclusters in GaP:MnP epilayers and in-plane grains for the MnP thin film) in the samples..

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	ix
TABLE DES MATIÈRES	xii
LISTE DES TABLEAUX	xv
LISTE DES FIGURES	xvi
LISTE DES ANNEXES	xx
LISTE DES SIGLES, ABRÉVIATIONS, SYMBOLES ET CONSTANTES	xxi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Objectifs de la thèse	3
1.2 Magneto-plasmonique	4
1.3 Organisation de la thèse	5
1.4 Contribution scientifique	6
CHAPITRE 2 MODÈLE DE MILIEU EFFECTIF	8
2.1 Introduction	8
2.2 Interaction d'une onde électromagnétique dans un milieu soumis à un champ magnétique constant	8
2.2.1 Permittivité intrinsèque métallique $\epsilon_i(\omega, B_0)$	8
2.2.2 Définition de l'angle de rotation Faraday ϕ_F	12
2.2.3 Rotation Faraday et dichroïsme circulaire magnétique d'un métal	16
2.3 Modèle de milieu effectif	18
2.3.1 Mélange Maxwell-Garnett pour agrégats sphériques	18
2.3.2 Propriétés de la permittivité effective	22
2.4 Permittivité effective tensorielle	25
2.4.1 Résonance magnéto-plasmonique	25

2.4.2	Effet de paramètres sur la réponse magnéto-optique	29
2.5	Inclusions ellipsoïdales et milieu anisotrope	35
2.5.1	Effet polarisant et biréfringence	35
2.5.2	Absorption isotrope et biréfringence	41
2.5.3	Inclusions de forme variable orientées aléatoirement	44
2.6	Application au système GaP:MnP	49
2.7	Synthèse	54
CHAPITRE 3 TECHNIQUES EXPÉIMENTALES ET DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS		56
3.1	Introduction	56
3.2	Échantillons et caractérisation structurale	56
3.3	Caractérisation magnétique par magnétométrie à échantillon vibrant	59
3.4	Caractérisation optique et magnéto-optique	62
3.4.1	Montage de l'effet Faraday et DCM	63
3.4.2	Montage de transmission optique	73
3.5	Synthèse	75
CHAPITRE 4 RÉSULTATS EXPÉIMENTAUX ET DISCUSSION		77
4.1	Introduction	77
4.2	Effets magnéto-optiques dans les substrats	78
4.3	Effets magnéto-optiques et proportionnalité à l'aimantation	81
4.4	Température de Curie	91
4.5	Dépendance spectrale de l'activité magnéto-optique	96
4.5.1	Rotation Faraday	96
4.5.2	Dichroïsme circulaire magnétique	102
4.6	Discussion sur l'origine des effets magnéto-optiques	106
4.7	Pertes par absorption	108
4.8	Optimisation des effets magnéto-optiques	112
4.9	Synthèse	116
CHAPITRE 5 CONCLUSION		119
5.1	Synthèse des travaux	119
5.2	Contributions originales	121
5.3	Avenues de recherche et travaux futurs	123
RÉFÉRENCES		125

ANNEXES	133
-------------------	-----

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1	Descriptions des différents échantillons à l'étude	56
Tableau 4.1	Constantes de couplage magnéto-optique K pour le MnP à 1,89 eV (655nm)	88
Tableau 4.2	Rotations et constantes de Verdet mesurées à coercivité à 1,89 eV . . .	90
Tableau 4.3	Températures de Curie de différents échantillons de MnP obtenues par différentes méthodes (adapté de [Schmidt (2011)])	92

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Schéma de la configuration de l'effet Faraday magnéto-optique	13
Figure 2.2	Schéma de la configuration des effets Faraday magnéto-optique et de dichroïsme circulaire magnétique	18
Figure 2.3	Dépendance énergétique de la rotation Faraday et du dichroïsme circulaire magnétique dans un métal	19
Figure 2.4	Schéma du milieu effectif où les précipités sont encastrés dans une matrice	20
Figure 2.5	Effet de la fraction volumique, de la permittivité du milieu et du coefficient de pertes dans le métal sur la résonance plasmonique	25
Figure 2.6	Spectres de la rotation Faraday et de l'absorption d'un milieu effectif constitué de sphères, pour deux fractions volumique d'inclusions	28
Figure 2.7	Effet de la fraction volumique sur la position énergétique des maxima de rotation, d'absorption, et de permittivité	30
Figure 2.8	Spectres de rotation Faraday et d'absorption d'un milieu effectif constitué de sphères, pour trois coefficients de pertes γ du métal	32
Figure 2.9	Effet de la constante de pertes dans le métal sur la position énergétique des maxima de rotation, d'absorption, et de permittivité	33
Figure 2.10	Effet du facteur de forme des inclusions sur les spectres de rotation et d'absorption	34
Figure 2.11	Définition des excentricités (αe) et des tenseurs de dépolarisation des ellipsoïdes de révolution	35
Figure 2.12	Impact de l'anisotropie des inclusions sur les spectres d'absorption, fonction de la polarisation du champ électrique	36
Figure 2.13	Représentation de l'évolution des champs électriques en propagation dans un milieu effectif à temps fixe, pour une énergie supérieure à la résonance du système	39
Figure 2.14	Représentation de l'évolution des champs électriques en propagation dans un milieu effectif à temps fixe, évaluée à la fréquence de résonance des différents éléments	40
Figure 2.15	Représentation de l'évolution des champs électriques en propagation dans un milieu effectif à temps fixe, évaluée pour différents états de polarisation initiaux	42
Figure 2.16	Schéma de transformation et angles d'Euler dans la notation $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$	45

Figure 2.17	Absorption et rotation Faraday pour un milieu effectif constitué d'inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées dont l'ellipticité est définie par le ratio $a_x = 2a_y$	46
Figure 2.18	Impact d'une distribution du facteur de forme des inclusions ellipsoïdales sur les spectres d'absorption et de rotation	48
Figure 2.19	Spectres de l'absorption et de la rotation Faraday pour un milieu effectif où les inclusions sont orientées aléatoirement et de formes diverses, pour deux fractions volumiques	53
Figure 3.1	Image de l'échantillon A1 obtenue par microscopie électronique à balayage	57
Figure 3.2	Images des échantillon B1 et C1 obtenues par microscopie électronique en transmission	58
Figure 3.3	Image de l'échantillon D1 obtenue par microscopie électronique en transmission	60
Figure 3.4	Schéma du système de magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) . .	61
Figure 3.5	Schéma du montage de mesure de l'effet Faraday et du dichroïsme circulaire magnétique	63
Figure 3.6	Schéma de principe de l'extraction de l'angle de polarisation croisée par lissage de courbe parabolique	65
Figure 3.7	Régime linéaire de transmission optique en fonction de l'angle de l'analyseur ou de la gyrotropie	66
Figure 3.8	Courbe d'hystérésis magnéto-optique typique mesurée à 285 K	68
Figure 3.9	Représentation de l'effet du champ magnétique appliqué sur les intensités optiques transmises en fonction de la position angulaire de l'analyseur	69
Figure 3.10	Effet de l'absorption sur la qualité des paraboles d'extinctions dans la détermination des angles de rotations Faraday	70
Figure 3.11	Schéma du montage de mesure d'absorption optique	73
Figure 3.12	Spectres brutes de réflexion et d'absorption de l'intensité de la lumière pour l'échantillon B1	74
Figure 4.1	Spectre de la rotation Faraday du substrat de GaP pour quelques températures	79
Figure 4.2	Mesure de l'hystérésis magnétométrique et magnéto-optique de l'échantillon B4	82
Figure 4.3	Mesure de l'hystérésis magnétométrique et magnéto-optique de l'échantillon A1	83
Figure 4.4	Mesure de l'hystérésis magnétométrique et magnéto-optique de l'échantillon C1	84

Figure 4.5	Mesure de l'hystérésis magnéto-optique normalisée par le volume effectif de MnP dans les échantillons A1,B4 et C1	87
Figure 4.6	Rotation Faraday rémanente $\theta_{F,r}$ pour les échantillons A1, B4 et C1 en fonction de la température.	93
Figure 4.7	Mesure de la susceptibilité magnétique χ_M en fonction de la température pour les échantillons A1, B4 et C1	95
Figure 4.8	Spectre de la rotation Faraday totale $\Delta\theta_F$ pour l'échantillon A1 à 210 K et 290 K	97
Figure 4.9	Spectre de rotation Faraday totale $\Delta\theta_F$ pour l'échantillon B4	98
Figure 4.10	Comparaison des spectres de rotations Faraday totales $\Delta\theta_F$ en fonction de l'énergie des photons incidents pour les échantillons B4 et C1 à 210 K	99
Figure 4.11	Simulation de la rotation Faraday totale $\Delta\theta_F$ en fonction de l'énergie des photons incidents pour les paramètres des échantillons B4 ($f = 3,8\%$) et C1 ($f = 13,7\%$)	100
Figure 4.12	Spectre de la rotation Faraday totale $\Delta\theta_F = \theta_F(410 \text{ mT}) - \theta_F(-410 \text{ mT})$ en fonction de l'énergie des photons incidents pour l'échantillon D1 à 230 K	101
Figure 4.13	Réponse spectrale du dichroïsme circulaire magnétique ξ_F pour l'échantillon B4 à 110, 270 et 296 K pour des champs magnétiques appliqués de $\pm 410 \text{ mT}$	103
Figure 4.14	Réponse spectrale du dichroïsme circulaire magnétique ξ_F pour les échantillons A1, B4 et C1 à 287 K pour des champs magnétiques appliqués de $\pm 410 \text{ mT}$	104
Figure 4.15	Simulation du dichroïsme circulaire magnétique ξ_F en fonction de l'énergie des photons incidents pour les paramètres des échantillons B4 ($f = 3,8\%$) et C1 ($f = 13,7\%$)	105
Figure 4.16	Mesure spectrale du coefficient d'absorption des épicouches de GaP:MnP B1 et B4	110
Figure 4.17	Simulation de la dépendance spectrale de la rotation Faraday totale à des champs magnétiques appliqués de $\pm 410 \text{ mT}$ pour un échantillon de GaP:MnP de 2 microns d'épaisseur et 3,8% de fraction volumique de MnP, avec inclusions sphériques ou ellipsoïdales alignées	113
Figure 4.18	Simulation de l'impact de l'orientation aléatoire des inclusions sur la rotation Faraday totale à des champs magnétiques appliqués de $\pm 410 \text{ mT}$ pour un échantillon de GaP:MnP de 2 microns d'épaisseur et 3,8% de fraction volumique de MnP	115

Figure B.1	Schéma du montage servant à mesurer la susceptibilité magnétique par méthode optique.	139
------------	---	-----

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Champ électrique dans un milieu anisotrope, dissipatif et gyrotrope . . .	133
Annexe B	Méthode du champ magnétique oscillant pour déterminer la tempéra- ture de Curie dans le MnP	137

LISTE DES SIGLES, ABRÉVIATIONS, SYMBOLES ET CONSTANTES

Liste des sigles

CGS	système d'unité cm g s
FMR	résonance ferromagnétique (<i>ferromagnetic resonance</i>)
Im	partie imaginaire
Re	partie réelle
MEB	microscope électronique à balayage
SI	système d'unité international
TEM, MET	microscope électronique en transmission (<i>transmission electron microscope</i>)
VSM	magnétomètre à échantillon vibrant (<i>vibrating sample magnetometer</i>)
MO	magnéto-optique
IR	infrarouge
CMS	semi-conducteur magnétique condensé (<i>condensed magnetic semiconductor</i>)
DMS	semi-conducteur magnétique dilué (<i>diluted magnetic semiconductor</i>)
DCM	dichroïsme circulaire magnétique
MOVPE	épitaxie en phase vapeur des organométalliques (<i>metal-organic vapor phase epitaxy</i>)

Liste des symboles

α	excentricité d'un ellipsoïde de révolution
a	rayon des nanoagrégats [m]
a_x, a_y, a_z	axes des ellipsoïdes de révolution [m]
\vec{B}	vecteur de densité de flux magnétique [T]
\vec{B}_i	vecteur de densité de flux magnétique de la radiation électromagnétique agissant sur une charge [T]
B_0	amplitude de la densité de flux magnétique [T]
$c1, c2, c3$	cosinus des angles β_1, β_2 et β_3
d	diamètre des inclusions [m]
$DCM_{H\pm}$	différence normalisée des transmissions optiques circulaires

	droites et gauches à champ $H \pm$
\vec{D}_i	vecteur de champ d'induction électrique local [C m^{-2}]
\vec{E}_i	vecteur de champ électrique de la radiation
	électromagnétique agissant sur une charge [V m^{-1}]
f	fraction volumique d'inclusions
\vec{H}	vecteur de champ magnétique [A m^{-1}]
H_c	champ coercitif [A m^{-1}]
\overleftrightarrow{I}	tenseur diagonal unitaire 3×3
J	constante d'amortissement fréquentiel [s rad^{-1}]
\vec{J}_i	vecteur de densité de courant [A m^{-2}]
\vec{k}, k	vecteur et nombre d'onde [m^{-1}]
k_0	nombre d'onde dans le vide [m^{-1}]
K	terme de couplage magnéto-optique [$^\circ (\text{T} \cdot \text{m})^{-1}$]
l	épaisseur du matériau effectif [m]
l_{MnP}	épaisseur effective de MnP [m]
m	moment magnétique [A m^2]
M	aimantation (hors-plan) [A m^{-1}]
M_S	aimantation à saturation [A m^{-1}]
M_r	aimantation rémanente [A m^{-1}]
M_{\parallel}	aimantation parallèle au champ magnétique appliqué [A m^{-1}]
\overleftrightarrow{N}_i	tenseur de dépolarisation d'une inclusion
\overleftrightarrow{N}_j	tenseur de dépolarisation d'une inclusion d'orientation Θ
n	indice de réfraction
n_d	indice de réfraction du mode de polarisation circulaire droit
n_g	indice de réfraction du mode de polarisation circulaire gauche
$\tilde{n}_{1,2}$	indices de réfraction complexes des modes <i>propres</i>
	d'un milieu anisotrope et dissipatif
n_e	densité électronique [m^{-3}]
n_i	densité de dipôle électrique et d'inclusions [m^{-3}]
\vec{P}_i	vecteur de polarisation du gaz électronique [C m^{-2}]
\vec{p}_i	vecteur de densité de dipôles électriques [C m]
\vec{r}	vecteur de déplacement d'une charge [m]
$R(\Theta), R^T(\Theta)$	matrice de rotation et sa transposée
s_1, s_2, s_3	sinus des angles β_1, β_2 et β_3
SR, SB	signal de référence, signal brute [V]
t	temps [s]

T_{\pm}	transmission optique en intensité pour la polarisation σ_{\pm}
T	température [K]
T_C	température de Curie [K]
V_i	volume d'une inclusion [m^3]
V	constante de Verdet [$^{\circ} (\text{T} \cdot \text{m})^{-1}$]
V_{MnP}	constante de Verdet de la phase de MnP [$^{\circ} (\text{T} \cdot \text{m})^{-1}$]
\hat{x}	vecteur unitaire selon x
\hat{y}	vecteur unitaire selon y
z	distance de propagation [m]
\hat{z}	vecteur unitaire selon z

Liste des symboles grecs

α	coefficient d'absorption en intensité [m^{-1}]
α_i	polarisabilité (électronique) d'une inclusion [$\text{C m}^2 \text{ V}^{-1}$]
α_j	polarisabilité (électronique) d'une inclusion orientée
$\tilde{\beta}_{\pm}$	selon Θ dont l'ellipticité est définie par \overleftrightarrow{N}_j [$\text{C m}^2 \text{ V}^{-1}$]
$\beta_1, \beta_2, \beta_3$	constante de propagation complexe d'une onde polarisée circulaire droite et gauche [m^{-1}]
γ	angles définissant la matrice de rotation d'un ellipsoïde [rad]
δ	fréquence (constante) d'amortissement [rad s^{-1}]
Δ_{MIN}	profondeur de peau du champ électrique oscillant [m]
$\Delta\theta_F$	différence d'intensité normalisée du minimum de transmission entre H_+ et H_-
ΔDCM	mesure différentiel totale de l'angle de rotation Faraday [$^{\circ}$]
ΔT	incertitude absolue sur la mesure de dichroïsme circulaire magnétique [$^{\circ}$]
$\epsilon_{\text{eff}}, \overleftrightarrow{\epsilon}_{\text{eff}}$	incertitude absolue sur la mesure d'intensité transmise normalisée
$\epsilon_i, \overleftrightarrow{\epsilon}_i$	permittivité effective ; scalaire et tensorielle [F m^{-1}]
ϵ_m	permittivité intrinsèque ; scalaire et tensorielle [F m^{-1}]
ϵ_{\perp}	permittivité de la matrice [F m^{-1}]
$\epsilon_{\text{eff},\perp}$	termes de permittivité intrinsèque perpendiculaires au vecteur de propagation [F m^{-1}]
ϵ_{\parallel}	termes de permittivité effective perpendiculaires au vecteur de propagation [F m^{-1}]
	termes de permittivité intrinsèque colinéaire

$\epsilon_{\text{eff},\parallel}$	au vecteur de propagation [F m^{-1}]
ϵ_t	terme de permittivité effective colinéaire
$\epsilon_{\text{eff},t}$	au vecteur de propagation [F m^{-1}]
ϵ_+	terme de permittivité hors-diagonale intrinsèque [F m^{-1}]
ϵ_-	terme de permittivité effective hors-diagonale [F m^{-1}]
ϵ_t	permittivité du mode de polarisation circulaire droit [F m^{-1}]
λ	permittivité du mode de polarisation circulaire gauche [F m^{-1}]
λ_W	terme de permittivité hors-diagonale lié à la gyrotropie [F m^{-1}]
η	longueur d'onde [m]
θ_F	coefficent de couplage magnéto-optique de type Weiss
$\theta_{F,r}$	fréquence réduite gyrotropique
θ_H	angle de rotation Faraday [$^\circ$]
$\theta_{H\pm}$	angle de rotation Faraday rémanente [$^\circ$]
θ_{VSM}	angle polaire du champ magnétique [rad]
Θ	position angulaire du minimum de transmission pour $H\pm$ [rad]
ϕ_F	angle polaire du champ magnétique au VSM [rad]
ϕ_F^*	position angulaire d'une inclusion par rapport à l'axe de gyrotropie [rad]
Φ_F	angle de rotation Faraday réel [rad m^{-1}]
ϕ_{VSM}	angle de rotation Faraday par épaisseur effective de MnP [$^\circ \text{ m}^{-1}$]
$\overleftrightarrow{\chi}_i$	angle de rotation Faraday complexe [rad m^{-1}]
$\overleftrightarrow{\chi}_o^i$	angle azimuthal du champ magnétique au VSM [rad]
$\overleftrightarrow{\chi}_a^i$	susceptibilité électronique intrinsèque
χ_M	tenseur diagonal de susceptibilité électronique intrinsèque
χ_F	tenseur hors-diagonal de susceptibilité électronique gyratoire
ρ_j	susceptibilité magnétique
ω	susceptibilité magnétique
ω_0	angle de dichroïsme circulaire magnétique [rad m^{-1}]
ω_k	fonction de pondération des inclusions
ω_p	fréquence angulaire, donnée par $2\pi f$ [rad s^{-1}]
ω_c	fréquence angulaire de résonance [rad s^{-1}]
ω_{res}	fréquence angulaire du vecteur d'onde k [rad s^{-1}]
Ω	fréquence (angulaire) plasma [rad s^{-1}]
	fréquence cyclotronique [rad s^{-1}]
	fréquence angulaire de résonance effective [rad s^{-1}]
	fréquence réduite plasmonique

γ	constante d'amortissement électronique [rad s ⁻¹]
γ_{eff}	constante d'amortissement électronique effective [rad s ⁻¹]
σ	conductivité [S m ⁻¹]
σ_{\pm}	photons polarisés circulairement, droit ou gauche
μ_i	perméabilité magnétique de l'inclusion [H m ⁻¹]
$\overleftrightarrow{\mu}$	tenseur de perméabilité [H m ⁻¹]
κ	force de rappel harmonique des électrons liés [kg s ⁻²]
ξ_F	angle de dichroïsme circulaire magnétique [°]

Liste des constantes

c	vitesse de la lumière ($= 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0} = 2.99792 \times 10^8$) [m s ⁻¹]
e	charge de l'électron ($= -1,602177 \times 10^{-19}$) [C]
m_e	masse de l'électron ($= 9,1093826 \times 10^{-31}$) [kg]
ϵ_0	permittivité du vide ($= 8.85 \times 10^{-12}$) [F m ⁻¹]
μ_0	perméabilité du vide ($= 4\pi \times 10^{-7}$) [H m ⁻¹]
$i = \sqrt{-1}$	nombre imaginaire

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

L'ajout de fonctionnalités magnétiques dans les semi-conducteurs est, depuis une vingtaine d'années, une quête qui attire des efforts de recherche considérables. En particulier, l'article historique de N. Ohno a tracé la voie des travaux sur les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS - de l'anglais *Diluted Magnetic Semiconductors*) [Ohno (1998)]. Cette approche consiste à introduire dans les semi-conducteurs des ions ferromagnétiques comme impuretés interstitielles et substitutionnelles. Ces ajouts en concentration contrôlée ($<10\%$ pour les III-V [Matsukura *et al.* (1998)]) permettent d'obtenir une phase ferromagnétique dite intrinsèque dans le semi-conducteur. Ce magnétisme intrinsèque provient de l'interaction des porteurs de charges avec les ions et est une condition nécessaire au transport de spin polarisé, ingrédient fondamental de la spintronique [Yang (2013)].

Les DMS se butent par contre à un problème de taille en ce qui à trait à leurs propriétés magnétiques : les températures de transition de phase, températures où les propriétés ferromagnétiques s'estompent, n'ont pas été augmentées suffisamment pour obtenir des dispositifs pouvant fonctionner à température pièce [Dietl (2010)]. La plus haute température de Curie ayant été obtenue à ce jour pour un DMS étant de 185-190 K dans le (Ga,Mn)As [Novak *et al.* (2008); Fukuma *et al.* (2009)].

Une autre problématique a également émergée dans la foulée d'efforts déployés pour obtenir les DMS : dépendamment des composés employés pour synthétiser ces DMS et des techniques de croissance utilisées, une coalescence des ions magnétiques prend place et génère une phase condensée magnétique au sein des semi-conducteurs plutôt que de créer la phase magnétique diluée envisagée [Lovejoy *et al.* (2009); Nakamura *et al.* (2007)]. Dans ces systèmes le magnétisme provient de la phase précipitée et on le décrit comme d'origine extrinsèque, par opposition au cas où il provient de l'interaction des porteurs de charges et des ions ajoutés au semi-conducteur. Les semi-conducteurs magnétiques extrinsèques ne maintiennent pas la polarisation en spin des courants de porteurs, et en font de pauvres candidats pour la spintronique.

Ces systèmes avec précipités forment une classe de matériaux libellée semi-conducteurs magnétiques condensés (CDM, de l'anglais *Condensed Magnetic Semiconductors*) [Filippone *et al.* (2011)]. À défaut de soutenir le transport de courants de porteurs polarisés en spin, ce type de système peut conserver les caractéristiques ferromagnétiques des inclusions jusqu'à température pièce, dépendamment du choix des composants ajoutés au semi-conducteur

lors de la fabrication. De plus, les précipités ainsi formés procurent au matériau global une particularité structurelle : le choix des additifs au semi-conducteur peut former une phase précipitée métallique et ferromagnétique, comme le MnP ou le MnAs.

Ce genre de matériau rejoint alors une branche importante de la physique appliquée moderne qui s'est formée parallèlement à la recherche sur les DMS : la magnéto-plasmonique. Ce champ de recherche retrace ses origines dans une toute autre classe de matériaux, où la pièce centrale est un métal supportant les oscillations plasmoniques. On adjoint au métal différents matériaux magnétiques, souvent des oxydes, et on optimise la propagation des ondes plasmoniques ou leur interaction avec le milieu magnétique [Armelles *et al.* (2013)].

Les matériaux de type semi-conducteur : métal ferromagnétique présentent justement un support intéressant aux excitations plasmoniques (inclusions métalliques nanométriques), et une phase magnétique pour coupler avec ces plasmons. Aussi, les effets optiques et magnéto-optiques associés à ces oscillations plasmoniques pourraient être très intéressants considérant le fort couplage spin-orbite inhérent à des composés tels que le MnP et le MnAs [Coey (2010)].

À l'École Polytechnique de Montréal, le système de croissance à haute température des (III, Mn)V par épitaxie en phase valeur aux organométalliques (MOVPE) a justement tendance à former des nanoagrégats sous forme de précipités dans la matrice semi-conductrice. L'un des matériaux les plus explorés est le GaP:MnP, matériau sur lequel porte les thèses de M. Lacroix, M. Lambert-Milot et les travaux de M. Nateghi [Lacroix (2010); Milot (2012)].

Dans cette veine, le choix du GaP comme semi-conducteur servant de matrice hôte est très intéressant. Premièrement, il possède une bande interdite plutôt large à température pièce (2,26 eV), ce qui lui confère une bonne transparence jusque dans le vert pour des applications optiques en transmission. Deuxièmement, il possède également un paramètre de maille très près de celui du silicium (0,543 nm pour le Si et 0,545 nm pour le GaP), ce qui rend possible une intégration épitaxiale relativement aisée de dispositifs de type GaP :métal ferromagnétique sur silicium.

Le choix du métal ferromagnétique est quant à lui également prometteur : l'ajout de manganèse dans la croissance épitaxiale du GaP par MOVPE forme naturellement des nanoagrégats de MnP. Ceux-ci présentent les aspects métallique et ferromagnétique nécessaires à des fonctionnalités magnéto-plasmoniques. Le MnP possède une anisotropie magnéto-cristalline hors du commun [Huber et Ridgley (1964); Lacroix *et al.* (2009); Zieba *et al.* (2000)], propriété qui vient de paire avec un fort couplage spin-orbite nécessaire à la réalisation des effets magnéto-optiques [Bruno (1989); Weller *et al.* (1995)]. Sa maille orthorhombique est unique dans les pictnures de manganèse, les composés de MnSb, MnAs et MnBi étant plutôt hexagonal, ce qui lui confère également l'unique anisotropie bi-axiale du groupe. Finalement, différents effets magnéto-caloriques [Reis *et al.* (2008); Booth *et al.* (2010)], magnéto-strictifs

[Ishizaki et Hrrahara (1970); Shapira *et al.* (1981)] et l'apparition d'une phase magnétique élusive [Becerra (2000)] en font un métal ferromagnétique intéressant sur une panoplie d'autres aspects qui pourraient, à terme, susciter l'intérêt pour des fonctionnalités hybrides.

Le choix du matériau effectif basé sur le GaP et le MnP est donc un choix éclairé pour son application dans le cadre de dispositifs magnéto-optiques et s'appuie sur une expertise dans les processus de croissance obtenue dans les groupes de recherche de M. Masut, M. Desjardins et M. Ménard.

1.1 Objectifs de la thèse

Le GaP:MnP présente une opportunité unique d'explorer les propriétés magnéto-optiques de composés effectifs. L'objectif principal de la thèse peut alors s'énoncer ainsi : explorer et comprendre la réponse électromagnétique effective dans les composés de type GaP:MnP afin de dresser un portrait de leur potentiel pour des applications magnéto-optiques au sein de dispositifs en transmission.

Trois objectifs spécifiques ont été poursuivis dans le cadre de cette thèse :

- Mettre en évidence la présence d'effets magnéto-optiques au sein des matériaux de type GaP:MnP
- Explorer la dépendance en température, en longueur d'onde et en champ magnétique de ces effets magnéto-optiques en élaborant au laboratoire un système de caractérisation optique modulaire permettant la variation de ces conditions expérimentales.
- Élaborer un modèle pour expliquer les phénomènes et dépendances observés, et s'appuyer sur ce modèle pour prédire les configurations optimales dans lesquelles les effets magnéto-optiques pourraient être maximisés.

Les recherches effectuées sur le GaP:MnP à l'École Polytechnique de Montréal couvrent plusieurs aspects sur lesquels s'appuient cette thèse. Particulièrement, les recherches effectuées par Samuel Lambert-Milot ont permis d'élucider les conditions de croissance des composés par la méthode de MOVPE, et de baliser le rôle des paramètres (température, débit gazeux, etc.) sur la formation des épicoques afin de reproduire de manière efficace les caractéristiques structurales des échantillons. Les travaux de Christian Lacroix ont par ailleurs permis de caractériser ces matériaux effectifs d'un point de vue magnétique avec des systèmes de spectroscopie par résonance ferromagnétique (FMR) et de magnétométrie (magnétométrie par échantillon vibrant - VSM). Dernièrement, les travaux de Nima Nateghi visent à pousser les conditions de croissance dans d'autres régimes (tels que des multicouches, des couches

minces continues de MnP sur GaP ou sur verre) pour explorer les différentes avenues de croissance du MnP et leurs caractéristiques structurales.

Grâce à ces résultats, la caractérisation optique effectuée dans le cadre de cette thèse s'appuie sur des résultats solides et multiples qui permettent de se concentrer sur l'interaction lumière-matière dans cette famille de matériaux.

1.2 Magnéto-plasmonique

L'intérêt pour la magnéto-plasmonique date du début des années 1970 lorsque les travaux sur les polaritons et les plasmons de surface dans les métaux nobles et les semi-conducteurs dégénérés ont suscité l'enthousiasme pour leur capacité à être couplés à des fonctionnalités magnétiques [Palik et Furdyna (1970); Palik *et al.* (1973); Chiu et Quinn (1972); Kaplan *et al.* (1974)]. Quelques 15 années plus tard, une niche importante de développement technologique qui englobe les matériaux d'enregistrement magnétique et optique a poussé les recherches à optimiser ce genre de couplage qui procure des fonctionnalités magnétiques aux résonances plasmoniques [Feil et Haas (1987); Katayama *et al.* (1988)].

Depuis, les effets magnéto-plasmoniques ont continué d'attirer beaucoup d'attention pour, entre autre, leurs applications en opto-électronique et dans les technologies biomédicales [Mayergoyz (2011); Brullot *et al.* (2012)]. Les matériaux les plus communément employés inclus les métaux nobles (or, argent, cuivre, etc.) sous forme de précipité dans des matériaux hôtes magnétiques (oxydes de fer, grenat d'yttrium, etc.) [Hamidi *et al.* (2011)], des arrangement noyau-couche (*core-shell*) de matériaux magnétiques et métalliques [Wang *et al.* (2011)], ou encore des arrangements multicouches où il y a alternance des films métalliques et magnétiques [Safarov *et al.* (1994); Hermann *et al.* (2001)]. Dans tous ces systèmes, le couplage entre la composante plasmonique et magnétique prend inévitablement place à la frontière du plasmon contenu dans le métal, et du matériau magnétique [Wei *et al.* (2011)].

Une approche moins utilisée pour obtenir un couplage magnéto-plasmonique consiste à conjuguer l'aspect métallique supportant les oscillations plasmoniques et l'ingrédient magnétique, offrant la gyrotropie nécessaire pour obtenir des effets magnéto-optiques augmentés, au sein du même matériau. Les matériaux de type CDM présentent potentiellement ce type de configuration. Les inclusions métalliques et ferromagnétiques dans la matrice hôte possèdent le fort couplage spin-orbite nécessaire à des effets magnéto-optiques, l'aimantation spontanée pour des fonctionnalités basées sur la manipulation de l'état d'aimantation, et un interface à un diélectrique pour majorer le pouvoir giratoire par la réponse plasmonique.

Les condensés métalliques et ferromagnétiques, au sein de la matrice, lorsque contrôlés en taille, en concentration volumique, et en facteur de forme, permettent d'ajuster la réponse

magnéto-plasmonique effective du matériau global. Le choix de la matrice hôte devient alors un degré de liberté supplémentaire pour ajuster l'énergie de la résonance plasmonique [Zharov et Kurina (2007)] et procure également une adaptabilité très intéressante pour obtenir des dispositifs intégrés : croître des matrices hôtes semi-conductrice épitaxiales sur des substrats usuels de l'électronique moderne. Avec un choix éclairé d'inclusions magnétiques possédant un fort couplage spin-orbite et d'une matrice hôte en fonction de sa permittivité, une résonance magnéto-optique (MO) peut être obtenue et ajustée en énergie pour correspondre à des besoins technologiques spécifiques.

La résonance magnéto-plasmonique, couplée à une forte activité optique, pourrait ouvrir la voie à une série d'applications utilisant la modification de la polarisation de la lumière. Dans ce contexte, le choix d'une matrice hôte semi-conductrice offre un contraste diélectrique intéressant pour le décalage vers le spectre optique visible et infrarouge de la résonance plasmonique des nanoagrégats, tout en offrant des candidats de choix en terme de micro-fabrication pour l'intégration aux technologies actuelles en électronique et opto-électronique.

1.3 Organisation de la thèse

La thèse s'articule autour de 3 chapitres où sont successivement présentés la théorie et le modèle utilisé, les caractéristiques structurales et magnétiques des échantillons et les techniques expérimentales optiques et magnéto-optiques et, finalement, les mesures expérimentales et leur discussion.

Le premier chapitre suivant cette introduction développe un modèle théorique pour expliquer les phénomènes d'activité magnéto-optique dans les matériaux effectifs. Ce modèle comporte deux ingrédients primordiaux qui seront abordés dans le détail au cours de la thèse. Premièrement, la réponse électromagnétique du système est évaluée dans une approche classique. Pour bien modéliser l'interaction lumière-matière, en particulier l'effet de la gyrotropie lors de l'application d'un champ magnétique, le modèle classique a été modifié pour prendre en compte un champ effectif, semblable au champ de Weiss utilisé pour décrire l'ordre ferromagnétique. Cet ingrédient du modèle permet de s'affranchir des considérations de couplage spin-orbite qui sont sous-jacentes à l'activité magnéto-optique dans le cadre d'un modèle quantique. Le champ effectif, alors, permet de majorer la réponse cyclotronique classique des électrons libres du modèle de Drude pour prendre en compte le magnétisme inhérent de nos inclusions de MnP tout en conservant une approche classique au problème. Le deuxième ingrédient principal qui entre en ligne de compte est le processus d'homogénéisation du matériau effectif. Les règles de mélange de type Maxwell-Garnett sont employées pour faire ressortir les propriétés effectives d'un milieu hétérogène formé de précipités de MnP dans la matrice

de GaP. Le premier chapitre se termine sur les résultats des simulations numériques servant à expliquer les phénomènes magnéto-optiques et optiques dans ces matériaux. Les résultats des simulations basées sur le modèle élaboré en cours de chapitre permettent de prédire l'impact des différents éléments structurels (type d'inclusion, ellipticité des inclusions, orientation des inclusions, fraction volumique d'inclusions, etc.) sur la réponse optique et magnéto-optique.

Le deuxième chapitre couvre l'aspect expérimental du projet. On y expose les bases des caractérisations structurales et magnétiques dans les matériaux similaires explorés dans les travaux de Christian Lacroix et Samuel Lambert-Milot [Lacroix (2010); Milot (2012)]. Ces mêmes techniques sont employées pour caractériser nos échantillons. Ensuite, nous introduisons les montages optiques et magnéto-optiques confectionnés au laboratoire pour explorer les propriétés découlant de la permittivité effective tensorielle de nos échantillons. Les effets optiques et magnéto-optiques sont étudiés en fonction de la température, du champ magnétique appliqué et de l'énergie.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux, leur interprétation ainsi que leur discussion. On y présente tout d'abord les rotations Faraday obtenus dans les matériaux effectifs de type GaP:MnP et dans le MnP sous forme de couche mince. La proportionnalité des rotations Faraday et de l'aimantation y est clairement démontré par les mesures à différentes températures. Les mesures spectrales mettent en évidence la signature d'une résonance dans la rotation Faraday et le dichroïsme circulaire magnétique. On discute notamment de l'accord partiel du modèle théorique élaboré au deuxième chapitre pour expliquer les phénomènes optiques et magnéto-optiques mesurés. Le modèle simple employé réussi à expliquer un bon nombre de comportements magnéto-optiques, qualitativement ou quantitativement, mais reste insatisfaisant pour expliquer, notamment, les spectres d'absorption. Les limitations du modèle sont expliquées et des pistes de solutions sont envisagées pour parfaire la correspondance du modèle théorique aux résultats expérimentaux. Les limitations inhérentes aux systèmes de GaP:MnP pour que les propriétés optiques et magnéto-optiques soient fidèlement expliquées par le modèle classique présenté au chapitre 2 sont discutées. En terme de synthèse au MOVPE, les avenues possibles de raffinement des systèmes de GaP:MnP pour fins d'applications magnéto-optiques sont envisagées.

1.4 Contribution scientifique

Les travaux présentés dans cette thèse ont fait l'objet d'articles scientifiques et d'une présentation à l'internationale. Certains aspects présentés sont encore inédits et pourraient faire l'objet de communications scientifiques.

Publications dans des revues avec comité de lecture

G. Monette, N. Nateghi, R. A. Masut, S. Francoeur et D. Ménard, *Plasmonic enhancement of the magneto-optical response of MnP nanoclusters embedded in GaP epilayers*, Physical Review B., **86** (24), 245312 (2012).

G. Monette, C. Lacroix, S. Lambert-Milot, V. Boucher, D. Ménard et S. Francoeur, *Giant magneto-optical Faraday effect in GaP epilayers containing MnP magnetic nanoclusters*, Journal of Applied Physics, **107** (9), 09A949 (2010). Présenté oralement à la 11th Joint MMM/Intermag Conference, Washington, D.C. (18-22 janvier 2010).

CHAPITRE 2

MODÈLE DE MILIEU EFFECTIF

2.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre le formalisme général utilisé pour modéliser l'interaction entre le champ électromagnétique et le milieu matériel. Ce milieu est tout d'abord considéré comme ayant une permittivité intrinsèque de type Drude-Lorentz dans une approche classique. Les règles de mélange de Maxwell-Garnett sont ensuite employées pour caractériser la réponse effective d'un composé hétérogène incluant une phase précipitée [Maxwell (1904)]. Le processus d'homogénéisation du milieu permet de faire ressortir les effets relatifs à la présence d'inclusions sphériques. Par la suite, les grandeurs caractéristiques importantes dans le cadre de la thèse, telles que la rotation Faraday, le dichroïsme circulaire magnétique et l'absorption, sont définies en fonction des variables et paramètres du modèle. Ce modèle est par la suite étendu pour rendre compte d'un mélange homogénéisé d'inclusions de diverses formes et orientations dans une matrice hôte, toujours dans une approche de type Maxwell-Garnett.

Il ressort de ce chapitre que le traitement classique de l'interaction lumière-matière prédit un comportant résonant des diverses grandeurs caractéristiques étudiées. Cette résonance survient dans un régime fréquentiel où les composantes des milieux homogénéisés prises individuellement ne présentent pas de signatures notables. De plus, les simulations menées prédisent les différentes configurations où les effets magnéto-optiques peuvent être particulièrement importants, atténués, ou bien noyés dans d'autres phénomènes tels que la biréfringence et le dichroïsme linéaire.

2.2 Interaction d'une onde électromagnétique dans un milieu soumis à un champ magnétique constant

2.2.1 Permittivité intrinsèque métallique $\epsilon_i(\omega, B_0)$

On veut dans un premier temps déterminer la permittivité intrinsèque ϵ_i d'un conducteur électrique soumis à une radiation électromagnétique de fréquence angulaire ω et baignant dans un champ magnétique uniforme et constant B_0 . L'équation générale du mouvement pour une charge $-|e|$ de masse m_e soumise au champ électrique alternatif $\vec{E}_i \propto e^{-i\omega t}$ et au champ magnétique statique $\vec{B} = B_0 \hat{z}$ s'écrit

$$m_e \ddot{\vec{r}} = -m_e \omega_0^2 \vec{r} - m_e \gamma \dot{\vec{r}} - |e| \vec{E}_i - |e| \vec{r} \times \vec{B}, \quad (2.1)$$

où ω_0 est la fréquence de résonance naturelle des électrons (associée à une force de rappel harmonique $\kappa = m_e \omega_0^2$) , γ est une constante d'amortissement, le terme linéaire en \vec{E}_i est le terme source du mouvement et le terme croisé $\vec{r} \times \vec{B}$ est la composante magnétique de la force de Lorentz. L'indice i sur le champ électrique sert ici à spécifier qu'il s'agit du champ électrique local agissant sur les électrons. Les points sur les variables réfèrent à la notation contractée des dérivées temporelles de ces même grandeurs.

En admettant une solution linéaire oscillant à la fréquence du terme source, soit $\vec{r} \propto e^{-i\omega t}$, et en multipliant par $\frac{n_e |e|}{m_e}$, où n_e est la densité électronique, on obtient

$$-\omega^2 n_e |e| \vec{r} = -\omega_0^2 n_e |e| \vec{r} + i n_e |e| \gamma \omega \vec{r} - \frac{n_e |e|^2}{m_e} \vec{E}_i + \frac{i \omega n_e |e|^2 B_0}{m_e} \vec{r} \times \hat{z}. \quad (2.2)$$

On définit la polarisation \vec{P}_i du gaz électronique par la densité de dipôles \vec{p}_i générée par les déplacements de charges $\vec{P}_i = n_e \vec{p}_i = -n_e |e| \vec{r}$. En insérant \vec{P}_i dans l'équation précédente, on obtient, avec la définition de la fréquence plasma ($\omega_p^2 = \frac{n_e |e|^2}{m_e \epsilon_0}$) et de la fréquence cyclotronique ($\omega_c = \frac{|e| B_0}{m_e}$),

$$\omega^2 \vec{P}_i = \omega_0^2 \vec{P}_i - i \gamma \omega \vec{P}_i - \epsilon_0 \omega_p^2 \vec{E}_i - i \omega \omega_c \vec{P}_i \times \hat{z}, \quad (2.3)$$

soit

$$[\omega_0^2 - \omega^2 - i \gamma \omega] \vec{P}_i - i \omega \omega_c (\vec{P}_i \times \hat{z}) = \epsilon_0 \omega_p^2 \vec{E}_i. \quad (2.4)$$

En définissant les grandeurs sans dimension $\Omega = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \gamma \omega}$ et $\eta = \frac{\omega_c \omega}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \gamma \omega}$, on obtient l'expression simplifiée

$$\vec{P}_i - i \eta (\vec{P}_i \times \hat{z}) = \epsilon_0 \Omega \vec{E}_i. \quad (2.5)$$

Ensuite, afin d'exprimer le terme de polarisation vectoriel en fonction du champ excitant, on décompose dans la base $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$;

$$\begin{aligned}
P_{i,x} - i\eta P_{i,y} &= \epsilon_0 \Omega E_{i,x} \\
P_{i,y} + i\eta P_{i,x} &= \epsilon_0 \Omega E_{i,y} \\
P_{i,z} &= \epsilon_0 \Omega E_{i,z},
\end{aligned} \tag{2.6}$$

ce qui permet d'écrire

$$\begin{aligned}
P_{i,x} &= \frac{\Omega}{1-\eta^2} \epsilon_0 E_{i,x} + i \frac{\eta\Omega}{1-\eta^2} \epsilon_0 E_{i,y} \\
P_{i,y} &= -i \frac{\eta\Omega}{1-\eta^2} \epsilon_0 E_{i,x} + \frac{\Omega}{1-\eta^2} \epsilon_0 E_{i,y} \\
P_{i,z} &= \epsilon_0 \Omega E_{i,z}.
\end{aligned} \tag{2.7}$$

En réécrivant cette expression sous une forme compacte, $\vec{P}_i = \overleftrightarrow{\chi}_i \epsilon_0 \vec{E}_i$, nous avons une expression tensorielle pour la susceptibilité électronique intrinsèque, $\overleftrightarrow{\chi}_i$, qui peut s'exprimer comme la somme d'un tenseur diagonal et hors-diagonal

$$\begin{aligned}
\overleftrightarrow{\chi}_i &= \overleftrightarrow{\chi}_o^i + \overleftrightarrow{\chi}_a^i \\
\overleftrightarrow{\chi}_i &= \begin{pmatrix} \chi_{o,11}^i & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{o,22}^i & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{o,33}^i \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \chi_{a,12}^i & 0 \\ \chi_{a,21}^i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},
\end{aligned} \tag{2.8}$$

où les éléments de tenseur sont donnés par $\chi_{o,11}^i = \chi_{o,22}^i = \frac{\Omega}{1-\eta^2}$, $\chi_{o,33}^i = \Omega$ et $\chi_{a,12}^i = -\chi_{a,21}^i = i \frac{\eta\Omega}{1-\eta^2}$.

Le tenseur $\overleftrightarrow{\chi}_a^i$ contenant les termes hors-diagonale représente l'activité optique du système. Bien que le champ d'induction \vec{B} intervienne également dans les termes diagonaux (au niveau des dénominateurs $1 - \eta^2$, via la fréquence cyclotronique), ce sont les termes hors-diagonale qui permettent d'obtenir du dichroïsme et de la biréfringence circulaires. La dépendance en induction magnétique des termes diagonaux, comme nous le verrons, peut être ignorée.

On obtient également de cette relation les éléments du tenseur de permittivité intrinsèque du gaz d'électrons $\overleftrightarrow{\epsilon}_i^i = \epsilon_0 (\overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{\chi}_i^i) = \epsilon_0 (\overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{\chi}_o^i + \overleftrightarrow{\chi}_a^i)$, avec \overleftrightarrow{I} la matrice identité. De manière détaillée nous avons alors

$$\begin{aligned}
\overleftrightarrow{\epsilon}_i &= \begin{pmatrix} \epsilon_0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \epsilon_0 \chi_{o,11}^i & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_0 \chi_{o,22}^i & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_0 \chi_{o,33}^i \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \epsilon_0 \chi_{a,12}^i & 0 \\ \epsilon_0 \chi_{a,21}^i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&\equiv \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & -i\epsilon_t & 0 \\ i\epsilon_t & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \tag{2.9}
\end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\perp} &= \epsilon_0 + \epsilon_0 \chi_{o,11}^i \\
&= \epsilon_0 \left(1 + \frac{\Omega}{1 - \eta^2} \right) \\
\epsilon_t &= -i\epsilon_0 \chi_{a,12}^i \\
&= -\epsilon_0 \frac{\eta \Omega}{1 - \eta^2} \\
\epsilon_{\parallel} &= \epsilon_0 + \epsilon_0 \chi_{o,33}^i \\
&= \epsilon_0 (1 + \Omega). \tag{2.10}
\end{aligned}$$

En terme des fréquences caractéristiques, les éléments de la permittivité s'écrivent

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\perp} &= \epsilon_0 + \frac{\epsilon_0 \omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)^2 - \omega_c^2 \omega^2} \\
&\approx \epsilon_0 + \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \\
\epsilon_t &= \frac{-\epsilon_0 \omega_p^2 \omega_c \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)^2 - \omega_c^2 \omega^2} \\
&\approx \frac{-\epsilon_0 \omega_p^2 \omega_c \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)^2} \\
\epsilon_{\parallel} &= \epsilon_0 + \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}, \tag{2.11}
\end{aligned}$$

où les approximations découlent du fait que $(\omega_0, \omega) \gg \omega_c$ aux fréquences optiques. Ces expressions correspondent bien à la permittivité (gyratoire dans ce cas-ci) d'un matériau décrit par un modèle Drude-Lorentz.

Dans le cas d'un métal dans le régime optique du spectre électromagnétique, où la réponse des électrons libres est attendue comme étant la contribution principale à la permittivité, nous pouvons ignorer la résonance naturelle des électrons liés et leur contribution à la réponse

diélectrique ($\omega_0 = 0$). Toujours avec une fréquence du champ électrique d'excitation se situant dans le régime optique où $\omega \gg \omega_c$, les termes de permittivité s'écrivent

$$\begin{aligned}\epsilon_{\perp} &= \epsilon_{\parallel} = \epsilon_0 - \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega\gamma)} \\ \epsilon_t &= \frac{-\epsilon_0 \omega \omega_c \omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega\gamma)^2}.\end{aligned}\quad (2.12)$$

On voit que, comme précédemment mentionné, si on substitut les termes ϵ_0 indépendant de la fréquence dans la permittivité diagonale par la permittivité à très haute fréquence ϵ_{∞} , cette simplification rejoint le modèle de permittivité scalaire de type Drude au premier ordre pour les termes diagonaux de la permittivité intrinsèque. Effectivement, ces termes de permittivité ne sont plus fonction du champ d'induction magnétique.

Afin de donner un ordre de grandeur de l'effet négligé, prenons une fréquence optique correspondant à une longueur d'onde de 700 nm, soit au tout début du spectre infrarouge. Pour un champ d'induction magnétique interne allant jusqu'à 100 T, le ratio $\frac{\omega_c}{\omega}$ reste inférieur à 1/150, avec une correction à la permittivité diagonale du même ordre. Certains effets magnéto-optiques, particulièrement en configuration de réflexion (Kerr), sont fonction de cette dépendance. Sinon, les effets du champs magnétique et de l'aimantation peuvent être importants dans le cas où la fréquence de résonance électronique intrinsèque du milieu ω_0 correspond à la fréquence d'excitation ω , ou lorsque ω se situe dans les hyperfréquences et peut être comparable à ω_c . Dans ces deux cas $\eta = \frac{\omega_c \omega}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$ n'est plus négligeable et la perturbation sur la composante diagonale de la permittivité devient importante. Pour notre étude dans le régime optique en configuration de transmission, par contre, ces corrections peuvent être négligées et nous allons nous concentrer sur les termes hors-diagonale qui sont directement proportionnels à B_0 .

2.2.2 Définition de l'angle de rotation Faraday ϕ_F

Le terme d'activité optique ϵ_t , obtenu comme le seul élément hors-diagonale non nul du tenseur (2.9), permet d'exprimer une grandeur mesurée importante dans cette thèse : l'angle de rotation Faraday (ϕ_F) d'une onde électromagnétique se propageant dans le milieu. Nous présentons ici la correspondance entre ces termes en faisant abstraction des pertes. Cela revient à considérer le terme d'amortissement γ dans l'équation du mouvement (2.4) comme étant nul. Pour une dérivation pour un milieu anisotrope avec pertes, le lecteur est renvoyé à l'annexe I où le détail mathématique pour l'obtention des modes propres d'un système plus général, en particulier pour les modes de polarisation circulaire droite et gauche dans un

système isotrope, est donné.

On commence par expliciter la dépendance spatiale de l'onde incidente : $\vec{E}_i \propto e^{i(kz - \omega t)}$. L'onde se propage donc selon la direction du champ magnétique appliqué, ce qui correspond à la configuration d'effet Faraday (voir la figure 2.1).

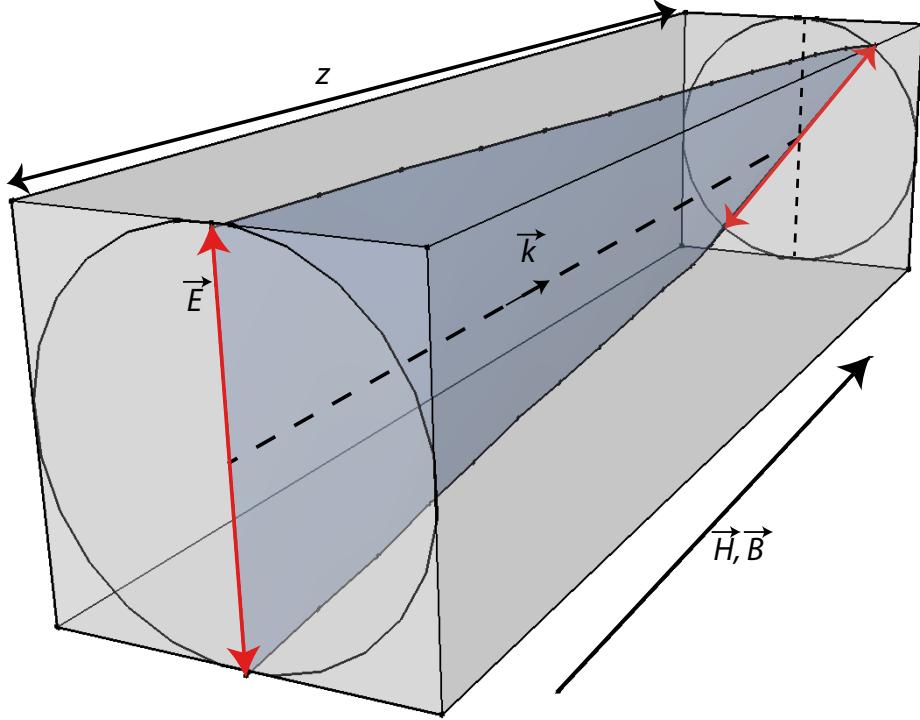


Figure 2.1 Configuration de l'effet Faraday magnéto-optique où la direction du vecteur d'onde \vec{k} de la lumière coïncide avec le champ magnétique appliqué et l'aimantation du milieu. La polarisation du champ électrique \vec{E} (en rouge) de la lumière est modifiée au cours d'une propagation sur une distance z dans le milieu selon les termes hors-diagonale de la permittivité tensorielle du milieu.

Ce système a une activité magnéto-optique décrite par les termes hors-diagonale du tenseur de permittivité et de susceptibilité électrique. Afin de l'expliciter et d'en tirer le comportement, on reprend l'équation constitutive $\vec{D}_i = \epsilon_0 \vec{E}_i + \vec{P}_i = \epsilon_i \vec{E}_i$. On lui applique l'opérateur de divergence de telle sorte que

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}_i = 0 \Rightarrow \vec{\nabla} \cdot \epsilon_i \vec{E}_i = 0. \quad (2.13)$$

Or comme le nombre d'onde de la lumière est orienté selon $\vec{k} = (0, 0, k)$, on peut réduire la divergence à

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial z} \left(\overleftrightarrow{\epsilon}_i \vec{E}_i \right) \cdot \hat{z} &= 0 \\
ik(\epsilon_0(1+\Omega)) E_{i,z} &= 0 \\
\Rightarrow E_{i,z} &= 0,
\end{aligned} \tag{2.14}$$

ce qui n'est pas d'une grande surprise. On considère aussi les autres équations de Maxwell $\vec{\nabla} \times \vec{E}_i + \frac{\partial \vec{B}_i}{\partial t} = \vec{0}$ et $\vec{\nabla} \times \frac{\vec{B}_i}{\mu_0} - \vec{J}_i - \frac{\partial \vec{D}_i}{\partial t} = \vec{0}$. La première permet d'isoler \vec{B}_i

$$\begin{aligned}
k\hat{z} \times \vec{E}_i - \omega \vec{B}_i &= \vec{0} \\
\Rightarrow \vec{B}_i &= \frac{k}{\omega} \hat{z} \times \vec{E}_i,
\end{aligned} \tag{2.15}$$

et de le substituer dans la deuxième,

$$\begin{aligned}
k\hat{z} \times \vec{B}_i + \frac{\omega}{\epsilon_0 c^2} \overleftrightarrow{\epsilon}_i \vec{E}_i &= \vec{0} \\
\Rightarrow \frac{k^2}{\omega} \hat{z} \times (\hat{z} \times \vec{E}_i) + \frac{\omega}{\epsilon_0 c^2} \overleftrightarrow{\epsilon}_i \vec{E}_i &= \vec{0}.
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Il est important de noter ici que le terme de conduction $\vec{J}_i = \sigma \vec{E}_i$ est alors absorbé dans la définition du tenseur de permittivité intrinsèque $\overleftrightarrow{\epsilon}_i$. Pour une conductivité de type Drude ($\sigma(\omega) = \frac{\omega_0}{1-i\omega/\gamma}$), le tenseur de permittivité $\overleftrightarrow{\epsilon}_i$ est complexe. Nous allons faire abstraction des composantes imaginaires du tenseur de permittivité pour faire ressortir les modes propres du système.

De l'équation 2.16, pour des champs \vec{E}_i perpendiculaires à \hat{z} , il apparaît que $(\frac{1}{\epsilon_0} \overleftrightarrow{\epsilon}_i - \frac{c^2 k^2}{\omega^2} \overleftrightarrow{I}) \vec{E}_i = \vec{0}$. De cette expression tensorielle, en explicitant en fonction des termes de la permittivité intrinsèque donnés aux équations 2.9 et 2.10, et en remarquant que l'indice de réfraction du milieu se définit comme $n = k/k_0 = kc/\omega$, nous obtenons l'expression

$$\begin{bmatrix}
\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_0} - n^2 & -i\frac{\epsilon_t}{\epsilon_0} & 0 \\
i\frac{\epsilon_t}{\epsilon_0} & \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_0} - n^2 & 0 \\
0 & 0 & \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_0} - n^2
\end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \\
\begin{bmatrix}
1 + \frac{\Omega}{1-\eta^2} - n^2 & i\frac{\eta\Omega}{1-\eta^2} & 0 \\
-i\frac{\eta\Omega}{1-\eta^2} & 1 + \frac{\Omega}{1-\eta^2} - n^2 & 0 \\
0 & 0 & 1 + \Omega - n^2
\end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \tag{2.17}$$

dont la solution pour des champs E_x et E_y non nuls implique

$$\begin{aligned} \left[\left(1 + \frac{\Omega}{1 - \eta^2} - n^2 \right)^2 - \left(\frac{\eta\Omega}{1 - \eta^2} \right)^2 \right] &= 0 \\ n^2 &= 1 + \frac{\Omega}{1 - \eta^2} \pm \frac{\eta\Omega}{1 - \eta^2}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Ce qui définit les deux modes propres du système. En reportant l'expression de n^2 dans l'équation d'onde (équation 2.17), nous obtenons la relation entre les composantes du champ électrique de la radiation électromagnétique dans le milieu :

$$\begin{aligned} \pm \frac{\eta\Omega}{1 - \eta^2} E_x + i \frac{\eta\Omega}{1 - \eta^2} E_y &= 0 \\ \Rightarrow E_y &= \pm i E_x. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Cette solution décrit bien une onde polarisée circulairement, et l'onde électromagnétique décomposée dans la base circulaire droite et gauche y possède deux indices de réfraction réels différents

$$\begin{aligned} n_g &= \sqrt{1 + \frac{\Omega}{1 - \eta^2} + \frac{\eta\Omega}{1 - \eta^2}} \\ n_d &= \sqrt{1 + \frac{\Omega}{1 - \eta^2} - \frac{\eta\Omega}{1 - \eta^2}}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

La rotation Faraday a lieu lors du passage de l'onde électromagnétique dans le milieu, car les deux composantes - droite et gauche - de polarisation circulaire n'expérimentent pas le même indice de réfraction, et par conséquent obtiennent un déphasage après une certaine propagation. L'angle de rotation du plan de polarisation de l'onde par unité de distance est alors donné par la demi-différence du déphasage accumulé, soit :

$$\phi_F = \frac{\omega}{2c} (n_d - n_g), \quad (2.21)$$

et possède des unités de radians par mètre.

On peut voir que cette dernière expression pour l'angle de rotation Faraday se donne également en fonction des composantes de la permittivité tensorielle (équations 2.10), soit

$$\begin{aligned}
\frac{\omega}{2c}(n_d - n_g) &= \frac{\omega}{2c} \left(\sqrt{1 + \frac{\Omega}{1 - \eta^2} - \frac{\eta\Omega}{1 - \eta^2}} - \sqrt{1 + \frac{\Omega}{1 - \eta^2} + \frac{\eta\Omega}{1 - \eta^2}} \right) \\
&= \frac{\omega}{2c\sqrt{\epsilon_0}} (\sqrt{\epsilon_{\perp} + \epsilon_t} - \sqrt{\epsilon_{\perp} - \epsilon_t}) \\
&= \frac{\omega\sqrt{\mu_0}}{2} (\sqrt{\epsilon_+} - \sqrt{\epsilon_-}),
\end{aligned} \tag{2.22}$$

où la dernière égalité définit les permittivités droite et gauche $\epsilon_{\pm} = \epsilon_{\perp} \pm \epsilon_t$. Également, en notant que dans nos systèmes $\epsilon_{\perp} \gg \epsilon_t$, il est possible de simplifier l'avant dernière ligne de l'équation 2.22 et d'obtenir la rotation Faraday de manière compacte en fonction des termes de permittivité

$$\phi_F \approx \frac{\omega\sqrt{\mu_0}}{2} \frac{\epsilon_t}{\sqrt{\epsilon_{\perp}}}. \tag{2.23}$$

Cette expression donne la rotation Faraday d'une onde électromagnétique se propageant dans le milieu isotrope sans pertes soumis à un champ magnétique constant. On y voit la dépendance linéaire en fréquence de l'onde électromagnétique, l'impact du terme d'activité magnéto-optique ϵ_t où la dépendance en champ d'induction magnétique est également linéaire, ainsi que la normalisation par la permittivité diagonale qui, lorsque la radiation électromagnétique est loin de la fréquence plasma du gaz électronique, module lentement l'amplitude de la rotation Faraday.

2.2.3 Rotation Faraday et dichroïsme circulaire magnétique d'un métal

Si on veut maintenant tenir compte des pertes, il suffit de garder les termes imaginaires dans les expressions 2.12 avant de les substituer dans l'équation obtenue pour l'angle de rotation Faraday à la section précédente (équation 2.21). Effectivement, pour le cas d'un milieu avec des pertes par conduction, tout en maintenant la condition sur la fréquence de résonance intrinsèque du milieu à 0 ($\omega_0 \rightarrow 0$), l'angle complexe de rotation Faraday totale que subi une onde traversant notre milieu peut alors s'écrire (voir l'annexe A pour le détail de la dérivation)

$$\Phi_F = \phi_F + i\chi_F = \frac{\omega\sqrt{\mu_0}}{2} [\sqrt{\epsilon_+} - \sqrt{\epsilon_-}], \tag{2.24}$$

où les permittivités droite et gauche sont maintenant des quantités complexes. Notons que

la fonction racine prise sur les quantité complexes (ϵ_+ et ϵ_-) implique une multitude de solutions et un soin particulier doit être pris pour suivre la branche principale lors de simulations en fonction de la fréquence. Pour la partie réelle de cette équation ($\text{Re} \left[\frac{\omega\sqrt{\mu_0}}{2} (\sqrt{\epsilon_+} - \sqrt{\epsilon_-}) \right]$), l'angle de rotation obtenu est la demi-différence entre la l'accumulation de phase des composantes droite et gauche de la polarisation initiale, comme à la section précédente, il s'agit de la rotation Faraday ϕ_F . Pour la partie imaginaire ($\text{Im} \left[\frac{\omega\sqrt{\mu_0}}{2} (\sqrt{\epsilon_+} - \sqrt{\epsilon_-}) \right]$), la variation d'absorption entre ces mêmes composantes droite et gauche définit le dichroïsme circulaire magnétique du milieu, χ_F , et a pour conséquence de transformer une onde linéairement polarisée à l'entrée du matériau en onde polarisée elliptiquement. Effectivement, la figure 2.2 montre comment le déphasage entre les composantes circulaire droite et gauche lors de la propagation dû à la différence d'indices induit une rotation du plan de polarisation, alors que si ces mêmes composantes circulaires droite et gauche n'ont plus la même amplitude dû au dichroïsme (différence de la partie imaginaire des indices), la recombinaison ne reforme plus une onde linéairement polarisée mais bien une onde elliptiquement polarisée.

Nous pouvons évaluer le comportement fréquentiel de cet angle complexe en fixant certains paramètres dont dépendent les termes de permittivité. Ainsi, en fixant la fréquence plasma à $9,12 \cdot 10^{15}$ rad/s (6 eV), la fréquence cyclotronique à $2,64 \cdot 10^{12}$ rad/s (0,0017 eV ou 15 T de champ d'induction magnétique) et la constante d'amortissement γ à $5 \cdot 10^{14}$ rad/s, nous avons tracé la dépendance spectrale de la partie réelle et imaginaire à la figure 2.3. Notons que pour un métal noble tel que l'or ou l'argent, les valeurs de la fréquence plasma sont de l'ordre de 9 eV, et les constantes d'amortissement sont de l'ordre de $1 \cdot 10^{14}$ rad/s [Johnson et Christy (1972)]. Par ailleurs, la pleine courbe de la permittivité complexe jusqu'à la fréquence plasma basée sur le modèle de Drude n'est pas habituellement utilisée dans la littérature puisque, pour une radiation au-delà de quelques eV (3- 4eV), des considérations de transitions interbandes sont susceptibles de changer drastiquement le comportement du métal. Néanmoins, basé sur les limites haute fréquence (fréquence plasma) et basse fréquence (divergence) de la permittivité dans le cadre d'un modèle de Drude, les effets magnéto-optiques peuvent être dérivés dans une gamme intermédiaire d'énergie (infrarouge et visible).

On peut voir que pour la contribution des électrons de conduction, dans la zone spectrale correspondant au spectre visible de la lumière, aucune particularité n'est révélée autre que la décroissance monotone de la rotation et du dichroïsme. Nous verrons comment un milieu effectif constitué d'agrégats métalliques, se comportant individuellement comme le décrit l'équation 2.24, et distribués aléatoirement dans un matériel hôte homogène elle-même sans contribution significative à l'activité optique, mène à une activité magnéto-optique effective qui possède une signature résonante dans ce même spectre visible lorsque les agrégats deviennent suffisamment petits.

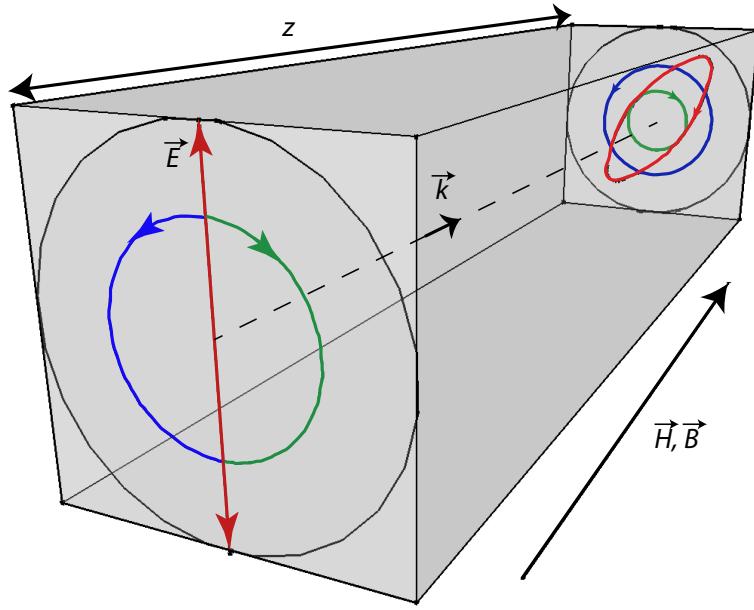


Figure 2.2 Conséquences sur la polarisation d'une onde électromagnétique de l'effet Faraday et du dichroïsme circulaire magnétique, en décomposant la polarisation dans la base d'ondes circulairement polarisées. En rouge, le vecteur de polarisation total, et en vert et bleu, la polarisation circulaire droite et gauche, respectivement. La polarisation initiale est composée de part égal de mode circulaire gauche et droit, en phase, résultant en une polarisation linéaire. En cours de propagation, la polarisation circulaire droite (verte) est davantage atténuée que la polarisation gauche (bleue), la résultante après propagation d'une distance z ne peut donc être linéaire et se trouve à être elliptique. L'angle que forme l'axe principal de l'ellipse de polarisation final avec l'axe vertical (polarisation initiale) est l'angle de rotation Faraday. L'excentricité de l'ellipse de polarisation finale diminue (tend vers la polarisation circulaire) avec l'augmentation du dichroïsme circulaire magnétique.

2.3 Modèle de milieu effectif

2.3.1 Mélange Maxwell-Garnett pour agrégats sphériques

Dans cette section, nous allons aborder le problème du calcul de la permittivité effective d'un milieu fait de nanoagrégats d'un matériau métallique, imbriqués dans une matrice hôte homogène et isotrope. En se référant à la section précédente, nous verrons comment le milieu effectif change le comportement de la permittivité de manière substantielle par rapport à la permittivité intrinsèque d'un métal, ainsi que des propriétés magnéto-optiques (rotation Faraday et dichroïsme magnétique circulaire) qui en découlent.

Dans un premier temps, nous allons omettre le fait que les nanoagrégats sont ferromagnétiques et soumis à un champs magnétique appliqué. De plus, nous allons considérer que les nanoagrégats sont sphériques, de telle sorte que le système soit isotrope. Les règles de mé-

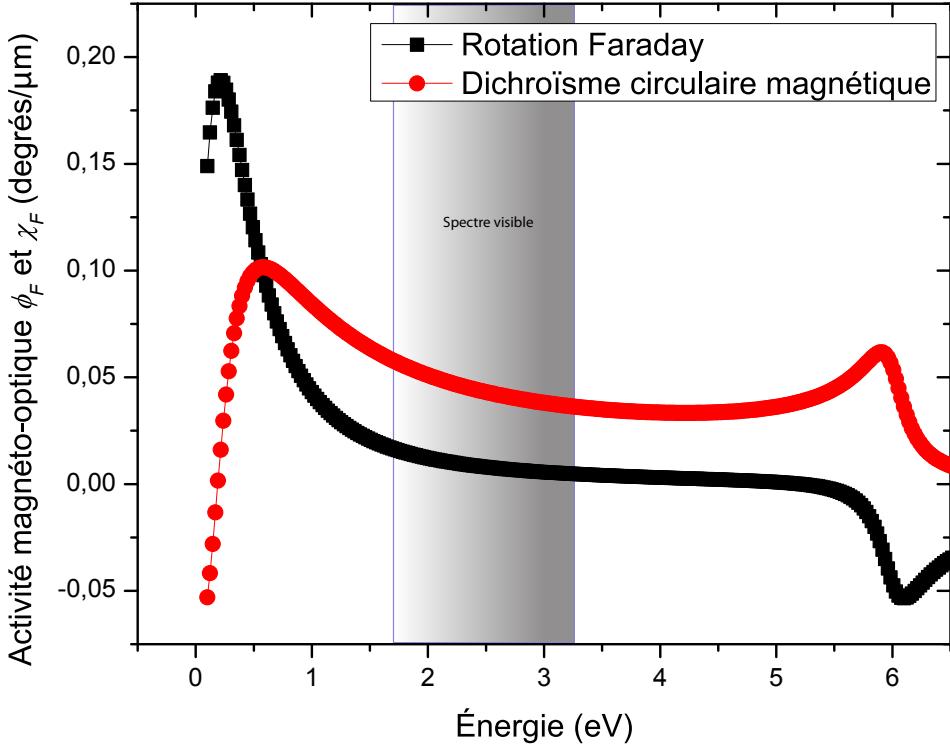


Figure 2.3 Dépendance énergétique de la rotation Faraday ϕ_F et du dichroïsme circulaire magnétique χ_F d'un métal dont la réponse diélectrique correspond à une permittivité de type Drude. L'activité magnéto-optique basée sur la réponse des électrons de conduction ne présente pas de comportement notable dans la gamme d'énergie correspondant au régime optique, et ne possède des particularités qu'à énergie nulle (divergence de la permittivité) et à la fréquence plasma (6 eV sur la figure) correspondant au seuil de transparence du métal. Les larges pertes intrinsèques utilisées dans la modélisation ($\gamma = 5 \cdot 10^{14}$ rad/s) sont responsables du comportement résonant à très basse énergie plutôt qu'à énergie nulle, ainsi que du comportement graduel des termes d'activité magnéto-optique près de la fréquence plasma plutôt que d'amener l'apparition d'une discontinuité à ω_p .

lange vont permettre de faire ressortir les nouvelles propriétés émergentes du milieu effectif où des nanoagrégats sont encapsulés dans une matrice hôte. Un tel milieu est schématisé à la figure 2.4.

Nous retrouvons dans notre milieu une matrice hôte de permittivité ϵ_m où sont inclus les éléments de permittivité ϵ_i . Les nanoagrégats représentent une fraction volumique f au sein du matériaux global, avec donc une fraction restante de $1 - f$ pour la matrice hôte.

La relation constitutive diélectrique du milieu effectif permet de définir la permittivité effective du milieu ϵ_{eff} et s'écrit [Sihvola (1999)]

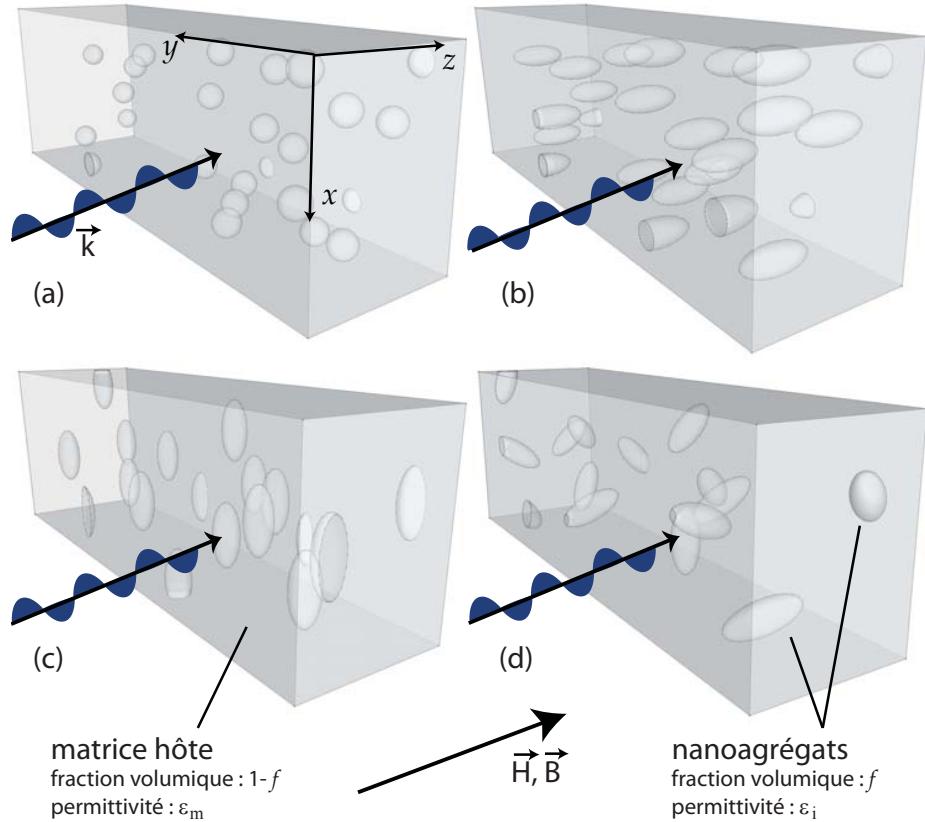


Figure 2.4 Le milieu effectif est constitué d'inclusions nanométriques aléatoirement distribuées au sein d'une matrice hôte homogène et isotrope de permittivité ϵ_m . Les inclusions sont des nanoagrégats métalliques de permittivité ϵ_i dont la réponse fréquentielle est donnée par le modèle de Drude. Les inclusions occupent une fraction volumique f dans le mélange. Les 4 cas de figures présentent les configurations explorées dans le cadre de cette thèse. En (a), les inclusions sont sphériques, en (b) les inclusions sont des ellipsoïdes de révolution dont l'axe unique est orienté selon le champ magnétique appliqué, et en (c), les ellipsoïdes sont orientés de manière transverse au champ magnétique appliqué, et en (d) ces mêmes ellipsoïdes sont orientés de manière quelconque.

$$\epsilon_{\text{eff}} \langle \vec{E} \rangle = \epsilon_m \langle \vec{E} \rangle + \langle \vec{P} \rangle, \quad (2.25)$$

où $\langle \vec{E} \rangle$ et $\langle \vec{P} \rangle$ représentent la moyenne spatiale du champ électrique et de la densité de polarisation électrique. Cette moyenne volumique pour les champs doit être effectuée sur un volume suffisant dans le milieu effectif.

La densité de polarisation électrique moyenne est liée à la densité de dipôle électrique et leur moment dipolaire électrique par la relation $\langle \vec{P} \rangle = n_i \vec{p}_i$. Cette relation suppose un dipôle électrique identique pour toutes les inclusions, ce qui permet de s'affranchir de l'intégrale sur le volume.

Nous devons donc trouver la valeur d'un dipôle électrique d'une sphère sur laquelle s'exerce un champ électrique local. En découpant une cavité sphérique (cavité de Lorentz) autour de la particule dont nous souhaitons calculer la polarisation électrique, nous pouvons dire que cette polarisation sera fonction de la polarisabilité α_i de notre nanoagrégat et du champ électrique local, ou de manière équivalente, fonction du champ moyen électrique et du champ de dépolarisation de la cavité sphérique découpée dans le milieu de permittivité ϵ_m ,

$$\vec{p}_i = \alpha_i \vec{E}_{\text{local}} = \alpha_i \langle \vec{E} \rangle + \frac{\alpha_i}{3\epsilon_m} \langle \vec{P} \rangle. \quad (2.26)$$

Avec l'équation reliant la densité moyenne de polarisation électrique à la densité de dipôles électrique et leur moment individuel, nous pouvons donc écrire $\langle \vec{P} \rangle = n_i \alpha_i \vec{E}_{\text{local}}$ et, avec l'aide de l'équation constitutive du milieu effectif 2.25, retrouver la formule de Clausius-Mossotti qui exprime la relation entre la polarisabilité de nos inclusions, leur densité, la permittivité du milieu environnant, ainsi que la permittivité effective du milieu résultant

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_m}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_m} = \frac{n_i \alpha_i}{3\epsilon_m}. \quad (2.27)$$

Afin d'effectuer le passage de cette relation à une expression pour la permittivité effective en fonction de la permittivité des constituants et de la fraction volumique d'inclusions, considérons maintenant la réponse d'une inclusion soumise à un champ électrique externe \vec{E}_e . Nous savons que le dipôle électrique généré par ce champ s'exprime comme $\vec{p} = \alpha_i \vec{E}_e$, où α_i représente la polarisabilité de l'inclusion. Ce moment dipolaire électrique, pour une sphère, s'écrit comme le produit du champ électrique interne de l'inclusion \vec{E}_i , de son volume V et du contraste diélectrique entre l'inclusion et le milieu environnant $(\epsilon_i - \epsilon_m)$;

$\vec{p} = \alpha_i \vec{E}_e = V(\epsilon_i - \epsilon_m) \vec{E}_i$. Or, dans le cas d'une inclusion sphérique, le champ interne sera proportionnel au champ électrique externe appliqué selon la relation

$$\vec{E}_i = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \vec{E}_e. \quad (2.28)$$

Bien que le détail de cette proportionnalité ne sera pas explicité dans cette thèse, elle est obtenue en solutionnant les équations de Maxwell pour les champs externes et internes à l'inclusion ainsi qu'en satisfaisant aux conditions frontières électromagnétiques à l'interface de la sphère et loin de celle-ci lorsque le champ dipolaire s'estompe [Perez *et al.* (2002)]. Avec l'aide de la proportionnalité exprimée en 2.28, nous pouvons réécrire la polarisabilité comme

$$\alpha_i = V(\epsilon_i - \epsilon_m) \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m}. \quad (2.29)$$

Puis, en substituant dans l'équation de Clausius-Mossotti (2.27), et en réarrangeant les termes pour isoler la permittivité effective du milieu hétérogène, nous retrouvons la formule de Maxwell-Garnett pour notre mélange,

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_m + 3\epsilon_m f \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m - f(\epsilon_i - \epsilon_m)}, \quad (2.30)$$

où nous avons également utilisé le fait que la fraction volumique de nanoagrégats f est le produit de la densité de dipôles électrique n_i et du volume d'une inclusion typique V , $f = n_i V$. La formule de Maxwell-Garnett n'est pas l'unique approche possible pour modéliser la permittivité effective d'un mélange, mais elle est particulière bien adaptée au cas d'un milieu constitué d'inclusions ellipsoïdales, ou sphériques, dont la concentration volumique n'est pas trop élevée. Le lecteur voulant comparer les différentes variantes est renvoyé à l'ouvrage de Ari Sihvola, *Electromagnetic mixing formulas and applications*, [(Sihvola, 1999)]. Notons que les différentes variantes pouvant être dérivées pour quantifier la permittivité effective d'un mélange sont très similaires et ne se distinguent que par des comportements légèrement différents dans certain cas, où les distinctions ne servent pas le propos de montrer le portrait global du comportement électromagnétique de nos matériaux effectifs.

2.3.2 Propriétés de la permittivité effective

Nous pouvons maintenant explorer la richesse de la permittivité effective donnée par la formule de Maxwell-Garnett (équation 2.30) pour le cas qui nous est propre. Nous substituons

la permittivité de l'inclusion par la permittivité d'un métal, telle qu'elle a été développée à la section 2.2.1, et prenons la permittivité de la matrice hôte comme celle d'un semi-conducteur.

Tout d'abord, la permittivité intrinsèque d'un métal n'est pas tensorielle lorsqu'il n'y a pas de champ magnétique appliqué pour créer un axe de gyrotropie. Cela permet de simplifier l'expression 2.9 et d'exprimer la permittivité du métal comme un scalaire. Du plus, pour un gaz électronique modélisé dans le cadre d'une permittivité de type Drude, la fréquence (pulsation) d'opération est beaucoup plus grande que l'énergie d'oscillation naturelle, qui tend vers 0 ($\omega >> \omega_0$). Les termes hors-diagonale responsables de l'activité magnéto-optique sont bien entendu nuls et les termes diagonaux sont rigoureusement égaux puisque $\eta = 0$ en absence de champ magnétique ;

$$\epsilon_i = \epsilon_0 \left[1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega\gamma)} \right]. \quad (2.31)$$

En substituant cette expression de la permittivité du métal dans l'expression de mélange Maxwell-Garnett 2.30, nous obtenons

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_m + 3f\epsilon_m \frac{1 - \frac{\epsilon_m}{\epsilon_0} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}}{(2 + f)\frac{\epsilon_m}{\epsilon_0} + (1 - f) \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \right]}. \quad (2.32)$$

Cette forme peut être retravaillée avec un peu d'algèbre pour n'exprimer la dépendance fréquentielle qu'au dénominateur, et ainsi mettre en évidence la résonance en ω qui n'apparaît pas au niveau de la permittivité intrinsèque du métal, ou du semi-conducteur (ici ϵ_m demeure un paramètre réel et constant).

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_m} = 1 + \frac{3f(1 - \frac{\epsilon_m}{\epsilon_0})}{(1 - f) + (2 + f)\frac{\epsilon_m}{\epsilon_0}} + \left[\frac{9f\frac{\epsilon_m}{\epsilon_0}\omega_p^2}{\left[(1 - f) + (2 + f)\frac{\epsilon_m}{\epsilon_0} \right]^2} \right] \left[\frac{1}{\frac{\omega_p^2}{\left(1 + \frac{2+f}{1-f} \frac{\epsilon_m}{\epsilon_0} \right)} - \omega^2 + i\omega\gamma} \right] \quad (2.33)$$

Cette forme a l'avantage de faire ressortir la dépendance spectrale sur le dernier terme. De plus, un critère simple pour la fréquence de résonance effective (ω_{res}) peut être déduit du dernier dénominateur puisque tous les autres paramètres sont fixes :

$$\omega_{\text{res}} = \frac{\omega_p}{\left[1 + \frac{(2+f)\epsilon_m}{(1-f)\epsilon_0} \right]^{1/2}}. \quad (2.34)$$

Cette relation pour la condition de résonance du système nous éclaire sur un aspect fondamental d'un milieu hétérogène tel que nous avons. Effectivement, même si les particules métalliques possèdent une permittivité de type Drude divergente à fréquence nulle, le mélange de ces particules dans une matrice, sous le seuil de percolation ou d'agrégation significative des inclusions, génère un matériaux effectif où apparaît une résonance. Cette résonance est fonction de la fraction volumique des inclusions, de la permittivité de la matrice, ainsi que de la fréquence plasma intrinsèque du métal pour des fréquences intermédiaires ($0 \ll \omega \ll \omega_p$), où aucune particularité spectrale dans la permittivité ne serait autrement présente ; ni pour le métal (voir la figure 2.3), ni pour le matériaux hôte (considérée constante). Ce comportement est libellé comme la résonance des plasmons de surface dans la littérature, ou comme la résonance de Fröhlich lorsque la condition est obtenue par la théorie de Mie plutôt que par l'approche de milieu effectif [Kreibig et Vollmer (1995)]. Or la taille des inclusions étant ici nanométrique, la résonance des plasmons de surface est plutôt une oscillation globale et homogène des charges libres dans tout le volume de l'inclusion. Cette oscillation de charge est analogue au mécanisme de polarisabilité électronique dans lequel on remplace l'atome et son nuage électronique par une sphère (nanoagrégat) métallique et son gaz d'électrons.

En somme, la résonance dans la permittivité a comme impact de produire une absorption significative de la radiation électromagnétique. L'expression de cette absorption dans le milieu effectif est liée aux termes de la permittivité effective. On définit le coefficient α de Beer-Lambert pour l'atténuation d'une onde électromagnétique en propagation dans un matériaux dissipatif par $\vec{E} \propto e^{-\alpha z/2}$, où z est la distance franchie dans le milieu effectif. L'expression est similaire à l'équation 2.22 qui exprime les grandeurs de l'activité magnéto-optique, et s'écrit (voir [Wooten (1972)])

$$\alpha(\omega) = 2\omega\sqrt{\mu_0} \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'_{\text{eff}}^2 + \epsilon''_{\text{eff}}^2} - \epsilon'_{\text{eff}}}{2}}, \quad (2.35)$$

où la permittivité effective du matériaux a été séparée en ses composantes réelles et imaginaires selon $\epsilon_{\text{eff}} \equiv \epsilon'_{\text{eff}} + i\epsilon''_{\text{eff}}$. Le facteur 2 dans la définition de α est ajouté pour obtenir un coefficient d'absorption en intensité plutôt qu'en amplitude. Quelques spectres de ce coefficient d'absorption sont montrés sur la figure 2.5. On y voit clairement l'effet de la fraction volumique, du contraste diélectrique entre la matrice et le matériaux hôte, ainsi que du coefficient d'amortissement γ .

Le point important à retenir de cette section est que le milieu effectif ne se comporte pas comme ses constituants, mais présente plutôt une réponse résonante qui, dans le cas de particules métalliques sphériques imbriquées dans une matrice, sans champ magnétique

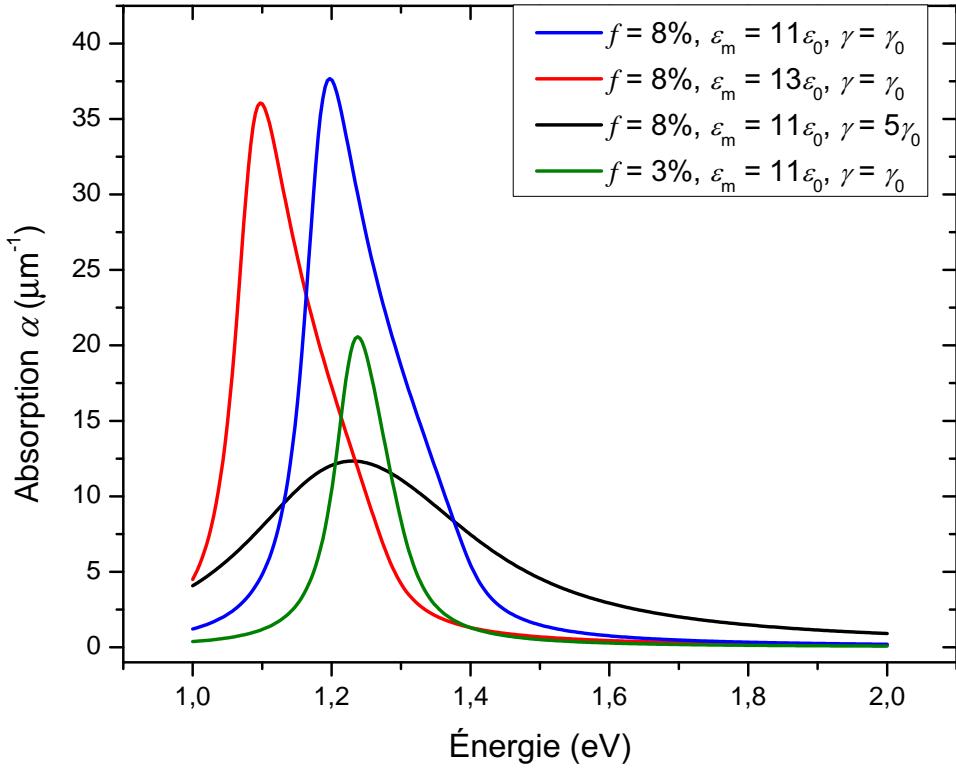


Figure 2.5 La réponse résonante de la permittivité effective du milieu se traduit par une absorption marquée de l'onde électromagnétique dans le proche infrarouge. Une augmentation de la fraction volumique d'inclusions abaisse l'énergie d'absorption maximum, tout comme l'augmentation de la permittivité de la matrice hôte. La fréquence d'amortissement a un effet également évident, et évase l'absorption sur une plus grande plage d'énergie. Pour cette simulation $\hbar\omega_p = 6$ eV et $\gamma_0 = 10^{14}$ rad/s.

appliquée, se solde par l'apparition d'une absorption résonante. Ce maximum spectral a une position énergétique et une largeur spectrale qui est fonction des paramètres du mélange (fraction volumique des inclusions, leur facteur de forme et de la permittivité de la matrice hôte) ainsi que des propriétés métalliques des inclusions (fréquence plasma et paramètre de relaxation). À $\omega > \omega_{\text{res}}$, l'indice de réfraction réel et la partie réelle de la permittivité effective du mélange suivent alors une dispersion anormale, à cause de la présence de la résonance et des relations de Kramers-Kronig reliant les parties réelles et imaginaires de ces propriétés.

2.4 Permittivité effective tensorielle

2.4.1 Résonance magnéto-plasmonique

Maintenant que nous savons comment décrire la permittivité effective scalaire d'un milieu hétérogène constitué d'une matrice homogène et d'inclusion métalliques sphériques dont la

permittivité intrinsèque est donnée par le modèle de Drude, nous pouvons nous intéresser à la réponse du même milieu effectif en présence d'un champ magnétique, tel que nous avons appliqué sur le métal en tout début de chapitre afin d'obtenir une activité magnéto-optique. Comme nous l'avons vu, l'activité magnéto-optique générée au sein de nos particules exposées au champ magnétique a la forme décrite par le tenseur de permittivité gyrotrope

$$\overleftrightarrow{\epsilon}_i = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & -i\epsilon_t & 0 \\ i\epsilon_t & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (2.36)$$

avec les termes définis par les équations 2.10. Il est important de noter que cette forme suppose que la particule magnétique ne présente aucune anisotropie magnétique (magnéto-cristalline ou autre) qui viendrait complexifier la relation $\vec{B}(\vec{H}, \vec{M})$. Nous reviendrons sur l'aspect magnétique du problème à la section 2.6.

Pour ce qui est de la permittivité de la matrice hôte, nous conserverons un termes scalaire indépendant de la fréquence. De plus, considérer la permittivité de la matrice comme une quantité scalaire alors qu'on lui applique un champ magnétique revient à complètement ignorer son propre comportement gyrotrope. Cette omission permet de simplifier grandement les calculs et la très faible contribution d'un semi-conducteur à l'activité optique, comparée à celle des nanoagrégats métalliques (de l'ordre de 1 : 1000, voir [Monette *et al.* (2010)]), justifie une telle approche.

Combinant l'aspect résonant de la permittivité effective du matériau, dû à la présence des nanoagrégats métalliques, à l'aspect de gyrotropie dû à la présence d'un champ magnétique sur ces même nanoagrégats, la réponse globale du matériau est libellée comme l'effet magnéto-plasmonique. Dans la gamme de fréquence étudiées, la forme générale de la dépendance fréquentielle de l'activité optique du milieu effectif est largement dominée par cet effet magnéto-plasmonique résonant dû aux nanoagrégats. Pour des énergies inférieures à la bande interdite d'un semi-conducteur, nous pouvons donc utiliser les règles de mélange de l'approche Maxwell-Garnett pour avancer que la permittivité effective d'un milieu hôte de permittivité scalaire ϵ_m dans lequel se situent des nanoagrégats ellipsoïdaux de permittivité $\overleftrightarrow{\epsilon}_i$ s'exprime selon

$$\overleftrightarrow{\epsilon}_{\text{eff}} \cdot \langle \vec{E} \rangle = \epsilon_m \langle \vec{E} \rangle + \langle \vec{P} \rangle, \quad (2.37)$$

où similairement à la section 2.3.1, la polarisation moyenne,

$$\langle \vec{P} \rangle = \left[\overleftrightarrow{I} - \frac{n_i \overleftrightarrow{\alpha}_i}{\epsilon_m} \cdot \overleftrightarrow{N}_i \right]^{-1} \cdot n_i \overleftrightarrow{\alpha}_i \cdot \langle \vec{E} \rangle, \quad (2.38)$$

est définie par la densité d'inclusions n_i , le tenseur de dépolarisation de la population d'ellipsoïdes considérée \overleftrightarrow{N}_i (paramètre qui découle de la forme des inclusions), ainsi que leur polarisabilité

$$\overleftrightarrow{\alpha}_i = V \epsilon_m (\overleftrightarrow{\epsilon}_i - \epsilon_m \overleftrightarrow{I}) \cdot \left[\epsilon_m \overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{N}_i \cdot (\overleftrightarrow{\epsilon}_i - \epsilon_m \overleftrightarrow{I}) \right]^{-1}, \quad (2.39)$$

avec finalement V le volume des inclusions et \overleftrightarrow{I} le tenseur identité. On voit immédiatement en comparant avec l'équation 2.29, que le passage à une permittivité tensorielle complexifie l'expression de la polarisabilité et donc également de l'expression de la permittivité effective. Si on se limite à des inclusions sphériques ($\overleftrightarrow{N}_i = \frac{1}{3} \overleftrightarrow{I}$) et qu'on omet toute considération tensorielle, cette équation de la polarisabilité rejoint effectivement l'équation 2.29.

Attardons nous maintenant aux grandeurs de rotation Faraday et d'absorption pour le cas de notre mélange gyrotrope en restreignant la forme des inclusions à une seule espèce : des ellipsoïdes de révolution dont l'axe principal est toujours co-linéaire avec l'axe d'application du champ magnétique. Dans ce cas, la permittivité conserve le caractère tensorielle dû à l'axe de gyrotropie, mais le tenseur de dépolarisation \overleftrightarrow{N}_i est toujours diagonal (pour une lumière dont le vecteur de propagation est co-linéaire avec le champ appliqué). Il s'agit du cas (b) présenté à la figure 2.4. Insérons donc l'expression de la polarisabilité 2.39 dans l'équation de la polarisation 2.38, et cette dernière dans 2.37. En isolant la permittivité effective tensorielle, nous obtenons

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{\epsilon}_{\text{eff}} &= \epsilon_m \overleftrightarrow{I} + \left[\overleftrightarrow{I} - \frac{n_i \overleftrightarrow{\alpha}_i}{\epsilon_m} \cdot \overleftrightarrow{N}_i \right]^{-1} \cdot n_i \overleftrightarrow{\alpha}_i \\ &= \epsilon_m \overleftrightarrow{I} + \left[\overleftrightarrow{I} - f(\overleftrightarrow{\epsilon}_i - \epsilon_m \overleftrightarrow{I}) \cdot \left[\epsilon_m \overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{N}_i \cdot (\overleftrightarrow{\epsilon}_i - \epsilon_m \overleftrightarrow{I}) \right]^{-1} \cdot \overleftrightarrow{N}_i \right]^{-1} \cdot \\ &\quad f \epsilon_m (\overleftrightarrow{\epsilon}_i - \epsilon_m \overleftrightarrow{I}) \cdot \left[\epsilon_m \overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{N}_i \cdot (\overleftrightarrow{\epsilon}_i - \epsilon_m \overleftrightarrow{I}) \right]^{-1} \\ &\equiv \begin{pmatrix} \epsilon_{\text{eff},\perp} & -i\epsilon_{\text{eff},t} & 0 \\ i\epsilon_{\text{eff},t} & \epsilon_{\text{eff},\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\text{eff},\parallel} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Nous voyons immédiatement que même pour le cas simple d'inclusions de forme unique

ayant leur axe principal colinéaire au champ magnétique appliqué, les termes de permittivité effective sont difficilement exprimés explicitement en terme de la permittivité intrinsèque des nanoagrégats, et encore plus laborieusement en fonction des fréquences caractéristiques de cette permittivité intrinsèque (ω_c , ω_p et γ). En effectuant un calcul numérique de ces valeurs, il est possible de tracer le comportement en fonction des différents paramètres des échantillons tel que la concentration volumique de nanoagrégats dans la matrice, ou encore le facteur de forme de la population d'inclusions étudiée. Le graphique 2.6 met en évidence la composante réelle de la rotation Faraday ($\phi_F = \text{Re} \left[\frac{\omega\sqrt{\mu_0}}{2} \frac{\epsilon_{\text{eff},t}}{\sqrt{\epsilon_{\text{eff},\perp}}} \right]$) ainsi que le coefficient d'absorption ($\alpha = 2\omega\sqrt{\mu_0} \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_{\text{eff},\perp}^2 + \epsilon_{\text{eff},\perp}^2} - \epsilon_{\text{eff},\perp}^2}{2}}$) pour ce mélange gyrotronique, pour une valeur de fraction volumique f de 3 et 8%, pour des sphères de MnP, donc en fixant \overleftrightarrow{N}_i à $\frac{1}{3} \overleftrightarrow{I}$.

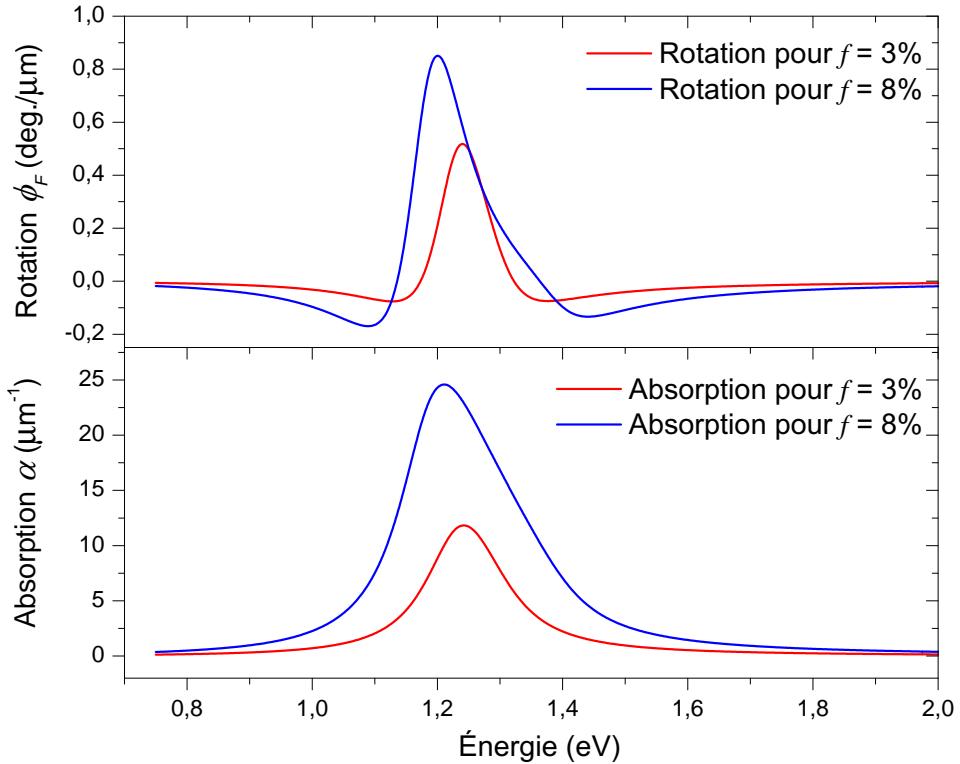


Figure 2.6 Spectres de la rotation et de l'absorption du milieu effectif lorsqu'un champ magnétique d'induction de 1 T est appliqué et pour des fractions volumiques f de 3 et 8 %, en simulant des inclusions sphériques. La dépendance en fraction volumique est sensiblement la même pour les deux spectres, avec une augmentation de la valeur maximale d'absorption et de rotation pour des milieux plus densément peuplés en inclusions, et une diminution de la fréquence de résonance. Pour cette simulation $\hbar\omega_p = 6$ eV, $\gamma = 2 \cdot 10^{14}$ rad/s et $\epsilon_m = 11\epsilon_0$.

On observe que la résonance en absorption est identique au cas isotrope où on n'appliquait pas de champs magnétiques (figure 2.5). Ceci confirme que le champ magnétique n'a que peu

d'impact sur la partie diagonale de la permittivité effective puisque les simulations prennent en compte ces termes sans simplifications. Contrairement aux spectres de rotation Faraday et de dichroïsme circulaire magnétique dans un métal intrinsèque (figure 2.3), la réponse dans la permittivité hors-diagonale est ici également résonante, et donne lieu à une rotation Faraday significative pour des fréquences optiques (infrarouge). C'est cet effet de conjugaison de la résonance plasmonique et de l'effet magnéto-optique auquel réfère la résonance magnéto-plasmonique dans ce travail. Dans le spectre d'absorption comme de rotation Faraday, le milieu effectif où la fraction volumique de nanoagrégats est augmentée possède une fréquence de résonance qui est réduite.

Un point important à souligner alors qu'on débute ici l'exploration de l'impact des différents paramètres sur la résonance magnéto-plasmonique du système hétérogène est l'invariance du modèle en fonction de la taille des inclusions. Bien sûr celle-ci intervient dans la valeur de la fraction volumique d'inclusion dans le mélange, et elle a dû être considérée constante pour simplifier certaines intégrales dans la définition des polarisabilités. Mais en somme, le volume d'une inclusion n'a pas d'impact sur la forme ou la position de la résonance magnéto-plasmonique. Son seul critère est d'être suffisamment petite devant la longueur d'onde électromagnétique dans le matériau ($\lambda >> d$, avec d le diamètre de l'inclusion) pour que le modèle quasi-statique ici utilisé reste valide. Cette condition n'est pas unique en fait, puisque nous traitons ici des inclusions métalliques qui présentent de fortes pertes. Il faudrait ajouter à cette condition de validité du modèle que la profondeur de peau du champ électrique (δ) soit plus grande que la taille des inclusions ($\delta = \sqrt{2/(\omega^2 \mu_i \epsilon_i'')} > d$, avec μ_i la perméabilité de l'inclusion, égale à la perméabilité du vide aux fréquences optiques, et ϵ_i'' la partie imaginaire de la permittivité). Cette dernière condition est toutefois toujours satisfaite si la première est respectée dans le régime qui nous intéresse. Par exemple, nous avons $\delta = 67$ nm à $\lambda = 632$ nm.

2.4.2 Effet de paramètres sur la réponse magnéto-optique

Effet de la fraction volumique : Pour bien comprendre l'impact des différents paramètres sur la fréquence de résonance magnéto-plasmonique, nous avons tracé à la figure 2.7 la position du maximum de rotation et d'absorption (a), ainsi que la position du maximum de la permittivité imaginaire diagonale (principal cause de l'absorption) et de la partie réelle de ϵ_t (principale cause de la rotation) (b) en fonction de la fraction volumique d'inclusions. Finalement la figure 2.7 montre en (c) le ratio de la rotation maximale sur l'absorption maximale en fonction de ce même paramètre f pour la résonance, ainsi que pour le minimum local de rotation aux abords de la résonance, là où la rotation devient négative,

On constate que bien que les termes de la permittivité effective possèdent exactement

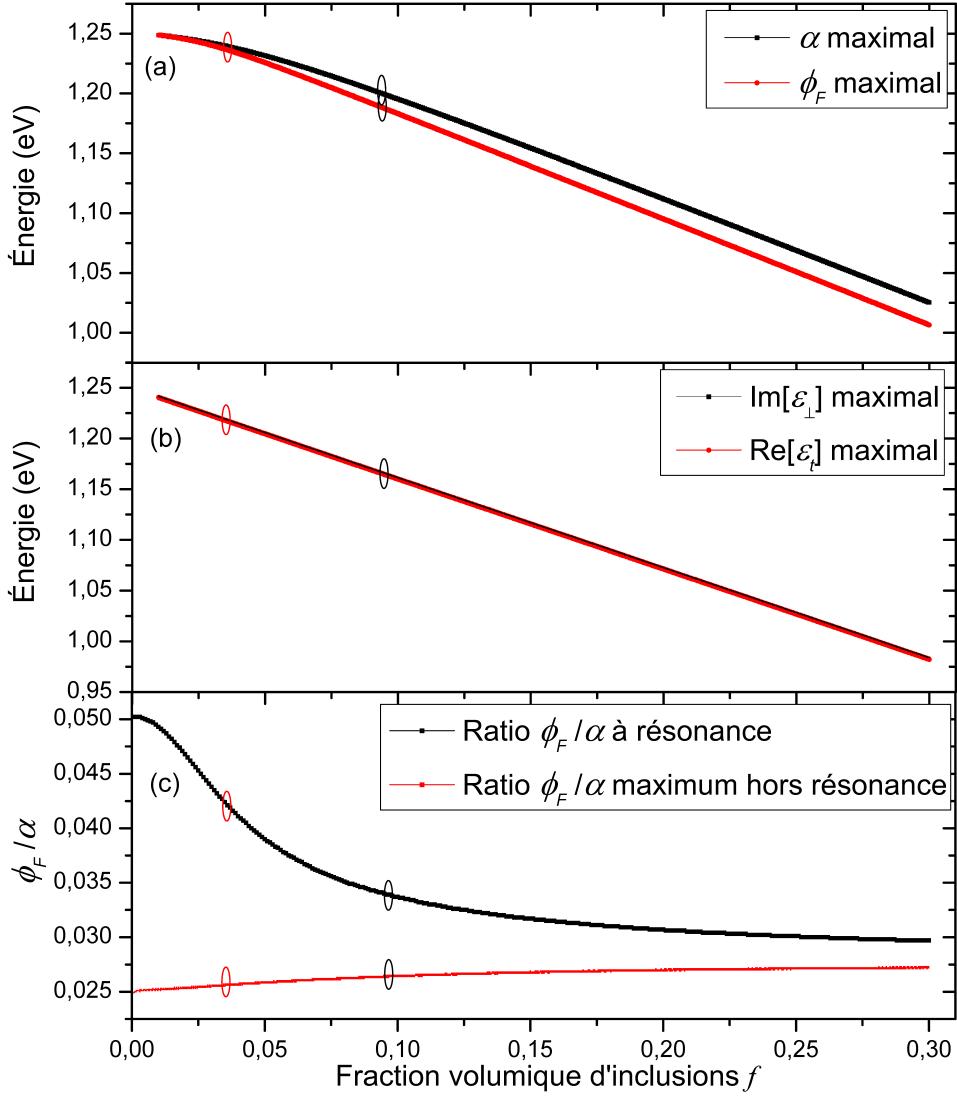


Figure 2.7 Effet du paramètre f , la fraction volumique d'inclusions, sur la position énergétique du maximum des courbes de rotation Faraday et d'absorption (a), sur les composantes de la permittivité effective responsables de ces même effets (b), ainsi que sur le ratio ϕ_F/α , en (c), autant pour sa mesure à la résonance que sa valeur maximale hors résonance. Les marqueurs rouges et noirs réfèrent aux spectres de la figure 2.6 pour $f = 3$ et 8 %, respectivement. Pour cette simulation $\hbar\omega_p = 6$ eV, $\gamma = 2 \cdot 10^{14}$ rad/s et $\epsilon_m = 11\epsilon_0$.

la même position énergétique pour leur résonance, il y a désaccord entre l'énergie de la rotation et de l'absorption résonante, plus marquée pour les hautes concentrations volumiques d'inclusions. En contrepartie, le ratio de rotation sur l'absorption est maximal pour des concentrations volumiques minimales, où les résonances concordent. Finalement, la forme de la résonance en rotation induit un minimum négatif aux abords du maximum positif. Ce minimum, pris comme un maximum local pour la valeur absolue de la rotation, peut également être comparé à l'absorption à la même énergie, et possède un ratio ϕ_F/α inférieur à celui de la résonance pour tous les paramètres f étudiés.

On conclut que la variation du paramètre de fraction volumique apporte une modification très monotone et quasi-linéaire des fréquences de résonance magnéto-plasmonique en absorption et rotation Faraday sur une plage d'énergie d'environ 250 meV (de 1 à 1,25 eV \approx 1,25 à 1 μm) pour des concentrations volumiques variant de 1 à 30 %. Le maximum du ratio d'effet magnéto-optique sur les pertes se situe toujours à la résonance, et est maximal pour les très faibles concentrations volumiques.

Effet de l'amortissement des porteurs : Un autre paramètre important sur la forme de la résonance, et ayant également un léger impact sur la position du maximum de rotation, est le coefficient des pertes dans le milieu métallique associé à la fréquence γ . La figure 2.8 montre les spectres de rotation Faraday et d'absorption pour une densité d'inclusions sphériques de 5%, avec un champ d'induction magnétique de 1 T, pour trois fréquences γ . On constate en premier lieu que l'affaissement de la résonance dans les spectres de rotation Faraday est plus rapide que dans les spectres d'absorptions lorsque le coefficient de pertes dans le métal augmente. Ceci mène à une réduction du ratio ϕ_F/α avec l'augmentation de γ .

Nous avons tracé le comportement du maximum des spectres d'absorption et de rotation, des termes de permittivité effective, ainsi que les ratios ϕ_F/α par rapport à différentes valeurs de cette fréquence de relaxation sur la figure 2.9, toujours pour une fraction volumique de 5%. On voit que le paramètre de perte n'a pas le même impact sur les termes de la permittivité responsables de l'absorption et de la rotation, et que le maximum de rotation et de pertes par absorption est poussé à de légèrement plus hautes énergies lorsque le coefficient de pertes augmente. Pour ce qui est du ratio de rotation sur l'absorption, tel que déduit des trois spectre de la figure 2.8 on constate que sa valeur décroît significativement lorsque les pertes augmentent, et que le maximum (négatif) local de rotation ne possède pas un meilleur ratio que la résonance pour tous les coefficients d'amortissement, comme c'était le cas pour la fraction volumique. Un impact notable du paramètre de pertes est de créer un décalage énergétique entre le maximum en rotation et le maximum en absorption pour une gamme de valeurs situées entre 0,4 et $5 \cdot 10^{14}$ rad/s. Dans le cas des sphères ici considérées, cette

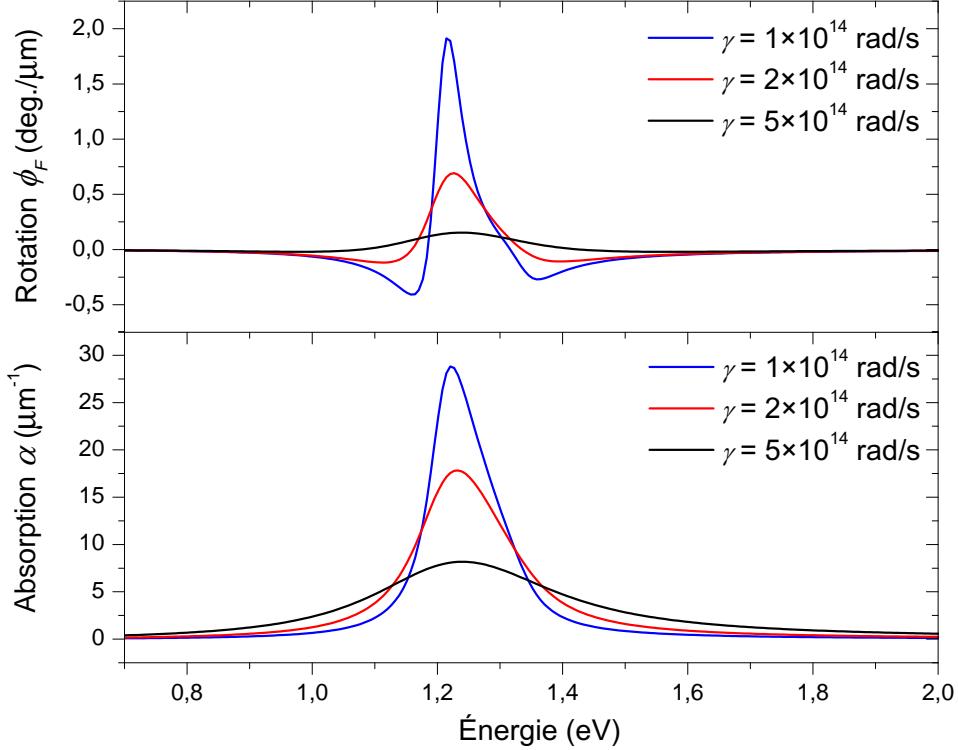


Figure 2.8 Effet du paramètre γ sur les spectres de rotation Faraday et d'absorption. L'augmentation de la fréquence de relaxation des inclusions métalliques réduit rapidement l'amplitude de la résonance en absorption, et encore davantage dans les spectres de rotation Faraday. La fraction volumique d'inclusions sphériques est de 5%, le champ d'induction magnétique appliqué est de 1 T, $\hbar\omega_p = 6$ eV et $\epsilon_m = 11\epsilon_0$.

différence n'est que de quelques meV. Nous verrons comment des pertes de cet ordre, pour des précipités ellipsoïdaux, peuvent générer une différence significative entre les maximums d'absorption et de rotation.

En somme, la variation de la fréquence de relaxation implique une modification plus complexe des spectres que le simple évasement du maximum de la résonance. Une asymétrie dans la courbe de résonance survient lorsque les pertes augmentent et la proportionnalité entre les termes de permittivités associés respectivement à la rotation Faraday et l'absorption n'est plus directe, comme le montre le comportement différent des courbes (a) et (b) sur la figure 2.9.

Effet de l'ellipticité des inclusions : Lorsque les inclusions ne sont plus sphériques, mais de formes ellipsoïdales, tout en restant alignées avec l'axe du champ magnétique appliqué, la forme des résonances peut être également altérée. Cette configuration est illustrée à la figure 2.4 (b). La figure 2.10 présente les spectres de rotation et d'absorption pour le cas

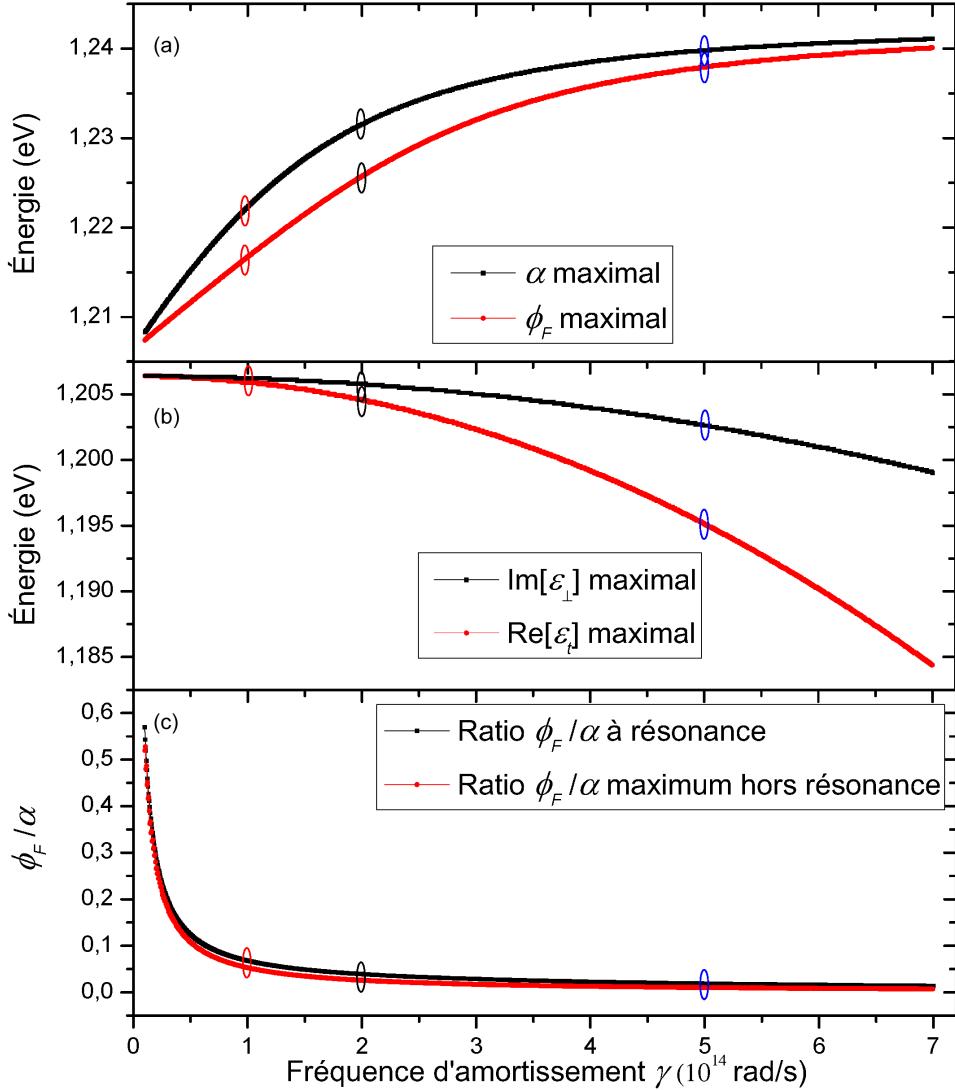


Figure 2.9 Effet du paramètre γ , la fréquence de relaxation des inclusions métalliques, sur la position énergétique du maximum des courbes de rotation Faraday et d'absorption (a), sur les composantes de la permittivité effective responsables de ces même effets (b), ainsi que sur le ratio ϕ_F/α , en (c), autant pour sa mesure à la résonance que sa valeur maximale hors résonance. Les marqueurs en rouges, bleus et noirs font référence aux trois courbes de la figure 2.8. Pour cette simulation $\hbar\omega_p = 6$ eV, $f = 5\%$, $B_0 = 1$ T et $\epsilon_m = 11\epsilon_0$.

d'ellipsoïdes aplatis et allongés. Les excentricités (α) sont définies à la figure 2.11 en fonction de la dimension relative des axes principaux (a_z) et secondaires de l'ellipsoïde ($a_x = a_y = 1$), dépendamment qu'il s'agisse d'ellipsoïdes allongés ($a_z > a_x$) ou aplatis ($a_z < a_x$). Les expressions des éléments du tenseur de dépolarisation dû à la forme sont également données pour les ellipsoïdes allongés et aplatis. Notons que dans les deux cas, l'excentricité tend vers 0 et le ratio a_z/a_x tend vers 1 lorsque l'ellipsoïde tend vers une forme sphérique, alors que pour $a_z \rightarrow 0$ l'excentricité tend vers l'infini, et l'inclusion est un disque plat, et pour $a_z \rightarrow \infty$, l'excentricité tend vers 1 et l'inclusion est alors filiforme.

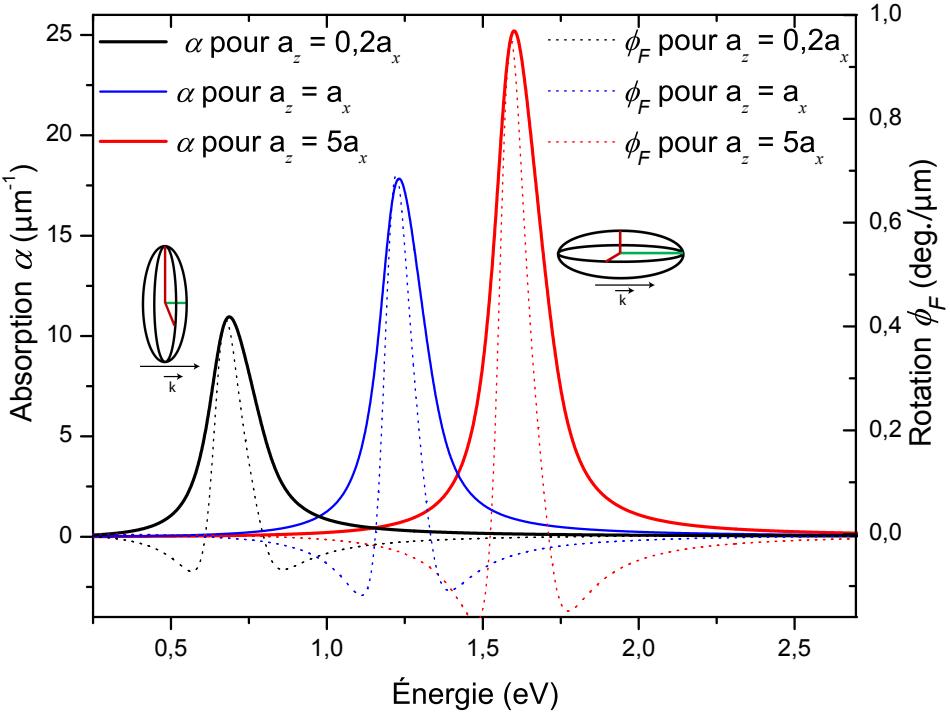


Figure 2.10 Effet du facteur de forme des inclusions sur les spectres de rotation et d'absorption pour des ratios $a_z/a_x = 5$ (rouge), $a_z = a_x$ (bleu) et $a_z/a_x = 0,2$ (noir), avec $a_y = a_x$. Les ellipsoïdes schématisés aux abords des courbes noires et rouges illustrent la configuration qui correspond aux facteurs de formes respectifs. Les axes rouges sont de même grandeur, l'axe vert est plus long que les rouges pour l'ellipsoïde allongé, et plus court pour l'aplati. Les fréquences de résonance en rotation Faraday et en absorption ne sont que légèrement différentes pour une même ellipticité, et tendent à augmenter lorsque les inclusions sont filiformes, alors qu'elles diminuent lorsque les inclusions sont de type disque. Dans le cas d'une sphère, la résonance se situe à environ 1,21 eV, à mi-chemin entre les deux spectres tracés pour les ellipsoïdes ($f = 5\%$, $\gamma = 2 \cdot 10^{14}$ rad/s, $B_0 = 1$ T et $\hbar\omega_p = 6$ eV).

On constate que les résonances sont également affectées par l'excentricité. Essentiellement, on peut voir le comportement de ce paramètre en inspectant l'équation de la permittivité effective 2.40. On voit que le terme de dépolarisation \overleftrightarrow{N}_i intervient toujours comme un facteur

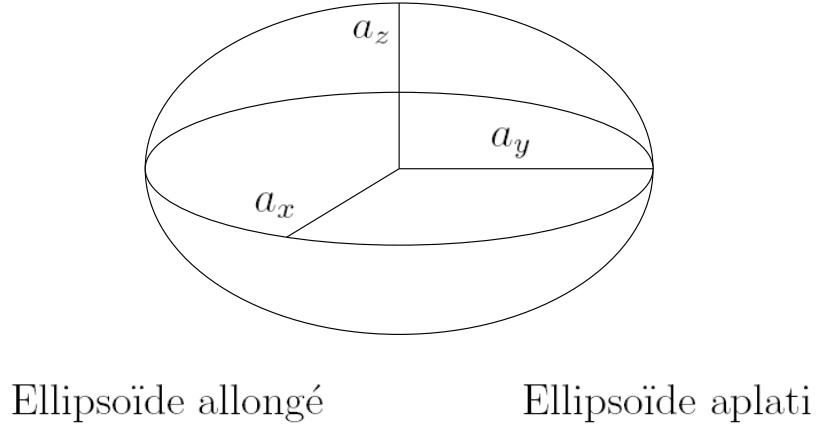


Figure 2.11 Définition des excentricités (α) des ellipsoïdes de révolution allongés et aplatis en fonction des dimensions des demi-axes a_x , a_y et a_z . Les relations servant à déterminer les éléments du tenseur de dépolarisatîon sont également données.

multiplicatif devant le contraste diélectrique entre les inclusions et la matrice ($\overleftrightarrow{\epsilon}_i - \epsilon_m \overleftrightarrow{I}$), et que sa variation devrait effectivement concorder avec la variation de la permittivité de la matrice pour le cas des sphères : un ellipsoïde très filiforme a un très faible facteur de dépolarisatîon dans l'axe du champ magnétique et un facteur maximal pour les composantes transverses du champ électrique, et par conséquent un impact maximal pour le contraste diélectrique ; ce qui revient au même qu'augmenter la valeur du contraste entre ϵ_m et ϵ_i . On voit que la fréquence de résonance du système augmente avec l'excentricité des constituants lorsqu'ils sont allongés ($a_z > a_{x,y}$) et diminue lorsque l'excentricité augmente pour des ellipsoïdes aplatis ($a_z < a_{x,y}$).

2.5 Inclusions ellipsoïdales et milieu anisotrope

2.5.1 Effet polarisant et biréfringence

Lorsque ces inclusions ellipsoïdales sont alignées de manière transverse au champ magnétique et à l'axe de propagation de la lumière, le milieu devient fortement anisotrope. En

fait, bien qu'un ellipsoïde de révolution ayant ses axes principaux orientés selon les directions propres du système (\hat{x} , \hat{y} et \hat{z}) possède un tenseur de dépolarisation qui s'exprime comme une matrice diagonale \overleftrightarrow{N}_i dans cette même base, la méthodologie pour extraire la rotation Faraday du milieu effectif ne tient plus. Cette configuration est illustrée à la figure 2.4 (c).

Le premier problème qui survient provient des composantes selon \hat{x} et \hat{y} du champ électrique qui ne possèdent pas la même énergie de résonance en absorption. Leur énergie respective d'absorption maximale correspond à l'élément du tenseur de dépolarisation associé à l'axe de l'ellipsoïde que le champ électrique excite. On peut, par exemple, obtenir une absorption pour la composante \hat{x} qui est décalée de la résonance en \hat{y} de 0,62 eV lorsque le ratio $a_x/a_y = 2$ (avec $a_y = a_z$), tel que montré sur la figure 2.12.

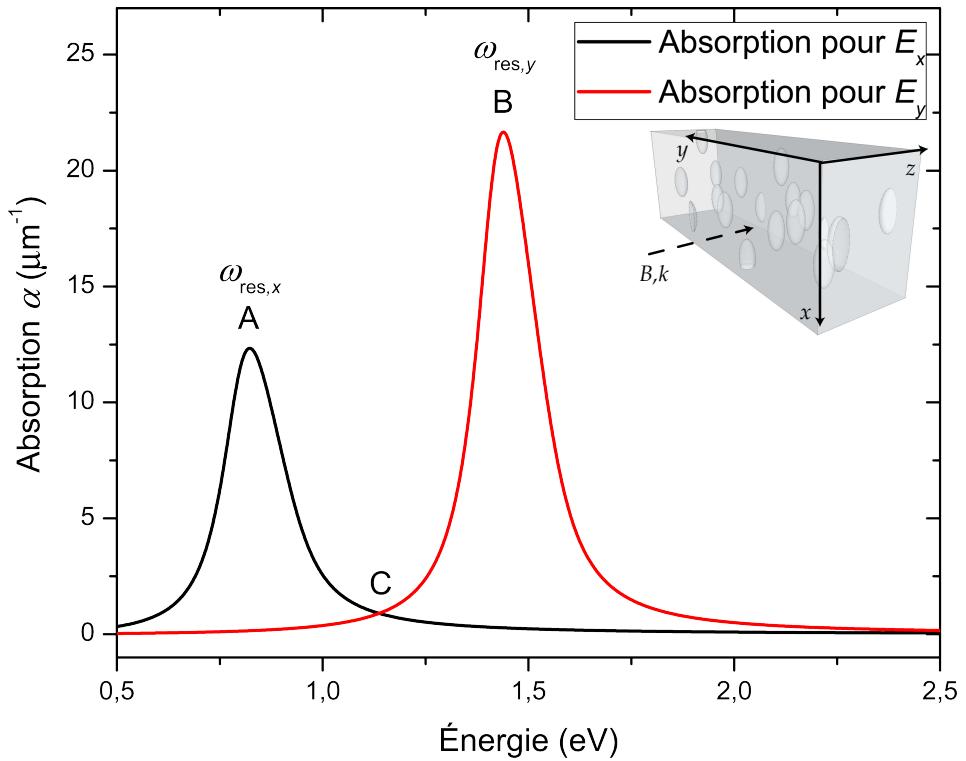


Figure 2.12 Spectres d'absorption pour les composantes orientées selon \hat{x} et \hat{y} du champ électrique de la lumière traversant un milieu caractérisé par des inclusions ellipsoïdales ayant un ratio $a_x/a_y = 2$ (et $a_y = a_z$), une fraction volumique de 5% dans le milieu, et dont l'axe principal des ellipsoïdes de révolution est orienté selon \hat{x} . Les points A et B correspondent à la résonance en \hat{x} et \hat{y} , respectivement, alors que le point C correspond au point énergétique d'absorption isotrope pour toute polarisation de champ électrique. ($f = 5\%$, $\gamma = 2 \cdot 10^{14}$ rad/s, $B_0 = 1\text{T}$ et $\hbar\omega_p = 6\text{ eV}$)

La présence des absorptions résonantes à différentes énergies induit une très forte polarisation du champ électrique même sans champ magnétique appliqué. Une onde initialement

linéairement polarisée (et normalisée en champ électrique) selon $\vec{E}_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{y})$, se verra fortement atténuée selon la composante du champ électrique le plus près de la résonance (en énergie), alors que l'autre ne sera que faiblement atténuée. Par conséquent, le champ électrique net à la sortie du système aura *tourné* d'un certain angle, dépendant de la différence d'absorption, sans pour autant être d'origine magnéto-optique. Il s'agit d'un effet polariseur, spécifiquement de dichroïsme linéaire, de l'absorption inégale des deux composantes linéaires du champ électrique de la lumière.

Le deuxième point qui vient complexifier l'analyse de la rotation Faraday dans un milieu anisotrope provient de la partie réelle de l'indice de réfraction selon ces mêmes composantes \hat{x} et \hat{y} . La résonance en absorption est liée à une grande variation des constantes de propagation réelles via les relations de Kramers-Kronig, et par conséquent, un déphasage accumulé significatif entre les composantes du vecteur de champ électrique. C'est un effet de biréfringence qui, comme l'absorption préférentielle liée aux parties imaginaires de la permittivité, est symétrique en propagation (symétrie par renversement du temps). Ainsi, la modification de la polarisation lors du passage dans le matériau par biréfringence sera inversée lors du passage de la lumière dans l'autre direction, plutôt que d'être doublée comme c'est le cas pour l'effet magnéto-optique.

Pour l'expliciter, écrivons la permittivité effective de notre milieu :

$$\overleftrightarrow{\epsilon}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\text{eff},x} & -i\epsilon_{\text{eff},t} & 0 \\ i\epsilon_{\text{eff},t} & \epsilon_{\text{eff},y} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\text{eff},z} \end{pmatrix}. \quad (2.41)$$

Explicitons l'expression du champ électrique de ce milieu anisotrope dissipatif et gyrotrope (dont les détails sont présentés à l'annexe I),

$$\vec{E} = A \left(\hat{x} - \frac{i}{\epsilon_{\text{eff},t}} (\epsilon_{\text{eff},x} - \tilde{n}_1^2 \epsilon_0) \hat{y} \right) e^{i(k_0 \tilde{n}_1 z - \omega t)} + B \left(\hat{x} - \frac{i}{\epsilon_{\text{eff},t}} (\epsilon_{\text{eff},x} - \tilde{n}_2^2 \epsilon_0) \hat{y} \right) e^{i(k_0 \tilde{n}_2 z - \omega t)} \quad (2.42)$$

où les termes de permittivité sont des quantités complexes et les indices complexes du milieu sont définis par $\tilde{n}_{1,2} = \sqrt{\frac{1}{2\epsilon_0} (\epsilon_{\text{eff},x} + \epsilon_{\text{eff},y} \pm \sqrt{(\epsilon_{\text{eff},x} - \epsilon_{\text{eff},y})^2 + 4\epsilon_{\text{eff},t}^2}}). Il s'agit des modes propres du système considéré. Traçons maintenant à la figure 2.13 le comportement du champ électrique de la lumière en propagation selon \hat{z} à un temps t_0 fixé pour (a) des inclusions sphériques, et (b) des inclusions avec une ellipticité définie par $a_x/a_y = 2$ (et $a_y = a_z$). Le champ électrique y est initialement polarisé selon \hat{x} et à une fréquence éloignée de la résonance ($\omega = 2\omega_{\text{res}}$). Pour cette polarisation initiale, le champ électrique peut être écrit comme (avec$

l'aide des matrices de Jones)

$$\vec{E} = \frac{\epsilon_{\text{eff},x} - \tilde{n}_2^2 \epsilon_0}{\epsilon_0(\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_2^2)} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{i}{\epsilon_{\text{eff},t}}(\epsilon_{\text{eff},x} - \tilde{n}_1^2 \epsilon_0) \end{bmatrix} e^{i(k_0 \tilde{n}_1 z - \omega t)} + \frac{\epsilon_{\text{eff},x} - \tilde{n}_1^2 \epsilon_0}{\epsilon_0(\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_2^2)} \begin{bmatrix} -1 \\ \frac{i}{\epsilon_{\text{eff},t}}(\epsilon_{\text{eff},x} - \tilde{n}_2^2 \epsilon_0) \end{bmatrix} e^{i(k_0 \tilde{n}_2 z - \omega t)}. \quad (2.43)$$

On remarque sur la figure 2.13 que, loin de la résonance, les champs électriques sont faiblement atténués pour une propagation de 1 micron. La pseudo-rotation, ou rotation apparente, est bien linéaire pour le cas des sphères, puisque le milieu est isotrope dans le plan du champ électrique, il s'agit dans ce cas de la rotation Faraday réelle. Pour le cas des ellipsoïdes, on constate que la rotation n'est pas linéaire mais plutôt oscillante (avec une longueur d'onde d'oscillation très grande comparée à la distance z franchie). Cela s'explique majoritairement par le deuxième point mentionné ci-haut ; à savoir que la phase des deux composantes du champ électrique ne demeure pas synchronisée, et qu'une accumulation de phase différente pour ces deux composantes du champs électrique modifie la polarisation nette résultante. Cet effet de biréfringence atténue la rotation Faraday dans ce cas-ci.

Nous traçons à la figure 2.14 le comportement de cette même polarisation linéaire initiale dans le milieu, mais maintenant en nous situant aux résonances. Pour les inclusions sphériques (a), les champs électriques et l'angle de rotation sont tracés pour la fréquence (l'énergie) d'absorption maximale de l'onde, alors que pour les inclusions ellipsoïdales, les deux figures (b) et (c) tracent le comportement des champs électriques et de l'angle de rotation pour l'énergie d'absorption maximale des polarisations du champ électrique selon \hat{x} et \hat{y} , respectivement.

On voit en (a), qu'à la résonance, les champs électriques sont fortement atténués. De plus, la rotation est toujours linéaire, et plus prononcée que loin de la résonance. En inspectant la figure 2.14 (b), qui est tracée pour l'énergie de résonance en absorption de la polarisation selon \hat{x} , on remarque immédiatement le comportement non périodique, et non linéaire, de l'angle que forme les vecteurs de polarisation définissant la rotation Faraday pour le cas des sphères. Ici, nous avons un bel exemple du problème numéro 1 soulevé dans cette section, à savoir que l'on observe un comportement de polariseur. Effectivement, le comportement gyrotope du milieu effectif transforme une certaine quantité du vecteur de polarisation électrique depuis \hat{x} vers \hat{y} , et la quantité restante de la polarisation selon \hat{x} est fortement atténuée puisque résonante. La composante selon \hat{y} n'est pratiquement pas absorbée et par conséquent l'angle que forment les vecteurs de polarisation progresse rapidement vers 90 degrés alors que l'onde initialement polarisée selon \hat{x} est pratiquement toute absorbée. En (c), toujours pour une polarisation initiale selon \hat{x} , mais maintenant pour l'énergie d'absorption maximale

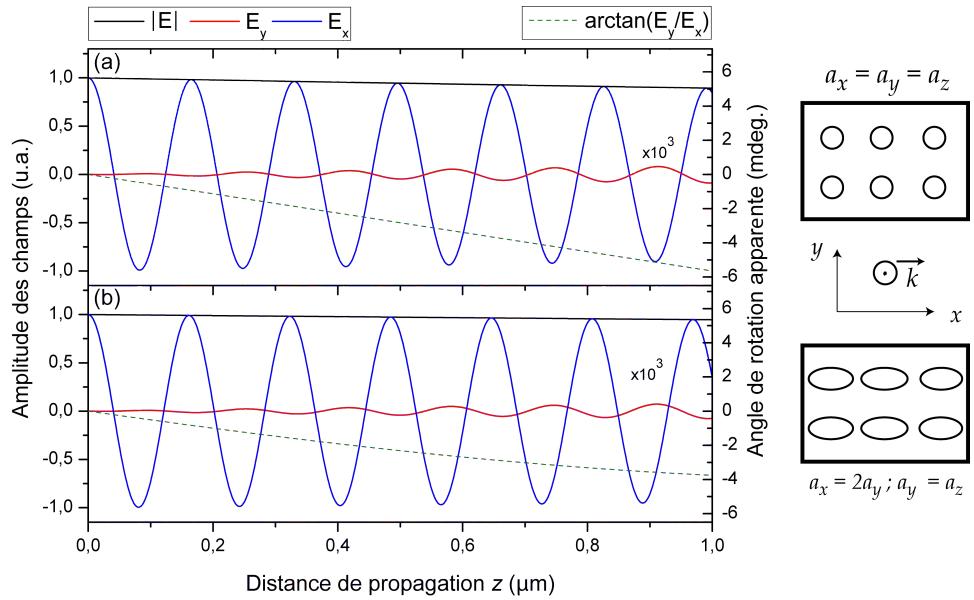


Figure 2.13 Évolution des composantes du champ électrique selon \hat{x} et \hat{y} lors du passage de la lumière dans le milieu pour (a) des inclusions sphériques, et (b) un milieu anisotrope caractérisé par des inclusions ellipsoïdales dont le long axe est orienté selon \hat{x} . Dans les deux cas on se situe à une énergie de 2,4 eV, soit loin de la résonance. L'ellipticité des inclusions en (b) est définie par le ratio $a_x = 2a_y$. L'ordonnée de gauche correspond à l'amplitude des champs. Ils sont normalisées et possèdent une polarisation initiale linéaire orientée selon \hat{x} . L'ordonnée de droite fait référence à l'angle que forment les vecteurs de champ électrique selon \hat{x} et \hat{y} . Pour cette simulation $f = 5\%$, $\gamma = 2 \cdot 10^{14}$ rad/s, $B_0 = 1\text{T}$ et $\hbar\omega_p = 6\text{ eV}$.

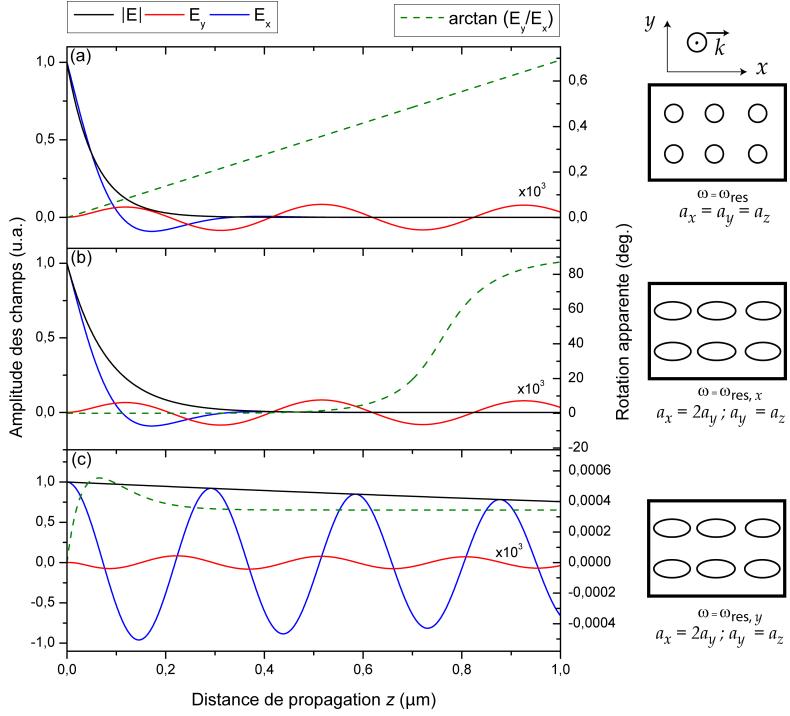


Figure 2.14 Évolution des composantes du champ électrique selon \hat{x} et \hat{y} lors du passage de la lumière dans le milieu pour (a) des inclusions sphériques, (b) et (c) pour un milieu anisotrope caractérisé par des inclusions ellipsoïdales dont le long axe est orienté selon \hat{x} . En (a), la fréquence du champ électrique correspond à la fréquence de résonance plasmonique des sphères, en (b) et (c) la fréquence correspond à la fréquence de résonance de la composante selon \hat{x} et \hat{y} des inclusions ellipsoïdales, respectivement. Dans les trois cas la polarisation initiale du champ électrique est orientée selon \hat{x} . L'ellipticité des inclusions en (b) et (c) est définie par le ratio $a_x = 2a_y$ (et $a_y = 2a_z$). Les ordonnées de gauche correspondent à l'amplitude des champs. Les ordonnées de droite font référence à l'angle que forment les vecteurs de champ électrique selon \hat{x} et \hat{y} . Pour cette simulation $f = 5\%$, $\gamma = 2 \cdot 10^{14} \text{ rad/s}$, $B_0 = 1\text{T}$ et $\hbar\omega_p = 6 \text{ eV}$.

de la polarisation selon \hat{y} , nous voyons que l'effet gyrotrone peine à générer une composante transverse à la polarisation initiale, dû à la très grande absorption de la composante générée. L'angle que forme cette faible composante avec le vecteur de polarisation selon \hat{x} n'évolue pas linéairement, mais se comporte plutôt comme un régime transitoire qui se termine en constante, un très faible angle. Nous avons encore un très bel exemple de l'effet polariseur de notre milieu effectif, qui n'est pas compensé par la faible gyrotropie.

2.5.2 Absorption isotrope et biréfringence

Examinons finalement un cas qui puisse mettre l'emphase sur la biréfringence dans le milieu anisotrope. Situons nous sur le spectre à l'énergie qui correspond au point C de la figure 2.12, à savoir à l'énergie où l'absorption des composantes selon \hat{x} et \hat{y} est équivalente. Naïvement, nous pourrions croire que le matériau pourrait se comporter de manière isotrope puisque les composantes du champ électrique selon les axes du plan de polarisation de la lumière sont absorbées de manière similaire. Or, il se trouve que ce point d'équi-absorption correspond également à un point de différence importante dans les constantes de propagation pour les deux composantes. Le milieu sera donc fortement biréfringent. Nous avons tracé dans la figure 2.15 le comportement des champs électrique et de l'angle de polarisation, pour (a) une polarisation initiale linéaire selon \hat{x} , pour (b) une polarisation initiale selon $1/\sqrt{2}(\hat{x} + \hat{y})$ et pour (c) le premier mode propre du milieu dissipatif anisotrope et gyrotrone, dont le champ électrique initial normalisé s'écrit (voir l'équation 2.42)

$$\vec{E} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{i}{\epsilon_{\text{eff},t}}(\epsilon_{\text{eff},x} - \tilde{n}_1^2 \epsilon_0)}} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{i}{\epsilon_{\text{eff},t}}(\epsilon_{\text{eff},x} - \tilde{n}_1^2 \epsilon_0) \end{bmatrix} e^{i(k_0 \tilde{n}_1 z - \omega t)} \quad (2.44)$$

Pour les trois graphiques de la figure 2.15, nous voyons que le champ électrique n'est pas atténué très fortement, puisque nous sommes hors résonance. Aussi, dans le cas des graphes (a) et (b), nous voyons que l'angle de rotation du vecteur de champ électrique total oscille. Cette oscillation est de très faible amplitude pour la polarisation initiale selon \hat{x} , en (a), et d'une amplitude de 45 degrés pour une polarisation initiale faisant un angle de 45 degrés avec les axes propres des ellipsoïdes, en (b). L'onde électromagnétique subit dans ce dernier cas un déphasage de ses composantes de champ électrique très bien explicitée par la période différente des champs électriques selon \hat{x} et \hat{y} . Cette différence de période émane du fait que les indices de réfractions réels selon ces mêmes composantes sont très différents malgré la même absorption (parties imaginaires de l'indice de réfraction équivalentes). En (b), nous avons effectivement un exemple de la biréfringence du système, et la polarisation finale du

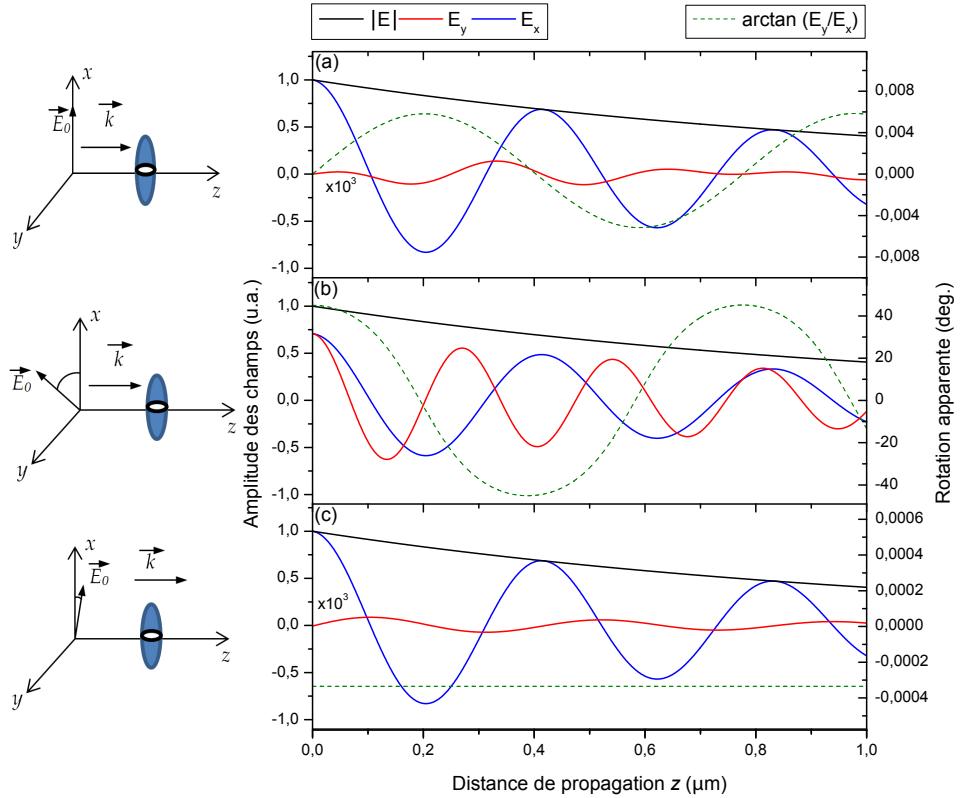


Figure 2.15 Évolution des champs électrique selon \hat{x} et \hat{y} lors du passage de la lumière dans le milieu anisotrope à la fréquence où l'absorption est équivalente selon ces deux axes. En (a) la polarisation initiale est linéaire et selon \hat{x} , en (b) elle est orienté à 45 degrés dans le plan d'anisotropie ($\vec{E}_0 = 1/\sqrt{2}(\hat{x} + \hat{y})$), et en (c) le champ initial est le premier mode propre du milieu effectif. Pour les trois figures, la fraction volumique d'inclusions est de 5% et leur ellipticité est définie par le ratio $a_x = 2a_y$. L'ordonnée de gauche correspond à l'amplitude des champs normalisés. L'ordonnée de droite fait référence à l'angle que forment les vecteurs de champ électrique selon \hat{x} et \hat{y} .

champ électrique peut être manipulée par l'épaisseur du matériau ainsi que par l'angle que forme la polarisation initiale (et de son état d'ellipticité). La différence entre les indices de réfraction réels des deux composantes orthogonales du champ électrique, initialement d'égale amplitude, génère une polarisation rotatoire très prononcée. Il s'agit d'une lame à retard particulièrement efficace considérant l'état résonant du système qui donne lieu à deux indices (indiqués comme ordinaire et extraordinaire dans la littérature sur les modes elliptiques dans les matériaux biréfringents) très différents. Dans ce cas comme pour (a), l'effet de la gyrotropie du système est pratiquement non-observable tellement l'effet de la biréfringence due à l'anisotropie résonante du matériau est forte à cette énergie. En (c), nous voyons que l'expression du champ électrique du premier mode propre du système est pratiquement une onde polarisée selon \hat{x} , avec une très faible composante selon \hat{y} , avec une phase relative entre les composantes du champ électrique constante.

Notons encore une fois que l'effet particulièrement géant de biréfringence pour une polarisation initiale à 45 degrés par rapport aux axes propres des ellipsoïdes n'est pas un effet magnéto-optique. Il s'agit d'un effet réciproque et, par symétrie, une onde qui se propage dans la direction opposée reprend sa polarisation initiale. Dans le cas de l'effet Faraday, nous avons un effet non-réversible où une propagation dans la direction opposée (ou encore l'inversion du champ magnétique) induit une rotation inversée, ce qui a pour conséquence l'addition des rotations pour un faisceau faisant l'aller-retour dans le matériau. C'est la base de fonctionnement d'un isolateur optique.

Finalement, il apparaît depuis les résultats présentés dans cette section qu'un milieu anisotrope, particulièrement biréfringent dû à des inclusions ellipsoïdales résonantes dont les axes propres dans le plan de polarisation ne sont pas équivalentes, n'est pas un matériau effectif potentiel pour la recherche d'optimisation de l'effet Faraday, ou de tout autre effet magnéto-optique. La contribution réelle de la gyrotropie provenant du champ magnétique peut être isolée en simulant deux passage dans le matériau avec l'inversion du champ magnétique appliqué par rapport au vecteur de propagation, et en soustrayant la phase accumulée entre les composantes du champ électrique. Ce faisant, on constate qu'au cours du passage de la lumière l'effet de la biréfringence domine entièrement l'état de polarisation et que l'effet de la gyrotropie est négligeable.

Par contre, il semble qu'un tel milieu effectif possède une telle biréfringence qu'il pourrait être avantageux d'en tirer partie pour diverses applications. Pour des pertes de l'ordre de 30% en absorption, des ellipsoïdes possédant un ratio de $a_x/a_y = 2$ peuvent induire une rotation du champ électrique de 90 degrés sur une distance de 400 nm, à une énergie de 1,13 eV (longueur d'onde dans le proche infrarouge à 1,1 μm). Plusieurs conditions doivent être satisfaites pour arriver à ce résultat, notamment l'incidence normale du faisceau de lumière,

l'angle initiale que forme la polarisation électrique de la lumière avec les axes des inclusions ellipsoïdales, et la fréquence de l'onde électromagnétique qui doit être rigoureusement fixée à la fréquence (énergie) où les ellipsoïdes présentent une absorption équivalente selon les axes \hat{x} et \hat{y} . La sévérité des critères amène d'un autre côté une possibilité d'utiliser cet effet comme un détecteur (d'orientation de faisceau, de fréquence, ou autre), puisque pour une épaisseur de (ici, dans le cadre de cette simulation) 400 nm, la rotation effective de la polarisation d'un angle de 90 degrés ne sera assurée que si toutes les conditions sont remplies. Notons que des matériaux plus conventionnels, comme la calcite, utilisés pour réaliser des lames à retard, induisent des rotations de 90 degrés de la polarisation sur une épaisseur de 1,7 μm .

2.5.3 Inclusions de forme variable orientées aléatoirement

La technique de croissance des matériaux étudiés dans cette thèse ne permet pas dans le moment de contrôler parfaitement la texture (forme et orientation) des populations d'inclusions. Par conséquent, le problème du milieu anisotrope dû à l'alignement des inclusions soulevé à la section précédente est partiellement évité. En fait, les matériaux auront plutôt tendance à présenter une vaste quantité d'inclusions ellipsoïdales orientées de manière aléatoire dans la matrice, avec ces inclusions ellipsoïdales présentant d'ailleurs une distribution d'ellipticité plutôt large.

Voyons comment l'équation pour la permittivité effective du mélange (équation 2.40) est modifiée lorsqu'on considère que les nanoagrégats ont la possibilité d'être orientés de manière quelconque par rapport à l'axe de gyrotropie, fixé dans le système par l'axe d'application du champ magnétique. Pour effectuer la transformation, il faut comprendre que le tenseur de dépolarisation \overleftrightarrow{N}_i ne s'exprime plus selon un tenseur diagonal, puisque son axe principal ne correspond plus nécessairement à l'axe selon lequel se propage la lumière, et donc les directions transverses, selon lesquelles le champ électrique excite l'inclusion, ne correspondent plus à des directions *propres* de l'ellipsoïde. Cette configuration est illustrée sur la figure 2.4 (d). Mathématiquement, pour représenter une population d'ellipsoïdes « j » dont l'axe principal forme un angle Θ avec l'axe de gyrotropie, on effectue la rotation du tenseur de dépolarisation, initialement diagonale avec ses termes définis sur la figure 2.11, de ce même angle Θ par la matrice de rotation $R(\Theta)$. Ce qui donne :

$$\overleftrightarrow{N}_j = R(\Theta) \overleftrightarrow{N}_i R^T(\Theta), \quad (2.45)$$

avec

$$R(\Theta) = \begin{bmatrix} c1c2 - c2s1s3 & -c1s3 - c3c2s1 & s2s1 \\ c2c1s3 + c3s1 & c1c2c3 - s1s3 & -c1s2 \\ s3s2 & c3s2 & c2 \end{bmatrix}, \quad (2.46)$$

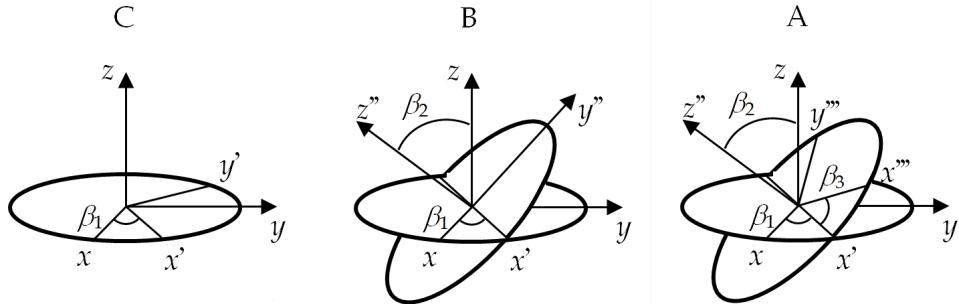


Figure 2.16 Schéma de transformation séquentielle par les rotations β_1 , β_2 et β_3 . La rotation totale est alors libellée $R(\Theta) = ABC$. Les transformations A et B se font sur les systèmes modifiés par les rotations précédentes.

où $R^T(\Theta)$ est la matrice de rotation transposée. La nomenclature employée pour définir la matrice de rotation $R(\Theta)$ s'explique ainsi : les lettres c et s représentent respectivement les fonctions cosinus et sinus, alors que les chiffres suivant ces lettres représentent l'angle de rotation (β_1 , β_2 et β_3) par rapport aux axes cartésiens \hat{z}'' , \hat{x}' et \hat{z} , dans l'ordre, avec la notation primée faisant référence aux axes modifiés par les rotations précédentes. Ces trois angles de rotation (habituellement libellés ϕ , θ et ψ), combinés, forment la rotation totale Θ , l'une des représentations des angles d'Euler (voir p. 145 dans [Goldstein (1980)], ou [Weisstein (2013)]). Le tenseur final est exprimé dans la base des axes cartésiens non-modifiés. La figure 2.16 montre les étapes de la transformation menant à $R(\Theta)$.

L'expression de la polarisabilité de cette inclusion orientée selon Θ est également modifiée par sa dépendance en \overleftrightarrow{N}_j , et s'écrit alors $\leftrightarrow \alpha_j(\Theta)$. On obtient l'expression de la permittivité effective comme pour le cas des ellipsoïdes ayant leur axe principal selon l'axe du champ magnétique mais en substituant les valeurs spécifiques à l'orientation Θ . La figure 2.17 (a) montre la rotation Faraday réelle et le coefficient d'absorption pour un mélange possédant toujours une seule population d'ellipsoïdes, mais orientés selon différents angles. On réitere que l'orientation des inclusions est ici aléatoire et permet de s'affranchir du problème de l'anisotropie dans le plan de polarisation de la lumière. Par conséquent, la rotation Faraday peut être obtenue par l'analyse des termes de permittivité effective tensorielle, et elle est définie auparavant par $\phi_F = \frac{\omega\sqrt{\mu_0}}{2} (\sqrt{\epsilon_{\text{eff},\perp} - \epsilon_{\text{eff},t}} - \sqrt{\epsilon_{\text{eff},\perp} + \epsilon_{\text{eff},t}})$. Effectivement, les termes diagonaux de la permittivité effective sont strictement égaux en raison de l'orientation

aléatoire des inclusions. Nous avons tracé en (b), sur la figure 2.17, l'évolution du champ électrique à la fréquence de résonance principale indiquée en (a) par la lettre A.

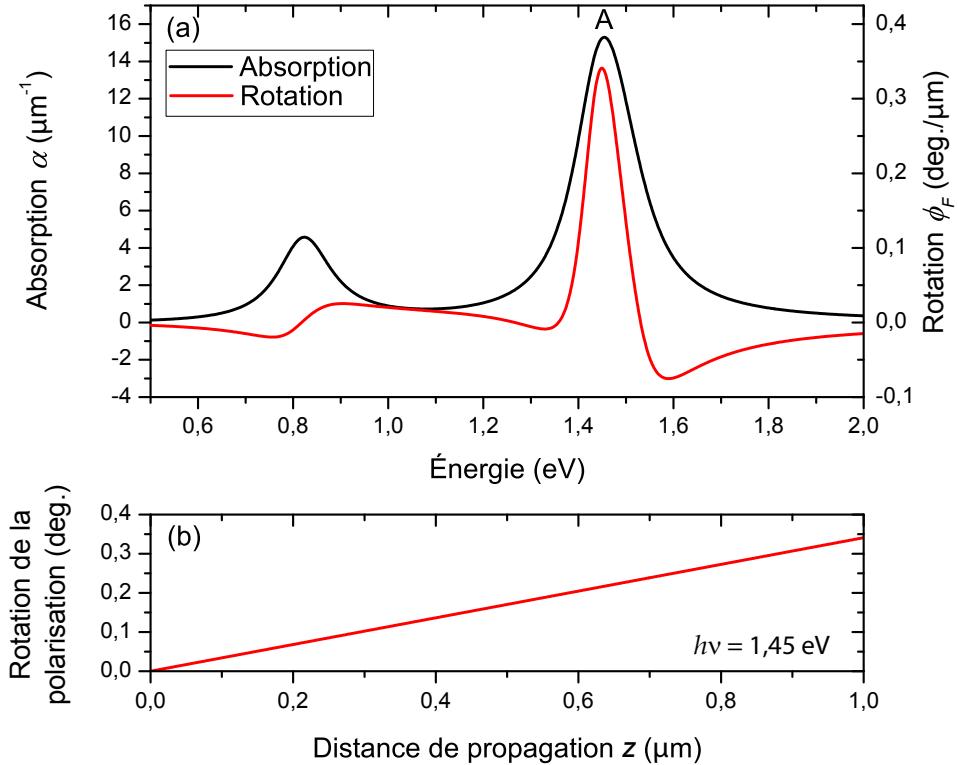


Figure 2.17 (a) Absorption et rotation Faraday pour un milieu effectif constitué d'inclusions ellipsoïdales dont l'ellipticité est définie par le ratio $a_x = 2a_y$ (et $a_y = a_z$). Les inclusions occupent 5% du volume et sont orientées aléatoirement. Le maximum principal d'absorption et de rotation (point A) correspond au facteur de forme des axes y et z des ellipsoïdes avant leur transformation par rotation. (b) Évolution de la polarisation pendant la propagation pour une énergie de 1,45 eV, calculée depuis la valeur du champ électrique en tout point. La linéarité confirme que le milieu effectif se comporte comme un milieu isotrope où la rotation apparente de la polarisation est bien la rotation Faraday.

Pour une seule population d'ellipsoïdes, on voit que les spectres d'absorption et de rotation Faraday présentent un comportement bimodal fonction des différents coefficients de dépolari-sation de la population d'inclusions, mais que le matériau se comporte effectivement comme un milieu effectif isotrope. La séparation énergétique des maxima en absorption est bien sûr fonction de l'ellipticité de la population d'inclusions.

Il convient de vérifier comment une grande quantité d'inclusions ne possédant pas toutes le même facteur de forme dans la matrice viendrait modifier ces spectres. Pour se faire, nous allons utiliser une fonction ρ_j qui pondère le poids relatif d'une population d'inclusions de polarisabilité α_j et de facteur de dépolari-sation \overleftrightarrow{N}_j , et ensuite sommer sur la pondération.

Comme ces éléments possèdent aussi une orientation spécifique Θ , nous devons également intégrer sur les angles solides pour prendre en compte toutes les orientations possibles des inclusions. Nous obtenons alors l'expression suivante pour la polarisabilité effective des inclusions :

$$\begin{aligned}\overleftrightarrow{\alpha}_{\text{eff}} &= \sum_j \rho_j \int_{\Theta} d\Theta \overleftrightarrow{\alpha}_j(\Theta) \\ &= V \sum_j \rho_j \int_{\Theta} d\Theta (\overleftrightarrow{\epsilon}_i - \epsilon_m \overleftrightarrow{I}) \cdot [\epsilon_m \overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{N}_j(\Theta) \cdot (\overleftrightarrow{\epsilon}_i - \epsilon_m \overleftrightarrow{I})]^{-1},\end{aligned}\quad (2.47)$$

ainsi que l'expression de la permittivité effective globale,

$$\begin{aligned}\overleftrightarrow{\epsilon}_{\text{eff}} &= \epsilon_m \overleftrightarrow{I} + \left[\overleftrightarrow{I} - \frac{n_i}{\epsilon_m} \sum_j \rho_j \int_{\Theta} d\Theta \overleftrightarrow{\alpha}_{\text{eff}}(\Theta) \cdot \overleftrightarrow{N}_j(\Theta) \right]^{-1} \cdot n_i \sum_j \rho_j \int_{\Theta} d\Theta \overleftrightarrow{\alpha}_{\text{eff}}(\Theta) \\ &\equiv \begin{pmatrix} \epsilon_{\text{eff},\perp} & -i\epsilon_{\text{eff},t} & 0 \\ i\epsilon_{\text{eff},t} & \epsilon_{\text{eff},\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\text{eff},\parallel} \end{pmatrix},\end{aligned}\quad (2.48)$$

où la correspondance aux éléments de tenseur de la permittivité est explicitée pour mettre l'emphasis sur le caractère isotrope du milieu dans le plan de polarisation de la lumière. La figure 2.18 montre la rotation Faraday réelle et l'absorption pour des fractions volumiques f de 3 et 8 % d'ellipsoïdes dont l'ellipticité varie selon une distribution uniforme définie par un ratio d'axes inclus dans l'intervalle $a_z = [0.3a_y, 5a_y]$, avec toujours $a_x = a_y$. Cela revient à borner la distribution d'excentricités α des inclusions à $[0 < \alpha < 3, 18]$ pour les ellipsoïdes aplatis et à $[0 < \alpha < 0, 97]$ pour les ellipsoïdes allongés.

On voit que les lignes spectrales associées aux valeurs propres du tenseur de dépolarisation ne sont plus discernables dans les spectres d'absorption puisque nous avons un grand nombre d'ellipsoïdes qui contribuent à la résonance totale selon une distribution étalée en énergie. Le maximum effectif en absorption se situe à 1,54 eV pour $f = 8\%$ et à 1,57 eV pour $f = 3\%$, ce qui confirme qu'un milieu effectif complexe conserve la dépendance énergétique de la résonance sur la fraction volumique explicitée à l'équation 2.34 pour le cas simple des inclusions sphériques. Le maximum en absorption n'est pas situé à une énergie correspondant à des inclusions sphériques, mais se situe plutôt environ 300 meV plus haut. Cela provient de la distribution uniforme utilisée, où les inclusions de fortes ellipticités possèdent un poids relatif plus important dans l'absorption à haute énergie, poussant le maximum effectif d'absorption vers les hautes énergies malgré une distribution centrée sur le facteur de forme de la sphère.

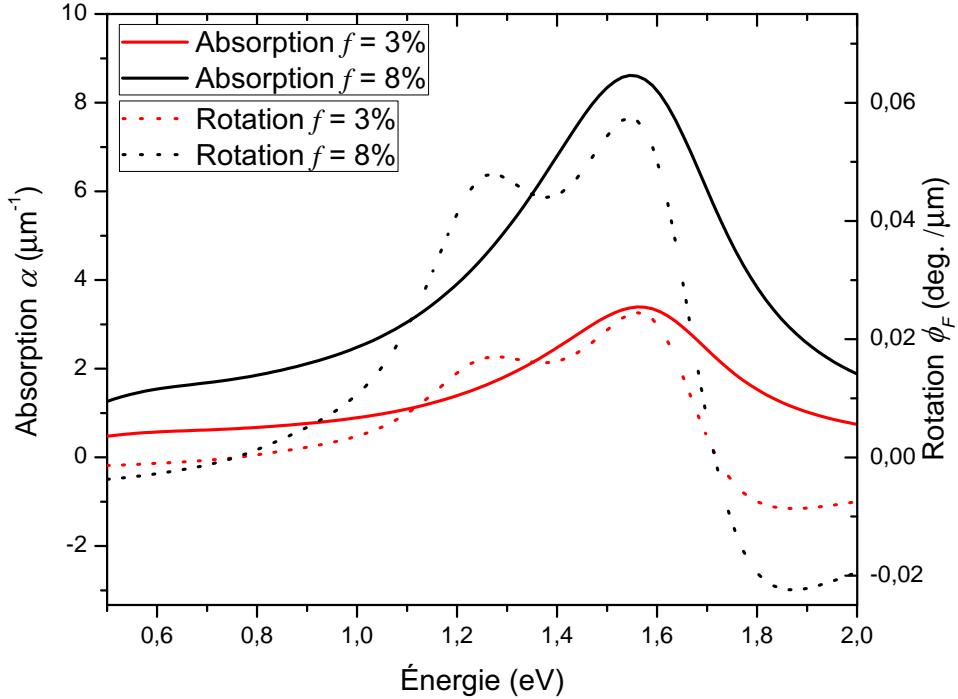


Figure 2.18 Absorption (ligne continue) et rotation Faraday (ligne pointillée) pour un milieu effectif constitué d'inclusions ellipsoïdales dont l'ellipticité est définie par des semi-axes contenus dans l'intervalle $a_x = [0.3a_y, 5a_y]$ avec $a_z = a_y$. La dénomination des axes ne reflète que les axes propres de l'ellipsoïde avant sa transformation par rotation, transformation qui est effectuée pour générer une distribution angulaire isotrope. En rouge et noir, les spectres pour les inclusions occupant 3% et 8% de la matrice, respectivement. Les autres paramètres de la simulation sont Le maximum principal d'absorption et de rotation pour les deux fractions volumiques se trouve à plus haute énergie que pour des inclusions sphériques, et les spectres de rotation présentent un maximum local à l'énergie correspondant au facteur de forme des sphères qui est absent des spectres d'absorption.

Très différents, les spectres de rotation présentent deux maxima locaux. Les maxima de plus basse énergie, pour les deux concentrations, correspondent aux énergies de résonance pour un milieu fait d'inclusions sphériques, alors que les maxima à plus haute énergie correspondent aux maxima des spectres d'absorption.

Pour bien comprendre la forme des spectres de rotation Faraday du milieu effectif fait d'un ensemble de nanoagrégats de forme ellipsoïdale, avec distribution de facteur de forme et d'orientation aléatoire, il faut comparer avec le spectre de rotation d'un milieu effectif constitué d'inclusions sphériques (figure 2.6). Pour ce dernier type de milieu, nous avons vu qu'une plage spectrale de rotation négative ceinture de part et d'autre la résonance magnéto-plasmonique. Ces contributions négatives de rotation ainsi que la résonance plus étroite qui en découle permettent d'affiner, dans le processus de moyenne et d'addition des différents

éléments résonants du mélange, la résonance dominante du système, soit celle des inclusions sphériques ; centre de la distribution de forme et moyenne d'un tenseur de dépolarisation particulier balayé sur tous les angles solides. Par conséquent, les spectres de rotations Faraday présentent toujours la signature de la forme sphérique alors que cette information est complètement perdue dans les spectres d'absorption.

La résonance à plus haute énergie quant à elle, dans les spectres de rotation et d'absorption de la figure 2.18, dérive de la distribution de forme choisie pour les inclusions ellipsoïdes. À forte excentricité, le tenseur de dépolarisation des inclusions ne varient plus beaucoup et, par conséquent, la fréquence de résonance magnéto-plasmonique de différentes populations d'ellipsoïdes très allongés est très similaire. Il en découle une énergie maximale pour le maximum local effectif, avec une importance relative de plus en plus marquée pour des distributions larges dans l'ellipticité des inclusions. Ainsi, pour n'importe quel type de distribution centré sur le facteur de forme sphérique, le milieu effectif aura une résonance magnéto-plasmonique plus élevée que pour simplement des inclusions sphériques. Plus la distribution est large et plus les excentricités allouées peuvent dévier de 0 (sphère), et plus l'énergie de la résonance magnéto-plasmonique sera élevée comparativement au cas sphérique. La tendance asymptotique de l'énergie de résonance évolue alors rapidement vers une population exclusivement constituée d'ellipsoïdes si allongés qu'ils forment des cylindres. Dans ce dernier cas, les énergies de résonance magnéto-plasmonique plafonnent à 1,72 eV et 1,69 eV pour des concentrations volumiques de 3 et 8%, respectivement.

Ainsi, un milieu effectif fait d'inclusions ellipsoïdales de forme diverses, pouvant s'orienter aléatoirement dans la matrice hôte, possède un comportement en absorption et en rotation Faraday qui suit la tendance générale d'un milieu effectif simple où les inclusions sont sphériques : la dépendance sur la fraction volumique d'inclusion des maxima pour ces deux spectres reste la même. Mais la complexification du milieu amène également des différences notables, comme la perte plus rapide au niveau des spectres en absorption de la signature des inclusions sphériques, alors qu'elle demeure visible sur les spectres de rotation Faraday.

2.6 Application au système GaP:MnP

Voyons maintenant comment le modèle élaboré pour prédire le comportement magnéto-optique de nos systèmes milieux effectifs doit être adapté pour bien prendre en compte la réalité d'un mélange où la matrice hôte est un semi-conducteur et ses inclusions sont des nanoagrégats métalliques et ferromagnétiques, particulièrement le GaP:MnP.

En premier lieu, comme nous voulons modéliser le comportement du GaP comme matrice hôte, la validité de l'analyse sera donc limitée aux énergies inférieures à la bande interdite

(2,26 eV à température pièce), où une modification importante de la permittivité ne permet plus de la traiter comme constante.

D'autre part, en ce qui à trait aux orientations des nanoagrégats de MnP dans le GaP, les études réalisées par Christian Lacroix sur le GaP:MnP (voir les références [Lacroix *et al.* (2008, 2009); Lacroix (2010)]) ont démontrées que les nanoagrégats de MnP ont leurs axes magnétocristallins orientés de manière préférentielle selon certaines familles de directions de la matrice hôte de GaP. Ces orientations cristallographiques ont aussi été associées à certaines prévalences de facteurs de formes des nanoagrégats par imagerie de microscope électronique en transmission. En toute connaissance de ces faits, nous avons décidé d'utiliser un modèle de distribution isotrope de l'orientation de nos inclusions. Cela est en partie justifié par le fait que les orientations préférentielles sont multiples, et que la variance angulaire sur ces directions ajoutée aux désaccords partiels entre les axes principaux des ellipsoïdes et ces même axes cristallins nous amène à une quasi-isotropie pour les résonances magnéto-plasmoniques ici étudiées qui découlent, dans notre modèle, que de l'orientation des ellipsoïdes par rapport à l'axe de gyrotropie et non des axes magnétocristallins.

Finalement, un autre point a été laissé de côté jusqu'à présent au niveau du modèle : la composante magnétique. Les effets magnéto-optiques décrits dans ce chapitre sont dérivés de l'interaction entre le champ magnétique appliqué et les inclusions métallique, ou plus particulièrement sur les électrons libres dans le gaz électronique que forme le plasma métallique. Selon le modèle décrit jusqu'à présent, la fréquence cyclotronique décrit entièrement l'ampleur des effets magnéto-optiques, et la résonance de la permittivité effective lorsque le milieu possède des inclusions métallique nous a amené à libeller ces effets magnéto-optiques comme découlant d'une *résonance magnéto-plasmonique*. Or, le MnP étant un matériau ferromagnétique, l'ampleur du couplage magnéto-optique ne peut être seulement décrit par le champ magnétique macroscopique, mais doit prendre en compte le couplage entre l'aimantation du milieu effectif et la lumière. Pour modéliser la contribution de l'aimantation aux effets magnéto-optiques, nous allons modifier le champ d'induction magnétique qui définit la fréquence cyclotronique. En fait, nous allons caractériser l'interaction entre l'aimantation et la lumière par un coefficient de couplage multiplicatif de l'aimantation, et obtenir un champ d'induction total servant à définir la réponse cyclotronique des électrons présentant une composante qui s'apparente au champ moléculaire de Weiss :

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \mu_0(\lambda_W \vec{M} + \vec{H}). \quad (2.49)$$

Avec le coefficient λ_W un paramètre lié au couplage spin-orbite qui peut dépendre de la

fréquence, et peut être positif ou négatif. Comme nous travaillons dans la région optique et infrarouge du spectre électromagnétique, la perméabilité relative est prise comme unitaire. Aussi, la relation $\vec{M}(\vec{H})$ n'est pas triviale pour un ferromagnétique, surtout dans le cas qui nous est propre. Effectivement, les inclusions magnétiques de MnP possèdent des anisotropies magnéto-cristallines très fortes (plusieurs millions de A/m à température pièce, [Lacroix (2010)]) qui réflètent aussi un fort couplage spin-orbite, ce qui se traduit par conséquent comme un fort champ de Weiss dans le cadre de ce modèle.

En fait, dans le cas d'une particule individuelle de MnP soumise au champ magnétique constant et sondée pour effets magnéto-optiques, il est pratiquement certain que les fortes anisotropies magnéto-cristallines nous conduiraient à un tenseur de permittivité intrinsèque, équation (2.36), sans aucun termes nuls et sans sa symétrie actuelle, dû à l'improbabilité d'obtenir un alignement adéquat entre le champ magnétique appliqué et l'axe principal d'anisotropie magnétique.

Par contre, deux facteurs nous conduisent à ignorer ces effets. Premièrement, nous avons près d'un million de nanoparticules sondées par le faisceau lumineux, ce qui entraîne que la moyenne de l'orientation des différents agrégats annule toute composante d'anisotropie magnétique dans le plan de l'échantillon. Avec un vecteur d'onde de la lumière en propagation perpendiculaire à la normale de l'échantillon et colinéaire au champ magnétique appliqué, il est alors réaliste de supposer que l'ensemble des nanoagrégats de MnP se comportera comme un milieu effectif avec une anisotropie magnétique effective uniaxiale (dérivée des projections des différentes familles de nanoagrégats orientées dans le GaP épitaxial) orientée selon le même axe de propagation. Par conséquent, outre $\overleftrightarrow{\epsilon}_i{}_{12} = -\overleftrightarrow{\epsilon}_i{}_{21}$, les termes hors diagonaux du tenseur de l'équation (2.36) demeurent pratiquement nuls (par effet de moyennage) dans notre analyse des phénomènes de gyrotropie et d'effets magnéto-optiques ; et le passage au tenseur de permittivité effective conserve la même symétrie.

Deuxièmement, toute composante effective résultante en aimantation planaire ne contribue pas aux effets magnéto-optiques de manière linéaire, comme pour l'effet Faraday et le dichroïsme circulaire magnétique, mais de manière quadratique face au champ effectif transverse au vecteur de propagation de la lumière (effet Voigt ou Cotton-Mouton, similaire à l'effet Kerr magnéto-optique en réflexion [Fowles (1975); Perez (2004)]). Or, nous le verrons au chapitre 4, les mesures expérimentales n'ont pas révélées cette signature de symétrie quadratique dans les effets magnéto-optiques, et nous procérons donc avec le modèle où le tenseur de permittivité respecte la symétrie de l'équation (2.36).

Une autre modification au modèle est aussi apportée au niveau de la constante d'amortissement pour traiter le cas des inclusions de tailles nanométriques. La taille réduite des inclusions peut effectivement avoir comme impact l'augmentation de la constante d'amor-

tissement des électrons du métal dû aux collisions avec les frontières du système (joints de grains ou surface des agrégats). Nous libellons ce terme la contribution extrinsèque aux pertes. Aussi, une autre contribution peut venir augmenter les pertes par conduction dans le système, il s'agit d'une contribution dépendante de la fréquence, largement utilisée pour modéliser et corroborer les mesures de permittivité de certains métaux dans le spectre visible et infrarouge, où la constante invariante de Drude ne permet pas d'expliquer les observations (voir les articles [Smith et Ehrenreich (1982) et Parmigiani *et al.* (1986)]). Avec ces deux termes, la constante d'amortissement s'exprime maintenant

$$\gamma \rightarrow \gamma_{\text{eff}} = \gamma_{\text{int}} + \gamma_{\text{ext}} + J\omega^2. \quad (2.50)$$

Le terme extrinsèque est fonction du ratio de la vitesse des électrons libres au niveau de Fermi dans le métal sur la taille de l'inclusion (v_f/d), et vient majorer les pertes de manière constante sur le spectre électromagnétique. Pour le MnP, cela revient à ajouter environ 10% au coefficient γ pour des nanoagrégats de 15 nm. Comme cette contribution est fonction de la taille des inclusions, il serait envisageable, par des mesures au microscope électronique en transmission, d'estimer la distribution de taille des inclusions et de venir moduler les contributions additives des divers ellipsoïdes à la permittivité effective résultante. Dans les présentes simulations, ce coefficient d'amortissement extrinsèque a été pris comme une constante basée sur des inclusions de 15 nm de taille et sur une vitesse électronique au niveau de Fermi fonction de la fréquence plasma évaluée pour le MnP, soit 6 eV. Le coefficient γ , dans sa part indépendante de la fréquence, n'est pas un paramètre critique pour l'évaluation de la fréquence plasma du mélange (voir la section 2.4.2), et la modélisation ici simplifiée est adéquate et n'altère pas le caractère magnéto-plasmonique du mélange.

Pour le deuxième terme ajouté au coefficient de pertes par conduction, la constante J a été fixée à $7,5 \cdot 10^{-17} \text{ s rad}^{-1}$. Bien qu'il s'agisse d'un terme phénoménologique, son ampleur est comparable et du même ordre de grandeur que ceux employés dans la littérature [Nagel et Schnatterly (1974)]. Son effet est principalement de diminuer les plages de rotation Faraday négative qui se trouvent au-delà des résonances magnéto-plasmoniques, autant effectives que des constituants individuels. L'origine de ce terme dépendant de la fréquence dans les métaux est attribuée à plusieurs causes potentielles, dont la structure de bande et les interactions électron-phonons, ou encore aux interactions électron-électron [Thèye (1970)].

La figure 2.19 présente une simulation avec tous les mêmes paramètres propres aux systèmes de GaP:MnP étudiés dans la cadre de cette thèse. Les fractions volumiques de MnP de 3,8 et 13,7 % ont été sélectionnées pour obtenir des conditions semblables à celles

des échantillons détaillés au chapitre 3. Le paramètre des pertes indépendant de la fréquence a été fixé à $4 \cdot 10^{14}$ rad/s et le champ effectif dû au couplage magnéto-optique a été fixé à $\mu_0(\lambda_W M + H) = 15$ T. Ces paramètres ont été fixés ad hoc (voir [Monette *et al.* (2012)]) de telle sorte que la simulation se rapproche des mesures expérimentales présentées au chapitre 4. Les ellipsoïdes de MnP possèdent encore une distribution de forme uniforme définie par l'intervalle sur l'axe de révolution de $a_z = [0.3a_y, 5a_y]$ avec $a_x = a_y$, et ont la possibilité de s'orienter de manière aléatoire dans la matrice de GaP. La fréquence plasma du MnP est prise comme étant 6 eV et la constante diélectrique du GaP est prise comme une constante de $11\epsilon_0$ sur la région du spectre simulé.

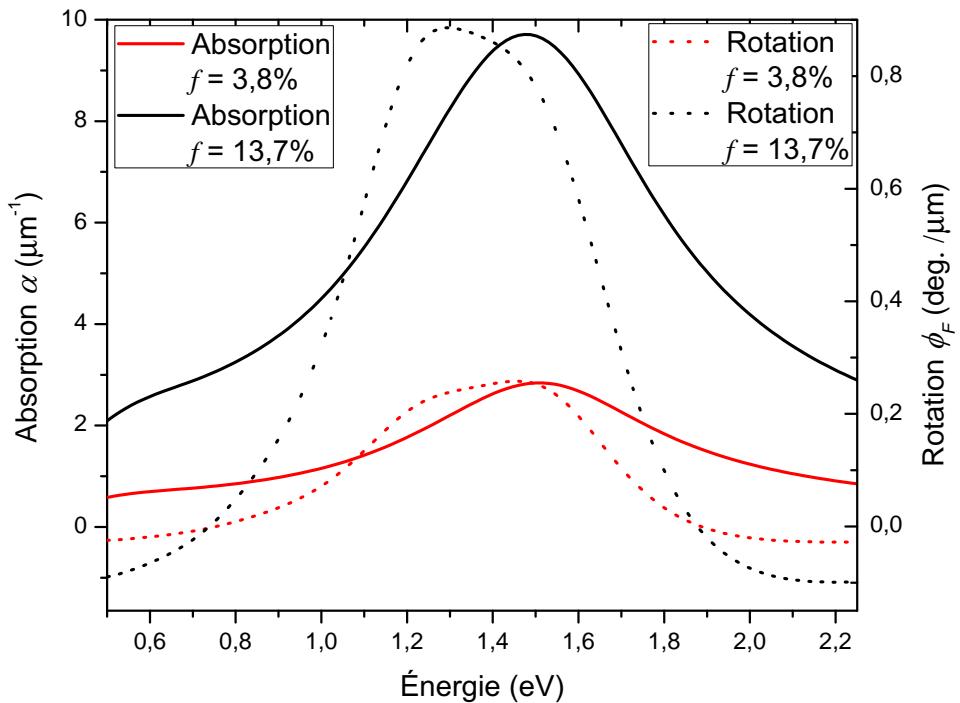


Figure 2.19 Absorption (ligne continue) et rotation Faraday (ligne pointillée) pour un milieu effectif de GaP:MnP constitué d'inclusions ellipsoïdales orientées aléatoirement ($f = 3,8\%$ en rouge et $f = 13,7\%$ en noir) dont l'ellipticité est définie par des semi-axes contenus dans l'intervalle $a_z = [0.3a_y, 5a_y]$ avec $a_x = a_y$, pour un champ effectif de $\lambda M = 15$ T, une fréquence plasma de 6 eV, une permittivité de la matrice hôte de $11\epsilon_0$ et un coefficient de pertes par conduction dans le MnP dépendant de la fréquence.

On peut voir clairement l'effet de lissage à haute énergie en comparant la figure 2.19 avec la figure 2.18. De plus, la dépendance fréquentielle du terme d'amortissement a pour effet de fusionner les deux pics spectraux de rotation dans un grand maximum de rotation évasé, dont la position spectrale dépend correctement de la concentration volumique de MnP. Les spectres de rotation et d'absorption du milieu effectif constitué de 13,7% d'inclusions présentent une

particularité importante : leur maximum respectif est clairement décalé en énergie (près de 300 meV).

2.7 Synthèse

Nous avons vu dans ce chapitre comment un milieu effectif composé de nanoagrégats de MnP dans une matrice de GaP présente une réponse électromagnétique, en terme d'absorption et de rotation Faraday, complètement différente de ses constituants. Il y a émergence d'une résonance magnéto-plasmonique dans le milieu effectif à une énergie qui ne correspond pas à une résonance des constituants pris individuellement.

La forme des inclusions a un rôle important à jouer dans la réponse finale du milieu effectif. La présence d'inclusions de type ellipsoïdes de révolution dont l'axe unique est aligné avec le champ magnétique (et l'aimantation) ainsi qu'avec le vecteur de propagation de la lumière a comme conséquence de créer différentes résonances associées aux valeurs du tenseur de dépolarisation associé à la forme des inclusions, dans les spectres de réponse magnéto-optique comme d'absorption. Lorsque ces ellipsoïdes sont placés de telle sorte que leur axe unique est transverse au champ magnétique appliqué, le milieu devient fortement anisotrope et l'effet de la gyrotropie est complètement dominé par des effets de polarisation dû à l'absorption préférentielle et par des effets de biréfringence entraînant des effets de lame à retard sur les composantes du champ électrique de la lumière. Lorsque ces mêmes inclusions ellipsoïdales varient en orientation par rapport à l'axe de gyrotropie ainsi qu'en facteur de forme, le milieu répond de nouveau comme un milieu isotrope et les réponses spectrales de rotation magnéto-optique et d'absorption deviennent très évasées. Les résonances effectives sont alors décalées à plus hautes énergies que la réponse d'un milieu fait autrement que d'inclusions sphériques.

Finalement, nous avons vu que l'ajout d'un terme d'amortissement dépendant de la fréquence permet d'obtenir un spectre de réponse magnéto-optique encore plus évasé où la plage de rotation Faraday négative au-delà de la résonance effective est minimisée. Nous verrons comment cet ajout ad hoc cadre particulièrement bien avec les résultats expérimentaux présentés au chapitre 4.

La théorie élaborée dans ce chapitre s'appuie sur des modèles largement répandus dans la littérature. Le traitement des inclusions métalliques comme ayant une permittivité de type Drude, ou les règles de mélange de Maxwell-Garnett, sont des modèles et approches d'homogénéisation bien connus. Des avenues pour étoffer le modèle peuvent dès lors et déjà être avancées, telles que la modification du terme de permittivité dans une approche Drude-Smith pour tenir compte du désordre et interactions électrons-électrons [Smith (2001)], ou une approche Drude-Lorentz pour modéliser les transitions interbandes du MnP par une sommation d'os-

cillateurs indépendants [Huber et Marinero (1988)]. Ces complexifications du modèle de la permittivité du MnP sont toutefois laissé de côté puisqu'elles ne servent pas à faire ressortir la réponse magnéto-plasmonique du mélange. La nouveauté provient du fait de traiter les inclusions comme une variété ellipsoïdes d'orientation aléatoires tout en ajoutant l'ingrédient de la gyrotropie. Peu de travaux ont abordé des systèmes ainsi complexifiés. Aussi, la discussion sur la biréfringence et le dichroïsme linéaire ne sont pas strictement nouveaux : plusieurs méta-matériaux peuvent présenter ce genre de résonance anisotrope. L'obtenir dans le cadre de matériaux de type semi-conducteurs avec précipités ferromagnétiques est, toutefois, novateur. Le modèle permettra de reproduire les propriétés magnéto-optiques des milieux effectifs à base de MnP mesurées et présentées dans les prochains chapitres.

CHAPITRE 3

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS

3.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les différents échantillons caractérisés dans le cadre de cette thèse, ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour obtenir les propriétés optiques, magnétiques et magnéto-optiques de nos matériaux.

Les échantillons sont caractérisés d'un point de vue structurel par microscopie électronique à balayage, par microscopie électronique en transmission et par diffraction de rayons X. Les principales caractéristiques utiles à la modélisation des effets magnéto-optiques sont dérivées de ces mesures.

Nous présentons ensuite les montages utilisés pour mesurer les propriétés optiques et magnéto-optiques de nos échantillons, pour ensuite valider le modèle de milieu effectif présenté au chapitre 2 pour les matériaux à l'étude.

3.2 Échantillons et caractérisation structurale

Le tableau 3.1 présente les principales propriétés structurales des échantillons à l'étude dans cette thèse.

Tous les échantillons présentés à l'exception de D1 ont été obtenus par la technique d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (metal-organic vapor phase epitaxy, MOVPE), à l'École Polytechnique de Montréal. Cette technique de croissance est détaillée dans la thèse de Samuel Milot-Lambert [Milot (2012)] ainsi que dans les articles [Lambert-Milot *et al.* (2008, 2012)]. L'échantillon A1 est une couche mince de MnP fabriquée afin d'explorer la réponse magnéto-optique du MnP, matériau pour lequel il est difficile de trouver des données

Tableau 3.1 Descriptions des différents échantillons à l'étude

Échantillon	Composition - Épaisseur	Substrat	Fraction volumique	Anisotropie magnétique effective	Taille des inclusions nm
A1	Couche de MnP - 100 nm GaP:MnP	Verre	100%	Plan facile	-
B1-B4	650, 900, 1500, 2000 nm	GaP (011)	3,8%	Axes faciles selon GaP <011>	12 - 36
C1	GaP:MnP - 830 nm	GaP (001)	13,7%	Axes faciles selon GaP <011>	26 - 36
D1	Ps:MnP - \approx 140 μ m	-	\leq 1%	aucune	10 - 80

dans la littérature. Cette couche mince a été déposée sur un substrat de verre et possède une épaisseur d'environ 100 nm. Cette épaisseur a été déterminée par interpolation depuis l'évaluation de l'épaisseur d'un autre échantillon de MnP crû sur verre aux même conditions de croissance pour une plus longue période de temps. L'échantillon A1 possède un fini miroir et les mesures de microscopie électronique en balayage (MEB) (voir la figure 3.1) révèlent une structure polycristalline avec des grains de MnP qui présentent un diamètre dans le plan de la couche d'environ 150 nm.

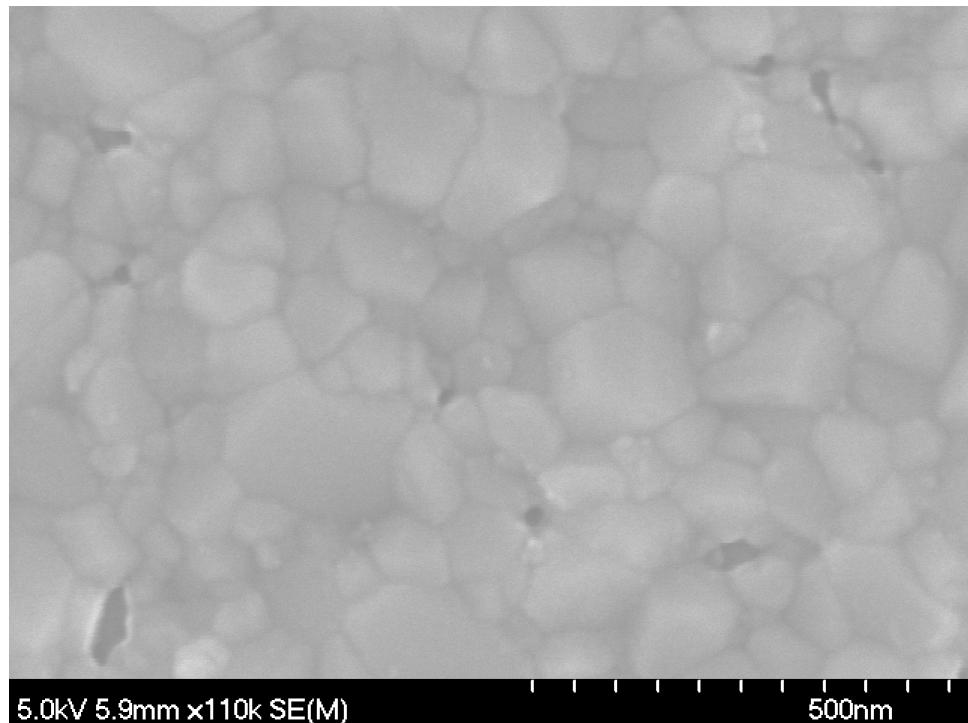


Figure 3.1 Image de l'échantillon A1 obtenue par microscopie électronique à balayage. Les grains de 80-150 nm de diamètres, en moyenne, dans le plan de la surface de la couche mince peuvent facilement être identifiés.

Les échantillons B1 à B4 ainsi que C1 sont des échantillons typiques du type de croissance obtenues au MOVPE : les épicoques de GaP sont crûes sur des substrats de GaP en insérant du Mn sous forme gazeuse (méthylcyclopentadiényle tricarbonyle de manganèse, MCTMn) et forment des précipités de MnP dans les matrices de GaP. Le composé effectif formé est libellé GaP:MnP. Dans le cas du groupe B, les échantillons sont obtenus en utilisant un substrat de GaP de 400 μ m orienté (011). Les temps de croissance variés, avec les conditions de température et de débits de gaz maintenus constants, ont permis d'obtenir des épicoques de 650, 900, 1500 et 2000 nm d'épaisseur, avec les mêmes caractéristiques structurelles. Les images prises en coupe transversale par microscopie électronique en transmission (MET) permettent

d'évaluer que les nanoagrégats possèdent une distribution de taille allant de 12 à 36 nm, et occupent 3,8% du volume des épicouches. Un exemple de micrographe MET est présenté à la figure 3.2(a) pour l'échantillon B1, de 650 nm d'épaisseur. En utilisant un tel micrographe et avec l'assistance d'un logiciel d'analyse d'images, le diamètre moyen des nanoagrégats a été évalué. Ce diamètre moyen, pour chaque inclusion, provient de la détermination du volume des ellipsoïdes depuis la mesure des axes longs et courts, et l'obtention du diamètre moyen procurant à une inclusion sphérique le même volume. La distribution de ces diamètres moyens ne suit pas nécessairement une loi normale, et est plutôt bimodale dans le cas des échantillons du groupe B. Les bornes données de 12 et 36 nm en diamètre moyen englobe près de 90% des 200 nanoagrégats comptabilisés.

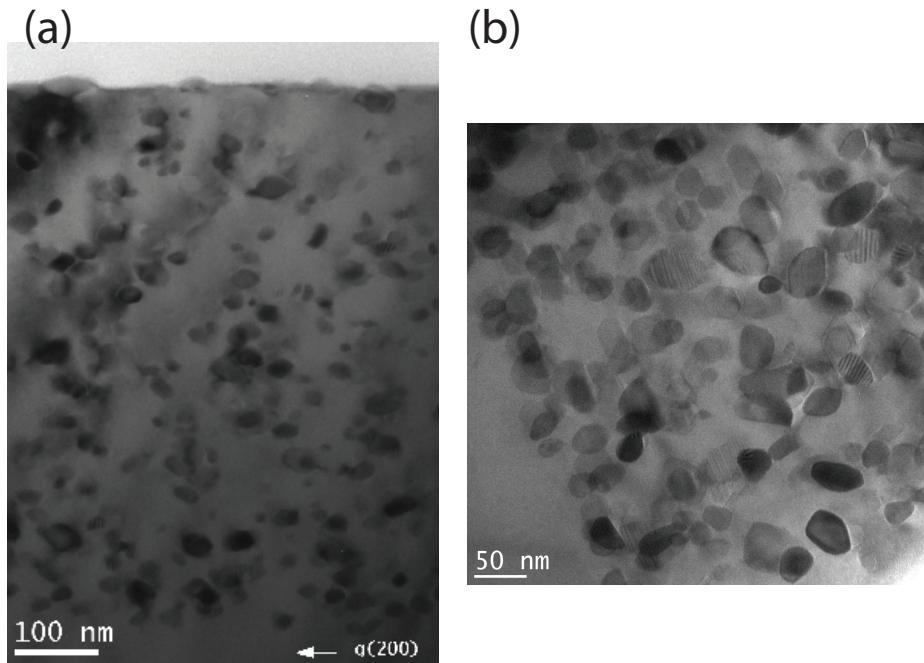


Figure 3.2 En (a), image en section transversale de l'échantillon B1 obtenue par microscopie électronique en transmission. Les nanoagrégats de MnP sont facilement identifiables par le contraste. Ils possèdent des diamètres moyens allant de 12 à 36 nm, tout en occupant 3,8% du volume de l'épicouche. La matrice environnante de GaP est sans défauts apparents. En (b), même type de micrographe obtenu sur l'échantillon C1. Les nanoagrégats possèdent des diamètres moyens allant de 26 à 36 nm, et occupent 13,7% du volume de l'épicouche.

L'échantillon C1, crû sur un substrat de GaP(001) de 500 μm , a une épaisseur de 830 nm. Un micrographe TEM de cet échantillon est présenté sur la figure 3.2(b). Les nanoagrégats sont statistiquement plus uniformes dans leur distribution de taille (diamètre moyen) que pour les échantillons du groupe B, avec une distribution allant de 26 à 36 nm, et occupent

13,7% du volume de l'épicouche. Le même critère que pour les micrographes des échantillons du groupe B a été utilisé pour définir le diamètre moyen des nanoagrégats, à savoir que les bornes spécifiées de la distribution de taille englobent 90% des nanoagrégats discernés au micrographe.

Les fractions volumiques de nanoagrégats de MnP ont été extraites des micrographes par MET sur les différents échantillons. Les mesures effectuées sur les échantillons du groupe B indiquent que l'erreur statistique dans la détermination de ce paramètre est de l'ordre de $\pm 5\%$. Les différents micrographes analysés (où plus d'une centaine de nanoagrégats sont comptabilisés pour obtenir la fraction volumique et l'information sur les ellipticités) dans le groupe B donnent effectivement des fractions volumiques qui se moyennent à 3,8 %, avec le micrographe le plus dense donnant 4% (B2) et le moins dense donnant 3,65 % (B1) de MnP. L'erreur dans l'évaluation des diamètres moyens est assujettie à l'échantillonnage effectué par la coupe transversale et l'imagerie MET. Néanmoins, comme les différentes images obtenues pour les échantillons du groupe B présentent des valeurs de fraction volumique et de diamètres moyens d'inclusions comparables, nous considérons les processus de croissance des épicouches comme relativement bien établi pour obtenir des matériaux reproductibles selon les recettes employées.

Le dernier échantillon présenté au tableau 3.1, D1, est une matrice de polystyrène dans laquelle on a piégé des sphères nanométriques de MnP. Cet échantillon est libellé Ps:MnP, selon la convention des épicouches. Cet échantillon a été obtenu en faisant l'ablation laser d'un cristal de MnP massif (de taille millimétrique) en solution. Le détail de la technique de synthèse de ce type d'échantillon peut être trouvé dans [Schmidt (2011)]. La figure 3.3, tirée de ce mémoire, montre un micrographe obtenu par MET sur cet échantillon.

On voit sur la figure 3.3 que les nanoagrégats sont extrêmement sphériques (ratio du long axe sur court axe d'environ 1,07) mais possèdent une grande variance dans leur diamètre moyen (de 10 à 80 nm). Cet échantillon possède une épaisseur d'environ 140 microns avec une fraction volumique de MnP de moins de 1%. Le film de Ps:MnP a été synthétisé pour vérifier l'effet de la matrice environnante sur la résonance magnéto-plasmonique des nanoagrégats de MnP.

3.3 Caractérisation magnétique par magnétométrie à échantillon vibrant

Les différents échantillons étudiés ont été caractérisés au magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) afin d'obtenir une mesure indépendante de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, et ainsi obtenir un outil de comparaison avec les mesures magnéto-optiques, où la contribution de l'aimantation aux

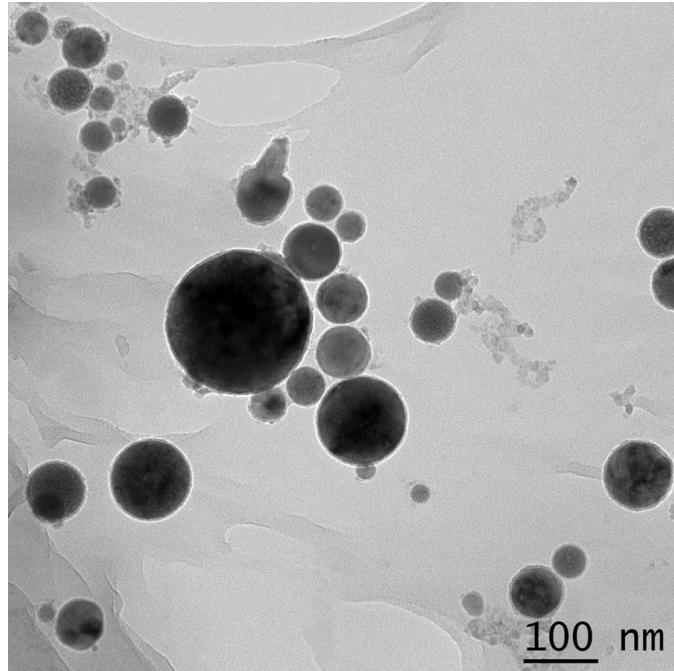


Figure 3.3 Image de l'échantillon D1 obtenue par microscopie électronique en transmission. Les nanosphères de MnP sont facilement identifiables par le contraste, et possèdent des diamètres allant de 10 à 80 nm et occupent moins de 1% du volume du film de polystyrène. L'uniformité du facteur de forme sphérique est particulièrement importante, avec un ratio d'axe long sur court pour les différentes inclusions avoisinant 1,07.

effets n'est pas aisément distinguée de l'effet du champ magnétique appliqué. Le VSM est schématisé à la figure 3.4(a), il s'agit d'un magnétomètre commercial EZ VSM de marque Microsense.

La configuration du VSM permet d'appliquer un champ magnétique allant jusqu'à 2,2 T et de mesurer l'aimantation induite de manière vectorielle. Des mesures angulaires sur les différents échantillons ont été effectuées afin de déterminer les axes et plans d'anisotropie magnétique effective. Effectivement, en se référant à la figure 3.4(b), nous avons mesuré les courbes d'hystérésis par magnétométrie sur les différents échantillons en variant le champ magnétique appliqué de H_{MAX} à $-H_{MAX}$, puis de $-H_{MAX}$ à H_{MAX} en mesurant l'aimantation dans la direction du champ magnétique appliqué ($M_{||}$) en fonction de l'amplitude et de l'orientation du champ (θ_{VSM} et ϕ_{VSM}), pour différentes températures. En comparant les courbes d'hystérésis en fonction de l'angle d'application du champ magnétique, il est aisément de déterminer quel type d'anisotropie magnétique effective caractérise un échantillon donné. Ces résultats sont inclus dans le tableau 3.1. Un soin particulier a été pris pour mesurer quantitativement les courbes d'hystérésis à $\theta_{VSM} = 0$ puisqu'il s'agit de la configuration de magnétométrie correspondant à la configuration de l'effet Faraday magnéto-optique.

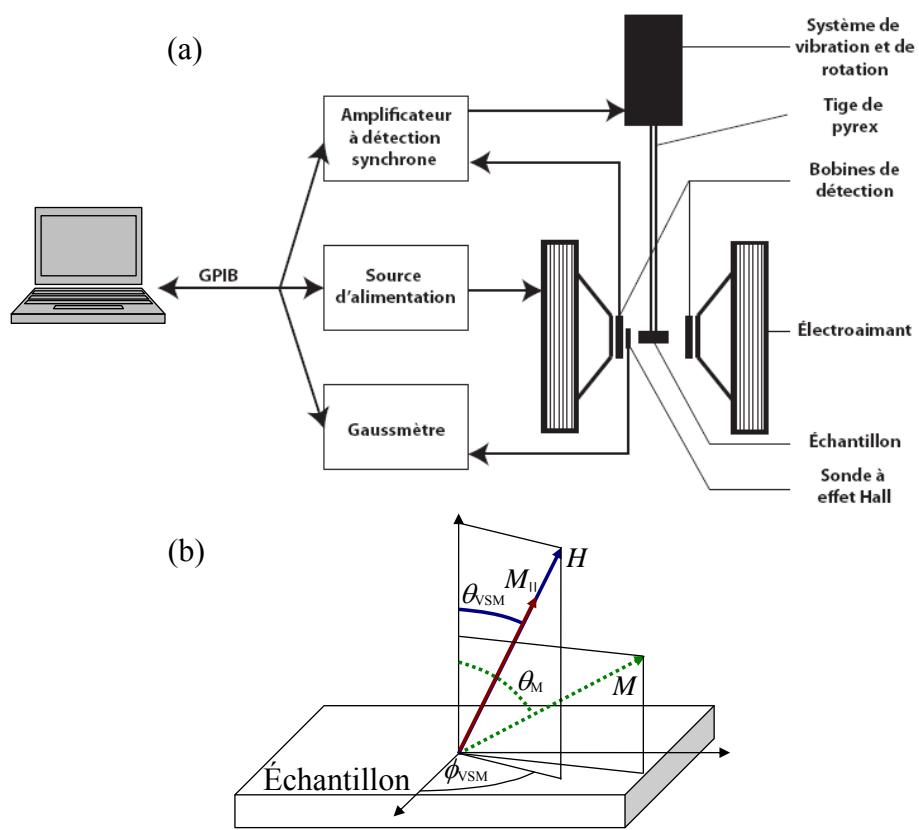


Figure 3.4 En (a), schéma du système de magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). En (b), principales grandeurs vectorielles et angles utilisés dans l'analyse des données au VSM.

Dans le cas de l'échantillon A1, les mesures de magnétométrie avec dépendance angulaire au magnétomètre indiquent un plan facile d'aimantation, dominé par l'anisotropie de forme induite par le champ de désaimantation.

Les épicoches B1 à B4 ainsi que C1 possèdent une texture magnétique due à l'orientation préférentielle des axes d'anisotropie magnéto-cristallines des nanoagrégats de MnP encastrés dans les matrice de GaP. L'analyse extensive de cette texture magnétique par mesures VSM et par spectroscopie par résonance ferromagnétique (ferromagnetic resonance, FMR) est le thème principal de la thèse de M. Lacroix [Lacroix (2010)]. En somme, la croissance épitaxiale priviliege l'orientation des axes faciles magnétiques (axe-*c*) des inclusions de MnP selon la famille de direction $\langle 011 \rangle$ de la matrice de GaP. Comme les échantillons du groupe B et C1 ne possèdent pas la même orientation de substrat, nous avons par conséquent une anisotropie magnétique effective différente pour ces matériaux obtenus par épitaxie (voir à cet effet [Lacroix *et al.* (2009); Lambert-Milot *et al.* (2008)]).

Les mesures de magnétométrie sont extrêmement précises quant à la valeur absolue de l'aimantation détectée, avec une incertitude de l'ordre de $\pm 0,5 \text{ mA}\cdot\text{m}^2$. Pour les mesures effectuées dans le cadre de cette thèse, la sommation des moments magnétiques (ou aimantation totale) des échantillons est de l'ordre de $0,5$ à $1 \text{ A}\cdot\text{m}^2$, dépendamment des échantillons et de la température, ce qui correspond à trois ordres de grandeur de plus que la sensibilité de l'appareil. La procédure expérimentale est toutefois importante dans le traitement des données brutes du VSM. Effectivement, afin d'extraire de ces valeurs d'aimantation absolue les aimantations volumiques pour les échantillons mesurés, il faut connaître la masse des matériaux et leur épaisseur, ainsi qu'une caractérisation indépendante de leur substrat qui induit une contribution diamagnétique au signal global détecté. L'erreur relative de l'aimantation mesurée est donc davantage issue du traitement des données que de la sensibilité de l'appareil. Par conséquent, un grand soin est de rigueur dans l'évaluation de la masse des échantillons soumis au VSM et dans la mesure des substrats diamagnétiques. De ces mesures, et en utilisant la valeur de l'épaisseur des substrats du manufacturier, de l'épaisseur des épicoches obtenues par micrographes MET et par l'évaluation de la fraction volumique de MnP, nous pouvons obtenir l'aimantation (volumique) de la phase de MnP dans nos matériaux. C'est d'ailleurs l'évaluation de la fraction volumique de MnP par images MET qui domine l'ordre de grandeur de l'erreur relative de l'aimantation par volume de MnP, et elle est de $\pm 5\%$.

3.4 Caractérisation optique et magnéto-optique

Afin de mesurer les différentes propriétés optiques et magnéto-optiques dans nos échantillons, deux montages ont été élaborés et réalisés au laboratoire. Cette section sert à expliquer

de quoi ils sont constitués, comment ils fonctionnent et comment les informations pertinentes sont extraites, ainsi qu'à discuter les limites expérimentales de mesure.

3.4.1 Montage de l'effet Faraday et DCM

Les propriétés magnéto-optiques ont été obtenues en fonction de la température des échantillons, de la longueur d'onde de la radiation sonde, ainsi qu'en fonction du champ magnétique appliqué. Le schéma montré à la figure 3.5 illustre les composantes nécessaires à la caractérisation des échantillons en variant ces derniers paramètres.

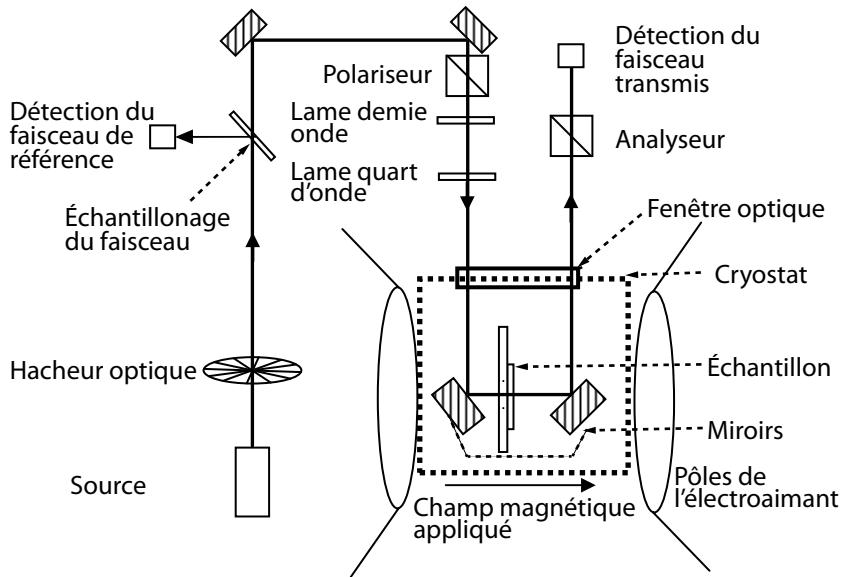


Figure 3.5 Schéma du montage de mesure de l'effet Faraday et du dichroïsme circulaire magnétique.

Sur la figure 3.5, le boîtier libellé « source » correspond à l'une des trois options suivantes, dépendamment du type de mesures effectuées. La première option consiste en un laser supercontinuum comme source large de photons, qui opère entre 530 nm et 1 micron (de 1,25 à 2,34 eV), et qui est spectralement filtré par un réseau de Bragg volumique qui permet d'obtenir une largeur de bande spectrale de 2 nm. La deuxième option est composée d'une source laser conventionnelle ; des lasers opérant respectivement à 630, 655 et 840 nm ont été employés. Finalement, un laser Titane:Saphir a également été utilisé en mode doublé pour fournir des mesures entre 400 et 530 nm (jusqu'à 3,1 eV).

Rotation Faraday

La polarisation de la lumière incidente sur l'échantillon est sélectionnée par un prisme Glan-Taylor, libellé « Polariseur » sur la figure 3.5. Ce cube a une efficacité de polarisation de 1 :100000. Une lame demi-onde et une lame quart d'onde, toutes deux achromatiques, servent ensuite à manipuler la polarisation du champ électrique de la lumière après son passage dans le cube Glan-Taylor. La première lame sert à balayer différents angles de polarisation par rapport aux axes cristallins dans le plan d'un échantillon donné. La deuxième lame, lorsqu'elle est requise, permet de générer des ondes circulairement polarisées pour les mesures de dichroïsme circulaire magnétique.

La lumière émergente de l'échantillon est par la suite transmise au travers d'un second prisme Glan-Taylor, libellé « Analyseur » sur la figure 3.5. Cet analyseur sert à sélectionner la polarisation de la lumière qui est par la suite transmise au détecteur. Dans la configuration de mesure de l'effet Faraday, donc sans lame quart d'onde dans le parcours optique du faisceau incident sur l'échantillon, la polarisation du faisceau émergent de l'échantillon est pratiquement linéaire, avec une faible ellipticité fonction du DCM. Pour l'analyse de la rotation Faraday, cette ellipticité est ignorée et la position angulaire de l'axe principal de l'ellipse de polarisation par rapport à l'axe de la polarisation incidente sur l'échantillon détermine l'angle de rotation Faraday. La position angulaire relative de l'analyseur par rapport au polariseur qui maximise le signal transmis détermine l'angle de rotation Faraday.

La température de l'échantillon peut être variée de 11 à 325 K pendant les mesures optiques. Pour ce faire, l'échantillon est monté sur un porte échantillon de cuivre troué permettant à la lumière de passer au travers, et il est connecté thermiquement au doigt froid d'un cryostat sous vide à l'hélium. Le porte échantillon est équipé de deux miroirs positionnés à 45 degrés pour pouvoir rediriger la lumière dans l'unique fenêtre optique du cryostat, voir la figure 3.5.

Finalement, un électro-aimant permet d'appliquer un champ magnétique sur l'échantillon. L'entrefer de cet électro-aimant est d'environ 10 cm ce qui laisse la place pour la chambre du cryostat. Monté sur roulettes, il peut être déplacé pour laisser plein accès au cryostat. La source bipolaire de l'électro-aimant peut opérer à 41 A et 20 V en continu, soit 820 W, ce qui représente une densité de flux magnétique $\mu_0 H$ de ± 410 mT au centre de l'entrefer, où se trouve l'échantillon. L'erreur sur cette valeur de densité de flux est relativement faible. De fait, la configuration géométrique de l'entrefer rend les variations du champ magnétique, en amplitude comme en orientation, très petites ($\approx 1\%$) dans un volume d'une dizaine de cm^3 aux alentours de l'échantillon au centre de l'électro-aimant. De plus, outre la sonde à effet Hall insérée entre le cryostat et un des pôles de l'électro-aimant pour mesurer le champ magnétique, précise au μT , la caractéristique $\mu_0 H(I)$ est bien connue pour l'électro-aimant.

De sorte que la source bipolaire indiquant 6 chiffres significatifs pour le courant électrique I injecté sert de deuxième indicateur sur la réelle valeur du champ magnétique appliqué. Avec l'indicateur de courant au niveau de la source, la sonde à effet Hall et la faible variation du champ aux alentours de l'échantillon, le champ magnétique appliqué peut être assumé connu et d'incertitude négligeable devant les autres considérations expérimentales.

Le système de détection consiste en deux photodiodes (de silicium pour le visible, et de InGaAs pour l'infrarouge) connectées à des pré-amplificateurs, une captant un faisceau échantillonné tôt dans le chemin optique (signal de référence - SR), et l'autre captant le faisceau émergeant de l'échantillon (signal brut - SB). Le signal amplifié de chacune des photodiodes est ensuite acheminé à un détecteur synchrone (Lock-in amplifier) qui détecte le signal à la fréquence de modulation d'intensité sélectionnée par un hacheur optique en début de chemin optique.

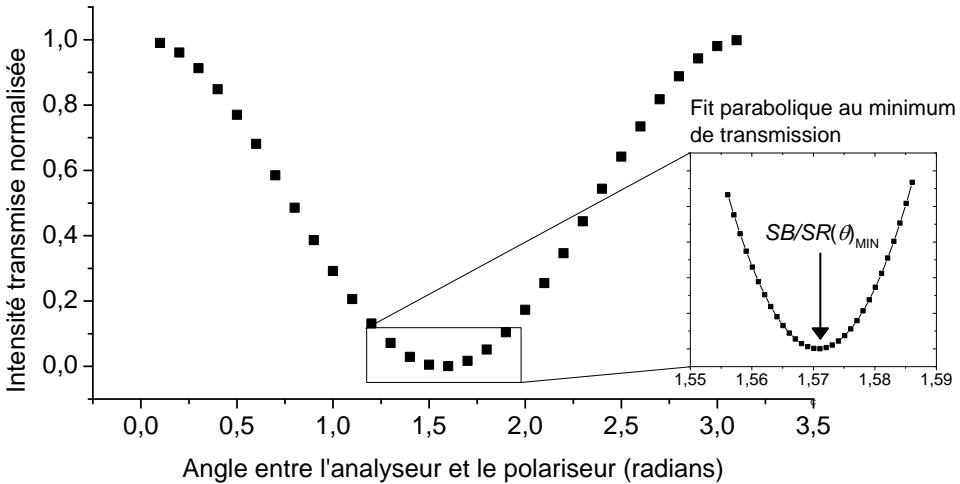


Figure 3.6 La pleine fonction ($\cos^2 \theta$) de transmission d'un analyseur et d'un polariseur croisé, sur une demi-période, pour une lumière polarisée linéairement. Le minimum de transmission, peut être assimilé à une fonction parabolique au abord de l'extinction maximal, et un lissage de courbe permet de trouver une valeur numérique de l'angle très précise.

La rotation Faraday d'un échantillon, en degrés, induite par le champ magnétique appliqué sur un matériel quelconque positionné sur le porte échantillon est quantifié de la manière suivante. La position angulaire (θ) de l'analyseur optique correspondant au point d'extinction maximal est déterminé par un fit parabolique autour du minimum de transmission en intensité du système, soit le point $SB/SR(\theta)_{\text{MIN}}$, voir la figure 3.6. Avec ou sans échantillon, lorsqu'il n'y a pas de champ magnétique appliqué, la fonction de transmission en intensité suit une loi cosinus carrée, reflétant l'angle que forme l'analyseur avec le polariseur. Le minimum $SB/SR(\theta)_{\text{MIN}}$ est obtenu pour chaque nouvel échantillon porté dans la chambre, pour chaque

longueur d'onde sonde utilisée et pour chaque température d'opération. La raison en est fort simple : il s'agit d'un point de référence pour des mesures différentiels pendant l'expérience, et la position angulaire du minimum $SB/SR(\theta)$ est fonction d'une activité optique naturelle des différents composants du montage. En particulier, la fenêtre optique du cryostat subit des stress par ses points contacts, ce qui induit par conséquent des variations dans la polarisations de la lumière également fonction de la température de la chambre et de la longueur d'onde de la lumière qui la traverse. La modification de la polarisation de la lumière qui en découle est aussi fonction de l'endroit exact où traverse le faisceau lumineux à l'entrée et à la sortie du cryostat. Ces points d'impacts varient légèrement à chaque réalignement du système. Aussi, un réalignement du montage suite au changement d'une source pour une autre, ou d'un changement d'échantillon, peut entraîner une variation non négligeable de la polarisation finale de la lumière émergente du cryostat. Le calibrage à chaque modification du montage est donc de rigueur.

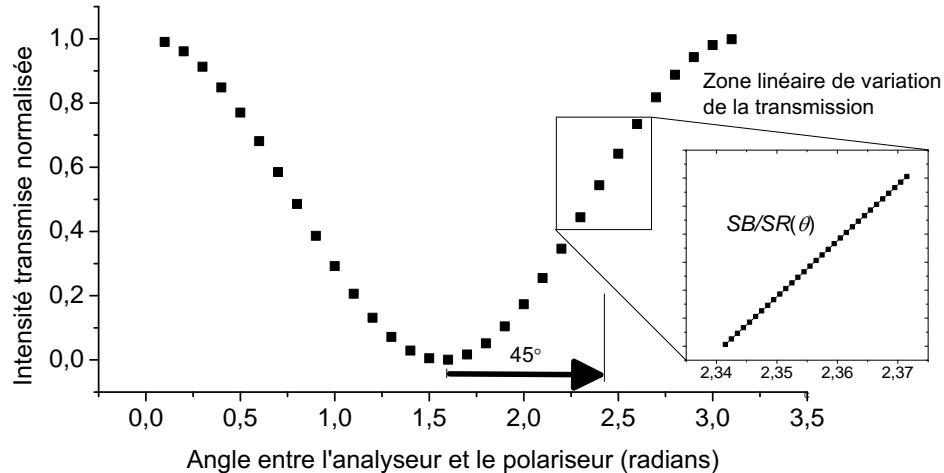


Figure 3.7 Une fois la position angulaire de l'analyseur trouvée pour une extinction maximale du signal transmis, une rotation de 45 degrés de l'analyseur permet de retrouver une plage linéaire de la fonction $\cos^2 \theta$. Cette plage linéaire assure un maximum de sensibilité au détecteur dans la mesure de l'effet Faraday, et la proportionnalité entre l'angle de rotation et la transmission en intensité est particulièrement intéressante.

Une fois le minimum de transmission $SB/SR(\theta)$ trouvé, nous tournons l'analyseur optique de 45° pour se situer dans une plage d'angle de rotation linéaire, voir la figure 3.7. En effet, pour de petits angles de rotation, l'intensité de la lumière transmise varie alors de manière linéaire avec son angle de rotation induit par les champs magnétiques. En balayant le champ magnétique entre les maxima applicables (± 410 mT), nous obtenons alors une courbe $SB/SR(\mu_0 H_0)$. Une telle courbe brute est montrée à la figure 3.8(a). Dans cet exemple, la température est suffisamment basse pour que l'échantillon soit ferromagnétique, comme en

témoigne l'ouverture de la courbe d'hystérésis obtenue.

La dernière étape pour quantifier la courbe d'hystérésis consiste à étalonner les maxima de rotation obtenus. Nous procédons, dans les mêmes conditions expérimentales, à une opération similaire à celle qui a conduit à la détermination de $SB/SR(\theta)_{\text{MIN}}$. Sauf que dans ce cas-ci, les minima angulaires de $SB/SR(\mu_0 H_{\text{max}})$ et $SB/SR(\mu_0 H_{\text{min}})$, soit θ_{H+} et θ_{H-} , sont déterminés afin de calibrer la courbe obtenue avec le balayage du champ magnétique et d'obtenir une courbe de rotation Faraday en fonction du champ magnétique $\theta_F(\mu_0 H_0)$. Essentiellement, la même procédure de l'ajustement de courbe parabolique est effectuée, sauf que le champ magnétique appliqué est de ± 410 mT. Les angles θ_{H+} correspondant à $SB/SR(\mu_0 H_{\text{max}})_{\text{MIN}}$ et θ_{H-} , correspondant à $SB/SR(\mu_0 H_{\text{min}})_{\text{MIN}}$ sont obtenus (voir la figure 3.9) et affectés aux valeurs de $SB/SR(\mu_0 H_0)$ aux champs correspondants. La valeur des angles intermédiaires est déterminée par transformation linéaire cartographique (appelé mise en correspondance). La courbe brute présentée dans la figure 3.8(a), en $SB/SR(\mu_0 H)$, est alors convertie en $\theta_F(\mu_0 H)$ en (b). Finalement, les positions angulaires absolues sont ajustées en rotation Faraday relative (échelle de droite sur la même figure).

Cette méthode expérimentale est laborieuse mais elle permet d'obtenir des résultats fiables et précis sur la rotation Faraday sans nécessiter un calibrage extensif ou un alignement optique sans faille. Le fait de déterminer séparément la polarisation finale de l'onde lorsque le matériau est soumis à un champ magnétique maximal et minimal, puis de faire une mise en correspondance ($SB/SR - > \theta_F$) des valeurs intermédiaires de rotation pour les différents points de champs magnétique appliqués, permet de s'affranchir d'artéfacts de mesures telle que l'activité optique naturelle de certaines composantes du montage. Également, notons que le cas présenté à la figure 3.9 est idéal. Lorsque les matériaux sont fortement absorbants, ou que l'on se situe dans une gamme de fréquences où il y a un fort dichroïsme circulaire magnétique, plusieurs artéfacts viennent complexifier la mesure, et la procédure d'ajustement de courbe parabolique prend tout son sens. À titre d'exemple, on se réfère la figure 3.10.

Les abords angulaires de l'extinction pour le cas idéal sans champ magnétique et sans échantillon est tracé sur la figure 3.10 pour base de comparaison (courbe noire). Les courbes en bleu et rouge sont encore ici les ajustements de courbes paraboliques pour la recherche des positions angulaires des minima de transmission pour la condition d'application de champ de ± 410 mT. Les courbes peuvent être majorées d'un décalage en signal SB/SR non négligeable lorsque les échantillons sont fortement absorbants (absorption en intensité $\alpha(\omega)$) et que la sensibilité du détecteur du signal brut est augmentée pour pallier au manque de signal transmis. Le seuil de bruit peut être tel qu'une certaine plage de position angulaire donne essentiellement le même ratio SB/SR . Faire un ajustement de courbe parabolique en incluant les branches de la remontée de part et autre du minimum aide grandement dans la détermi-

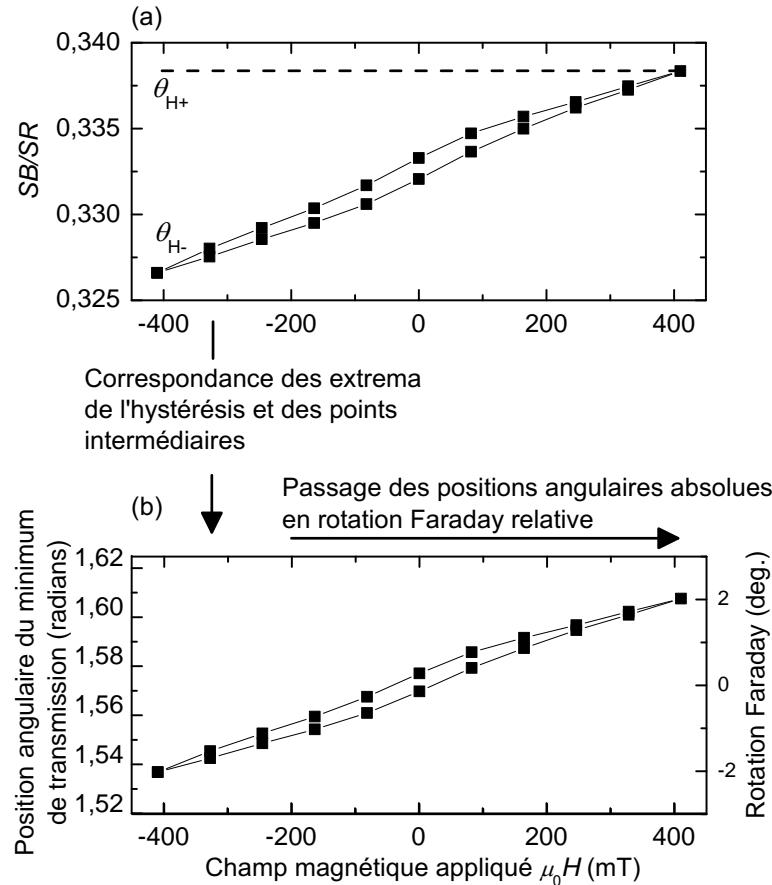


Figure 3.8 En (a), courbe brute typique du ratio des signaux des photodiodes (SB/SR) obtenue en balayant le champ magnétique entre 410 et -410 mT, lorsque l'analyseur est préalablement positionné à 45 degrés de l'extinction en transmission (sans champ magnétique appliqué). En (b), en remettant l'analyseur en position d'extinction, puis en appliquant un champ magnétique de ± 410 mT, l'équivalence angulaire des extrema de la courbe tracée en (a) est déterminé par un ajustement de courbe parabolique au abord de l'extinction. Le reste des valeurs angulaires de la courbe sont obtenues sur la base d'une mise en correspondance.

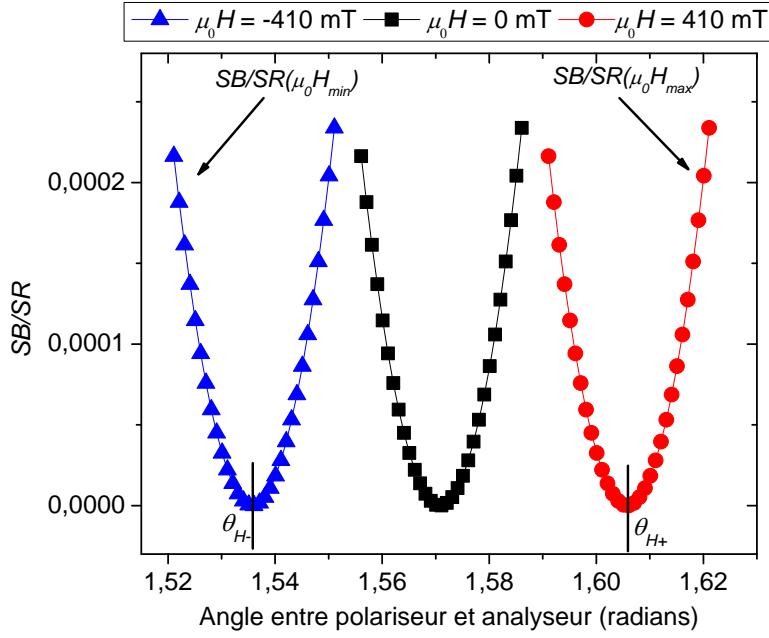


Figure 3.9 L’application du champ magnétique sur l’échantillon entraîne une rotation Faraday de la polarisation de la lumière. Par conséquent, lorsque l’analyseur se situe à la condition d’extinction en transmission (sans champ appliqué), et qu’on applique le champ, le lumière ne se situe plus à la condition d’extinction et une quantité non négligeable de lumière est transmise. En faisant un balayage de la position angulaire de l’analyseur on retrouve rapidement la condition d’extinction. Un nouvel ajustement de courbe parabolique informe sur l’angle $\theta_{H\pm}$

nation de la réelle position angulaire $\theta_{H\pm}$. Notons de plus que l’amplitude du minimum du ratio SB/SR peut être augmentée par un effet magnéto-optique totalement intrinsèque aux échantillons soumis à un champ magnétique : le dichroïsme circulaire magnétique. Effectivement, une polarisation initiale linéaire qui traverse un milieu effectif où a lieu du dichroïsme circulaire magnétique se transforme légèrement en polarisation elliptique. Cette lumière polarisée ne peut plus être entièrement atténuée par un arrangement de polariseur-analyseur croisé. La fonction de transfert sur une rotation de 360 degrés de l’analyseur s’apparente encore à un cosinus carré mais ses minima ne sont plus zéro. À l’extrême, pour une lumière qui est entièrement transformée en polarisation circulaire à la sortie de l’échantillon, la position angulaire de l’analyseur avant la détection SB n’a aucun impact. Finalement, la différence entre l’amplitude des deux minima, noté Δ_{MIN} sur la figure 3.10, à une amplification fixe pour le signal brut et le signal de référence, donne une information supplémentaire sur la qualité de l’alignement optique. Si le minimum du ratio SB/SR n’est pas le même pour le champ $H+$ et le champ $H-$ appliqués, que $\Delta_{\text{MIN}} \neq 0$, nous savons que le DCM n’est pas symétrique pour les champs magnétiques appliqués, dû à un dichroïsme circulaire additionnel, conséquence de

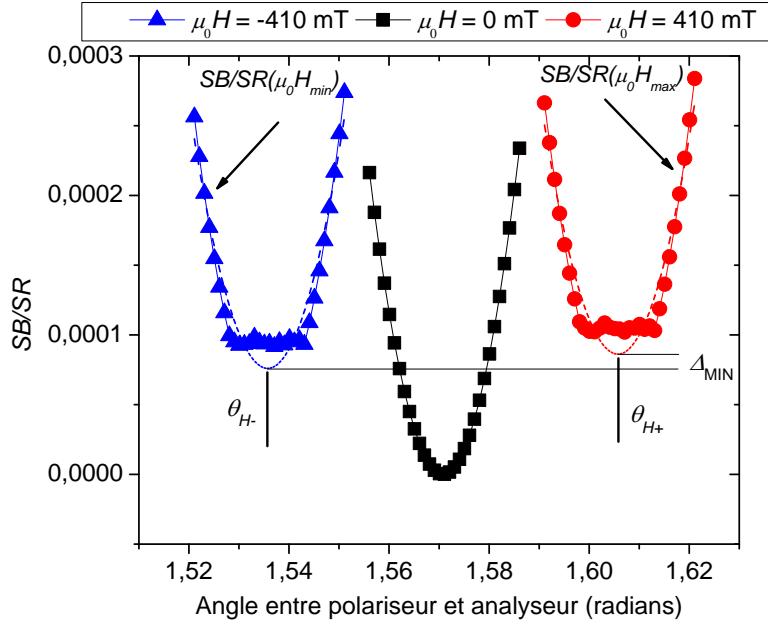


Figure 3.10 Un échantillon fortement absorbant nécessite un réglage d'amplification du signal brute qui peut impliquer qu'une certaine plage de positions angulaires de l'analyseur donne le même ratio SB/SR , soit le seuil du bruit. Dans ce cas, l'ajustement de courbe parabolique permet de déterminer la position de $\theta_{H\pm}$ avec beaucoup plus de précision. La courbe en noir (carrés) présente le cas idéal d'un matériau avec peu d'absorption, sans champ magnétique appliqué. La valeur du minimum SB/SR pour les mêmes réglages d'amplification peut varier entre $H+$ et $H-$, cette différence est dénotée Δ_{MIN} sur la figure. Si Δ_{MIN} est différent de 0, cela est indicatif que qu'il y a dépolarisation partielle par les composantes du montage, principalement par la fenêtre du cryostat, qui brise la symétrie.

l'activité optique naturelle des composantes du montage. Cela est également possiblement dû au désalignement des cubes polariseurs qui limite leur efficacité de polarisation. Un effort d'alignement doit être effectué pour minimiser ce Δ_{MIN} autant que la minimisation de SB/SR en position croisée.

L'erreur sur les mesures de rotation Faraday est un amalgame de plusieurs facteurs. Le premier facteur est la détermination de la position angulaire de l'analyseur pour obtenir le minimum de transmission pour une condition de champ appliquée. L'ajustement de courbe parabolique permet de réduire cette source d'erreur de manière substantielle mais demeure, dans le cas d'échantillons fortement absorbants, une source non-négligeable. Cette erreur est elle-même dérivée de quelques contributions : la valeur des signaux SB et SR , par exemple, ou encore la précision et reproductibilité de la position angulaire de l'analyseur (θ). Dans le premier cas, la modulation en intensité par le hacheur optique, doublé de la détection synchrone au *lock-in amplifier* et d'une moyenne sur plusieurs périodes temporelles par rapport à la fréquence de modulation, permet de réduire considérablement cette source d'incertitude.

Pour ce qui est de la précision et reproductibilité de la position angulaire de l'analyseur, l'actuateur avec platine rotative utilisé pour varier la position angulaire de l'analyseur optique possède une précision sur sa position absolue, comme incrémentale, d'au moins un ordre de grandeur supérieur aux valeurs d'angle de rotation (typiquement de 0,005 degrés) et ne présente pas une source appréciable d'erreur. En somme, la principale source d'erreur sur la détermination d'un angle de rotation Faraday provient de l'ajustement de courbe parabolique sur un signal SB/SR particulièrement bruité. Et pour minimiser cette source, une plage plus grande de position angulaires de l'analyseur est employée pour bien prendre en compte les deux branches de la remontée du signal SB/SR lors de l'ajustement de courbe parabolique. L'erreur sur la mesure est estimée à environ 0,02 degrés dans le pire cas de figure pour un échantillon très absorbant où l'amplification de SB est telle que le niveau de bruit est très élevé.

Une autre source d'erreur, indirecte, provient de l'incertitude sur la température de l'échantillon. Le montage réalisé au laboratoire a nécessité la confection d'une chambre sur mesure pour le cryostat afin de cadrer dans les limitations physiques de l'entrefer de l'électro-aimant. Cette chambre possède une étanchéité qui n'est pas parfaite et certains aléas ont été expérimentés lors des mesures tels que la formation de condensation sur le cryostat. Le porte échantillon en contact thermique avec le doigt froid du cryostat est également une source potentielle d'inexactitude de la température : le senseur en température se trouvant relativement loin de l'échantillon, même si ce dernier est monté sur une tige de cuivre bien fixée au doigt froid avec une graisse à haute conduction thermique, pourrait indiquer une température à l'intérieur du cryostat qui est décalée par rapport à la température réelle de l'échantillon. Pour pallier à ces incertitudes, un grand soin doit être appliqué au montage de l'échantillon dans le cryostat et à sa fermeture. De plus, lors de mesures, un délai raisonnable doit être alloué lors d'un changement de température pour s'assurer que l'échantillon est bien à l'équilibre thermique avec le reste du cryostat. Notons que la sensibilité en température des matériaux caractérisés au niveau de leur activité magnéto-optique est très forte dû à la dépendance qu'ils possèdent en aimantation par rapport à cette même température. Le balayage d'une courbe d'hystéresis en positionnant l'analyseur optique en position 45°, sans chercher à caractériser les extrema pour calibrer la courbe, est un excellent test de stabilité en température : si la courbe se referme la stabilisation est assurée. Si par contre la courbe semble dérivée et que le signal ne se referme pas en une courbe d'hystéresis complète, l'échantillon est encore en train de changer de température et l'effet magnéto-optique n'aura pas la même amplitude en début et en fin de cycle hystéretique.

Étant donné que la stabilisation en température peut être vérifiée avant d'effectuer une mesure de rotation Faraday, son impact sur l'incertitude des angles de rotation est minimisé.

L'erreur sur les angles de rotation Faraday est donc dominée par la qualité de l'alignement, lequel est également minimisé dans une certaine mesure par la minimisation de Δ_{MIN} , et par les angles extraits des ajustements de courbe parabolique. Nous évaluons l'incertitude sur les angles comme étant ± 20 mdeg dans les cas où l'absorption est très prononcée.

Dichroïsme circulaire magnétique

Le dichroïsme circulaire magnétique est mesuré en enlevant l'analyseur optique du système (figure 3.5) et en ajustant la lame quart d'onde de manière à générer une lumière polarisée circulairement. Cette lame se situe donc tout juste avant l'échantillon et le cryostat afin de réduire les pertes de polarisation par les différentes composantes optiques. La mesure de SR n'est donc pas affectée, alors que SB est maintenant la valeur détectée suite à la propagation de la lumière polarisée circulaire droite ou gauche à travers l'échantillon, soumis à un champ de ± 410 mT. Les ratio $SB/SR(\mu_0 H_{\max})$ et $SB/SR(\mu_0 H_{\min})$ de la lumière polarisée circulairement droite et gauche (σ_{\pm}) sont donc successivement mesurés, et l'angle de dichroïsme ξ_F est par la suite déduit de $\xi_F = \chi_F l = 180(DCM_{H+} + DCM_{H-})/(2\pi)$, où $DCM_{H\pm} = (T_+ - T_-)/(T_+ + T_-)|_{H\pm}$, avec $T_{\pm} = SB/SR|_{\sigma_{\pm}}$.

En pratique, les signaux DCM sont très faibles. Les valeurs de DCM converties en angles sont de l'ordre du dixième de degré. En terme d'intensité, la différence entre la puissance transmise d'une polarisation circulaire droite ou gauche lorsque le champ magnétique est appliqué dans le sens du vecteur \vec{k} de la lumière, puis dans le sens inverse, est très faible. Pour maximiser l'efficacité des mesures et du temps d'intégration au détecteur synchrone, les données DCM sont obtenues en faisant un balayage en longueur d'onde de la source de lumière pour un champ magnétique donné et pour une polarisation circulaire σ_+ . Le spectre est refait pour un champ magnétique appliqué inversé, toujours pour une polarisation circulaire σ_+ . Finalement, la même procédure de balayage en longueur d'onde et d'application du champ magnétique est effectuée pour la polarisation circulaire σ_- .

Il est important de bien laisser le temps à l'échantillon d'être à l'équilibre thermique dans le cryostat avant de commencer un balayage fréquentiel. Cela provient du fait que l'erreur sur les mesures de DCM provient de la sensibilité des détecteurs (et du réglage d'amplification pour SB), et dans une certaine mesure de la température (la stabilité en température discutée pour les mesures de rotation Faraday s'applique également aux mesures de DCM). Le test de la fermeture de la courbe d'hystéresis ne peut pas être employé ici pour s'assurer de la stabilité en température. L'erreur dans la détection des signaux en intensité a été évaluée à environ 10%, et le même ordre d'erreur potentielle est donc attendu pour la valeur de DCM qui en découle :

$$\frac{\Delta DCM}{DCM} = \frac{2 \cdot \Delta T_{\pm}}{T_+ + T_-} \approx \frac{\Delta T_{\pm}}{T}, \quad (3.1)$$

avec T la valeur moyenne de la transmission en intensité.

3.4.2 Montage de transmission optique

Afin de s'affranchir d'un maximum de sources de bruits dans la détermination des propriétés d'absorption des différents échantillons, un autre montage a été réalisé où ni le cryostat ni l'électro-aimant ne sont requis. La figure 3.11 montre le montage réalisé pour obtenir l'évaluation des pertes dans une large portion du spectre visible et infrarouge.

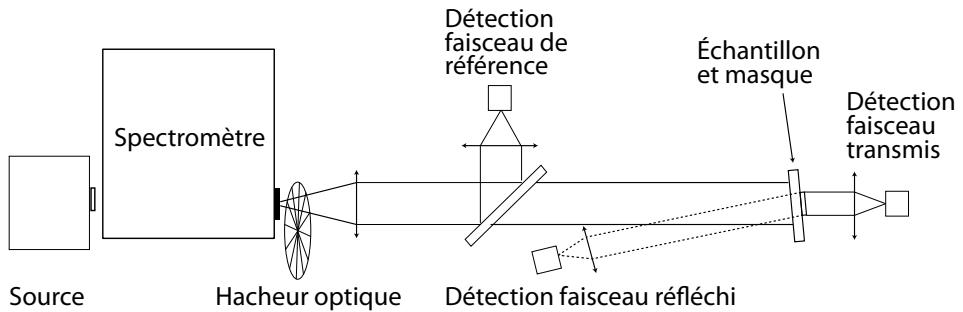


Figure 3.11 Schéma du montage de mesure d'absorption optique

La source utilisée est une lampe incandescente, filtrée spectralement par un spectromètre en mode monochromateur. La lumière est modulée par un hacheur optique et permet la détection synchrone aux différentes photodiodes. Trois signaux sont requis dans l'expérience ; le faisceau de référence, le faisceau transmis et le faisceau réfléchi. Le premier permet de dresser un portrait de l'intensité spectrale du groupe source (lampe et monochromateur-spectromètre), tout en permettant de s'affranchir de fluctuations en intensité en cours de mesures (minimes avec une lampe incandescente), alors que la mesure des intensités transmises et réfléchies permettent de trouver l'intensité perdue par absorption. Avec cette configuration de lampe blanche et de spectromètre, des mesures d'absorption ont été effectuées depuis le proche infrarouge jusqu'à la bande interdite du GaP (2,26 eV).

La géométrie du système est très importante. La lumière collimatée incidente sur le masque et l'échantillon doit absolument être plus grande que la surface de l'échantillon, et ce dernier doit remplir le trou du masque où passe la lumière. Également, la partie réfléchie par l'échantillon, qui ne forme qu'une partie du faisceau incident sur le masque, ne doit être que légèrement déviée par rapport à la normale de l'échantillon afin de préserver des condi-

tion d'incidence quasiment normale, tout en permettant la séparation des faisceau quelques décimètres plus loin pour la détection.

Les spectres de transmission et de réflexion en intensité sont indispensables à la juste évaluation des pertes par absorption dans un échantillon. Le coefficient d'absorption en intensité (%) peut être calculé en prenant bien soin de considérer les deux interfaces de réflexion partiel dans l'épicouche ainsi que l'épaisseur de cette dernière (voir [Klingshirn (1997)]). Le coefficient d'absorption est évalué selon la loi d'atténuation exponentielle de type Beer-Lambert. L'intensité totale est évaluée en faisant traverser le faisceau à travers le masque sans échantillon obstruant l'ouverture.

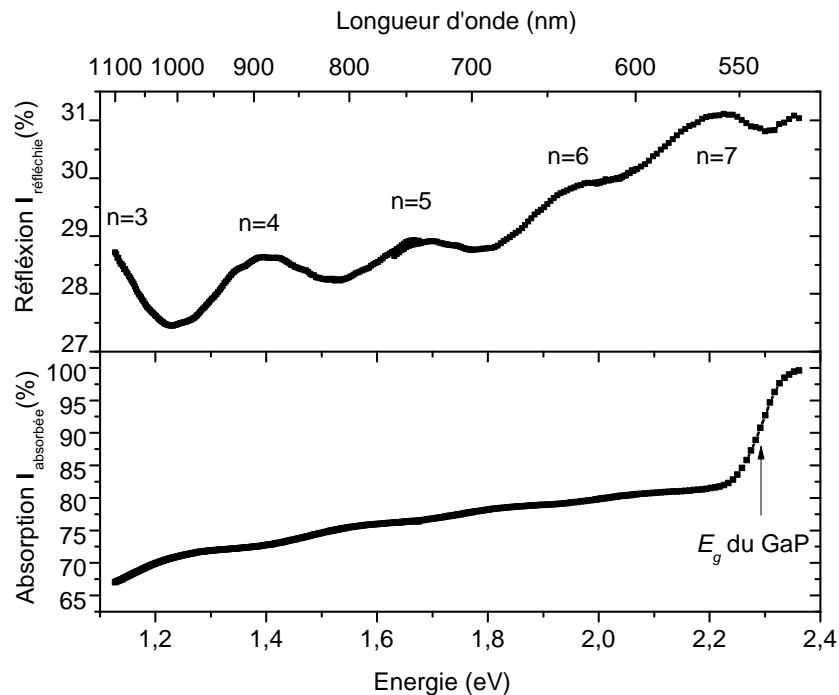


Figure 3.12 Spectres de réflexion (a) et d'absorption (b) en intensité de l'échantillon B1 où l'épicouche fait 650 nm d'épaisseur. Sur la figure (a), les ordres d'interférence constructive liés aux réflexions sur la face avant et arrière de l'épicouche sont annotés. Le calcul de la position spectrale de ces maxima locaux en réflexion prend en compte la permittivité effective de la matrice de GaP:MnP ainsi que l'épaisseur de l'épicouche. En (b), l'augmentation drastique de l'absorption correspond à la bande interdite du GaP.

Les mesures effectuées dans les échantillons de GaP:MnP (la figure 3.12 (b) pour l'échantillon B1 à titre d'exemple) montrent clairement l'approche à la bande interdite lorsque l'énergie atteint 2,26 eV, alors que cette augmentation subite dans l'absorption est absente dans les spectres effectués sur la couche mince de MnP sur verre (A1). La bonne qualité des

interfaces des échantillons a permis de mettre en lumière des ondulations dans les spectres de transmission et de réflexion (voir la figure 3.12 (a)). Ces ondulations ont été attribuées, par un ajustement de courbe, à différents ordres d'interférence partiel (partiel dû au caractère hautement non-cohérent de la source incandescente) fonction de la longueur d'onde, de l'épaisseur de l'épicouche, ainsi que de la permittivité effective.

Les spectres d'absorption étaient *a priori* effectués afin de trouver la composante imaginaire de la permittivité effective diagonale, attendue comme présentant une absorption résonante aux énergies correspondantes aux rotations Faraday maximales. Ces absorptions marquées n'ont pas été détectées, et les ondulations dans les spectres de transmission et de réflexion ne sont pas des signatures de résonances plasmoniques ; elles sont clairement identifiées comme des processus interférentiels et concordent parfaitement lorsqu'évaluées depuis les paramètres propres au systèmes (épaisseur de l'épicouche, permittivité effective, longueur d'onde de la lumière). Lorsque les spectres d'absorption sont obtenus depuis les données en transmission et réflexion, les oscillations résiduelles dans les spectres sont davantage perçue comme des indicatifs de l'imperfection de la mesure et du processus de soustraction des spectres que d'un effet inhérent aux échantillons. Leur ampleur résiduelle sert à évaluer l'incertitude liée à l'évaluation des coefficients d'absorption. À cause du caractère exponentiel du paramètre d'atténuation en intensité recherché, les oscillations n'ont que peu d'impact sur le calcul du paramètre d'absorption et donnent une erreur d'environ 5 à 10 %.

3.5 Synthèse

Les échantillons présentés au tableau 3.1 forment un sous groupe d'échantillons caractérisés par les méthodes expérimentales décrites. Les résultats sur la plupart des échantillons concordent avec ceux présentés dans cette thèse. Un grand nombre d'échantillons et de mesures ont permis de s'assurer de la fiabilité et reproductibilité des techniques de mesures mentionnées dans ce chapitre.

Les montages présentés (outre le montage de VSM, lequel est une installation commerciale) afin de caractériser ces échantillons sont passés par plusieurs itérations de conceptualisation, réalisation et tests afin d'obtenir un équilibre entre la fiabilité des mesures et la rapidité d'obtention des résultats, tout en conservant la flexibilité d'obtenir les données en fonction de tous les paramètres voulus. Par exemple, l'obtention d'un champ magnétique intense, réversible, sur un échantillon refroidi, tout en maintenant un accès optique et une capacité d'investigation spectrale, autant au niveau de la source, du système de polarisation que des détecteurs, a été une source de défis expérimentaux continue.

En somme, les méthodologies employées pour mesurer les effets magnéto-optiques de rota-

tion Faraday et de dichroïsme se sont avérées relativement rapides et efficaces, et permettent de retrouver les coefficients de permittivité relative effective hors-diagonale complexes responsables de l'activité magnéto-optique dans nos matériaux.

Les mesures optiques d'absorption, elles, n'ont pas permis de révéler la structure résonante effective attendue dans nos matériaux. La technique a pourtant un aspect simpliste comparée aux mesures d'effet magnéto-optiques, et à défaut d'être en présence d'un effet beaucoup plus subtil que la sensibilité maximale de la technique de mesure, nous devons émettre l'hypothèse que les caractéristiques des spectres d'absorption sont tout simplement davantage atténuées que pour celles des spectres magnéto-optiques, pour les même matériaux effectifs. Cet aspect des pertes et leur proportionnalité aux effets magnéto-optiques est abordé à la section 4.8.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les principaux résultats expérimentaux de mesures magnétométriques et magnéto-optiques obtenus dans les épicoques de type GaP:MnP ainsi que dans la couche de MnP sur verre. La prochaine section introduit les mesures magnéto-optiques effectuées sur les substrats pour bien comprendre la composante inhérente à toutes nos mesures en transmission.

La deuxième section démontre la correspondance étroite entre les mesures de magnétométrie et les mesures de rotation Faraday en fonction du champ magnétique appliqué. On y constate que l'ajout au champ magnétique appliqué d'un champ effectif proportionnel à l'aimantation (de type champ de Weiss) modifiant ainsi le modèle classique de Drude pour expliquer le couplage magnéto-optique des électrons de conduction des nanoagrégats de métal est très adéquat. En fait, la quasi parfaite concordance entre les mesures d'aimantation et les rotations Faraday en fonction du champ magnétique appliqué confirme l'origine magnétique de l'effet et corrobore l'hypothèse faite au chapitre 2 quant à l'importance de majorer la fréquence cyclotronique des électrons par un terme qui peut être beaucoup plus important que le champ magnétique appliqué. On préserve ainsi un modèle classique basé sur la contribution des électrons de conduction à l'activité optique. On déduit de ces mesures des coefficients de couplage magnéto-optique indépendant du champ magnétique appliqué (constante de Verdet) et indépendant de l'aimantation afin de comparer les différents échantillons en fonction de leurs spécificités, tel que la concentration volumique d'inclusions et l'orientation des axes faciles magnéto-cristallins.

Troisièmement, le chapitre traite de la mesure spectrale des effets magnéto-optiques dans plusieurs types d'échantillons, et la correspondance du modèle est également discutée. Les modifications au modèle classique présentées à la dernière section du chapitre 2 pour prendre en compte une constante d'amortissement électronique dépendante de la fréquence est justifiée par les mesures expérimentales. Aussi, les caractéristiques structurales comme l'ellipticité et l'orientation des nanoagrégats dans le GaP:MnP identifiées par les micrographes MEB à la section 3.2 permettent aux simulations de reproduire qualitativement les spectres de rotation Faraday.

En quatrième lieu, nous discutons de la concordance du modèle théorique avec les résultats

tats expérimentaux. L'hypothèse fondamentale de la réponse électromagnétique des nanoagrégats de MnP dans le cadre d'un modèle de Drude permet aux simulations de reproduire les courbes magnéto-optiques spectrales, mais n'arrive pas à expliquer l'absence de résonance plasmonique en absorption. L'approche à la bande interdite de la matrice de GaP réserve également une disparité notable entre l'échantillon C1 et les simulations dans les spectres de DCM.

Finalement, nous discutons, sur la base des résultats obtenus par simulation et par l'expérience, des avenues d'optimisation du système pour maximiser les effets magnéto-optiques dans les matériaux à base de GaP:MnP et autres matériaux hétérogènes structurellement similaires.

4.2 Effets magnéto-optiques dans les substrats

Les effets magnéto-optiques à l'étude, en particulier la rotation Faraday et le dichroïsme circulaire magnétique, devraient être proportionnels à l'épaisseur des matériaux sondés. Par conséquent, bien que les épiconduites que l'on veut caractériser aient des effets beaucoup plus grands par unité d'épaisseur, il est normal que les effets induits par les substrats de plusieurs centaines de microns d'épaisseur (comparé à 100-2000 nm pour les couches minces et épiconduites) soient significatifs dans les mesures totales. Une mesure indépendante des substrats est alors indispensable pour soustraire de leur contribution.

Pour le substrat de verre de l'échantillon A1, il s'agit d'une lamelle de microscope commerciale de 1 mm d'épaisseur où une rotation de $0,24^\circ/(T \cdot \text{mm})$ a été mesurée à 300 K et à une longueur d'onde de 655 nm. Cette valeur est comparable à la valeur trouvée en littérature pour le SiO_2 [$0,21^\circ/(T \cdot \text{mm})$], voir le tableau I dans [Williams *et al.* (1991)]. Sa dépendance en température est également similaire à celle répertoriée ; la rotation par unité de champ magnétique appliquée et d'épaisseur décroît avec la température, comme la formule de Becquerel le prédit.

Pour le GaP, une valeur de $11,5^\circ/(T \cdot \text{mm})$ a été obtenue à 300 K et 1,89 eV (655 nm) pour le substrat des échantillons du groupe B. Alors qu'elle est de $7,86^\circ/(T \cdot \text{mm})$ pour le substrat de C1 dans les mêmes conditions. Ces valeurs décroissent également en température et augmentent avec l'énergie ($\hbar\omega$, en eV) du faisceau optique sonde. La figure 4.1 montre la dépendance en température et énergie du substrat de GaP des échantillons du groupe B. Les mesures ayant été effectuées en transmission, le spectre est limité à la bande interdite du GaP qui est de 2,26 eV.

En tentant de modéliser ces rotations, on constate que l'ampleur de la rotation est trop importante pour être expliquée uniquement par les porteurs libres (électrons) dans le GaP

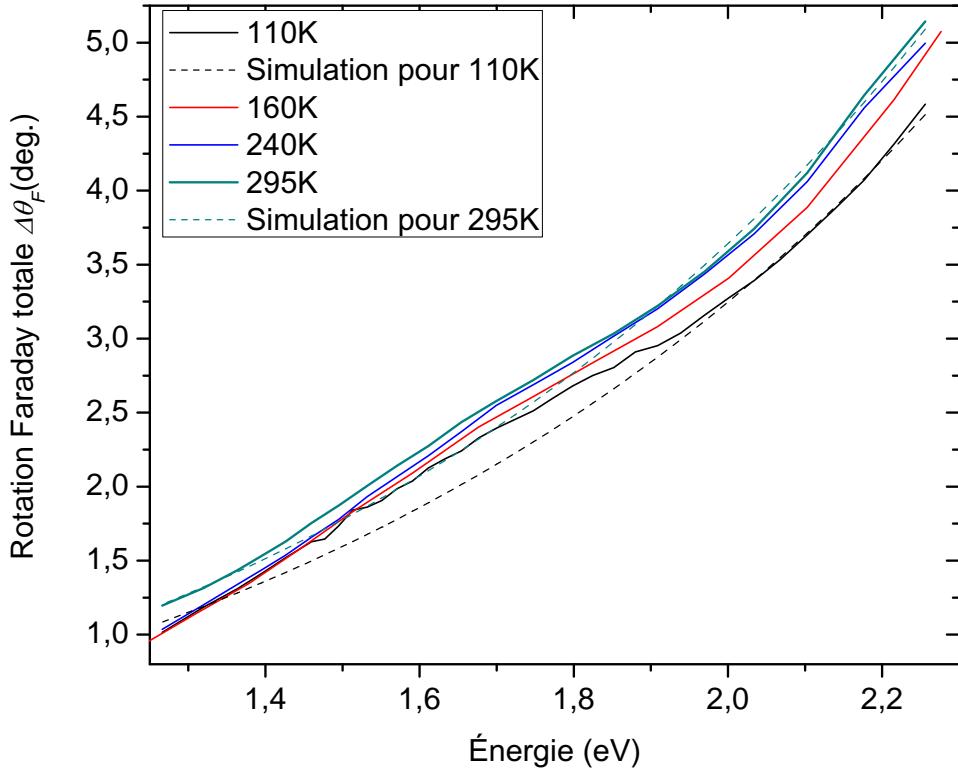


Figure 4.1 Rotation Faraday totale ($\Delta\theta_F = \theta_F(410 \text{ mT}) - \theta_F(-410 \text{ mT})$) du substrat de GaP des échantillons du groupe B en fonction de l'énergie du faisceau sonde, pour quelques températures. En pointillé, les rotations Faraday simulées suivant le modèle phénoménologique, $\phi_F = \frac{n_e^*|e|^3 B_0}{2\epsilon_0 m_e^* c} \frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)^2}$. La variation dans les paramètres entre la courbe supérieure et inférieure revient à abaisser la température du substrat en modifiant l'énergie de la bande interdite du GaP, et suit correctement la dépendance en température observée expérimentalement.

de type n utilisé comme substrat, où la concentration des porteurs libres est minimisée par l'implantation significative de pièges. Ces pièges réduisent la concentration d'électrons libres à des niveaux de l'ordre de 10^7 cm^{-3} et font du semi-conducteur un isolant. Pour bien modéliser l'amplitude de la rotation mesurée, nous émettons l'hypothèse que la source de l'effet Faraday dans le substrat provient du couplage entre les électrons liés et le champ électrique de la lumière. Les électrons des orbitales hybridées sp^3 (P) et sp^4 (Ga) qui forment la liaison de nature principalement covalente dans la maille de GaP sont donc sujets à des déplacements sous l'effet du champ électrique ; la présence du champ magnétique y induit une gyrotropie. Contrairement à un effet magnéto-optique dérivé du modèle de Drude pour le gaz d'électrons d'un métal, la fréquence (pulsion) de résonance intrinsèque du système électronique (ω_0) n'est pas nulle, mais dépend plutôt de la force de rappel des électrons liés dans le GaP, donc de la bande interdite. L'ampleur de la rotation est toujours proportionnelle à la fréquence

(pulsation) plasma. Par contre, nous prenons cette fréquence plasma comme une grandeur effective (ω_p^*) pour bien spécifier qu'il ne s'agit pas d'une grandeur dérivée d'une densité volumique d'électrons libres, mais bien d'une densité effective d'électrons liés formant les liaisons et répondant au champ électrique excitant. L'équation 2.21 peut être ré-évaluée pour $\omega_0 \neq 0$ dans les termes de 2.20. Les grandeurs sans dimensions deviennent $\Omega^* = \frac{\omega_p^{*2}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$ et $\eta = \frac{\omega_c\omega}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$. En mettant tout en terme des pulsations, la rotation s'exprime effectivement

$$\begin{aligned}
\phi_F &= \frac{\omega}{2c} \left[\sqrt{1 + \frac{\Omega^*}{1 - \eta^2} - \frac{\eta\Omega^*}{1 - \eta^2}} - \sqrt{1 + \frac{\Omega^*}{1 - \eta^2} + \frac{\eta\Omega^*}{1 - \eta^2}} \right] \\
&\approx \frac{\omega}{2c} \left[\left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega^*}{1 - \eta^2} - \frac{\eta\Omega^*}{1 - \eta^2} \right)\right) - \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega^*}{1 - \eta^2} + \frac{\eta\Omega^*}{1 - \eta^2} \right)\right) \right] \\
&\approx \frac{\omega}{2c} \left[-\frac{\eta\Omega^*}{1 - \eta^2} \right] \\
&\approx \frac{\omega_p^{*2}\omega_c}{2c} \frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)^2 - \omega_c^2\omega^2} \\
&\approx \frac{n_e^* |e|^3 B_0}{2\epsilon_0 m_e^{*2} c} \frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)^2}. \tag{4.1}
\end{aligned}$$

La première approximation entre la ligne 1 et 2 provient de l'expansion de la fonction racine en polynôme pour $\frac{\eta\Omega^*}{1 - \eta^2} \ll 1$. La dernière ligne de l'équation 4.1 revient à négliger $\omega_c^2\omega^2$ devant $(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)^2$. Ceci est toujours le cas pour l'ampleur des champs magnétiques appliqués. Au chapitre 2, cette approximation était limitée au cas $\omega_c \ll \omega$ considérant qu'il s'agissait d'un modèle d'électron libre. Ici la condition implique aussi $\omega_c \ll \omega_0$, ce qui est le cas pour une fréquence cyclotronique qui dépend exclusivement du champ magnétique appliqué et non d'un champ moléculaire additionnel pour modéliser l'interaction spin-orbite. Aussi, nous retrouvons une relation spectrale pour la rotation Faraday par unité de longueur qui dépend au numérateur de la densité effective d'électrons des liens covalents qui répondent au champ électrique AC de la lumière, au dénominateur de leur masse effective et qui possède une résonance naturelle ω_0 . Nous avons alors une équation phénoménologique qui permet de retracer les courbes de la figure 4.1. La dépendance en température de la rotation Faraday est également modélisée adéquatement par le modèle phénoménologique puisque l'énergie de la bande interdite est légèrement réduite lorsque la température du semi-conducteur augmente, ce qui revient à réduire la fréquence angulaire ω_0 dans le modèle phénoménologique.

La considération de la densité effective d'électrons répondant au champ électrique de la lumière, et par association la fréquence plasma effective, nous donne une méthode phénoménologique pour modéliser les courbes de rotation Faraday dans le GaP. Nous sommes forcés d'utiliser ces grandeurs effectives puisque la contribution des porteurs libres aux effets

magnéto-optiques dans le semi-conducteur ne peut tout simplement pas rendre compte de l'ampleur du phénomène observé. Dans nos substrats, la concentration des porteurs libres est estimée à $6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Cette très faible concentration provient de la présence de centres de recombinaisons ajoutés dans les gaufres commerciales pour obtenir un substrat particulièrement isolant. Par conséquent, la modélisation des rotations Faraday associées aux porteurs libres seraient plusieurs ordres de grandeur trop faibles comparées aux résultats expérimentaux.

4.3 Effets magnéto-optiques et proportionnalité à l'aimantation

La rotation Faraday des échantillons A1, B1-4 et C1 a été mesuré en fonction du champ magnétique pour différentes températures à une longueur d'onde de 655 nm (1,89 eV). En ayant bien pris soin de soustraire la contribution du substrat pour chacun de ces échantillons, les résultats sont présentés avec les mesures de magnétométrie (mesure d'aimantation en fonction du champ magnétique) pour les mêmes températures. Pour les mesures de magnétométrie, le champ magnétique est appliqué selon la normale des échantillon et la composante de l'aimantation mesurée est selon le même axe. Les mesures d'aimantation ont donc la même configuration que celle de l'effet Faraday magnéto-optique. Les résultats sont présentés dans les figures 4.2 à 4.4.

Dans les courbes d'hystérosis obtenues par magnétométrie, les valeurs d'aimantation sont normalisées et présentées en M/M_S , où M_S est l'aimantation dite de saturation mesurée pour chacun des échantillons à une température de 210 K et un champ magnétique de 2,2 T. L'aimantation n'est pas complètement saturée à ce champ magnétique et cette température, et sa variation entre 2,2 T et son champ de saturation peut atteindre quelques 10 %, ou même plus. Certaines mesures effectuées à l'aide d'un magnétomètre SQUID (de l'anglais *Superconducting Quantum Interference Device*) sur des échantillons similaires laissent présager que l'aimantation continue d'augmenter même pour des champs de plus de 7,5 T. Toutefois, le point d'aimantation de saturation M_S ici utilisé sert avant tout à normaliser les courbes pour les comparer. La différence entre l'aimantation de saturation réelle et la valeur utilisée au champ de 2,2 T ne varie pas significativement d'un échantillon à l'autre. Ceci est plus important que la différence d'aimantation M_S entre 2,2 T et 7,5 T elle-même.

À la figure 4.2 (c), nous présentons la rotation Faraday totale ($\Delta\theta_F = \theta_F(410 \text{ mT}) - \theta_F(-410 \text{ mT})$) mesurée sur les différents échantillons à 3,8% de fraction volumique de MnP. On y voit la progression linéaire de la rotation totale en fonction de l'épaisseur des épicouches. On constate que la rotation Faraday est bien un effet magnéto-optique principalement volumique (proportionnel à la distance franchie par la lumière dans le matériau), et non un effet interfacial, dans quel cas l'ordonnée à l'origine sur la régression linéaire aurait été signi-

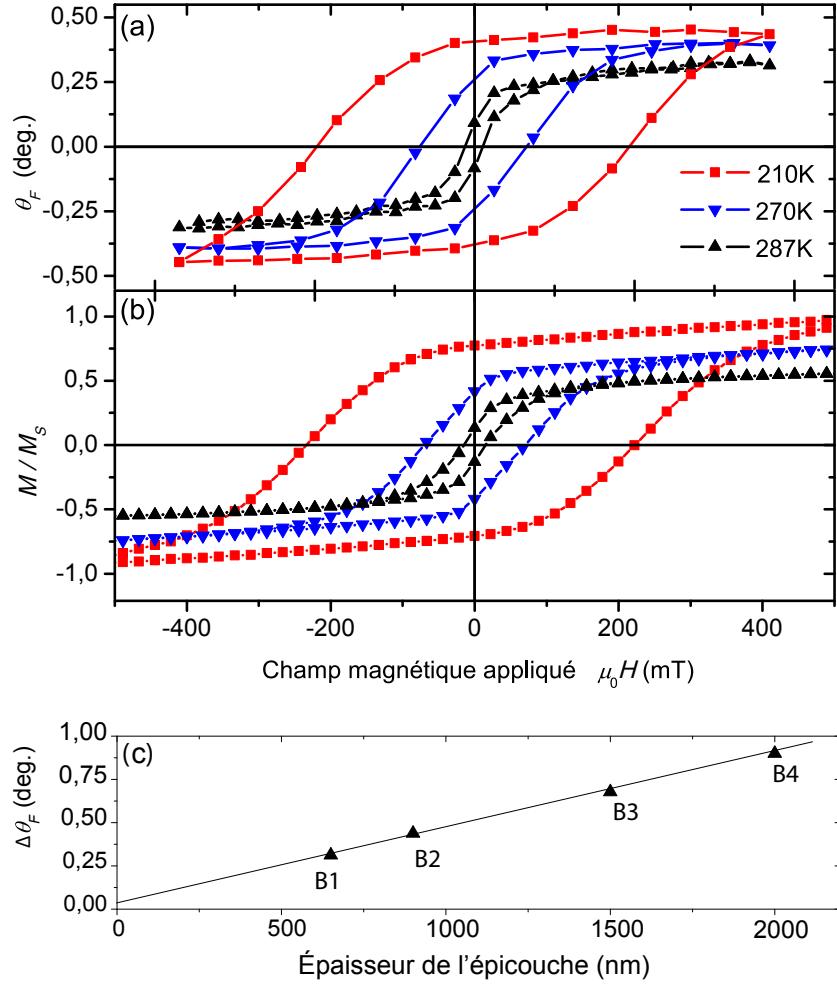


Figure 4.2 (a) Rotation Faraday de l'échantillon B4 en fonction du champ magnétique appliqué pour plusieurs températures (carrés-rouges 210 K, triangles vers le bas-bleus 270 K, triangles vers le haut-noirs 287 K) sans la contribution du substrat. L'énergie sonde est de 1,89 eV (655 nm). (b) Mesure de l'aimantation par magnétométrie du même échantillon aux mêmes températures. La valeur de M_s est l'aimantation à 2,2 T et 210 K. (c) Dépendance linéaire de la rotation Faraday totale ($\Delta\theta_F = \theta_F(410 \text{ mT}) - \theta_F(-410 \text{ mT})$) en fonction de l'épaisseur pour B1, B2, B3 et B4, mesurée à 210K et 1,89 eV.

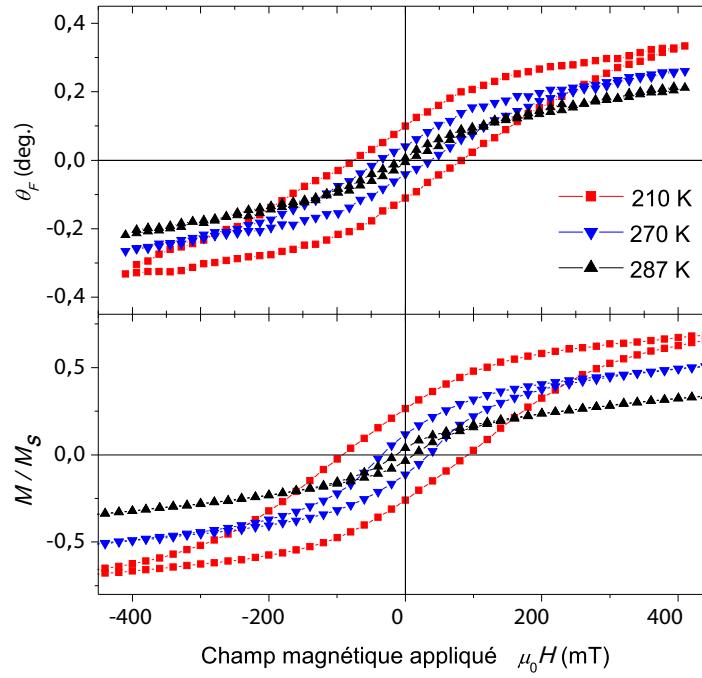


Figure 4.3 (a) Rotation Faraday de l'échantillon A1 en fonction du champ magnétique appliqué pour plusieurs températures (carrés-rouges 210 K, triangles vers le bas-bleus 270 K, triangles vers le haut-noirs 287 K) sans la contribution du substrat. L'énergie sonde est de 1,89 eV (655 nm). (b) Mesure de l'aimantation par magnétométrie du même échantillon aux mêmes températures. La valeur de M_S est l'aimantation à 2,2 T et 210 K.

ficativement différente de zéro. La régression linéaire indique une rotation Faraday totale à épaisseur nulle de 0,04 degrés, ce qui est plus de deux fois l'incertitude dans la détermination des rotations Faraday. Cet effet de rotation Faraday résiduelle lorsque l'épaisseur des matériaux est nulle peut être un phénomène d'origine interfacial, ou encore l'indication que le processus de soustraction de la contribution du substrat à cette énergie et température n'est pas parfait. Dans tous les cas, l'effet de rotation Faraday comme processus principalement proportionnel au volume (distance parcourue par le faisceau) est évident.

Les courbes présentées en 4.2 (a) et (b) indiquent qu'il y a bien proportionnalité entre l'aimantation et la rotation Faraday induite dans les épicoques de GaP:MnP à différentes températures. Les figures 4.3 et 4.4 sont montrées pour bien démontrer que la proportionnalité à l'aimantation de la rotation Faraday induite reste valide pour différentes températures pour les tous les systèmes de MnP étudiés. La proportionnalité à l'aimantation de la rotation Faraday justifie l'utilisation du champ magnétique moléculaire proportionnel à l'aimantation pour majorée la fréquence cyclotronique dans le modèle classique présenté au chapitre 2. À

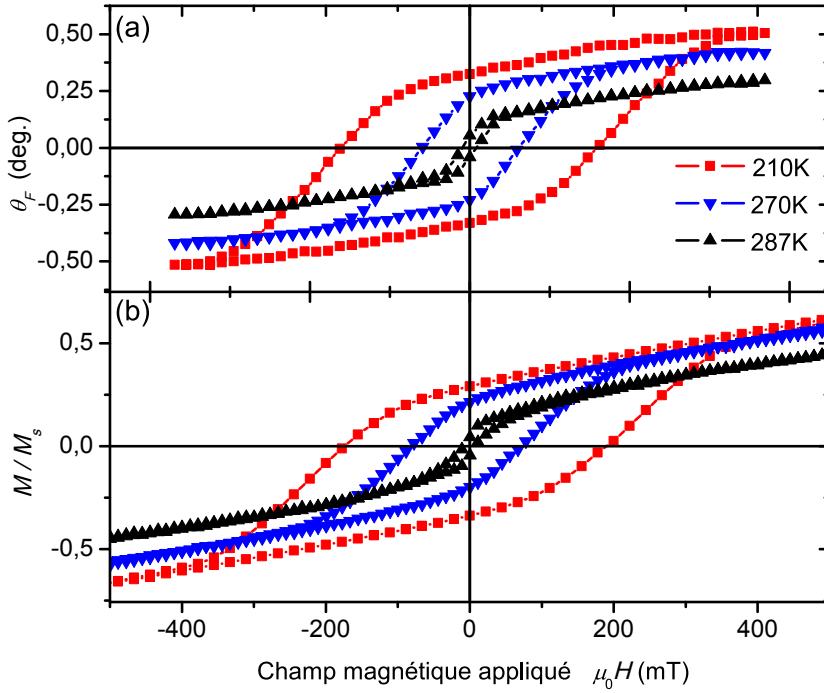


Figure 4.4 (a) Rotation Faraday de l'échantillon C1 en fonction du champ magnétique appliqué pour plusieurs températures (carrés-rouges 210 K, triangles vers le bas-bleus 270 K, triangles vers le haut-noirs 287 K) sans la contribution du substrat. L'énergie sonde est de 1,89 eV (655 nm). (b) Mesure de l'aimantation par magnétométrie du même échantillon aux mêmes températures. La valeur de M_S est l'aimantation à 2,2 T et 210 K.

défaut de considérer complètement l'interaction spin-orbite dans le MnP, cette méthodologie permet de conserver le modèle classique d'interaction et d'expliquer l'ampleur de l'effet magnéto-optique et sa proportionnalité à l'aimantation.

Les courbes d'hystérésis sont le plus ouvertes à basse température avec des champs coercitifs et des valeurs d'aimantation rémanente supérieures à la température de 210 K, comparés aux courbes de 270 et 287 K. Les courbes ne sont alors plus des courbes majeures aux champs appliqués dans l'expérience magnéto-optique puisque l'on peut voir les courbes de magnétométrie se refermer à une valeur de champ magnétique supérieure à ± 410 mT. À 287 K, on peut voir que les nanoagrégats de MnP contenus dans les épicoques (figures 4.2 et 4.4) et la couche mince de MnP (figure 4.3) sont encore ferromagnétiques (courbe d'hystérésis ouverte). Ceci est en accord avec la température de Curie de 291,5 K mesurée pour le MnP massif, voir [Huber et Ridgley (1964)], et au fait que les températures de Curie des systèmes de nanoagrégats de MnP ont des températures de Curie légèrement supérieures à celle du MnP massif [Lambert-Milot *et al.* (2008); Lacroix *et al.* (2009, 2008)]. La prochaine section

traite de manière plus détaillée les méthodes de détermination de la température de Curie dans les matériaux à base de MnP et les différents résultats obtenus.

La forme des courbes d'hystérésis est légèrement différente pour chacun des échantillons. Le ratio M_r/M_S , où M_r est l'aimantation rémanente (lorsque $H = 0$), nous informe quantitativement sur l'anisotropie magnétique effective dans la direction normale au plan des échantillons. Pour une inclusion sphérique monodomaine et possédant une anisotropie magnétocristalline uniaxiale, ce ratio doit être 0 si le champ appliqué est selon un axe difficile d'aimantation, et 1 si le champ appliqué est selon l'axe facile. Pour une population de nanoagrégats sphériques dont l'axe facile est orienté de manière aléatoire, ce ratio doit être de 0,5. Le modèle de Stoner-Wohlfarth pour la modélisation des courbes d'hystérésis pour ce genre d'objets magnétiques à anisotropie magnétique uniaxiale est décrit en détail dans la réédition de l'article historique [Stoner et Wohlfarth (1991)]. En étudiant le ratio M_r/M_S pour les différentes courbes de magnétométrie à 210 K, nous avons des valeurs respectives de 0,21, 0,77 et 0,37 pour les échantillons A1, B4 et C1. Ces différentes valeurs sont en accord avec l'orientation des axes d'anisotropie magnétique effective pour chacun des échantillons. Pour l'échantillon A1, la direction normale au plan de l'échantillon correspond à un axe difficile d'aimantation dû à l'anisotropie de forme magnétique qui induit un plan facile d'aimantation dans le plan de la couche. Pour les échantillons B4 et C1, en assumant que les nanoagrégats se comportent comme des particules à anisotropie uniaxiale avec des processus de renversement d'aimantation cohérents (voir [Lacroix (2010)]), le ratio M_r/M_S nous informe sur l'orientation préférentielle des cristaux de MnP par rapport à la matrice de GaP. Par exemple, comme ce ratio est supérieur à 0,5 pour l'échantillon B4, la projection des axes faciles magnétocristallins des nanoagrégats de MnP sur la normale à l'échantillon est significative. Ceci est conforme aux résultats détaillés présentés dans la thèse de Christian Lacroix, où il fait état d'une famille de nanoagrégats dans ce type d'échantillon dont l'axe facile magnéto-cristallin correspond à la direction normale au plan, parallèle à l'axe optique et l'axe d'application du champ magnétique dans nos expériences. Au contraire, pour l'échantillon C1, le ratio M_r/M_S est inférieur à 0,5 et indique par conséquent que les familles de nanoagrégats n'ont pas d'orientation préférentielle de leur axe facile d'anisotropie magnéto-cristalline selon la direction normale à l'échantillon. Ces résultats et leur interprétation sont supportés par les mesures de diffraction des rayons X et de résonance ferromagnétique présentées dans les références [Lacroix *et al.* (2009, 2008)].

Pour les mesures de magnétométrie, la configuration du magnétomètre à échantillon vibrant utilisée ne mesure que la composante hors plan de l'aimantation, soit le même axe que le champ magnétique appliqué ainsi que l'axe des mesures magnéto-optiques. Par contre, la rotation de polarisation dans un milieu aimanté peut être sensible aux composantes de l'ai-

mantation dans le plan (similaire à l'effet Kerr magnéto-optique longitudinal et transverse, on parle de configuration Voigt dans le cas d'un effet en transmission). Toutefois, les effets d'une contribution à la rotation de polarisation de la lumière de ces composantes d'aimantation dans le plan des échantillons n'ont pas été observées. Deux raisons viennent expliquer cette indépendance aux composantes d'aimantation dans le plan. Premièrement, ces effets sont proportionnels au carré des composantes d'aimantation planaire, et sont par conséquent très faibles lorsque le champ magnétique appliqué est hors plan. Deuxièmement, lorsque le champ magnétique appliqué se renverse (et donc très faible en amplitude) et qu'une composante spontanée d'aimantation peut apparaître dans le plan, la moyenne de la projection planaire de l'aimantation est pratiquement nulle. Effectivement, pour l'échantillon A1 où la couche de MnP ne présente qu'une anisotropie magnétique de type plan facile, toutes les directions planaires sont équivalentes et la résultante nette de la moyenne d'aimantation planaire est nulle au renversement du champ magnétique. Pour les échantillons à nanoagrégats B1-4 et C1, la moyenne des projections dans le plan des axes magnéto-cristallins faciles de toutes les populations s'annulent et l'aimantation planaire résultante est négligeable. Par conséquent, les courbes d'hystérésis magnéto-optiques obtenues ne présentent pas d'asymétrie qui serait la signature de contributions au signal MO proportionnelles au carré de l'aimantation. L'amplitude des rotations Faraday est bien linéairement proportionnelle à la composante hors plan de l'aimantation induite par le champ magnétique appliqué.

La figure 4.5 montre une étude comparative des rotations Faraday des échantillons A1, B4 et C1 à 210 K. Les rotations ont été normalisées par l'épaisseur des échantillons et par la fraction volumique de MnP afin d'obtenir des unités de rotation Faraday en degrés par mm de MnP. La description de l'effet Faraday passe donc des grandeurs usuelles $\phi_F = \theta_F/l$ où l est l'épaisseur du matériau sondé en transmission, à une notation en MnP effectif ϕ_F^* :

$$\begin{aligned}\phi_F^* &= \frac{\theta_F}{fl} \\ &= \frac{\theta_F}{l_{\text{MnP}}} \end{aligned} \quad (4.2)$$

où $l_{\text{MnP}} = fl$ est l'épaisseur effective de MnP et f est la fraction volumique de MnP dans les matériaux, donc 1, 0,038 et 0,137 pour A, B4 et C1, respectivement. Les échantillons B4 et C1 ont une rotation par quantité équivalente de MnP clairement supérieure à la couche de MnP A1, avec l'échantillon B4 présentant presque le double de la rotation induite par la couche de MnP à des champs magnétiques appliqués de ± 410 mT. En encadré, nous présentons la réponse magnéto-optique du susbrat de GaP par unité d'épaisseur à la même température de 210 K. On peut constater que l'addition de cette faible quantité ($\approx 0,1\%$) en tant que matrice

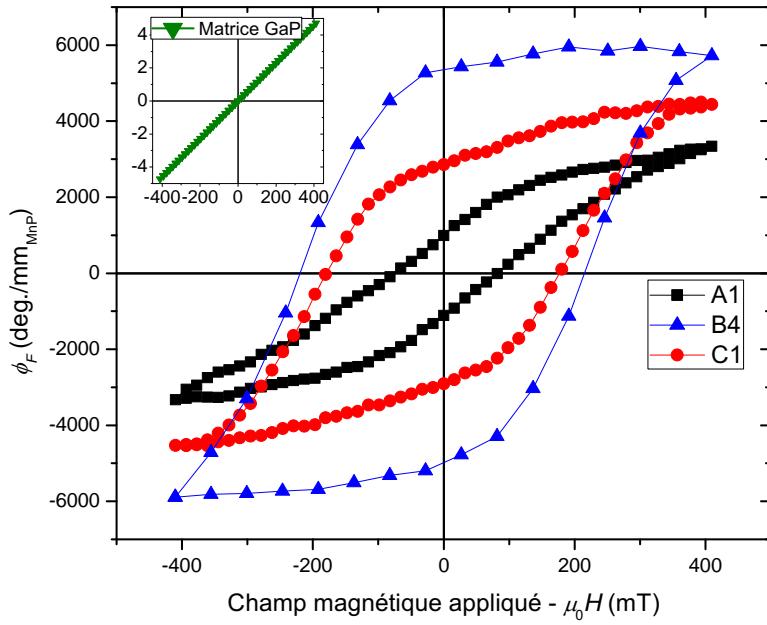


Figure 4.5 Rotation Faraday ϕ_F dans les échantillons A1, B4 et C1, par épaisseur effective de MnP en fonction du champ magnétique appliqué à 210 K et 1,89 eV (655 nm). Le processus de normalisation par épaisseur effective de MnP nous permet de visualiser l'augmentation claire de l'effet magnéto-optique dans les systèmes à nanoagrégats par rapport à la couche de MnP (A1). L'encadré présente la rotation induite dans le GaP par unité d'épaisseur pour les mêmes champs magnétiques appliqués, la même température et la même longueur d'onde. Les systèmes de GaP:MnP ont clairement une activité magnéto-optique supérieure à la somme de leurs constituants.

de GaP contenant les nanoagrégats de MnP ne peut expliquer l'augmentation significative de rotation Faraday dans le milieu effectif (B4 et C1) par rapport à la couche de MnP (A1).

La proportionnalité de l'effet Faraday à l'aimantation peut être décrite dans une approche phénoménologique par l'équation

$$\theta_F = K(\mu_0 M)l_{\text{MnP}}, \quad (4.3)$$

où K est le paramètre caractérisant le couplage magnéto-optique dans le matériau et possède des unités de $^{\circ}/(\text{T} \cdot \text{nm})$, $\mu_0 M$ est l'aimantation en T et l (ou l_{MnP}) l'épaisseur effective de MnP, en nm. Ce paramètre de couplage phénoménologique, K , ne doit pas être confondu avec λ_W défini à l'équation 2.49. Tous les deux représentent le couplage magnéto-optique comme

préfacteur à l'aimantation, mais λ_W a été défini comme le paramètre servant à majorer la fréquence cyclotronique effective des électrons de conductions. C'est la réponse de ces électrons dans le champ effectif (modélisé par $\lambda_W M$) qui est responsable de la gyrotrropie dans l'approche classique présentée. Ceci implique une résonance magnéto-plasmonique d'une amplitude similaire à celle mesurée expérimentalement sur une large gamme énergétique. Ici, nous avons plutôt une approche phénoménologique qui tente de faire une correspondance directe entre les mesures magnéto-optiques à une énergie fixe de 1,89 eV (655 nm) et les mesures d'aimantation.

Une part de la différence d'amplitude dans les courbes de rotation Faraday en fonction du champ magnétique pour les différents échantillons dans la figure 4.5 provient de leur anisotropie magnétique effective respective, impliquant une relation $M(H)$ différente pour chacun des échantillons, donc un $\theta_F(M)$ pareillement variable admettant la proportionnalité entre la rotation et l'aimantation. Afin de confirmer que la rotation Faraday dans les échantillons de GaP:MnP à cette longueur d'onde de 655 nm (1,89 eV) est bien augmentée par un effet magnéto-plasmonique dans les nanoagrégats de MnP (échantillons B1-4 et C1), nous avons calculé le couplage phénoménologique K en $^{\circ}/(T \cdot nm)$ pour les différents échantillons. Ces valeurs de K ont été extraites des courbes de magnétométrie et de rotation Faraday à différentes températures et champs magnétiques, supposant donc l'indépendance du paramètre de couplage K par rapport au champ magnétique appliqué $\mu_0 H$ et à la température. Les valeurs de couplage magnéto-optique sont tabulées dans le tableau 4.1.

La valeur des incertitudes a été obtenue en calculant le paramètre K pour plusieurs points de champs magnétique appliqué et de température pour un même échantillon. Depuis la distribution normale du paramètre de couplage ainsi obtenu pour plusieurs courbes d'hystérésis, la variance a servie à évaluer l'incertitude. Bien que la correspondance entre les courbes d'hystérésis magnéto-optiques de rotation Faraday et les courbes de magnétométrie pour l'échantillon B4 soit presque parfaite (voir figure 4.2), les autres courbes présentent quelques différences de forme, et quelques différences dans les champs coercitifs des deux types d'hystérésis. Par conséquent, les valeurs d'incertitude pour les échantillons A1 et C1 sont légèrement plus grandes que pour les échantillons du groupe B où les courbes magnétométriques et magnéto-optiques sont pratiquement superposées.

La même valeur de K serait obtenue pour tous les échantillons si le couplage magnéto-

Tableau 4.1 Constantes de couplage magnéto-optique K pour le MnP à 1,89 eV (655nm)

	A1	B1	B2	B3	B4	C1
K $^{\circ}/(T \cdot nm)$	$12,5 \pm 0,4$	$15,2 \pm 0,2$	$15,5 \pm 0,2$	$15,4 \pm 0,2$	$15,3 \pm 0,2$	$15,1 \pm 0,4$

optique intrinsèque du MnP était l'unique contribution à l'effet Faraday. Or ici, la couche de MnP (A1) qui se rapproche possiblement le plus des propriétés massiques du MnP présente une valeur de couplage magnéto-optique inférieure de 20% par rapport aux systèmes de GaP:MnP. Nous en déduisons que l'augmentation systématique de l'effet magnéto-optique par volume de MnP et d'aimantation provient des propriétés des nanoagrégats de MnP dans les épicoches, et avançons qu'il s'agit d'un effet magnéto-plasmonique dû aux propriétés du milieu effectif. Ces valeurs sont très grandes, comme on pourrait s'y attendre dans le cas d'un métal comme le MnP. En mettant les données trouvées dans la littérature sous la même forme en comparaison, on trouve dans le $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [Adachi *et al.* (2000)] un couplage de l'ordre de $58^\circ/(\text{T} \cdot \mu\text{m})$ pour une longueur d'onde de 635 nm, soit environ 250 fois plus faible. Le pouvoir rotatoire par aimantation n'est bien sûr qu'une part de la situation globale, la considération des pertes par absorption sera abordée plus tard.

En outre, une métrique habituelle pour comparer l'activité magnéto-optique de différents matériaux est la constante de Verdet, exprimée selon

$$\theta_F = VB_0l, \quad (4.4)$$

où l est l'épaisseur du matériau sondé en transmission, B_0 le champ magnétique appliqué, et V la constante de Verdet, en $\frac{^\circ}{\text{T} \cdot \text{m}}$. Pour nos matériaux hautement hystéritiques, nous avons calculé cette constante de Verdet à différentes températures à partir de la partie linéaire de $\theta_F(\mu_0H)$ aux champs coercitifs des courbes d'hystérisis. Cette constante doit être distinguée de la constante de Verdet effective V_{MnP} , que l'on définit par $\theta_F = V_{\text{MnP}}B_0l_{\text{MnP}}$, qui reflète mieux le pouvoir giratoire intrinsèque du MnP sous le champ appliqué B_0 . Les résultats sont présentés dans le tableau 4.2 pour les échantillons A1, B4 et C1, ainsi que pour les substrats de verre et de GaP (pour lesquels la régression linéaire est effectuée sur toute la gamme de champs magnétiques appliqués considérant la linéarité de la rotation Faraday en fonction du champ magnétique appliqué).

Bien que cette description phénoménologique de l'activité magnéto-optique s'apparente à celle présentée précédemment en fonction de l'aimantation, celle-ci ne dépend que du champ magnétique appliqué $B_0 = \mu_0H$. De cette manière elle nous informe sur l'activité optique résultante d'un paramètre pleinement contrôlé, soit l'amplitude du champ magnétique appliqué. Par ailleurs, nos échantillons présentent une activité optique totale dont la partie proportionnelle à l'aimantation est beaucoup plus importante que la simple dépendance en champ magnétique. Les valeurs des constantes de Verdet données dans le tableau 4.2 en $^\circ \cdot (\text{T} \cdot \text{mm})^{-1}$ ne reflètent que la dépendance au champ magnétique appliqué $B_0 = \mu_0H$, en Tesla. L'aimantation induite par le champ appliqué (très variable d'un échantillon à l'autre dû à

Tableau 4.2 Rotations et constantes de Verdet mesurées à coercivité à 1,89 eV

	Température (K)	A1	B4	C1	GaP	verre
Rotation $[\text{°}\cdot\text{T}^{-1}]$	210	1,45	3,61	3,38		
	270	1,37	3,77	4,3		
	287	1,14	7,1	4,94		
$V [\text{°}\cdot(\text{T mm})^{-1}]$	210	14500	1805	4072	9,39	0,23
	270	13700	1885	5181	10,1	0,24
	287	11400	3550	5952	11,4	0,24
$V_{\text{MnP}} [\text{°}\cdot(\text{T mm})^{-1}]$	210	14500	47500	29725		
	270	13700	49605	37816		
	287	11400	93421	43444		

l'anisotropie magnétique effective) qui est multiplicative du coefficient de couplage magnéto-optiques K dans le modèle phénoménologique précédent est, ici, absorbée dans la constante V . À la coercivité, les rotations Faraday à 287 K et à une énergie de 1,89 eV (655 nm) sont de $1,14^\circ/\text{T}$ pour A1, $7,10^\circ/\text{T}$ pour B4 et $4,94^\circ/\text{T}$ pour C1. En normalisant par la fraction volumique de MnP contribuant à la rotation de la polarisation, les épouches B4 et C1 induisent une rotation plus grande que la couche de MnP A1, par un facteur variant de 2 à 8, dépendant de la température (voir les valeurs de V_{MnP} dans le tableau 4.2).

Comme l'évaluation de la constante de Verdet est effectuée à la coercivité, une plus grande valeur pour les échantillons B1-4 est observée comparativement à l'échantillon C1, en accord avec les anisotropies magnétiques effectives des échantillons. Au contraire, le tableau 4.1 présentait une valeur comparable de constante de couplage magnéto-optique pour les épouches de type B et C puisque les mesures étaient rendues indépendantes de l'anisotropie magnétique par des mesures de magnétométrie indépendantes. L'incertitude des rotations et constantes de Verdet répertoriées dans le tableau 4.2 va de 5 à 10% ; elle est évaluée à partir de la variance de la distribution des pentes obtenues à champ coercitif, pour plusieurs courbes magnéto-optiques aux même conditions de température et à 1,89 eV (655 nm).

En résumé, les mesures présentées dans cette section mettent en relief, de manière non équivoque, que les effets magnéto-optiques de rotation Faraday dans les systèmes à nanoagrégats GaP:MnP et dans le MnP sous forme de couche mince sont dominés par l'aimantation du milieu. La forme des hystérésis magnéto-optiques obtenues sont si similaires aux courbes obtenues par magnétométrie que la proportionnalité entre la rotation Faraday et l'aimantation est démontrée. De plus, le système magnéto-optique élaboré au laboratoire est assez sensible dans le cas de nos matériaux pour reproduire et caractériser les anisotropies magnétiques.

D'autre part, l'analyse de l'amplitude des rotations Faraday par unité d'épaisseur effective de MnP démontre que les systèmes de nanoagrégats GaP:MnP ont une activité magnéto-optique qui est plus grande que la somme de leurs constituants. Cette activité optique accrue

a été mesurée comme étant $\approx 20\%$ plus grande par unité d'aimantation dans les système de milieu effectif comparativement à la couche mince de MnP à une énergie de 1,89 eV (655 nm). Nous croyons que cette augmentation provient de la réponse magnéto-plasmonique modélisée au chapitre 2, pour un milieu effectif constitué de nanoagrégats de MnP dans une matrice de GaP.

4.4 Température de Curie

L'étude de la température de Curie de différents types d'échantillons dont le magnétisme provient du MnP sous différentes formes (cristaux, nanoagrégats dans le GaP, nanoagrégats en solution, MnP massif, etc.) est le sujet du mémoire de maîtrise de Nicholas Schmidt [Schmidt (2011)]. Dans ce mémoire, plusieurs méthodes expérimentales sont utilisées pour déterminer la température de transition ferromagnétique du MnP et la variation dans leurs résultats est discutée. Notons encore que la température de la transition de phase dans le MnP massif se situe à 291,5 K ; le tableau 4.3 est tirée de ce travail.

Les différentes températures de Curie déterminées dans les échantillons permettent de constater que différentes méthodes donnent différents résultats. Une constante en émerge toutefois : introduire le MnP dans une matrice épitaxiale comme le GaP tend à augmenter légèrement la température de transition ferromagnétique de la phase de MnP.

Nous avons développé deux méthodologies expérimentales pour mesurer la température de Curie de nos échantillons avec les outils magnéto-optiques. La première méthode dérive directement des courbes d'hystérésis magnéto-optiques présentées par exemple aux figures 4.2 et 4.3. Effectivement, en supposant que le couplage magnéto-optique n'est pas dépendant de la température, et en s'appuyant sur la correspondance de l'effet Faraday à l'aimantation, nous pouvons obtenir une évaluation de la température de Curie : la rotation induite par le matériau à champ appliqué nul correspond à une mesure de l'aimantation à rémanence. On peut l'appeler $\theta_{F,r}$. En mesurant la dépendance en température de cet angle résiduel de rotation à champ nul, nous obtenons une méthode approximative de détermination de la température de Curie. Le processus expérimental, incluant les préparations expérimentales avant la mesure, sont importantes ; l'échantillon est chauffé à une température où il n'est plus ferromagnétique (≥ 325 K), puis on applique un champ magnétique de quelques mT pendant le refroidissement de l'échantillon jusqu'à la température cible (210 K pour nos mesures). L'application de ce champ magnétique permet de s'assurer que les nanoagrégats (ou grains de MnP pour A1) auront une aimantation spontanée émergente favorisant le sens de l'anisotropie magnétique effective qui correspond le mieux au sens du champs appliqué. L'annulation de l'aimantation globale par compensation de grains ou nanoagrégats qui possèdent

Tableau 4.3 Températures de Curie de différents échantillons de MnP obtenues par différentes méthodes (adapté de [Schmidt (2011)])

Échantillon	Inflexion ^A	Smith ^B	Arrott ^C	ΔS_M ^D
(1) MnP massif	290 ± 1 K	291 ± 1 K	291 ± 1 K	291 ± 1 K
GaP:MnP-600°C	297 ± 2 K	—	292 ± 2 K	294 ± 3 K
(2) GaP:MnP-650°C	298 ± 2 K	—	299 ± 2 K	299 ± 3 K
GaP:MnP-700°C	300 ± 2 K	—	298 ± 2 K	304 ± 3 K
Ps:MnP-100mW	288 ± 1 K	—	288 ± 1 K	290 ± 1 K
Ps:MnP-160mW	288 ± 1 K	—	287 ± 1 K	291 ± 1 K
(3) Ps:MnP-175mW	289 ± 1 K	—	286 ± 1 K	290 ± 1 K
Ps:MnP-200mW	288 ± 1 K	—	287 ± 1 K	289 ± 1 K
Ps:MnP-massif-200mW	287 ± 1 K	—	284 ± 1 K	—
CM MnP sur GaP-550°C	291 ± 2 K	—	284 ± 2 K	295 ± 3 K
(4) CM MnP sur GaP-600°C	—	—	289 ± 2 K	291 ± 3 K
CM MnP sur GaP-650°C	290 ± 2 K	—	289 ± 2 K	292 ± 3 K
CM MnP sur GaP-700°C	—	—	297 ± 2 K	296 ± 3 K
(5) CM MnP sur verre	287 ± 1 K	—	289 ± 1 K	288 ± 1 K

(1) Cristaux millimétriques de MnP

(2) Épicouches - les températures indiquent les températures de fabrication

(3) MnP ablaté par laser en phase liquide et saisi en matrice de polystyrène.

Les puissances indiquées font référence à la puissance laser employée

(4) Couches minces de MnP sur GaP. Les températures indiquent les températures de fabrication

(5) Couche mince de MnP sur verre

A - méthode des points d'inflexion [Arrott (1957)], B - méthode de Smith [SMITH (1956)]

C - méthode de Arrott [Arrott (1957)], D - méthode magnétocalorique [LIU *et al.* (2009)]

la même aimantation spontanée mais orientés de manière contra-directionnel selon l'anisotropie magnétique sera donc minimisée. Ensuite, l'angle de rotation Faraday rémanent est mesuré en fonction de la température en remontant vers la température pièce. La figure 4.6 présente la rotation Faraday rémanente $\theta_{F,r}$ pour les échantillons A1, B4 et C1.

On constate en premier lieu que la rotation rémanente est plus importante dans les échantillons B4 et C1 que dans A1, ce qui est cohérent avec les mesures des anisotropies magnétiques effectives : les épiconduites avec nanoagrégats de MnP ont une composante non-nulle d'anisotropie magnétique hors-plan, alors que la couche de MnP A1 présente une anisotropie effective planaire découlant du champ de désaimantation. La valeur de l'aimantation rémanente (rotation Faraday rémanente) décroît avec l'augmentation de la température, comme il est attendu pour la transition de phase ferromagnétique - paramagnétique. Le point thermique où l'ai-

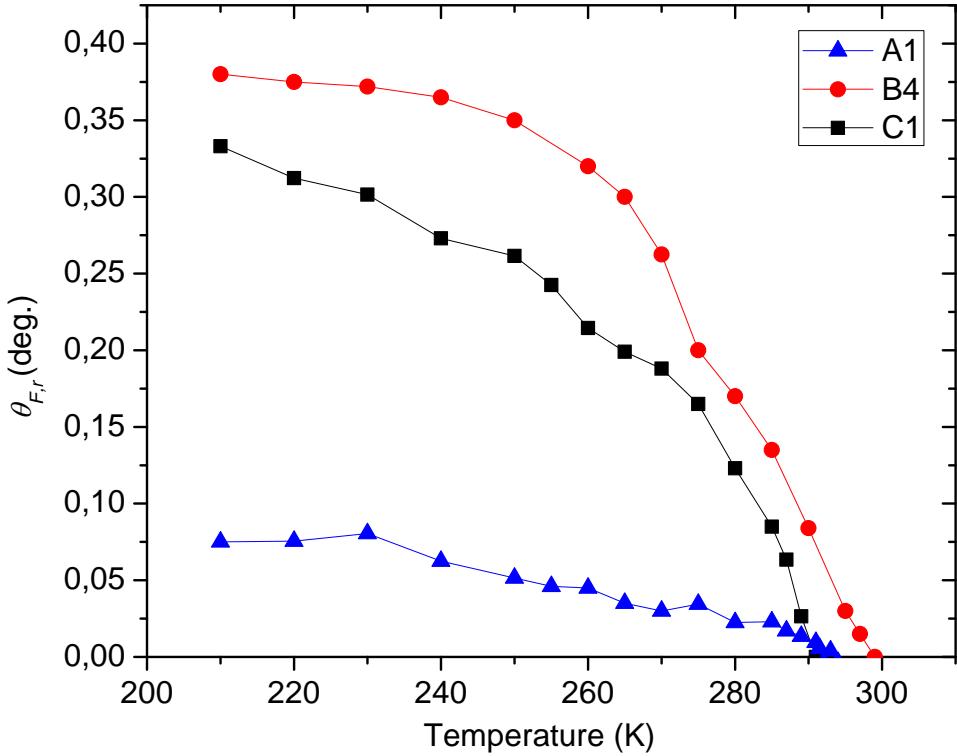


Figure 4.6 Rotation Faraday rémanente $\theta_{F,r}$ pour les échantillons A1, B4 et C1 en fonction de la température.

mantation rémanente (rotation Faraday rémanente) devient nulle donne un bon estimé de la température de Curie du système. La méthode n'est pas « officielle » pour déterminer la température de transition de phase, et elle ne rend pas compte d'une multitude de facteurs qui peuvent influencer l'aimantation (rotation) rémanente comme les importantes anisotropies et le superparamagnétisme [Lacroix (2010)]. L'estimation de la transition de phase est tout de même utile pour corroborer les mesures effectuées par Nicholas Schmidt, et indique que la couche de MnP sur verre se comporte pratiquement comme du MnP massif (avec une T_C de 292,5 K), alors que l'échantillon B4 présente une température de transition supérieure (297 K) à la valeur massique. L'échantillon C1 présente une température de Curie de 291 K, soit la valeur du MnP massif [Huber et Ridgley (1964)]. Les erreurs sur ces mesures sont évaluées à $\pm 0,02$ degrés, et proviennent d'une part de l'incertitude dans la détermination des angles de rotations comme dans le montage d'effet Faraday, mais aussi de la dérive en température du système, comme dans le cas de la fenêtre optique du cryostat où une certaine activité optique prend place.

La deuxième méthode magnéto-optique employée dans le cadre de cette thèse pour caractériser la température de transition ferromagnétique dans nos échantillons est expliquée en

Annexe II. Essentiellement, cette méthode s'appuie sur le caractère divergent de la susceptibilité magnétique d'un objet magnétique qui passe par la transition de phase ferromagnétique → paramagnétique. La dépendance de la susceptibilité magnétique aux abords de cette transition de phase expérimente une discontinuité. Lorsque la température surpassé la température de Curie, la susceptibilité s'exprime effectivement comme [Coey (2010)]

$$\chi_M \propto \frac{1}{(T - T_C)^\gamma}, \quad (4.5)$$

avec T_C la température de transition de phase et γ un exposant critique propre au matériau. En somme, aux abords de T_C , qu'on s'approche de la transition depuis la phase paramagnétique comme le modélise l'équation 4.5, ou depuis la phase ferromagnétique, la susceptibilité devient très grande et une aimantation significative peut être obtenue pour de très faibles champs magnétiques appliqués.

En se basant sur ce principe, le montage présenté en annexe II a été élaboré et a permis de mesurer la susceptibilité magnétique des échantillons A1, B4 et C1. La figure 4.7 présente cette susceptibilité en fonction de la température pour les trois échantillons.

En inspectant la figure 4.7, on constate que le maximum de susceptibilité magnétique est mesuré à 296,5 K pour les échantillons B4 et C1. L'étalement en température du maximum donne un indice sur la distribution de taille des nanoagrégats : chaque population peut avoir une température de Curie propre, en fonction de la taille des inclusions de cette population, conséquence de la variation du stresse structural induit par la matrice de GaP sur les nanoagrégats. Cette explication de la modification de la température de Curie dans les échantillons où le MnP est encastré dans le GaP épitaxial constitue l'hypothèse la plus plausible considérant le caractère magnéto-strictif du MnP. On note toutefois que l'échantillon A1, qui présente un maximum local relativement évasé dans la susceptibilité magnétique à 291,5 K comme le MnP massif, présente également un maximum très prononcé et étroit à la même température que les épiconduites B4 et C1, soit de 296,5 K. Cette réponse dans la susceptibilité magnétique sondée par la méthode optique est très surprenante. Au voisinage d'une transition de phase, des pics de Hopkinson peuvent être observés lorsque les objets magnétiques sont suffisamment petits pour posséder une transition de phase supplémentaire superparamagnétique [Slama *et al.* (2011)], mais ce n'est pas le genre de phase que nous nous attendions à voir dans la couche de MnP. De surcroit, ce genre de pic indique habituellement une transition de phase, mais devrait se situer sous la transition de phase ferromagnétique de 291,5 K, pas au delà. Les joints de grains de MnP dans la couche polycristalline A1 sont peut-être la source de cette transition de phase, mais elle n'a pas été détectée par les me-

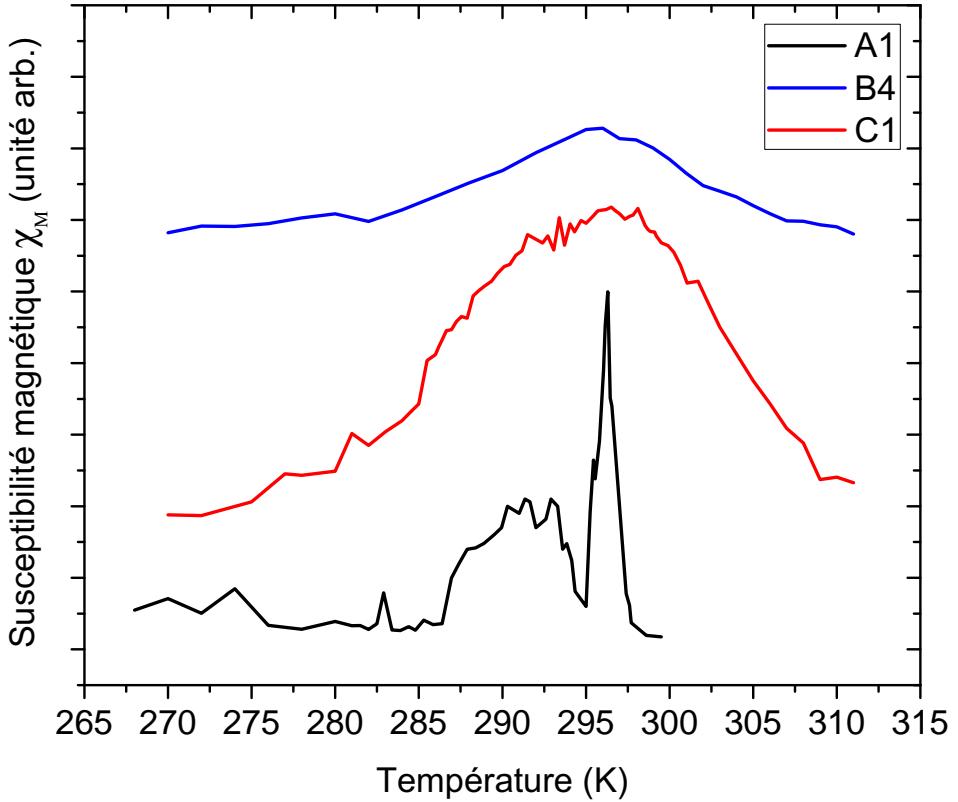


Figure 4.7 Mesure de la susceptibilité magnétique χ_M en fonction de la température pour les échantillons A1, B4 et C1.

sures de magnétométrie. D'autres caractérisations magnétiques seraient nécessaires pour bien comprendre la nature de cette transition.

Outre le maximum très prononcé à 296,5 K de la couche de MnP sur verre, la susceptibilité magnétique mesurée par cette méthode optique est en accord avec les autres techniques expérimentales employées par Nicholas Schmidt (tableau 4.3) pour déterminer les températures de Curie des échantillons de type GaP:MnP. De plus, cette technique optique permet de corroborer, pour les échantillons B4 et C1, l'étendue de la distribution de taille des nanoagrégats dans la matrice de GaP. Effectivement, l'étalement en température de l'échantillon B4 est plus prononcé que pour l'échantillon C1, ce qui correspond effectivement à une plus grande distribution de taille mesurée par l'analyse les micrographes MET dans les échantillons du groupe B. Sans entrer dans les détails de la correspondance entre la taille d'une inclusion et sa température T_C , plusieurs effets peuvent intervenir pour qu'il y ait corrélation entre les deux. Spécifiquement, la taille des inclusions peut avoir un impact direct sur T_C , ou un effet indirect en fonction de la quantité de stress induit par la matrice de GaP sur les inclusions (magnéto-striction), ou même la présence de superparamagnétisme dont la température de

transition de phase est fonction de la taille des inclusions.

4.5 Dépendance spectrale de l'activité magnéto-optique

4.5.1 Rotation Faraday

La dépendance spectrale de la rotation Faraday a été étudiée dans les sections visibles et proches infrarouges du spectre électromagnétique pour les échantillons présentés au tableau 3.1. La rotation Faraday totale ($\Delta\theta_F = \theta_F(410 \text{ mT}) - \theta_F(-410 \text{ mT})$) mesurée pour la couche de MnP (A1) est tout d'abord présentée à la figure 4.8 pour deux températures, 290 et 210 K. Compte tenu des mesures magnéto-optiques obtenues en fonction du champ magnétique à différentes températures à la section 4.3, c'est sans surprise que nous voyons la rotation Faraday totale décroître avec l'augmentation de température. La rotation Faraday totale pour l'échantillon de couche mince de MnP (A1) présente une augmentation monotone en fonction de l'énergie jusqu'à atteindre un plateau autour de 2 eV, pour toutes les températures. Aucune particularité spectrale n'a été identifiée hormis cette augmentation monotone. Le modèle de milieu effectif élaboré au chapitre 2 ne s'applique pas aux spectres de rotation Faraday de ce milieu continu de MnP. Un ingrédient additionnel serait indispensable dans le modèle pour bien modéliser ce spectre. La modélisation de la permittivité intrinsèque du métal devrait tenir compte des transitions interbandes pour un milieu continu de MnP. Ceci requiert une connaissance de la structure de bande électronique. Effectivement, pour la modélisation de l'activité magnéto-optique à résonance plasmonique dans un matériaux effectif, ces transitions peuvent être considérées comme secondaires devant l'aspect de la résonance. Mais pour le matériau continu, ces transitions électroniques gouvernent la permittivité aux énergies sondées. Cela sera plus clairement discuté dans la section portant sur les pertes dans le GaP:MnP.

Les courbes de rotation Faraday totale obtenues pour les échantillons de milieu effectif de type GaP:MnP présentent par contre une signature spectrale très particulière. La figure 4.9 qui présente cette activité optique pour la même gamme d'énergie dans l'échantillon B4 pour différentes températures indique clairement un maximum de rotation Faraday dans le proche infrarouge à 1,70 eV. Ce maximum de rotation est obtenu pour tous les échantillons de type B (B1 à B4) et sa position spectrale est indépendante de la température. L'amplitude de la rotation totale diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à T_C . Dans le cadre du modèle de milieu effectif présenté au chapitre 2, ce maximum de rotation Faraday correspond à une résonance magnéto-plasmonique des nanoagrégats ellipsoïdaux de MnP dans la matrice de GaP.

La figure 4.10 compare la rotation Faraday totale des échantillons B4 et C1 à une tempé-

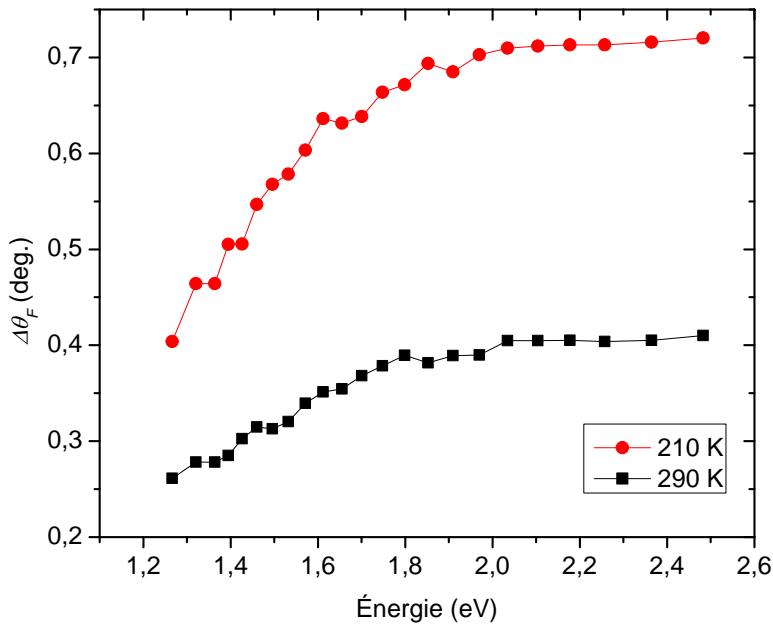


Figure 4.8 Rotation Faraday totale $\Delta\theta_F = \theta_F(410 \text{ mT}) - \theta_F(-410 \text{ mT})$ pour l'échantillon A1 à 210 K et 290 K. La rotation augmente avec l'énergie des photons incident et sature autour de 2 eV.

rature de 210 K dans le spectre électromagnétique visible et proche infrarouge. Bien que la forme spectrale des courbes soient similaires, la résonance de l'échantillon C1 se situe à une énergie de 1,57 eV, comparativement à 1,70 eV pour B4. Cette variation de 0,13 eV peut être expliquée par la dépendance en fraction volumique de nanoagrégats de MnP de la permittivité effective du milieu de GaP:MnP dans le cadre du modèle de milieu effectif. Cette dépendance en fraction volumique d'inclusions de la résonance magnéto-plasmonique dans un milieu effectif est, au plus simple cas, déduite de l'expression 2.34, pour des inclusions de forme sphérique. Nous avons vu que les simulations menées pour des milieux plus complexes impliquant des nanoagrégats de formes ellipsoïdales diverses, et orientées de manière quelconque, conservent cette même dépendance générale.

La figure 4.11 montre la rotation Faraday totale calculée pour les paramètres des échantillons B4 et C1 en utilisant le modèle de milieu effectif incluant le temps de relaxation dépendant en fréquence $\gamma \rightarrow \gamma_{\text{eff}} = \gamma + J\omega^2$. On peut y voir que comparativement à la figure 2.19 calculée pour ces mêmes paramètres, l'amplitude de la rotation faraday totale dans l'échantillon modélisé B4 est maintenant supérieure à celle de C1. La raison est que l'épaisseur de l'épicouche de l'échantillon C1 est beaucoup moins importante que B4 (830 nm contre

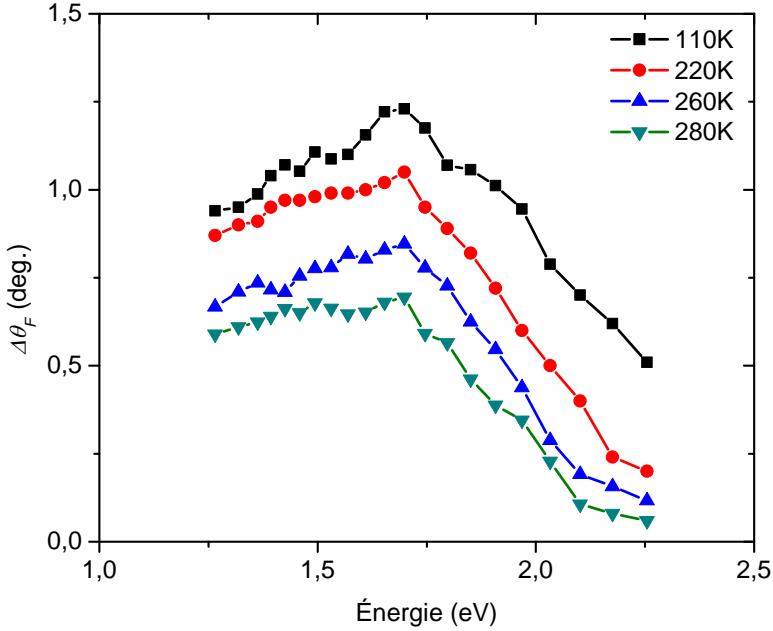


Figure 4.9 Rotation Faraday totale $\Delta\theta_F = \theta_F(410 \text{ mT}) - \theta_F(-410 \text{ mT})$ pour l'échantillon B4 en fonction de l'énergie des photons incidents. Le maximum spectral en rotation se situe à 1,70 eV et est indépendant de la température. Contrastant avec la dépendance spectrale de l'échantillon A1, l'activité optique arrive à un maximum chute abruptement.

2 microns) et que l'aimantation induite aux champs magnétique de $\pm 410 \text{ mT}$ est moindre pour C1 que pour B4. Alors bien que C1 possède une plus grande concentration volumique de nanoagrégats que B4, le calcul de la rotation Faraday totale de la figure 4.11 montre que B4 possède bel et bien une résonance légèrement plus prononcée que C1, pour un champ de couplage magnéto-optique de $\lambda_W M = 15 \text{ T}$ pour B4 et $\lambda_W M = 10,5 \text{ T}$ pour C1. La valeur de ces couplages magnéto-optiques est obtenue en comparant la valeur de l'aimantation des échantillons B4 et C1 aux champs de $\pm 410 \text{ mT}$, et en faisant correspondre la rotation induite maximale mesurée à la résonance magnéto-plasmonique simulée. La position spectrale des résonances magnéto-plasmoniques qui induit l'augmentation de la rotation Faraday dans les deux échantillons est alors évaluée à 1,46 et 1,28 eV pour B4 et C1, respectivement. La différence énergétique de la position de la résonance effective suit toujours la dépendance en fraction volumique d'inclusions et est alors calculée comme étant de 0,18 eV par simulation, comparativement au résultat expérimental de 0,13 eV. La différence de 50 meV entre la simulation et l'expérience est peu surprenante. Dans l'optique où on utilise le modèle de Drude et l'homogénéisation du milieu par une approche Maxwell-Garnett, la prédition du décalage

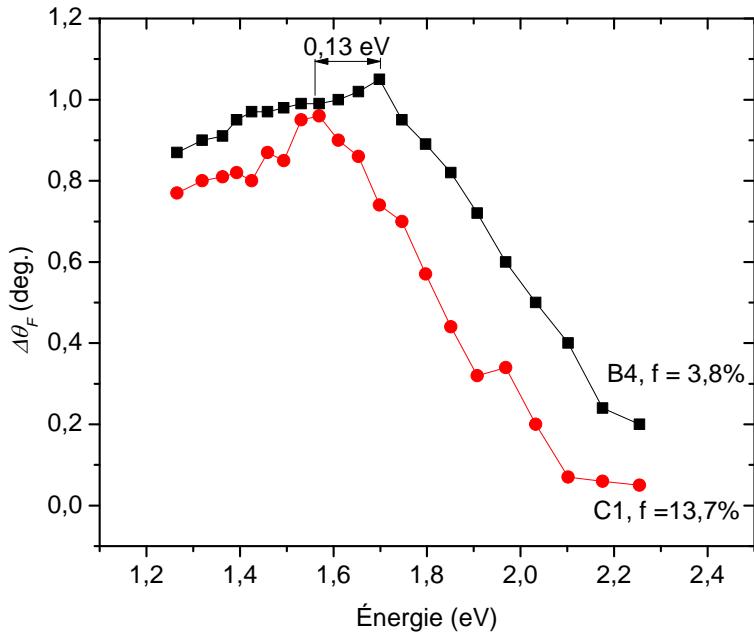


Figure 4.10 Rotation Faraday totale $\Delta\theta_F = \theta_F(410 \text{ mT}) - \theta_F(-410 \text{ mT})$ en fonction de l'énergie des photons incidents pour les échantillons B4 et C1 à 210 K. Le maximum spectral de rotation se déplace de 1,70 eV à 1,57 eV en augmentant la fraction volumique d'inclusions de MnP de 3,8% à 13,7%.

des résonances en fonction de la variation de la concentration volumique de nanoagrégats par une valeur du bon ordre de grandeur est en soit un succès du modèle présenté au chapitre 2. Notons finalement que dans ces simulations, la contribution du champ magnétique appliqué est négligeable par rapport à l'effet de l'aimantation dans l'activité magnéto-optique.

La résonance magnéto-plasmonique calculée est à environ 0,25 eV plus basse que les maxima spectraux de rotation Faraday totale $\Delta\theta_F(\omega = \omega_{\max})$ mesurés dans les courbes magnéto-optiques des échantillons de GaP:MnP. Il est important de noter que dans l'approche Maxwell-Garnett utilisée pour modéliser le milieu effectif, une permittivité réelle constante a été utilisée pour modéliser la matrice de GaP sur toute la gamme spectrale étudiée. De plus, l'aspect ferromagnétique du MnP pourrait être étudié dans une approche de couplage spin-orbite pour faire ressortir l'ampleur du couplage magnéto-optique. Or dans notre approche classique, nous modélisons le couplage magnéto-optique des électrons de conductions du modèle de Drude au champ électrique de la lumière comme une contribution augmentée, multiplicative du champ d'induction magnétique. Dans le cadre de ces simplifications, il n'est donc pas étonnant de voir cette disparité énergétique dans la position spectrale des résonances

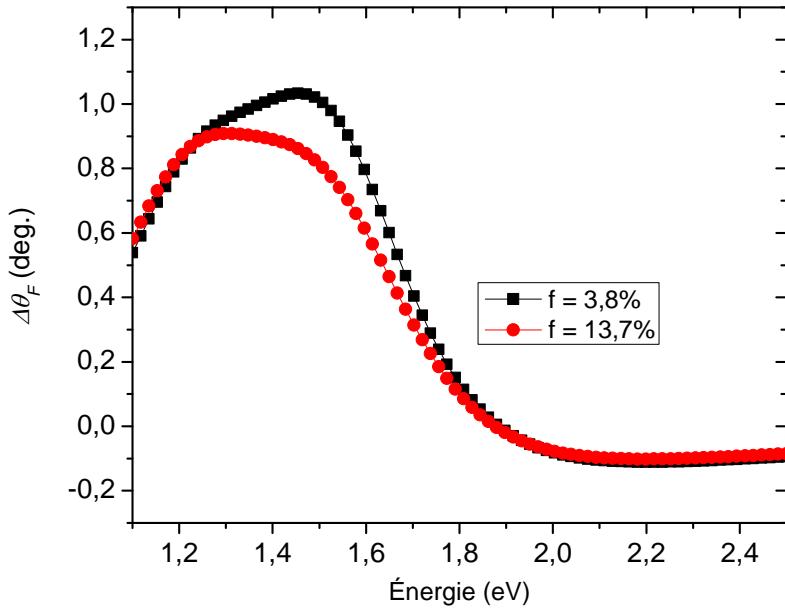


Figure 4.11 Calculs de la rotation Faraday totale $\Delta\theta_F$ en fonction de l'énergie des photons incidents pour les paramètres des échantillons B4 ($f = 3,8\%$) et C1 ($f = 13,7\%$). Ces calculs prennent en compte une distribution aléatoire de l'orientation de nanoagrégats ellipsoïdaux avec une distribution de forme constante et l'inverse du temps de relaxation dépendant de la fréquence angulaire pour la permittivité intrinsèque du MnP γ_{eff} . Le maximum spectral dans la rotation se déplace de 1,46 eV à 1,28 eV lorsque la fraction volumique de MnP augmente de 3,8% à 13,7%. Le champ magnétique effectif de couplage magnéto-optique λM est fixé à 15 T. Pour l'échantillon C1, une normalisation de ce champ effectif a été appliquée pour refléter la différente réponse $M(H)$ mesurée au magnétomètre à échantillon vibrant à 210 K par rapport à B4

magnéto-plasmoniques modélisées. Toutefois, l'allure générale des spectres indique qu'il y a bien une augmentation de l'effet magnéto-optique aux environs de la résonance modélisée. Et tel que prévu par le modèle, la résonance se situe dans le proche infrarouge dû au contraste diélectrique de la matrice de GaP. Finalement, le modèle explique avec succès le décalage vers les basses énergies de cette énergie de résonance lorsque la fraction volumique d'inclusions augmente. Nous considérons donc que les résonances en rotation Faraday dans les figures 4.9 et 4.10 proviennent des effet magnéto-plasmoniques résonants des milieux effectifs constitués de nanoagrégats ellipsoïdaux de MnP dans la matrice semi-conductrice de GaP.

L'influence du contraste de permittivité entre la matrice et le MnP sur la position de la résonance est par ailleurs clairement démontrée lorsque l'on étudie le système de l'échantillon D1, constitué d'une matrice de polystyrène avec des nanoagrégats pratiquement parfaitement

sphériques de MnP. Comme le montre la figure 4.12, la faible constante diélectrique du polystyrène (2,51 contre 11 pour le GaP à 1,89 eV) produit une résonance en effet Faraday à 2,90 eV très prononcée et plus fine que pour les résonances effectives des échantillons de GaP:MnP.

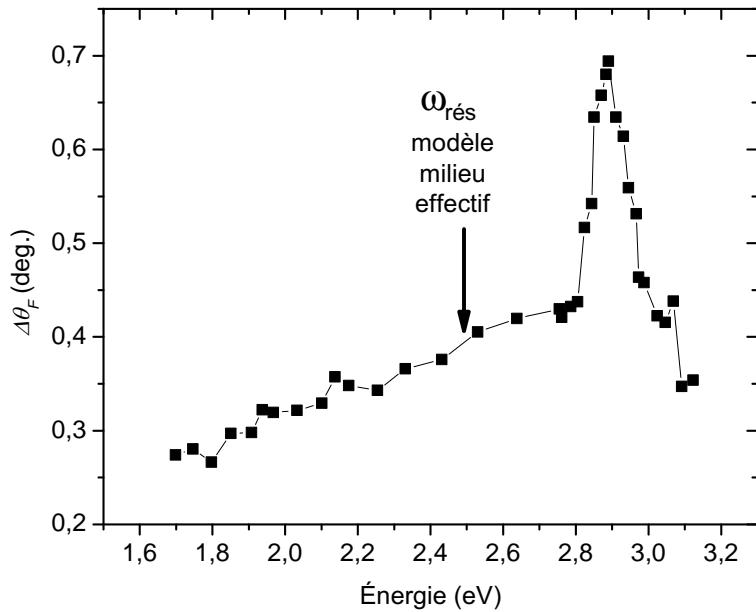


Figure 4.12 Rotation Faraday totale $\Delta\theta_F = \theta_F(410 \text{ mT}) - \theta_F(-410 \text{ mT})$ en fonction de l'énergie des photons incidents pour l'échantillon D1 à 230 K. La résonance se situe à 2,90 eV. La matrice de polystyrène possède une constante diélectrique beaucoup plus faible que le GaP et la résonance du milieu effectif est par conséquent située à plus haute énergie. Le modèle de milieu effectif prédit la résonance $\omega_{\text{rés}}$ à 2,44 eV.

Tout comme pour le modèle de milieu effectif appliqué au GaP:MnP, la position énergétique de la résonance est sous-évaluée dans le cas de l'échantillon D1, mais la simple apparition de cette résonance dans le milieu de Ps:MnP renforce l'hypothèse de départ sur la nature magnéto-plasmonique de l'effet Faraday géant dans les composés à base de nanoagrégats de MnP. Également, les effets de la distribution de formes et d'orientations des nanoagrégats sur la largeur spectrale de la résonance magnéto-plasmonique semblent vérifiées. Celle-ci est plus fine dans le système de Ps:MnP que dans le GaP:MnP puisque ses inclusions, bien qu'ayant une plus grande distribution de taille, sont pratiquement toutes sphériques. On peut donc confirmer qu'une distribution généreuse d'excentricités a beaucoup plus d'impact qu'une distribution de taille étalée sur la largeur de la résonance, ce qui est en accord avec le modèle.

4.5.2 Dichroïsme circulaire magnétique

La rotation Faraday par unité de distance traversée dans le milieu gyrotrope est une conséquence des composantes hors-diagonales non nulles de la permittivité effective du milieu (voir l'équation 2.40). Cette permittivité effective comporte des parties réelle et imaginaire, et par conséquent la rotation Faraday également : $\Phi_F = \phi_F + i\chi_F$. La section précédente traitait uniquement la composante réelle de cette rotation Faraday, alors que la partie imaginaire induit également un changement de la polarisation de la lumière : le dichroïsme circulaire magnétique (DCM). Afin de poursuivre l'étude de l'origine magnéto-plasmonique des propriétés magnéto-optiques, nous avons mesuré les spectres de DCM de nos échantillons. L'analyse du modèle de milieu effectif simplifié (qui consiste en des inclusions sphériques) permet d'établir qu'une résonance en rotation Faraday $\theta_F = \phi_F l$ correspond à un passage à zéro de la partie imaginaire χ_F (l correspond à la distance de propagation dans le milieu). Expérimentalement, le DCM est évalué comme la variation du facteur de transmission en intensité de la lumière incidente entre les polarisations circulaires droite et gauche, $DCM_H = (T_+ - T_-)/(T_+ + T_-)$, pour un champ magnétique appliqué donné H , avec T_+ et T_- les facteurs de transmission pour les polarisations circulaires droite et gauche, respectivement. L'angle de DCM $\xi_F = \chi_F l$ en degrés est alors exprimé comme $\xi_F = \frac{360}{2\pi} \frac{(DCM_{H+} + DCM_{H-})}{2}$, où les champs $H+$ et $H-$ sont ici toujours les champs magnétiques maximum applicables dans le montage magnéto-optique, soit $H\pm = \pm 410$ mT.

La figure 4.13 montre ξ_F en fonction de l'énergie des photons incidents pour l'échantillon B4 pour 3 températures. On voit clairement un passage à zéro de l'angle de dichroïsme circulaire magnétique, signature du passage à zéro de la partie imaginaire de l'angle complexe Φ_F , correspondant à une résonance dans sa partie réelle ϕ_F . Les mesures en température sur l'échantillon B4 montrent également une faible dépendance de l'ampleur du signal DCM en température, mais tout de même une augmentation de l'amplitude du dichroïsme circulaire magnétique lorsque la température est réduite. Ce que le modèle de milieu effectif prévoit concorde avec ces observations : à savoir que la résonance magnéto-plasmonique s'accompagne d'un passage à zéro du DCM. Aussi, varier la température influence l'aimantation pour un même champ magnétique appliqué, et donc la valeur absolue de l'amplitude du DCM de part et d'autre du passage à zéro.

La figure 4.14 compare le dichroïsme circulaire magnétique des échantillons A1, B4 et C1 à 287 K. Pour l'échantillon couche mince de MnP (A1), ξ_F ne varie pas significativement dans la fenêtre spectrale mesurée, et demeure à peu près constant à $0,3^\circ$. En revanche, l'angle de DCM des échantillons B4 et C1 varie considérablement : il est positif à basse énergie, décroît de façon monotone alors que l'énergie de la sonde augmente, et passe à des valeurs négatives en passant par zéro. Ces passages à zéro ($\xi_{F,0}$) se situent à 1,95 eV et 1,85 eV pour

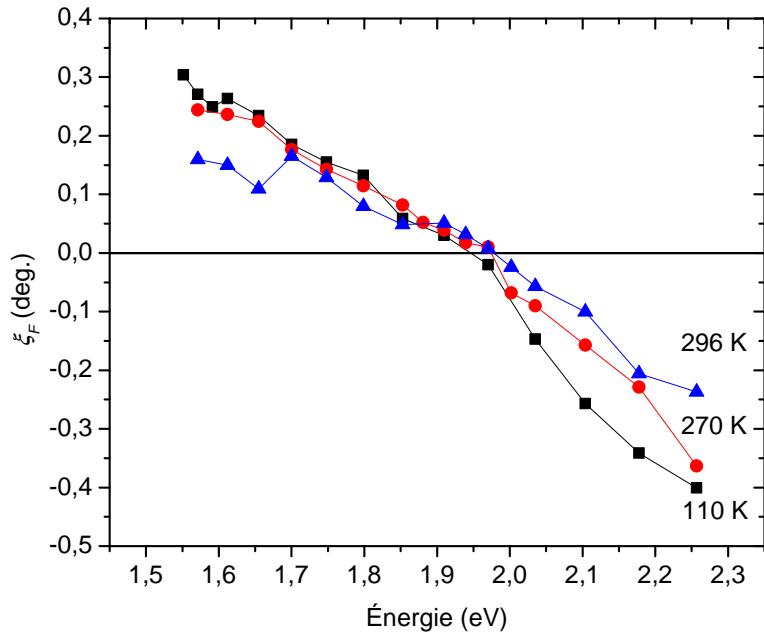


Figure 4.13 Réponse spectrale du dichroïsme circulaire magnétique ξ_F pour l'échantillon B4 à 110, 270 et 296 K pour des champs magnétiques appliqués de ± 410 mT. L'angle ξ_F est positif à basse énergie et passe par zéro autour de 1,95 eV pour tous les échantillons épicouches de type B et pour toutes les températures.

les échantillons B4 et C1, respectivement. Cette différence énergétique entre les passages à zéro (100 meV) est légèrement inférieure à la différence énergétique des maxima de rotation Faraday (130 meV) obtenue des spectres de la figure 4.10, mais conserve la dépendance en fraction volumique de la résonance magnéto-plasmonique d'un milieu effectif.

En reprenant le modèle de milieu effectif élaboré au chapitre 2, le DCM peut être évalué numériquement depuis nos paramètres expérimentaux ayant mené à la simulation des effets magnéto-optique en rotation en prenant la partie imaginaire de l'expression de la rotation Faraday totale en fonction des composantes de la permittivité complexe, $\xi_F = \text{Im} \left[\frac{\omega \sqrt{\mu_0}}{2} \frac{\epsilon_{\text{eff},t}}{\sqrt{\epsilon_{\text{eff},\perp}}} \right] l$. Les résultats de cette simulation sont tracés sur la figure 4.15 pour $f = 3,8$ et $13,7\%$, avec le même coefficient de relaxation dépendant de la fréquence et les mêmes paramètres de couplage magnéto-optique que ceux utilisés pour la simulation de rotation Faraday. Les passages à zéro du DCM y sont encore sous-estimés par rapport aux résultats expérimentaux, mais reproduisent le premier point de $\xi_{F,0}$ de chacune des courbes expérimentales et présentent encore le décalage vers les basses énergies du passage à zéro-DCM d'un milieu effectif à plus haute concentration volumique de nanoagrégats. Cette différence spectrale pour $\xi_{F,0}$, pour

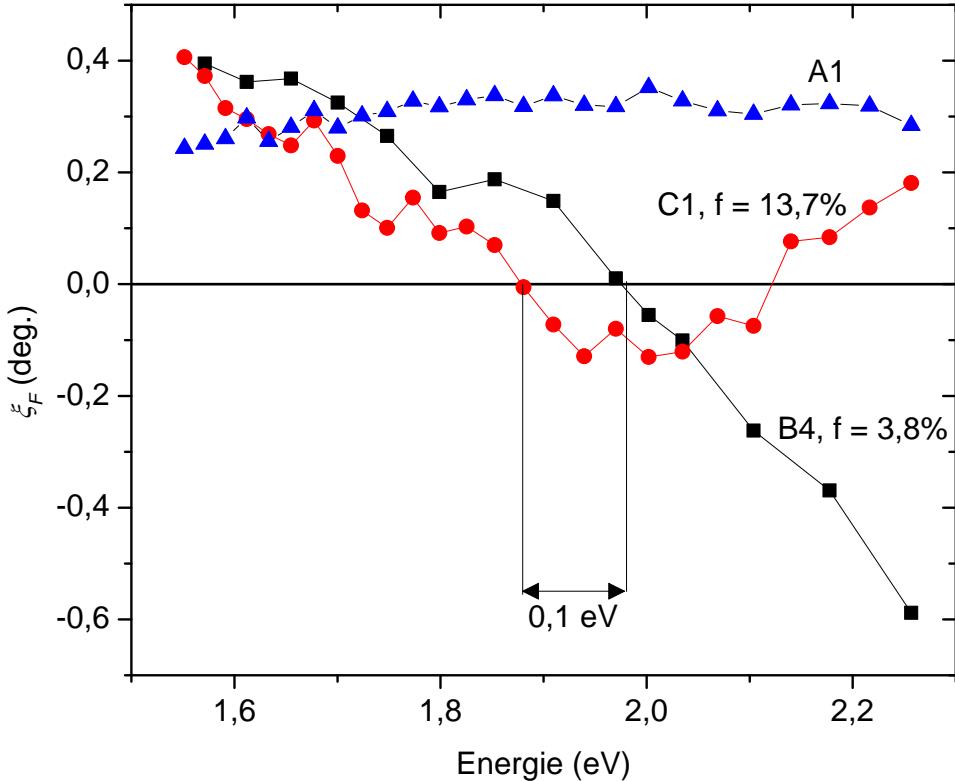


Figure 4.14 Réponse spectrale du dichroïsme circulaire magnétique ξ_F pour les échantillons A1, B4 et C1 à 287 K pour des champs magnétiques appliqués de ± 410 mT. Pour A1, le signal de DCM reste positif à environ 0,3 degrés sur tout le spectre. L'angle ξ_F est positif à basse énergie pour les deux épicouches et change de signe à plus basse énergie pour C1 comparativement à B4 (différence de 0,1 eV). Le dichroïsme continue de décroître pour B4 vers la bande interdite du GaP alors qu'il repasse par zéro et termine positif à la bande interdite de 2,26 eV pour C1

les deux concentrations, est 0,06 eV en simulation contre 0,1 eV par l'expérience.

Bien que ces points spectraux de zéro-DCM sont pratiquement à la même énergie que les points de rotation résonante dans le cas d'un milieu effectif simple constitué d'inclusions sphériques, on peut voir en comparant les courbes obtenues par simulations (voir les figures 4.11 et 4.15) que lorsque le milieu effectif prend en compte un paramètre de relaxation dépendant de la fréquence et une population d'ellipsoïdes de formes variables avec orientations aléatoires, les maxima de rotation effectifs et les points de zéro-DCM ne correspondent plus parfaitement. Le décalage entre la position de rotation Faraday maximale et de passage à zéro du DCM dans les simulations est de 90 meV pour les paramètres de l'échantillon B4. Dans nos résultats expérimentaux, il y a une différence énergétique d'environ 350 meV entre $\theta_{F,\max}$ et $\xi_{F,0}$ pour les échantillons B4 et C1. Cette différence plus importante que ce que la simulation laisserait présumer peut provenir de la dispersion qui augmente lorsque la longueur d'onde

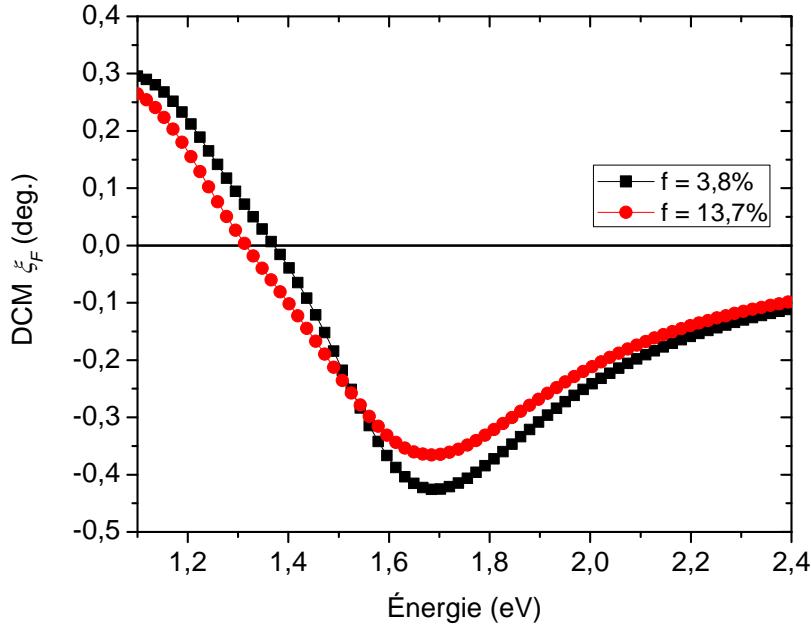


Figure 4.15 Calcul du dichroïsme circulaire magnétique ξ_F en fonction de l'énergie des photons incidents pour les paramètres des échantillons B4 ($f = 3,8\%$) et C1 ($f = 13,7\%$). Le point spectrale de passage à zéro du dichroïsme passe de 1,37 à 1,31 eV en augmentant la fraction volumique de MnP de 3,8 à 13,7%. Le champ magnétique effectif de couplage magnéto-optique λ_{WM} est fixé à 15 T pour B4 et 10,5 T pour C1, en accord avec la correspondance aimantation-champ magnétique appliquée, et validé par les courbes de rotation Faraday simulées et mesurées.

d'excitation est réduite et s'approche du seuil d'absorption de la matrice semi-conductrice (2,26 eV) dans les spectres magnéto-optiques des matériaux effectifs. Effectivement, une grande variation de la partie imaginaire et réelle de la permittivité du GaP pourrait faire varier le dichroïsme et n'est pas tenue en compte dans le modèle simplifié de permittivité constante et réelle de la matrice.

L'amplitude totale du DCM est vue sur la figure 4.13 comme décroissante avec l'augmentation de la température, conformément à l'origine magnétique du phénomène. Cela démontre donc également la dépendance magnétique de la partie imaginaire de la permittivité effective (dépendance clairement explicitée à la section 4.3 en ce qui à trait à la partie réelle de cette permittivité). Les passages à zéro des mesures de DCM de même que celles modélisées par simulation varient également en fonction de la concentration volumique de MnP des milieux effectifs de manière similaire, et supportent les hypothèses du couplage des effets magnéto-optiques aux effets magnéto-plasmoniques dans les milieux effectifs tels que les échantillons

de GaP:MnP.

Finalement, bien que le modèle de milieu effectif élaboré ne peut prédire avec exactitude la position spectrale de la résonance magnéto-plasmonique et son effet correspondant en rotation Faraday, il explique qualitativement les propriétés importantes des spectres magnéto-optiques en rotation Faraday et en DCM obtenus expérimentalement. Un modèle plus rigoureux prenant en compte la variation spectrale de la permittivité autant réelle qu'imaginaire des nanoagrégats ferromagnétiques métalliques et de la matrice semi-conductrice de GaP serait plus approprié pour précisément analyser les résonances observées.

4.6 Discussion sur l'origine des effets magnéto-optiques

Les mesures de rotation Faraday en fonction du champ magnétique et de la température, puis les mesures de rotation Faraday et de dichroïsme circulaire magnétique en fonction de l'énergie des photons sonde et de la température, nous ont permis de valider le modèle de milieu effectif présenté au chapitre 2. Notons que le modèle basé sur une réponse électromagnétique des électrons libres dans les inclusions de MnP dispersées dans une matrice hôte s'articule dans le cadre d'un milieu effectif de type mélange Maxwell-Garnett où les propriétés effectives émergentes comme la résonance magnéto-plasmonique sont observées dans nos systèmes de GaP:MnP et Ps:MnP. Dans le cas des systèmes en matrice de GaP mesurés, la concentration volumique des nanoagrégats semblent exercer une influence sur la position spectrale de la résonance magnéto-plasmonique, ce que le modèle corrobore quantitativement. L'ampleur de la rotation Faraday a été directement reliée à l'aimantation de la fraction de MnP de nos échantillons, et la proportionnalité nous indique que l'aimantation domine largement les effets magnéto-optiques. Pour rendre compte de la grandeur de la rotation Faraday mesurée dans les échantillons, deux coefficients de couplage magnéto-optiques ont été dérivés pour exprimer la rotation du plan de polarisation de la lumière en terme d'aimantation ou en terme de champ magnétique appliqué. Les variations de température des échantillons changent la réponse magnéto-optique mesurée. Cette dépendance en température est expliquée par le modèle comme une variation de l'aimantation, qui à son tour impacte significativement la gyrotropie des échantillons.

L'accord partiel du modèle avec certains aspects expérimentaux comme la dépendance en température des effets magnéto-optiques, l'impact de l'anisotropie magnétique effective sur les effets magnéto-optiques, l'importance de la permittivité de la matrice hôte, ou encore la présence de la résonance magnéto-plasmonique dont le maximum spectral est fonction de la concentration d'inclusions, nous indique que le modèle développé explique dans une bonne mesure la physique des phénomènes observés. D'un autre côté, l'apparition de phénomènes

non-prédits par la théorie comme le passage à zéro supplémentaire dans les spectres de DCM de l'échantillon C1, ou encore le décalage énergétique des résonances magnéto-plasmoniques entre modèle et expérience nous indique que certains aspects propres aux échantillons ne sont pas pris en compte dans le modèle. Tout d'abord, pour ce qui à trait à la composition des échantillons de type GaP:MnP, nous avons avancé comme hypothèse implicite que le Mn ne forme que des précipités de type MnP dans la matrice de GaP. Effectivement, d'après les mesures de spectroscopie des pertes d'énergie électronique (PEEL) sur les épicouches faites de GaP:MnP réalisées au MOVPE, il ne semble pas qu'il y ait de phase significative de semi-conducteur magnétique dilué (Ga,Mn)P dans les échantillons du groupe B [Lambert-Milot *et al.* (2008)]. Par contre, cette technique expérimentale a ses limites de sensibilité et les petites concentrations ($\leq 0.5\%$) de Mn substitutionnel et interstitiel dans le GaP peuvent ne pas être détectées. Dans le cas d'un GaP:MnP à plus haute concentration volumique de MnP comme l'échantillon C1, une phase de (Ga,Mn)P est possiblement présente. Si tel est le cas, deux mécanismes autres que la résonance magnéto-plasmonique sont attendus et pourraient contribuer aux effets magnéto-optiques, en particulier au dichroïsme circulaire magnétique, près du seuil d'absorption du GaP [Berciu *et al.* (2009); Belhadji *et al.* (2007)]. Premièrement, il se peut que l'effet Zeeman géant intervienne au niveau du DCM. Cet effet est largement utilisé pour expliquer le signe du dichroïsme près du seuil d'absorption dans les semi-conducteurs magnétiques dilués. Deuxièmement, la présence de niveaux piéges dans la bande interdite du GaP liés à la présence du Mn dans la matrice de GaP peut inverser le signe de l'effet magnéto-optique de dichroïsme magnétique circulaire. L'expérience nous montre justement que dans le cas de l'échantillon à très forte concentration volumique de MnP (C1 avec 13,7%), un renversement du signe du DCM lorsque l'énergie des photons incidents se rapprochent du seuil d'absorption du GaP est observé.

Dans le premier mécanisme, le signe du dichroïsme au seuil d'absorption indique le type de couplage magnétique (ferromagnétique ou anti-ferromagnétique) du terme de constante d'échange $p - d$ de la phase diluée présumée de (Ga,Mn)P, et ce même pour $T > T_C$ (voir [Berciu *et al.* (2009)]). Effectivement, notons que même si les températures d'opération ici employées se situent au-delà des températures de Curie des phases diluées de (Ga,Mn)P reportées en littérature ($T_C = 55$ K pour [Bihler *et al.* (2007)], 50 K pour [Winkler *et al.* (2011)] et 65 K pour [Scarpulla *et al.* (2005)]), les effets du terme de couplage d'échange ont un impact sur la magnéto-activité pour des températures bien au-dessus de la température de transition ferromagnétique [Berciu *et al.* (2009)]. Alternativement, les théories pour expliquer le ferromagnétisme dans les DMS fait également état de super-échange comme mécanisme prédominant sur la constante d'échange $p - d$. Dans un cas comme dans l'autre, l'interaction mène à un caractère ferromagnétique ou anti-ferromagnétique de la phase diluée, dépendant

de la densité de Mn substitutionnel ou interstitiel ainsi que l'emplacement du niveau de Fermi par rapport aux bandes d'impuretés. Près du seuil d'absorption du semi-conducteur, le champ magnétique effectif interne lève la dégénérescence des bandes selon la polarisation des spins et on observe une différence dans l'absorption des photons polarisés circulairement droit ou gauche. Cet effet n'est pas pris en compte dans le modèle de milieu effectif élaboré au chapitre 2 où la permittivité de la matrice est scalaire et indépendante de l'énergie (néglige l'approche au seuil d'absorption). Son effet devrait s'ajouter au passage à zéro de la DCM simulée basé seulement sur la réponse magnéto-plasmonique, et une contribution anti-ferromagnétique au dichroïsme circulaire magnétique proche du seuil d'absorption du GaP pourrait expliquer la différence de 35 meV entre le passage à zéro DCM des courbes simulées et mesurées.

Le deuxième mécanisme est probablement responsable de la différence entre les échantillons du groupe B et l'échantillon à plus forte concentration volumique de MnP C1. L'échantillon C1 présente effectivement un changement de signe du dichroïsme circulaire magnétique à 2,13 eV et redevient positif en se rapprochant du seuil d'absorption du GaP (2,26 eV). L'hypothèse avancée est que la plus grande concentration volumique de MnP se traduit vraisemblablement par une quantité accrue de Mn dans la structure épitaxiale de GaP, et que ces niveaux pièges modifient le signe du DCM dans l'approche au seuil d'absorption.

4.7 Pertes par absorption

Les pertes en transmission d'une onde électromagnétique dans le système de GaP:MnP proviennent à la fois de l'absorption et de la diffusion par les nanoagrégats de MnP. Considérant la taille nanométrique des inclusions de MnP, le phénomène d'absorption est considéré comme mécanisme principal d'atténuation de l'intensité lumineuse. Cette approche est soutenue par la théorie de Mie et la formulation des coefficients d'extinction sous forme de série, dans lesquels le premier terme domine et correspond à l'absorption par les nanoagrégats (voir [Bohren et Huffman (1983); Link *et al.* (1999); Liu *et al.* (1994)]).

Dans un échantillon où le faisceau de lumière peut traverser le matériau à plusieurs reprises suite aux réflexions partielles sur ses interfaces, le coefficient d'absorption (loi de beer-Lambert, $I = I_0 e^{-\alpha z}$) en fonction de l'énergie des photons peut être déduit des spectres de réflexion et de transmission optique en intensité (voir [Malerba *et al.* (2011); Cisneros (1998)]). En omettant les effets interférentiels liés aux réflexions multiples, le coefficient α des pertes par absorption peut s'écrire

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{-(1 + R^2 - 2R - T^2) + \sqrt{(1 + R^2 - 2R - T^2)^2 + 4T^2}}{2T} \right), \quad (4.6)$$

où R et T sont respectivement les coefficients de réflexion et de transmission, en intensité, de la lumière, et d l'épaisseur du matériau. Les mesures des coefficients R et T ont été effectuées sur les différents échantillons selon la technique présentée à la section 3.4.2. La figure 4.16 présente le spectre du coefficient α évalué depuis ces mesures pour les échantillons B1, B4 et le substrat de GaP des échantillons du groupe B.

Tel que discuté au chapitre 2, la résonance magnéto-plasmonique devrait avoir une signature claire à une énergie très similaire autant au niveau de la rotation Faraday, tel que mesuré, que dans les spectres d'absorption. Toutefois, comme le montre la figure 4.16, les mesures d'absorption spectrale n'ont pas démontrées de pics notables dans la région de forte magnéto-activité optique. Les spectres d'absorption présentent plutôt une augmentation monotone du coefficient d'absorption en se rapprochant du seuil d'absorption du GaP. Pour B1 et B4, sur la gamme de 1,2 à 2,2 eV, l'absorption est 10000 fois plus élevée que dans le substrat sous le seuil du GaP (voir encadré de la figure 4.16).

Le spectre du coefficient d'absorption de l'échantillon B1 présente une certaine ondulation qui ne semble pas être présente pour le substrat ou pour la couche plus épaisse de 2 μm (échantillon B4). Nous attribuons ces ondulations aux effets interférentiels dans les spectres de T et R , phénomène physique qui n'est pas considéré dans l'équation 4.6. Une modélisation adéquate des phénomènes d'interférence devrait réduire ces ondulations puisque le coefficient d'absorption est une propriété intrinsèque du matériau et indépendante de son épaisseur.

Nous croyons que l'absence de signature spectrale associée à l'absorption s'explique par des effets extrinsèques qui élargissent considérablement la résonance. Notamment, les larges excentricités des inclusions et leur orientation quasi-aléatoire dans la matrice de GaP, couplé au facteur d'amortissement dépendant de la fréquence, amènent une atténuation des spectres d'absorption plus marquée que sur les spectres de rotation Faraday, tel que discuté à la section 2.6. D'ailleurs, il a été démontré que même pour une distribution extrêmement fine de nanoagrégats (tous de même taille et forme), un métal de faible conductivité comme le MnP, comparé à l'or ou l'argent, peut perdre toute signature spectrale d'absorption (voir [Nolte (1994); Crouse *et al.* (1997)]). Finalement, il faut noter à quel point la courbe d'absorption spectrale des échantillons de GaP:MnP est plus importante sur tout le spectre que celle du

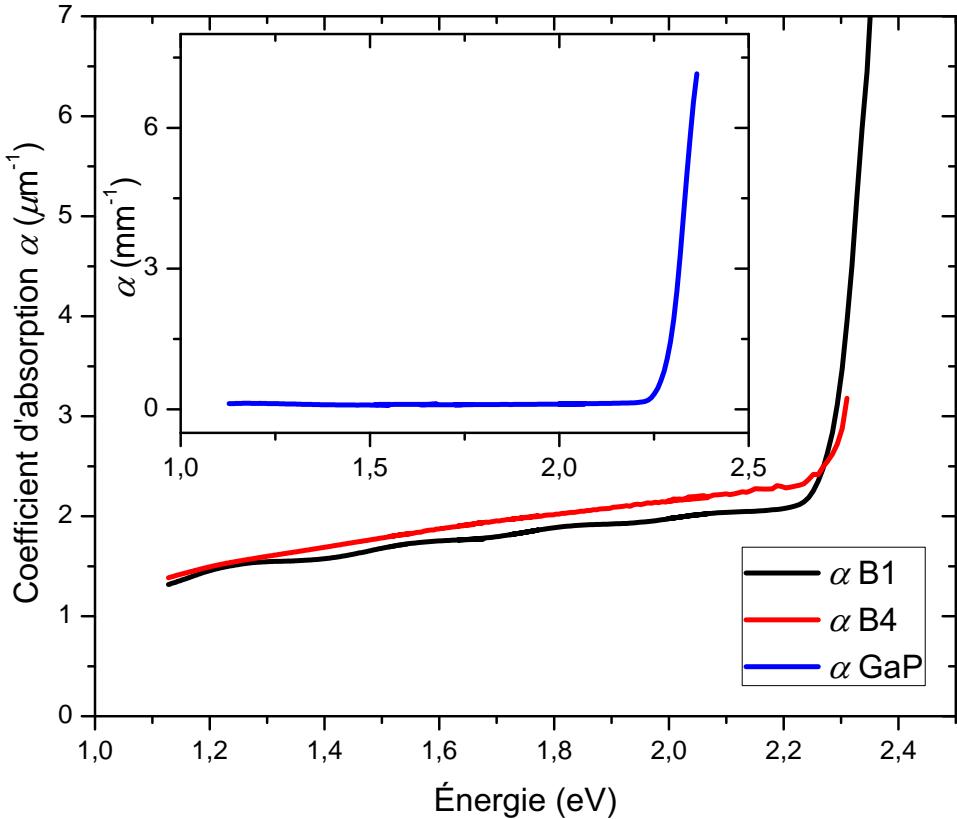


Figure 4.16 Mesure spectrale du coefficient d'absorption des échantillons B1 et B4, épicouches de GaP:MnP. En encadré, le coefficient d'absorption du substrat de GaP pour les mêmes énergies. Les mesures sont faites à température pièce. Le coefficient d'absorption des épicouches ne présente pas un pic marqué associé à la résonance plasmonique, mais plutôt une augmentation homogène de 4 ordres de grandeur de l'absorption sur tout le spectre. Nous attribuons l'évasement de la résonance aux effets extrinsèques des nanoagrégats de MnP, menant à une absorption aussi forte sur tout le spectre dans les épicouches de GaP:MnP.

substrat de GaP. Si les nanoagrégats de MnP répondent de manière idéale dans le cadre d'un modèle de Drude, la composante d'absorption associée à ces inclusions devrait être plutôt fine spectralement. Or comme l'augmentation du coefficient d'absorption est plutôt homogène sur tout le spectre, nous croyons que les effets extrinsèques ont un impact majeur sur l'étalement de la composante absorbante de la résonance plasmonique.

Les métaux tels que le cuivre et l'argent sont habituellement favorisés pour l'obtention des résonances plasmoniques. Outre leurs faibles pertes par conduction et donc leur fine résonance, ces matériaux sont très bien décrits par le modèle de Drude pour la modélisation de leur permittivité. Effectivement, l'obtention de la résonance plasmonique implique une condition simple sur le dénominateur de la polarisabilité des inclusions. En prenant le cas simple de sphères comme inclusions, sans le caractère tensoriel de la gyrotropie, la condition

de résonance plasmonique est vue à l'équation 2.29. Cette condition, $\epsilon_i = -2\epsilon_m$, ne peut être obtenue parfaitement que si la permittivité des inclusions ϵ_i est réelle et négative, avec une matrice hôte de permittivité réelle et positive. Cette condition ne s'obtient que de manière non-idiéale lorsque le métal possède une permittivité avec une bonne quantité imaginaire, ou avec une signature spectrale qui s'écarte du modèle de Drude. Or le MnP, avec ses liens partiellement covalents, possède de toute évidence une bonne part de transition interbandes qui peuvent empêcher d'exprimer la permittivité intrinsèque sous la forme de l'équation 2.12, et imposent plutôt une sommation de différentes résonances associées aux énergies correspondant aux transitions. Ce faisant, une condition énergétique unique pour la résonance n'existe plus et la signature de la résonance plasmonique peut être superposée et perdue dans l'homogénéisation MG des différentes transitions interbandes. Notre modèle de milieu effectif basé sur une permittivité de type Drude pour les inclusions ne prend pas en compte ces transitions additionnelles.

Le coefficient d'absorption en intensité α à 1,89 eV (655 nm) est de $23,00 \mu\text{m}^{-1}$ pour l'échantillon A1, $2,01 \mu\text{m}^{-1}$ en moyenne pour les échantillons du groupe B and $5,08 \mu\text{m}^{-1}$ pour C1. Bien que la rotation par unité d'épaisseur est comparable dans les différents échantillons, l'absorption est sensiblement plus prononcée dans la couche de MnP. En normalisant la constante de Verdet par la valeur d'absorption en intensité, nous obtenons une figure de mérite en $\theta_F/(\text{dB})$ pour les différents échantillons que l'on peut comparer. Cette figure de mérite aux résonances respectives (1,89 eV pour la couche mince de MnP) et à 270 K est de 0,16, 0,33 et $0,34^\circ/(\text{dB}\cdot\text{T})$ pour les échantillons A1, B1-4 et C1, respectivement. Comparées à la couche mince de MnP, les couches épitaxiales de GaP:MnP augmentent la figure de mérite d'un facteur 2.

Notons que même avec une augmentation de la figure de mérite comparé au MnP en couche mince, les composés GaP:MnP ne présentent pas un ratio de rotation sur pertes acceptable pour des applications dans leur forme actuelle. Une figure de mérite de l'ordre de $45^\circ/(\text{dB}\cdot\text{T})$ est souhaitable pour être envisagée comme une solution technologique aux isolateurs optiques intégrés [Zaman *et al.* (2008)]. Les matériaux utiliser en ce moment comme la ferrite d'yttrium, connue sous le nom de grenat d'yttrium et de fer (YIG), dopé de bismuth ou de césum, peuvent obtenir des rotations de l'ordre de 1000 degrés/mm, pour des pertes inférieures à 0,1 dB en absorption aux longueurs d'ondes utilisées dans les télécommunications [Machida *et al.* (1987); Zhang *et al.* (2002); Sekijima *et al.* (1999)]. Les matériaux de cette classe présentant une toute autre problématique quant à leur intégration à la technologie des semi-conducteurs, la comparaison directe de leur figure de mérite n'est donc pas adéquate. D'autre part, les YIG de bonne qualité sont habituellement obtenus en utilisant une technique d'épitaxie en phase liquide, technique indésirable pour l'obtention rapide de dispositif à coûts

modiques. Pour s'affranchir des YIG et de l'inhérente limitation de croissance et d'intégration, plusieurs matériaux sont employés, avec des succès mitigés, dont les oxydes de fer $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ intégré au silicium [Teper *et al.* (2003)] avec $0,08^\circ/(\text{dB}\cdot\text{T})$, ou le MnAs dans le GaAs [Akinaga *et al.* (2000, 2002)] avec $0,034^\circ/(\text{dB}\cdot\text{T})$. Les rotations Faraday et les pertes associées à ces matériaux sont comparables mais tout de même inférieures à nos GaP:MnP, et davantage de recherche sera nécessaire pour détrôner les YIG comme isolateur optique malgré leurs limitations.

4.8 Optimisation des effets magnéto-optiques

En se basant sur les résultats des simulations pour diverses géométries d'inclusions, et en faisant une corrélation avec les résultats expérimentaux obtenus pour divers échantillons présentant différentes caractéristiques structurales, nous pouvons prédire le type d'épicouche qui serait idéal d'obtenir pour maximiser les effets magnéto-optiques dans les systèmes hétérogènes épitaxiaux GaP:MnP. La figure 4.17 montre le comportement de la rotation Faraday totale telle qu'elle devrait se comporter, selon le modèle, pour un système GaP:MnP composé de 3,8% d'inclusions de MnP et d'une épaisseur de 2 microns. La figure présente le cas de sphères et d'ellipsoïdes possédant un ratio d'axe long sur court de 2:1, qui sont alignés avec le champ magnétique appliqué. La simulation prend en compte un champ interne effectif tel qu'il a été défini pour obtenir la concordance en amplitude entre les résultats expérimentaux sur l'échantillon B4 et les simulations pour les même paramètres.

La première chose que l'on peut voir est l'ampleur de la rotation qui peut survenir dans ce type de configuration « idéale ». Les rotations Faraday dans cette simulation sont plus de 2 fois plus importantes que dans les matériaux sondés pour la courbe en rouge (marquée de cercles), correspondant à des inclusions sphériques. Cela s'explique par la faible étendue spectrale des différentes contributions à la résonance effective : les inclusions de même forme affinent et rendent plus importante la magnéto-activité résonante. Dans le cas des échantillons étudiés expérimentalement, l'orientation quasi-aléatoire des axes principaux des nanoagrégats tend à évaser grandement les effets magnéto-optiques.

Une autre considération à prendre en compte est la concordance entre les axes magnéto-cristallins et les axes de croissance des inclusions de MnP dans l'épicouche de GaP. La courbe en rouge (pour des inclusions sphériques) de la figure 4.17 présente l'uniformité des inclusions d'un point de vue structural, et ne majore pas l'amplitude de l'effet Faraday basé sur l'alignement des axes faciles d'aimantation. Effectivement, pour cette simulation, l'axe facile magnéto-cristallin est pris comme étant aléatoirement orienté dans l'espace par rapport à la matrice de GaP. Il s'agit d'une évaluation de la rotation Faraday minimale que devrait

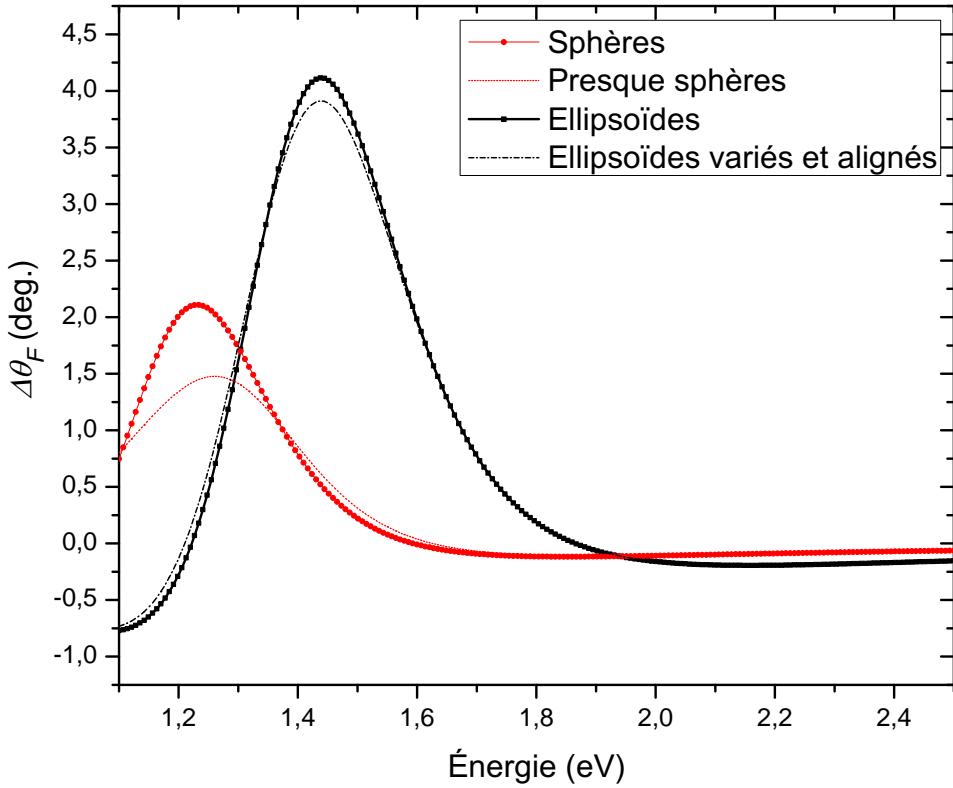


Figure 4.17 Calculs de la rotation Faraday totale à des champs magnétiques appliqués de ± 410 mT pour un échantillon de GaP:MnP de 2 microns d'épaisseur et 3,8% de fraction volumique de MnP. En rouge (cercles), la simulation pour des inclusions de forme sphériques, et en noir (carrés) pour des ellipsoïdes allongés alignés selon la normale de l'épicouche et possédant un grand axe deux fois plus grand que l'axe court. La position énergétique de la résonance magnéto-plasmonique peut être ajustée en contrôlant le facteur de forme des inclusions ellipsoïdales. L'amplitude de la rotation Faraday totale obtenue devrait être 2 fois plus importante que dans les présents matériaux dans le cas de sphères où l'axe facile d'anisotropie magnéto-cristalline est orienté de manière aléatoire, et plus de 4 fois plus importante dans le cas d'un matériau composé d'ellipsoïdes alignés avec le champ magnétique appliqué. Les courbes en pointillés sous les résonances représentent la rotation Faraday aux même conditions lorsque les sphères et les ellipsoïdes, respectivement, ont une certaine distribution de forme autour de la forme de référence. L'impact pour une distribution de forme autour de la sphère est clairement plus marqué.

générer une population d'inclusions sphériques où les axes magnéto-cristallins peuvent être orientés de manière aléatoire. Dans le cas d'un matériau effectif où les inclusions sont de forme ellipsoïdale (courbe en noir, marquée de carrés), il est possible d'envisager le scénario du meilleur cas de figure : les grains de MnP crûs possèdent leur axe facile d'anisotropie magnéto-cristalline orienté selon leur axe géométrique. Ce type de concordance a été détecté dans les nanoagrégats de MnP crûs par MOVPE dans les épicouches de GaP [Lambert-Milot *et al.* (2012); Lacroix *et al.* (2009)]. Dans ce cas, le champ magnétique interne effectif qui sert de couplage entre l'aimantation et la gyrotropie du milieu est maximisée. L'amplitude de la rotation Faraday y est alors plus importante par un facteur d'au moins 4 comparé aux spectres obtenus sur les échantillons actuels.

Il y a un autre aspect important relatif à l'obtention de nanoagrégats allongés orientés selon la normale de l'échantillon. Les courbes en pointillés de la figure 4.17 montrent respectivement l'effet d'une distribution de forme autour de la sphère (en rouge) et de l'ellipsoïde allongé (en noir). Cette distribution est uniforme dans les deux cas, et borne le ratio a_x/a_z dans l'intervalle $[\frac{1}{2}, \frac{3}{2}]$ pour les sphères et dans l'intervalle $[\frac{3}{2}, \frac{5}{2}]$ pour les ellipsoïdes. Lorsque les inclusions ont une certaine variation dans leur facteur de forme autour de la forme sphérique, l'impacte sur l'évasement de la résonance magnéto-plasmonique est relativement important. Par contraste, si la forme moyenne des nanoagrégats est un ellipsoïde allongé possédant un ratio d'axe long sur axe court de l'ordre de 2:1, une même distribution de facteur de forme a beaucoup moins d'impact sur la résonance magnéto-plasmonique, et l'évasement subséquent de la résonance effective du composé est moindre.

Quant à l'orientation aléatoire des nanoagrégats dans la matrice, les simulations déjà présentées au chapitre 2 laissent croire qu'il ne s'agit pas de la voie à suivre pour optimiser les effets magnéto-optiques. Premièrement, la résonance magnéto-plasmonique dans le matériau effectif est largement étalée et évasée lorsque les différentes inclusions contribuent aux propriétés effectives globales du matériau selon leur tenseur de dépolarisatîon propre, désaxé par rapport à l'axe de gyrotropie. Deuxièmement, l'importance de la concordance des axes magnéto-cristallins faciles du MnP avec l'axe de gyrotropie du matériau effectif a été mis en évidence par la comparaison des échantillons du groupe B et l'échantillon C1. Afin de maximiser cette concordance, il faut minimiser l'orientation aléatoire des inclusions. La figure 4.18 montre l'effet d'avoir une population d'ellipsoïdes et de sphères dont l'orientation n'est pas fixée par rapport à l'axe de gyrotropie, et qui possèdent la même variation de facteurs de forme que pour la figure 4.17. On constate que la rotation Faraday est largement atténuée. Effectivement, l'orientation aléatoire des nanoagrégats fait en sorte que la composante effective de l'anisotropie magnéto-cristalline orientée selon l'axe de gyrotropie est très faible, et le signal magnéto-optique en est largement diminué.

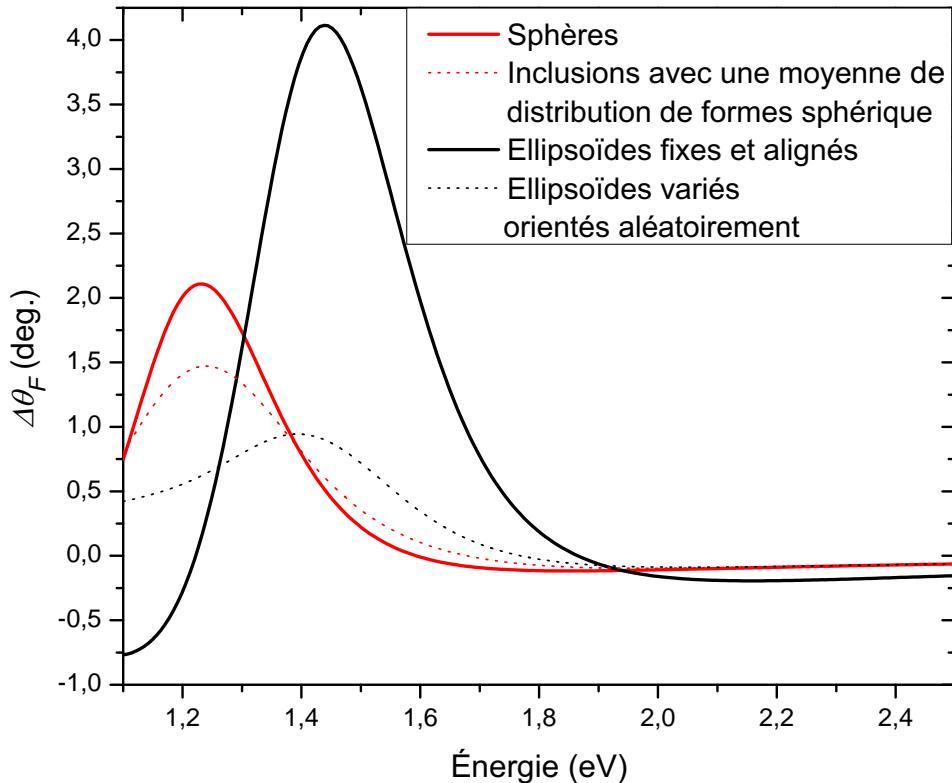


Figure 4.18 Calculs de la rotation Faraday totale à des champs magnétiques appliqués de ± 410 mT pour un échantillon de GaP:MnP de 2 microns d'épaisseur et 3,8% de fraction volumique de MnP. En rouge, la simulation pour des inclusions de forme sphériques, et en noir pour des ellipsoïdes allongés alignés selon la normale de l'épicouche et possédant un grand axe deux fois plus grand que l'axe court. Les courbes en pointillés sous les résonances représentent la rotation Faraday aux même conditions lorsque les sphères et les ellipsoïdes ont une certaine distribution de forme autour de leur forme de référence respective et ont la possibilité d'être orientés de manière aléatoire par rapport à la matrice. L'impact est clairement plus important dans le cas des ellipsoïdes, où perdre l'orientation de l'axe d'anisotropie des nanoagrégats selon la normale de l'échantillon fait décroître la rotation Faraday effective du composé de GaP:MnP à un niveau comparable à ce qui est obtenu expérimentalement sur les échantillons.

Il y a également un autre point important à apporter au sujet de l'orientation des inclusions. La simulation des effets magnéto-optiques des nanoagrégats possédant une forme ellipsoïdale mais étant orientés de manière transverse au champ magnétique appliqué se bute aux problèmes de dichroïsme et de biréfringence mentionnés à la section 2.5. Effectivement, si le matériau effectif ne présente pas une orientation aléatoire de ces inclusions, ou si la symétrie axiale le long du vecteur k traversant le matériau n'est pas assurée, le matériau agit alors de manière fortement anisotrope, rendant nulle toute tentative de faire ressortir un effet magnéto-optique, beaucoup trop faible devant le dichroïsme et la biréfringence.

Finalement, dans le cas idéal dépeint par les ellipsoïdes allongés orientés selon l'axe de gyrotropie, il est hasardeux de se prononcer sur l'évaluation de la figure de mérite. Pour l'évaluer, il faudrait que le modèle puisse adéquatement reproduire les spectres d'absorption, afin de donner une idée de la proportionnalité entre les pertes dues aux résonances plasmoniques et les effets magnéto-optiques. Dans le cas présent, les effets magnéto-optiques mesurés sur les échantillons ont permis d'évaluer l'ordre de grandeur du coefficient de couplage qui serait nécessaire pour modéliser l'ampleur des rotations Faraday par l'approche de milieu effectif. Or sans l'apparition de la signature spectrale de la résonance dans les pertes, où les pics devraient être d'un ordre de grandeur plus prononcé en terme du coefficient α , il est spéculatif de tenter d'extrapoler le ratio de rotation Faraday sur pertes. Toutefois, en se basant sur les mesures faites sur les échantillons du groupe B et C1, nous pouvons avancer que si les pertes ne sont pas significativement modifiées par l'obtention d'inclusions ellipsoïdales dont le facteur de forme est contrôlé et alignées avec l'axe de gyrotropie, la figure de mérite à la résonance magnéto-plasmonique devrait être d'au moins 4 fois plus grande, donc d'environ $1,32^\circ/(dB \cdot T)$. Assurément, les pertes demeurent un élément très limitant pour l'utilisation de ces matériaux dans des applications en transmission. Une meilleure compréhension des mécanismes extrinsèques menant aux larges pertes sur tout le spectre, ainsi que la modélisation des processus interbandes dans le MnP devront faire l'objet d'une étude plus attentive pour déterminer les conditions où la magnéto-activité géante des nanoagrégats de MnP peut être exploitée.

4.9 Synthèse

Les pnictures de manganèse (MnX , avec $X = P, As, Sb, Bi$) ont de très forts couplages spin-orbite, et par conséquent des propriétés magnéto-optiques importantes (voir [Coey (2010)]). Les résultats présentés dans ce chapitre confirment que cela est également le cas pour le MnP, matériau moins étudié que ses semblables. Le GaP:MnP offre de nombreux avantages attrayant comparé au similaire GaAs:MnAs. Premièrement, il présente une bande interdite

située à plus haute énergie, ce qui laisse ouverte la fenêtre spectrale du visible et du proche infrarouge pour des applications optiques en transmission. Deuxièmement, le paramètre de maille du GaP est très semblable au silicium (moins de 0,4 % de désaccord), ce qui en fait un candidat de choix pour des croissances épitaxiale et l'intégration de fonctionnalités opto-électroniques en compatibilité à la technologie existante. Troisièmement, la rotation Faraday par unité d'épaisseur à une température de 289 K sous un champ d'induction magnétique appliqué de 200 mT pour le GaP:MnP surpassé celle du GaAs:MnAs [Akinaga *et al.* (2000)] d'un facteur 2, bien que les nanoagrégats de MnP soit pratiquement à leur transition de phase paramagnétique. Finalement, cette activité magnéto-optique accrue n'est pas accompagnée de pertes additionnelles par absorption, les données de pertes d'intensité en transmission étant comparables dans les deux systèmes pour les énergies étudiées.

Les mesures de magnétométrie et la trace d'hystérésis par méthode magnéto-optique démontrent hors de tout doute que l'origine de l'effet Faraday est directement lié à l'aimantation de la phase MnP dans les composés GaP:MnP. La concordance des courbes obtenues a permis d'établir des grandeurs de couplage magnéto-optique tel que le coefficient K , reliant l'aimantation à la rotation induite sur le faisceau sonde à 1,89 eV (655 nm) et la constante de Verdet des échantillons de GaP:MnP, de l'ordre de 2 à 6 °/T μm, afin de mesurer la rotation induite par unité de champ magnétique appliqué. L'ampleur de ces rotations Faraday, calculées au champ coercitif des différentes échantillons sur les courbes d'hystérésis magnéto-optiques, en fonction de l'épaisseur réelle des épicouches, est très élevée et se compare avantageusement aux différents YIG. Ces grenats de fer et yttrium, utilisés au niveau des isolateurs optiques, par exemple, possèdent une rotation par Tesla et épaisseur de un à deux ordre de grandeurs [Cooper *et al.* (1968); Krumme *et al.* (1984)] inférieurs à nos matériaux effectifs dans le visible. Notons aussi que les YIG présentent un pouvoir de rotation qui s'estompe dans l'infrarouge, alors que les composés de type GaP:MnP peuvent y présenter un maximum. Les hystérésis magnéto-optiques et magnétométriques ont également permis de mesurer des quantités comme l'aimantation rémanente (selon l'axe d'application du champ magnétique) en fonction de la température, ainsi qu'une évaluation statistique de l'orientation des axes faciles magnéto-cristallins des inclusions.

Les mesures spectrales ont quant à elles permis de corroborer le modèle classique élaboré au chapitre 2 pour expliquer la présence d'un effet magnéto-optique géant lié à une résonance magnéto-plasmonique. Les mesures effectuées sur les différents échantillons ont démontré la dépendance en fraction volumique de la résonance, tel que prédit par le modèle, la dépendance sur la permittivité de la matrice hôte, ainsi que la forme très évasée de la résonance prévue pour des distributions de forme d'inclusions aussi larges que celles obtenues par la méthode de croissance actuelle de GaP:MnP. Aussi, les mesures spectrales de dichroïsme circulaire

magnétique présentent un passage à zéro prédit par la théorie, et dépend correctement de la fraction volumique d'inclusions. Bien que la correspondance énergétique ne soit pas parfaite pour ce point de zéro-DCM, des hypothèses sont avancées pour expliquer la différence entre modèle et expérience, telles que l'approche au seuil d'absorption du GaP qui n'est pas prise en compte dans le permittivité de la matrice, ou encore les effets du Mn substitutionnel et interstitiel dans le cas de l'échantillon à forte concentration en MnP.

Finalement, les outils de simulation sont utilisés pour démontrer comment un matériau idéal pourrait augmenter de manière significative, et contrôler dans sa position spectrale, la rotation Faraday résonante dans un système de milieu effectif. Les figures des mérite avancées par l'optimisation des systèmes de milieu effectif de type GaP:MnP restent toutefois inférieures à ce qui est nécessaire pour des applications optiques en transmission. Par contre, ces figures de mérite sont basées sur la caractérisation expérimentale de nos échantillons, et possèdent une large part d'incertitude. La donnée manquante la plus importante se situe probablement au niveau du ratio de rotation Faraday sur pertes par absorption, intrinsèque aux systèmes de milieu effectif à base d'inclusions de MnP. Effectivement, l'ampleur de la rotation mesurée expérimentalement a servi à évaluer le coefficient de couplage magnéto-optique nécessaire pour reproduire par la simulation les courbes spectrales de rotation Faraday, dans le cadre d'un modèle où les inclusions ont une très large distribution de forme et sont orientées aléatoirement. Or cette simulation prédit également une résonance dans le spectre d'absorption, qui n'est pas détectée expérimentalement. Alors si les effets d'étalement de la résonance dans l'aspect dissipatif de la permittivité diagonale effective sont si important que le modèle n'arrive pas à les modéliser adéquatement, le spectre des rotations Faraday devrait souffrir du même sort. Comme la résonance magnéto-optique est clairement identifiable dans les rotations Faraday spectrales et au niveau du dichroïsme circulaire magnétique, nous pourrions sous-estimer le réel coefficient de couplage significativement. Dans ce cas, la figure de mérite pourrait en être également fortement bonifiée. Dans tous les cas, la modélisation des processus extrinsèques ayant un impact sur l'absorption dans le milieu effectif (distribution d'orientation et de forme des inclusions) semble avoir atteint ses limites dans son application à expliquer les pertes dans nos matériaux, et une meilleure compréhension des mécanismes intrinsèques tels que les transitions interbandes sont nécessaires pour approfondir la caractérisation des systèmes de type GaP:MnP et pour connaître les bornes inhérentes à l'emploi du MnP comme inclusion pour obtenir des effets magnéto-optiques.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

5.1 Synthèse des travaux

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse a permis de mettre en lumière l'activité magnéto-optique des matériaux effectifs constitués de nanoagrégats de MnP encastrés dans une matrice épitaxiale de GaP. Ces propriétés optiques ont été mesurées en fonction du champ magnétique appliqué, de l'énergie de la radiation électromagnétique en transmission depuis le proche infrarouge jusqu'à la bande interdite du GaP, de la polarisation de la lumière incidente ainsi qu'en fonction de la température.

Les courbes d'hystérésis magnéto-optiques et magnétométriques démontrent hors de tout doute la proportionnalité de la gyrotropie effective des composés et de l'aimantation. Les rotations Faraday mesurées dans les matériaux à base de MnP montrent effectivement une correspondance à l'aimantation issue de la phase de MnP, et l'amplitude du champ magnétique appliqué n'a que peu d'impact devant le facteur de couplage entre l'aimantation et le champ électromagnétique oscillant de la radiation en transmission. En d'autres termes, le champ effectif qui donne lieu à la gyrotropie est dominé par le terme $\lambda_W M$, terme qui sert à majorer la réponse cyclotronique dans le modèle.

La grandeur de la rotation Faraday à 1,89 eV (655 nm) induite par la gyrotropie (champ effectif $\lambda_W M$) a été mesurée comme étant plus grande dans les systèmes de GaP:MnP que dans le MnP par un facteur d'environ 20%. Cette augmentation de la gyrotropie a été déduite des mesures magnéto-optiques et magnétométriques, et est indépendante des variations de concentrations volumiques de MnP et de leur anisotropies magnétiques. Le coefficient de couplage entre l'aimantation et l'activité optique (rotation du plan de polarisation) est d'environ $15,3^\circ/(T \cdot \text{nm})$ pour les composés de type GaP:MnP alors qu'il est de $12,5^\circ/(T \cdot \text{nm})$ pour la couche mince de MnP. La rotation Faraday accrue dans le matériau effectif est associée à la résonance magnéto-plasmonique à une énergie voisine (1,57-1,70 eV). Cette rotation induite par l'aimantation du MnP est considérable lorsque comparée à d'autres matériaux, comme le $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($58^\circ/(T \cdot \mu\text{m})$) à 635 nm [Adachi *et al.* (2000)].

Les mesures spectrales de rotation Faraday ont permis de mettre en évidence la résonance de l'activité MO dans le proche infrarouge et elle est associée à la résonance magnéto-plasmonique du milieu effectif. Le modèle théorique élaboré au chapitre 2, basé sur la réponse des électrons dans les inclusions métalliques dont la permittivité intrinsèque suit le modèle de

Drude, permet d'expliquer cette résonance magnéto-plasmonique. La position spectrale dans le proche infrarouge de la résonance découle de fait que les inclusions sont encastrées dans la matrice de GaP, laquelle décale, par son contraste diélectrique, les réponses électroniques du MnP. La concentration volumique de MnP joue également un rôle dans la position spectrale de la résonance magnéto-plasmonique, ce que démontre l'expérience et que le modèle réussit à adéquatement prédire.

Dans l'approche de milieu effectif basée sur les règles de mélange de type Maxwell-Garnett employée pour modéliser les caractéristiques effectives de nos systèmes de GaP:MnP, les précipités de taille nanométrique qui sont encastrés dans la matrice hôte ont la possibilité de prendre différentes formes et orientations. Ces degrés de libertés permettent de modéliser qualitativement la forme évasée de la résonance magnéto-plasmonique. Le signal de dichroïsme circulaire magnétique associé aux rotations Faraday est également qualitativement reproduit par le modèle théorique, mais un certain décalage énergétique demeure significatif entre l'expérience et le modèle. Nous croyons que les effets relatifs aux phase diluées de GaMnP et de l'approche à la bande interdite du GaP expliquent ces différences.

Le modèle de milieu effectif a été élargi pour prendre en compte la gyrotropie effective découlant de la nature métallique et ferromagnétique des inclusions. Pour ce faire, un champ interne effectif de Weiss est employé pour majorer les réponses cyclotroniques des électrons dans le MnP et simuler le couplage spin-orbite. Cette approche réussit à reproduire l'amplitude des rotations Faraday pour des paramètres réalistes et conserve la signature magnéto-plasmonique comme phénomène prédominant dans la réponse effective.

Les pertes par absorptions mesurées dans les échantillons ne présentent pas la signature de la résonance plasmonique attendue comme allant de paire avec la réponse magnéto-optique. Basé sur la nature partiellement covalente des liaisons dans le MnP, le métal pourrait bien se comporter que partiellement comme un métal de Drude, et une permittivité avec différentes contributions de transitions interbandes dans le spectre électromagnétique sous la fréquence plasma du MnP pourrait bien diminuer la qualité de la résonance plasmonique. Une autre alternative pour expliquer une permittivité plus complexe que celle prédicta par le modèle de Drude serait de considérer les effets de charge dans les déplacements électroniques (effectivement les interactions électrons-électrons et le désordre), soit le modèle Drude-Smith [Smith (2001)]. Encore là, l'impact serait de réduire la qualité de la résonance plasmonique dans le milieu Maxwell-Garnett. De plus, les échantillons ont été obtenus sur des substrats de GaP hautement dopés de niveaux pièges pour minimiser les porteurs libres. Ce faisant, une composante en absorption significative a été introduite dans le GaP sous le seuil d'absorption, et la difficulté d'obtenir la condition de résonance plasmonique dans la permittivité effective en a été augmentée.

En prenant le ratio de rotation Faraday sur les pertes par absorption, une figure de mérite qui indique le potentiel pour des applications en transmission est établie. Les matériaux effectifs de type GaP:MnP présentent une figure de mérite de l'ordre de $0,33^\circ/(\text{dB}\cdot\text{T})$, soit le double de la couche mince de MnP ($0,16^\circ/(\text{dB}\cdot\text{T})$), à 270 K et 1,89 eV. Les systèmes effectifs présentent donc de meilleures rotations Faraday par quantité de MnP (et d'aimantation), et un meilleur ratio d'activité MO sur pertes par absorption comparé au MnP massif.

5.2 Contributions originales

La mesure des effets magnéto-optiques dans le MnP et dans les composés GaP:MnP et Ps:MnP n'ont pas été répertoriés dans la littérature en dehors des travaux présentés dans cette thèse et dans les articles publiés. Il s'agit d'une contribution très importante car bien que l'ampleur du couplage spin-orbite des pniitures de manganese est bien répertoriée [Coey (2010)], et qu'il y a des mesures optiques sur des composés comme le MnAs et le GaAs:MnAs [Akinaga *et al.* (2000, 2002)], le MnP n'avait pas été étudié et demeure un matériau très prometteur.

Le constat de la proportionnalité entre les effets magnéto-optiques et l'aimantation dans les systèmes à base de MnP est également une contribution originale importante. Les effets Faraday, par exemple, sont souvent caractérisés pour des champs magnétiques appliqués connus sans nécessairement tenir compte de l'aimantation (en phase ferromagnétique). Dans le cadre de cette thèse, nous avons démontré que la gyrotropie de la permittivité dans les composés à base de MnP est principalement gouvernée par les moments magnétiques. En fait, le champ magnétique appliqué modifie l'état d'aimantation du milieu mais ne contribue pas significativement, en soit, aux effets magnéto-optiques. La correspondance entre l'aimantation et la rotation Faraday étant indépendante des variations de température, nous avons également montré que le couplage spin-orbite n'est pas significativement modifié par l'énergie thermique du système.

Les mesures spectrales sont également une contribution originale. La mise en évidence de la dépendance en fraction volumique de MnP du maximum spectral d'effets magnéto-optiques, associé à la résonance magnéto-plasmonique, est novateur. Une telle dépendance des résonances plasmoniques dans les systèmes plus classiques à base d'inclusions d'or ou d'argent est bien connue, mais l'aspect magnéto-optique associé n'avait pas été répertorié.

L'ensemble des mesures optiques et magnéto-optiques ont été effectuées grâce au montage mis au point au laboratoire. Son aspect modulaire permet de varier la température des échantillons de 10 à 325 K, d'appliquer un champ magnétique bipolaire allant jusqu'à 410 mT, de sélectionner la polarisation incidente et émergente de l'échantillon et de sélectionner

une longueur d'onde allant du bleu au proche infrarouge. Le système ainsi réalisé est un atout considérable pour faire des caractérisations optiques et magnéto-optiques. Ce type de montage n'est pas unique mais présente une modularité particulièrement intéressante qui a permis de sonder des matériaux fortement absorbant en transmission. Les mesures ont nécessité une quantité appréciable d'itérations sur les montages expérimentaux pour faire ressortir les propriétés sondées.

La mesure de la température de transition de phase du MnP par méthode optique est également une contribution originale. La méthode de la rotation Faraday rémanente a permis de corroborer les méthodes basées sur la magnétométrie explorées dans le mémoire de Nicolas Schmidt. La méthode optique basée sur la susceptibilité magnétique, elle, n'a jamais été à notre connaissance employée pour caractériser des échantillons en transmission optique comme nous l'avons fait. La méthode est amplement employée pour caractériser les transitions de phase en mode réflexion dans le visible et IR (effet Kerr magnéto-optique alternatif, ac-MOKE) [Arnold *et al.* (1997); Berger *et al.* (1994); Aspelmeier *et al.* (1995)], mais il s'agit à notre connaissance d'une première en transmission dans le régime optique. Les résultats obtenus avec cette méthode sont d'ailleurs très intéressants : ils corroborent les résultats obtenus par magnétométrie et fournissent de surcroit une information sur la distribution de température de transition de phase des différents éléments magnétiques dans le matériau. Cet aspect de la caractérisation optique est particulièrement adapté pour sonder des systèmes effectifs ou des méta-matériaux où différents éléments peuvent posséder des propriétés magnétiques qui varient. Une évaluation statistique de ces variations est possible avec la mesure de susceptibilité magnétique AC par mesure optique. De plus, la technique ne demande pas l'application d'un champ magnétique continu.

Le modèle de milieu effectif employé pour expliquer et prédire le comportement de la permittivité effective n'est pas une nouveauté en soit. L'approche Maxwell-Garnett est largement utilisée pour caractériser les milieux effectifs. L'ajout de la gyrotropie, par contre, n'est que rarement employée dans les modèles de ce type, tout comme la modélisation des inclusions de formes ellipsoïdales et d'orientations quelconques. La nouveauté dans le modèle réside dans l'ajout simultané des considérations de gyrotropie et d'inclusions ellipsoïdales orientés dans la matrice. Aussi, l'aspect de biréfringence et de dichroïsme linéaire relatifs aux inclusions allongées dont l'axe principal est perpendiculaire au vecteur de la lumière n'est pas abordé dans le cadre de matériaux effectifs de ce type dans la littérature.

Finalement, l'aspect évasé de la résonance magnéto-plasmonique dans le GaP:MnP limite l'augmentation attendue dans les effets magnéto-optiques. La rotation Faraday des composés GaP:MnP est environ 20% plus prononcée que dans le MnP en couche mince. Par contre, les pertes sont significativement moins importantes dans les matériaux effectifs que dans

la couche mince, et le ratio de d'activité magnéto-optique sur pertes par absorption y est deux fois plus élevé. Ce genre de mesures sur différents composés à base de MnP et l'aspect comparatif de leur caractéristique forme une contribution originale importante de cette thèse.

5.3 Avenues de recherche et travaux futurs

Les matériaux de type GaP:MnP présentent encore de l'intérêt de point de vue des applications, mais leur intégration immédiate comme dispositifs magnéto-optiques n'est pas envisageable dû aux pertes. Le premier point qui devrait gouverner les prochains efforts de recherche sur ce matériau, d'un point de vue optique, réside dans la compréhension des pertes par absorption dans le MnP. Ces pertes dans le matériau intrinsèque, puis dans le matériau effectif (en incluant l'effet de la matrice et des effets de forme des inclusions, donc des contributions extrinsèques), peuvent limiter l'emploi de composés à base de MnP pour des applications en transmissions optique.

Dans la même veine, il est possible que le choix d'un substrat non dopé de pièges puisse sensiblement limiter l'absorption sous la bande interdite du GaP, de un, mais aussi aider à obtenir la condition de résonance plasmonique, déjà difficile à obtenir pour un métal comme le MnP.

D'un point de vue structural, les efforts de recherche qui sont déployés pour comprendre et maîtriser les processus de croissance avancent bien [Nateghi (2014)], ainsi cette connaissance de l'impact de tous les paramètres expérimentaux au MOVPE pourrait éventuellement mener au contrôle bien plus poussé des structures épitaxiales de type GaP:MnP. Notamment, tel que discuté dans la section 4.8 du chapitre 4, le contrôle de l'orientation des axes longs des nanoagrégats ellipsoïdaux aiderait grandement l'optimisation des effets magnéto-optiques en transmission.

Alternativement, toujours dans les avenues de recherches envisageables à court terme pour les systèmes à base de GaP et de MnP, notons la possible utilisation des systèmes multicouches. Le MnP encastré dans le GaP présente habituellement une distribution de taille des nanoagrégats légèrement différente dans l'amorce (premiers 10-30 nm) épitaxiale (nanoagrégats plus petits) que dans le reste de l'épicouche. En répétant l'amorce plusieurs fois, en alternance avec du GaP épitaxial, il est possible de créer des multicouches de GaP:MnP/GaP dont les épaisseurs sont bien contrôlées et où les nanoagrégats sont encore plus limités dans leur distribution de taille et d'orientation. En poussant cet aspect à l'extrême, il est aussi possible de créer des multicouches de type MnP/GaP. Ce genre de matériau a été brièvement étudié au VSM et au FMR mais n'a pas fait l'objet d'étude magnéto-optique ou optique.

Ce type de matériaux multicouche métal/semi-conducteur pourrait aussi permettre de

faire de la plasmonique et d'obtenir de la transmission par EOT (de l'anglais Extraordinary Optical Transmission). Le processus physique sous-jacent est de combattre l'absorption en ayant recours à la transmission de l'énergie par plasmon de surface plutôt que par radiation électromagnétique. La ré-émission optique survient alors dans une couche métallique subséquente supportant le plasmon de surface [Li *et al.* (2012); Zhimin *et al.* (2012)]. En sommes, des transmissions en intensité plus importantes que ce que permettrait le matériau si on n'excitait pas de plasmons de surface peuvent être obtenues.

RÉFÉRENCES

- ADACHI, N., DENYSENKOVA, V. P., KHARTSEV, S. I., GRISHIN, A. M. et OKUDA, T. (2000). Epitaxial $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}(001)$ films grown by pulsed laser deposition and reactive ion beam sputtering techniques. *Journal of Applied Physics*, 88, 2734–2739.
- AKINAGA, H., MIYANISHI, S., TANAKA, K., VAN ROY, W. et ONODERA, K. (2000). Magneto-optical properties and the potential application of GaAs with magnetic MnAs nanoclusters. *Appl. Phys. Lett.*, 76, 143302.
- AKINAGA, H., MIZUGUCHIA, M., MANAGOYA, T., GAN'SHINAB, E., GRANOVSKYB, A., RODINB, I., VINOGRADOVB, A. et YURASOVB, A. (2002). Enhanced magneto-optical response of magnetic nanoclusters embedded in semiconductor. *J. Magn. Magn. Mater.*, 242-245, 470–472.
- ARMELLES, G., CEBOLLADA, A., GARCIA-MARTIN, A. et GONZALEZ, M. U. (2013). Magnetoplasmonics : Combining magnetic and plasmonic functionalities. *Advanced Optical Materials*, 1, 10–35.
- ARNOLD, C. S., DUNLAVY, M. et VENUS, D. (1997). Magnetic susceptibility measurements of ultrathin films using the surface magneto-optic Kerr effect : Optimization of the signal-to-noise ratio. *Rev. Sci. Instrum.*, 68, 4212–4216.
- ARROTT, A. (1957). Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms. *Phys. Rev.*, 108, 1394–1396.
- ASPELMEIER, A., TISCHER, M., FARLE, M., RUSSO, M., BABERSCHKE, K. et AR-VANITIS, D. (1995). AC susceptibility measurements of magnetic monolayers : MCXD, MOKE, and mutual inductance. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 146, 256 – 266.
- BECERRA, C. C. (2000). Evidence for a new magnetic phase in MnP at very low fields. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12, 5889.
- BELHADJI, B., BERGQVIST, L., ZELLER, R., DEDERICH, P. H., SATO, K. et KATAYAMA-YOSHIDA, H. (2007). Trends of exchange interactions in dilute magnetic semiconductors. *J. Phys. : Condens. Matter*, 19, 1–12.
- BERCIU, M., CHARKAVORTY, R., ZHOU, Y. Y., ALAM, M. T., TRAUDT, K., JAKIELA, R., BARCZ, A., WOJTOWICZ, T., LUI, X., FURDYNA, J. K. et DOBROWOLSKA, M. (2009). Origin of magnetic circular dichroism in GaMnAs : Giant Zeeman splitting versus spin dependent density of states. *Phys. Rev. Lett.*, 102, 247202–1–4.

- BERGER, A., KNAPPMANN, S. et OEPEN, H. P. (1994). Magneto-optical kerr effect study of AC susceptibilities in ultrathin cobalt films. *Journal of Applied Physics*, 75, 5598–5600.
- BIHLER, C., KRAUS, M., HUEBL, H., BRANDT, M., GOENNENWEIN, S., OPEL, M., SCARPULLA, M., STONE, P., FARSHCHI, R. et DUBON, O. (2007). Magnetocrystalline anisotropy and magnetization reversal in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$ synthesized by ion implantation and pulsed-laser melting. *Phys. Rev. B*, 75, 214419/1–9.
- BOHREN, C. F. et HUFFMAN, D. R. (1983). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley.
- BOOTH, R. A., MARINESCU, M., LIU, J. et MAJETICH, S. A. (2010). Preferential crystallographic alignment in polycrystalline MnP. *J. Magn. Magn. Mater.*, 322, 2571–2574.
- BRULLOT, W., VALEV, V. et VERBIEST, T. (2012). Magnetic-plasmonic nanoparticles for the life sciences : calculated optical properties of hybrid structures. *Nanomed. Nanotechnol.*, 8, 559 – 568.
- BRUNO, P. (1989). Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers. *Phys. Rev. B*, 39, 865–868.
- CHIU, K. W. et QUINN, J. J. (1972). Magnetoplasma surface waves in metals. *Phys. Rev. B*, 5, 4707–4709.
- CISNEROS, J. (1998). Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. *Appl. Optics*, 37, 2848–2854.
- COEY, M. (2010). *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge Univ. Press.
- COOPER, R. W., CROSSLEY, W. A., PAGE, J. L. et PEARSON, R. F. (1968). Faraday rotation in YIG and TbIG. *J. Appl. Phys.*, 39, 565–567.
- CROUSE, D., NOLTE, D. D., CHANG, J. et MELLOCH, M. R. (1997). Optical absorption by ag precipitates in AlGaAs. *J. Appl. Phys.*, 81, 7981–7987.
- DIETL, T. (2010). A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nature Mat.*, 9, 965–974.
- FEIL, H. et HAAS, C. (1987). Magneto-optical Kerr effect, enhanced by the plasma resonance of charge carriers. *Phys. Rev. Lett.*, 58, 65–68.
- FILIPPONE, F., MATTIOLI, G., ALIPPI, P. et BONAPASTA, A. A. (2011). Clusters and magnetic anchoring points in (Ga,Fe)N condensed magnetic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 107, 196401.
- FOWLES, G. R. (1975). *Introduction to Modern Optics*. Diver.

- FUKUMA, Y., ASADA, H., MIYAWAKI, S., KOYANAGI, T., SENBA, S., GOTO, K. et SATO, H. (2009). Carrier-induced ferromagnetism in $\text{Ge}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Te}$ epilayers with a Curie temperature up to 190 K. *Applied Physics Letters*, 94, –.
- GOLDSTEIN, H. (1980). *Classical Mechanics*. Addison-Wesley.
- HAMIDI, S. M., TEHRANCHI, M. M. et SADEGHI, S. (2011). Effect of magnetic annealing on magneto-optical properties of Ce : YIG thin films incorporating gold nanoparticles. *J. Phys. D*, 44, 305003 –6.
- HERMANN, C., KOSOBUKIN, V. A., LAMPEL, G., PERETTI, J., SAFAROV, V. I. et BERTRAND, P. (2001). Surface-enhanced magneto-optics in metallic multilayer films. *Phys. Rev. B*, 64, 235422 –11.
- HUBER, E. et MARINERO, E. E. (1988). Magneto-optical activity of Ag at the plasma frequency. *Appl. Phys. A*, 47.
- HUBER, E. et RIDGLEY, D. H. (1964). Magnetic properties of a single crystal of manganese phosphide. *Phys. Rev.*, 135.
- ISHIZAKI, ARIYOSHI AND KOMATSUBARA, T. et HRRAHARA, E. (1970). Magneto-striction in manganese phosphide single crystal. *Supplement of the Progress of Theoretical Physics*, 256–279.
- JOHNSON, P. B. et CHRISTY, R. W. (1972). Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6, 4370–4379.
- KAPLAN, H., PALIK, E. D., KAPLAN, R. et GAMMONT, R. W. (1974). Calculation of attenuated-total-reflection spectra of surface magnetoplasmons on semiconductors. *J. Opt. Soc. Am.*, 64, 1551–1562.
- KATAYAMA, T., SUZUKI, Y., AWANO, H., NISHIHARA, Y. et KOSHIZUKA, N. (1988). Enhancement of the magneto-optical Kerr rotation in Fe/Cu bilayered films. *Phys. Rev. Lett.*, 60, 1426–1429.
- KLINGSHIRN, C. F. (1997). *Semiconductor Optics*. Springer.
- KREIBIG, U. et VOLLMER, M. (1995). *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer.
- KRUMME, J.-P., DOORMANN, V. et KLAGES, C.-P. (1984). Measurement of the magnetooptic properties of bismuth-substituted iron garnet films using piezobirefringent modulation. *Appl. Opt.*, 23, 1184–1192.
- LACROIX, C. (2010). *Propriétées magnétiques de nanoagrégats ferromagnétiques encastrés dans une éprouvette semi-conductrice*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de Montreal.

- LACROIX, C., LAMBERT-MILOT, S., DESJARDINS, P., MASUT, R. A. et MENARD, D. (2008). Magnetic anisotropy in GaP 001 epilayers containing MnP nanoclusters observed by angle dependent ferromagnetic resonance measurements. *J. Appl. Phys.*, 103, 07D531.
- LACROIX, C., LAMBERT-MILOT, S., DESJARDINS, P., MASUT, R. A. et MENARD, D. (2009). Adjusting the magnetic properties of semiconductor epilayers by the crystallographic orientation of embedded highly anisotropic magnetic nanoclusters. *J. Appl. Phys.*, 105, 07C119.
- LAMBERT-MILOT, S., GAUDET, S., LACROIX, C., MENARD, D., MASUT, R. A., LA-VOIE, C. et DESJARDINS, P. (2012). MnP nanoclusters embedded in GaP epitaxial films grown by organometallic vapor-phase epitaxy : A reciprocal space mapping and transmission electron microscopy study. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 30, 061510.
- LAMBERT-MILOT, S., LACROIX, C., MENARD, D., MASUT, R. A., DESJARDINS, P., GARCIA-HERNANDEZ, M. et DE ANDRES, A. (2008). Metal-organic vapor phase epitaxy of crystallographically oriented MnP magnetic nanoclusters embedded in GaP(001). *J. Appl. Phys.*, 104, 083501.
- LI, B.-H., SANDERS, C. E., MCILHARGY, J., CHENG, F., GU, C., ZHANG, G., WU, K., KIM, J., MOUSAVID, H. et KHANIKAEV, A. B. (2012). Contrast between SPP-mediated EOT behavior in epitaxial and polycrystalline Ag films in the mid-and far-infrared regimes. *Nano Letters*, 12, 6187–6191.
- LINK, S., WANG, Z. L. et EL-SAYED, M. A. (1999). Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition. *J. Phys. Chem. B*, 103, 3529–3533.
- LIU, H., MIAO, X., WANG, P., YANG, M., BU, W., LI, D. et DU, Y. (2009). More accurate calculations of the magnetic entropy changes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 3221–3224.
- LIU, X., PRASAI, A., CHEN, W. M., KURPIEWSKI, A., STOSCHEK, A., WEBER, Z. L. et WEBER, E. R. (1994). Mechanism responsible for the semi-insulating properties of low temperature grown GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 65, 3002–3004.
- LOVEJOY, T. C., YITAMBEN, E. N., HEALD, S. M., OHUCHI, F. S. et OLMSTEAD, M. A. (2009). MnSe phase segregation during heteroepitaxy of Mn doped Ga_2Se_3 on Si(001). *Applied Physics Letters*, 95, –.
- MACHIDA, K., ASAHIARA, Y., ISHIKAWA, H., NAKAJIMA, K. et FUJII, Y. (1987). Magneto-optical properties of Bi-substituted epitaxial rare-earth iron garnet thick films. *J. Appl. Phys.*, 61, 3256–3258.

- MALERBA, C., BICCARI, F., RICARDO, C. L. A., D'INCAU, M., SCARDI, P. et MITTIGA, A. (2011). Absorption coefficient of bulk and thin film Cu₂O. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 95, 5262–5270.
- MATSUKURA, F., OHNO, H., SHEN, A. et SUGAWARA, Y. (1998). Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. B*, 57, R2037–R2040.
- MAXWELL, G., J. (1904). Colours in metal glasses and metal films. *Philos. Trans. R. Soc. London A*, 3, 385–420.
- MAYERGOYZ, I. (2011). Plasmon resonances in nanoparticles, their applications to magnetics and relation to the Riemann hypothesis. *Physica B*, 407, 1307–13.
- MILOT, S. (2012). *Synthèse et caractérisation structurale d'épicouches hétérogènes semi-conductrices/ferromagnétiques : le cas d'agrégats de MnP encastrés dans une matrice de GaP*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de Montreal.
- MONETTE, G., LACROIX, C., LAMBERT-MILOT, S., BOUCHER, V., MENARD, D. et FRANCOEUR, S. (2010). Giant magneto-optical Faraday effect in GaP epilayers containing MnP magnetic nanoclusters. *J. Appl. Phys.*, 107.
- MONETTE, G., NATEGHI, N., MASUT, R. A., FRANCOEUR, S. et MÉNARD, D. (2012). Plasmonic enhancement of the magneto-optical response of MnP nanoclusters embedded in GaP epilayers. *Phys. Rev. B*, 86, 245312.
- NAGEL, S. R. et SCHNATTERLY, S. E. (1974). Frequency dependence of the drude relaxation time in metal films. *Phys. Rev. B*, 9, 1299–1303.
- NAKAMURA, K., HATANO, K., AKIYAMA, T., ITO, T. et FREEMAN, A. J. (2007). Lattice expansion, stability, and Mn solubility in substitutionally Mn-doped GaAs. *Phys. Rev. B*, 75, 205205.
- NATEGHI, N. (2014). *The structural and magnetic properties of MnP films and nanocrystals*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de Montreal.
- NOLTE, D. D. (1994). Optical scattering and absorption by metal nanoclusters in GaAs. *J. Appl. Phys.*, 76, 3740–3745.
- NOVAK, V., OLEJNIK, K., WUNDERLICH, J., CUKR, M., VYBORNÝ, K., RUSHFORTH, A., EDMONDS, K., CAMPION, R., GALLAGHER, B., SINOVA, J. et JUNGWIRTH, T. (2008). Curie point singularity in the temperature derivative of resistivity in (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. Lett.*, 101, 077201–11.
- OHNO, N. (1998). Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*, 281, 951 – 6.

- PALIK, E., KAPLAN, R., GAMMON, R. W., KAPLAN, H., QUINN, J. et WALLIS, R. (1973). Surface magnetoplasmon-optic phonon modes in InSb. *Phys. Lett. A*, 45, 143–144.
- PALIK, E. D. et FURDYNA, J. K. (1970). Infrared and microwave magnetoplasma effects in semiconductors. *Rep. Prog. Phys.*, 33, 1193–1322.
- PARMIGIANI, F., KAY, E., HUANG, T., PENIN, J., JURICH, M. et SWALEN, J. (1986). Optical and electrical properties of thin silver films grown under ion bombardment. *Phys. Rev. B*, 33.
- PEREZ, J.-P. (2004). *Optique, Fondements et applications*. Dunod.
- PEREZ, J.-P., CARLES, R. et FLECKINGER, R. (2002). *Électromagnétisme, Fondements et applications*. Dunod.
- REIS, M. S., RUBINGER, R. M., SOBOLEV, N. A., VALENTE, M. A., YAMADA, K., SATO, K., TODATE, Y., BOURAVLEUV, A., VON RANKE, P. J. et GAMA, S. (2008). Influence of the strong magnetocrystalline anisotropy on the magnetocaloric properties of MnP single crystal. *Phys. Rev. B*, 77, 104439.
- SAFAROV, V., KOSOBUKIN, V. A., HERMANN, C., LAMPEL, G. et PERETTI, J. (1994). Magneto-optical effects enhanced by surface plasmons in metallic multilayer films. *Phys. Rev. Lett.*, 73, 3584–7.
- SCARPULLA, M., CARDOZO, B., FARSHCHI, R., OO, W., MCCLUSKEY, M., YU, K. et DUBON, O. (2005). Ferromagnetism in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$: Evidence for inter-Mn exchange mediated by localized holes within a detached impurity band. *Phys. Rev. Lett.*, 95, 207204.
- SCHMIDT, N. (2011). *Étude sur la transition de phase ferromagnétique/paramagnétique de nanoagrégats de MnP*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de Montréal.
- SEKIJIMA, T., FUJII, T., WAKINO, K. et OKADA, M. (1999). Optical Faraday rotator using Ce-substituted fibrous YIG single crystal grown by floating-zone method with YAG laser heating. *IEEE Trans. Microwave Theor. Tech.*, 47, 2294–2298.
- SHAPIRA, Y., BECERRA, C. C., OLIVEIRA, N. F. et CHANG, T. S. (1981). Phase diagram, susceptibility, and magnetostriction of MnP : Evidence for a Lifshitz point. *Phys. Rev. B*, 24, 2780–2806.
- SIHVOLA, A. H. (1999). *Electromagnetic mixing formulas and applications*. The Institution of Electrical Engineers.
- SLAMA, J., SOKA, M., GRUSKOVA, A., GONZALEZ, A. et JANCARIK, V. (2011). Hopkinson effect study in spinel and hexagonal ferrites. *Journal of electrical engineering*, 62, 239–243.

- SMITH, D. O. (1956). Magnetization of a magnetite single crystal near the Curie point. *Phys. Rev.*, 102, 959–963.
- SMITH, J. B. et EHRENREICH, H. (1982). Frequency dependence of the optical relaxation time in metals. *Phys. Rev. B*, 25, 923 – 930.
- SMITH, N. V. (2001). Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity. *Phys. Rev. B*, 64, 155106.
- STONER, E. et WOHLFARTH, E. (1991). A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *IEEE Trans. on magn.*, 27, 3475–3518.
- TEPER, T., ILLIEVSKI, F., ROSS, C., ZAMAN, R., RAM, R., SUNG, S. et STADLER, B. (2003). Magneto-optical properties of iron oxide films. *J. Appl. Phys.*, 93, 6948–6950.
- THÈYE, M.-L. (1970). Investigation of the optical properties of Au by means of thin semitransparent films. *Phys. Rev. B*, 2, 3060–3078.
- WANG, L., CLAVERO, C., HUBA, Z., CARROLL, K. J., CARPENTER, E. E., GU, D. et LUKASZEW, R. A. (2011). Plasmonics and enhanced magneto-optics in core-shell Co-Ag nanoparticles. *Nano Lett.*, 11, 1237 –1240.
- WEI, C.-M., CHEN, C.-W., WANG, C.-H., CHEN, J.-Y., CHEN, Y.-C. et CHEN, Y.-F. (2011). Magnetically tunable surface plasmon resonance based on a composite consisting of noble metal nanoparticles and a ferromagnetic thin film. *Opt. Lett.*, 36, 514–516.
- WEISSTEIN, E. W. (2013). Euler angles. <http://mathworld.wolfram.com/EulerAngles.html>.
- WELLER, D., STOHR, J., NAKAJIMA, R., CARL, A., SAMANT, M. G., CHAPPERT, C., MÉGY, R., BEAUVILLAIN, P., VEILLET, P. et HELD, G. A. (1995). Microscopic origin of magnetic anisotropy in Au/Co/Au probed with X-Ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. Lett.*, 75, 3752–3755.
- WILLIAMS, P., ROSE, A. H., DAY, G. W., MILNER, T. E. et DEETER, M. N. (1991). Temperature dependence of the Verdet constant in several diamagnetic glasses. *Appl. Optics*, 30, 1176–1178.
- WINKLER, T., STONE, P., LI, T., YU, K., BONANNI, A. et DUBON, O. (2011). Compensation-dependence of magnetic and electrical properties in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$. *Appl. Phys. Lett.*, 98, 012103/1–3.
- WOOTEN, F. (1972). *Optical Properties of Solids*. Academic Press.
- YANG, Z. (2013). A perspective of recent progress in ZnO diluted magnetic semiconductors. *Applied Physics A*, 112, 241–254.

- ZAMAN, T. R., GUO, X. et RAM, R. J. (2008). Semiconductor waveguide isolators. *J. Lightwave Technol.*, 26, 291–301.
- ZHANG, X., ZHANG, S. et HAN, G. (2002). Growth and characterization of magneto-optical single-crystal ReYbBiIG with temperature-stabilized Faraday rotation. *J. Magn. Magn. Mater.*, 246, 67–72.
- ZHAROV, A. A. et KURINA, V. V. (2007). Giant resonant magneto-optic Kerr effect in nanostructured ferromagnetic metamaterials. *J. Appl. Phys.*, 102, 123514.
- ZHIMIN, L., HONGJIAN, L., GUANGTAO, C., HAIQING, X., GENGHUA, Y., HUI, Y. et XIUKE, X. (2012). Tunable optical transmission properties of Au/Al multilayer slit gratings. *Journal of Optics*, 14, 055003.
- ZIEBA, A., SLOTA, M. et KUCHARCZYK, M. (2000). Modulated phases, magnetic phase diagrams, and the Lifshitz point in MnP from the mean field theory. *Phys. Rev. B*, 61, 3435–3449.

ANNEXE A

Champ électrique dans un milieu anisotrope, dissipatif et gyrotrope

Le détail mathématique de la dérivation de l'équation du champ électrique de la lumière pour un milieu dissipatif anisotrope et gyrotrope n'est pas aisément trouvé dans la littérature. Dans le cas qui nous intéresse, nous prenons une onde électromagnétique se propageant selon \hat{z} dans le système cartésien, où la gyrotropie provient d'un champ d'induction magnétique $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$ appliqué selon la même direction, et où l'anisotropie du système provient de composantes diagonales de la permittivité qui diffèrent selon les axes de la polarisation, soit $\epsilon_{xx} \neq \epsilon_{yy}$. Les composantes du tenseur de permittivité sont implicitement prises comme des grandeurs complexes, alors que les différentes variables définies en cours de dérivation sont surmontées d'un tilde lorsque complexes. La solution aux équations de Maxwell s'écrit, pour notre système

$$\left[\frac{1}{\epsilon_0} \overleftrightarrow{\epsilon} - \frac{c^2 \tilde{k}^2}{\omega^2} \overleftrightarrow{I} \right] \cdot \vec{E} = \vec{0}, \quad (\text{A.1})$$

avec

$$\overleftrightarrow{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & -i\epsilon_t & 0 \\ i\epsilon_t & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.2})$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, $\overleftrightarrow{\epsilon}$ est le tenseur de permittivité du milieu, avec ses différentes composantes diagonales indiquant l'anisotropie et ses composantes hors-diagonale la gyrotropie, c la vitesse de la lumière dans le vide, ω la fréquence angulaire du champ électrique, \overleftrightarrow{I} le tenseur identité, et \tilde{k} le vecteur d'onde selon l'axe de propagation \hat{z} .

En définissant l'indice de réfraction complexe $\tilde{n} = \tilde{k}/k_0 = \tilde{k}c/\omega$, nous retrouvons une équation aux valeurs propres

$$\begin{bmatrix} \frac{\epsilon_{xx}}{\epsilon_0} - \tilde{n}^2 & -i\frac{\epsilon_t}{\epsilon_0} & 0 \\ i\frac{\epsilon_t}{\epsilon_0} & \frac{\epsilon_{yy}}{\epsilon_0} - \tilde{n}^2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\epsilon_{zz}}{\epsilon_0} - \tilde{n}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

Où les valeurs propres sont obtenues en résolvant pour les solutions non-triviales du champ électrique. Nous avons alors

$$\begin{aligned} \left(\frac{\epsilon_{xx}}{\epsilon_0} - \tilde{n}^2 \right) \left(\frac{\epsilon_{yy}}{\epsilon_0} - \tilde{n}^2 \right) - \frac{\epsilon_t^2}{\epsilon_0^2} &= 0 \\ \tilde{n}^4 - \tilde{n}^2 \frac{1}{\epsilon_0} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + \frac{1}{\epsilon_0^2} (\epsilon_{xx}\epsilon_{yy} - \epsilon_t^2) &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Cette dernière équation quadratique en \tilde{n}^2 permet de définir les valeurs propres \tilde{n}_1^2 et \tilde{n}_2^2 ,

$$\tilde{n}_{1,2}^2 = \frac{1}{2\epsilon_0} \left(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} \pm \sqrt{(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})^2 + 4\epsilon_t^2} \right). \quad (\text{A.5})$$

Nous pouvons donc obtenir les modes propres en résolvant les équations $\overleftrightarrow{\epsilon} \cdot \vec{E}_{1,2} = \tilde{n}_{1,2}^2 \vec{E}_{1,2}$. Les relations entre les champs E_x et E_y de ces modes propres s'expriment alors selon

$$\begin{array}{ll} \text{mode 1} & E_{y,1} = \frac{-i}{\epsilon_t} (\epsilon_{xx} - \tilde{n}_1^2 \epsilon_0) E_{x,1} \\ & E_{x,1} = \frac{i}{\epsilon_t} (\epsilon_{yy} - \tilde{n}_1^2 \epsilon_0) E_{y,1} \end{array} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{array}{ll} \text{mode 2} & E_{y,2} = \frac{-i}{\epsilon_t} (\epsilon_{xx} - \tilde{n}_2^2 \epsilon_0) E_{x,2} \\ & E_{x,2} = \frac{i}{\epsilon_t} (\epsilon_{yy} - \tilde{n}_2^2 \epsilon_0) E_{y,2} \end{array} \quad (\text{A.7})$$

En utilisant une ou l'autre de ces relations pour les deux modes, on peut reconstruire l'expression générale de l'onde électromagnétique dans cette base, comme une superposition linéaire de ces deux modes

$$\vec{E} = A \left(\hat{x} - \frac{i}{\epsilon_t} (\epsilon_{xx} - \tilde{n}_1^2 \epsilon_0) \hat{y} \right) e^{i(k_0 \tilde{n}_1 z - \omega t)} + B \left(\hat{x} - \frac{i}{\epsilon_t} (\epsilon_{xx} - \tilde{n}_2^2 \epsilon_0) \hat{y} \right) e^{i(k_0 \tilde{n}_2 z - \omega t)}. \quad (\text{A.8})$$

Imposons une condition initiale au champ électrique comme étant une onde électromagnétique d'amplitude normalisée (en champ électrique) et linéairement polarisée, formant un angle θ avec l'axe \hat{x} :

$$\vec{E}_0 = \cos(\theta) \hat{x} + \sin(\theta) \hat{y}.$$

Nous pouvons trouver les coefficients du champ électrique de l'onde électromagnétique dans la base explicitée à l'équation A.8. Effectivement, à l'origine des temps et $z = 0$,

$$A + B = \cos(\theta) \quad (\text{A.9})$$

$$-\frac{iA}{\epsilon_t}(\epsilon_{xx} - \tilde{n}_1^2\epsilon_0) - \frac{iB}{\epsilon_t}(\epsilon_{xx} - \tilde{n}_2^2\epsilon_0) = \sin(\theta). \quad (\text{A.10})$$

En résolvant ce système de deux équations deux inconnus, nous avons, en adoptant la notation des matrices de Jones ($A\hat{x} + B\hat{y} = \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix}$) pour simplifier l'expression :

$$\vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0(\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_2^2)} \begin{bmatrix} -i\epsilon_t \sin(\theta) + (\epsilon_{xx} - \tilde{n}_2^2\epsilon_0) \cos(\theta) \\ -\frac{i}{\epsilon_t}(-i\epsilon_t \sin(\theta) + (\epsilon_{xx} - \tilde{n}_2^2\epsilon_0) \cos(\theta))(\epsilon_{xx} - \tilde{n}_1^2\epsilon_0) \end{bmatrix} e^{i(k_0\tilde{n}_1 z - \omega t)} \\ + \frac{1}{\epsilon_0(\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_2^2)} \begin{bmatrix} i\epsilon_t \sin(\theta) - (\epsilon_{xx} - \tilde{n}_1^2\epsilon_0) \cos(\theta) \\ -\frac{i}{\epsilon_t}(i\epsilon_t \sin(\theta) - (\epsilon_{xx} - \tilde{n}_1^2\epsilon_0) \cos(\theta))(\epsilon_{xx} - \tilde{n}_2^2\epsilon_0) \end{bmatrix} e^{i(k_0\tilde{n}_2 z - \omega t)}. \quad (\text{A.11})$$

Pour une onde initialement linéairement polarisée en \hat{x} , cette équation se réduit à

$$\vec{E} = \frac{\epsilon_{xx} - \tilde{n}_2^2\epsilon_0}{\epsilon_0(\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_2^2)} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{i}{\epsilon_t}(\epsilon_{xx} - \tilde{n}_1^2\epsilon_0) \end{bmatrix} e^{i(k_0\tilde{n}_1 z - \omega t)} \\ + \frac{\epsilon_{xx} - \tilde{n}_1^2\epsilon_0}{\epsilon_0(\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_2^2)} \begin{bmatrix} -1 \\ \frac{i}{\epsilon_t}(\epsilon_{xx} - \tilde{n}_2^2\epsilon_0) \end{bmatrix} e^{i(k_0\tilde{n}_2 z - \omega t)} \quad (\text{A.12})$$

Explorons le cas simple d'un milieu isotrope en prenant $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$. Les définitions des valeurs propres sont alors données par

$$\begin{aligned} \tilde{n}_{1,2}^2 &= \frac{1}{2\epsilon_0} \left(\epsilon_{xx} + \epsilon_{xx} \pm \sqrt{(\epsilon_{xx} - \epsilon_{xx})^2 + 4\epsilon_t^2} \right) \\ &= \frac{1}{2\epsilon_0} (2\epsilon_{xx} \pm 2\epsilon_t) \\ \tilde{n}_\pm^2 &= \frac{\epsilon_{xx} \pm \epsilon_t}{\epsilon_0} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Ce qui correspond bien à des valeurs propres pour des modes polarisés circulaire droite et gauche. L'équation du champ électrique est similairement réduite, considérant $\epsilon_0(\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_2^2) = \epsilon_0(\tilde{n}_+^2 - \tilde{n}_-^2) = 2\epsilon_t$, et $(\epsilon_{xx} - \tilde{n}_{1,2}^2\epsilon_0) = (\epsilon_{xx} - \tilde{n}_\pm^2\epsilon_0) = \mp\epsilon_t$,

$$\begin{aligned}
\vec{E} &= \frac{\epsilon_t}{2\epsilon_t} \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{i}{\epsilon_t}(-\epsilon_t) \end{bmatrix} e^{i(k_0\tilde{n}_+z-\omega t)} + \frac{-\epsilon_t}{2\epsilon_t} \begin{bmatrix} -1 \\ \frac{i}{\epsilon_t}(\epsilon_t) \end{bmatrix} e^{i(k_0\tilde{n}_-z-\omega t)} \\
&= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} e^{i(\tilde{\beta}_+z-\omega t)} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} e^{i(\tilde{\beta}_-z-\omega t)}
\end{aligned} \tag{A.14}$$

Où nous avons bel et bien la superposition de modes circulaire droite et circulaire gauche, avec la constante de propagation complexe de ces modes $\tilde{\beta}_\pm = k_0\tilde{n}_\pm$, et où l'onde initiale a le champ électrique linéairement polarisé selon \hat{x} (la direction elle-même dans le plan xOy est plutôt insignifiante considérant la symétrie autour de l'axe de propagation \hat{z}). On définit aussi la différence de phase comme étant $\Delta\tilde{\phi} = \frac{\tilde{\beta}_+ - \tilde{\beta}_-}{2} = \frac{\omega}{2c}(\tilde{n}_+ - \tilde{n}_-)$, et on peut exprimer l'équation précédente selon

$$\vec{E} = \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} e^{i(\Delta\tilde{\phi}z)} + \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} e^{-i(\Delta\tilde{\phi}z)} \right) e^{i(\frac{\tilde{\beta}_+ + \tilde{\beta}_-}{2}z - \omega t)}. \tag{A.15}$$

Pour le cas où les indices de réfraction droite et gauche sont réels, $\Delta\phi$ l'est aussi, et l'équation A.15 décrit bien une onde toujours linéairement polarisée, mais qui a subit suite à la propagation en z une rotation de $\Delta\phi z$. Cette rotation est horaire telle que vu par la source si $\Delta\phi$ est positif, et anti-horaire sinon.

Dans le cas d'un milieu avec pertes où $\Delta\tilde{\phi}$ demeure complexe, il y a une absorption de l'onde circulaire gauche et droite. Les exponentielles en $e^{\pm i(\Delta\tilde{\phi}z)}$ induisent une différence d'amplitude pour les deux modes, mais notons que le mode avec une exponentielle positive n'expérimente pas une amplification, puisque l'exponentielle multiplicative des deux modes assure des pertes pour les deux modes supérieures à cette composante positive.

ANNEXE B

Méthode du champ magnétique oscillant pour déterminer la température de Curie dans le MnP

La susceptibilité magnétique d'un matériau qui passe par une transition de phase est toujours fortement modifiée. En particulier, la transition de phase ferromagnétique → paramagnétique du MnP, attendue autour de 291,5 K, possède une divergence de la susceptibilité magnétique χ_M .

Physiquement, cette divergence provient de l'émergence de l'ordre magnétique longue portée dans le matériau. Un champ magnétique appliqué très faible peut alors être responsable de l'alignement des moments magnétiques. Une augmentation significative de l'aimantation pour un champ appliqué extrêmement faible étant justement la définition d'une très grande susceptibilité magnétique.

Mathématiquement, cette susceptibilité magnétique s'exprime comme [Coey (2010)]

$$\chi_M \propto \frac{1}{(T - T_C)^\gamma} \quad (\text{B.1})$$

où γ est un exposant critique propre au matériau (et à la transition de phase). Cette susceptibilité ainsi exprimée relate le comportement d'un élément unique (un seul nanoagrégat dans les matériaux de type GaP:MnP, ou un seul grain de MnP dans la couche mince sur verre) dans nos matériaux. Pour diverses raisons, incluant le stress induit par la matrice sur les différents nanoagrégats, les tailles diverses des inclusions de MnP ou encore les joints de grains dans la couche de MnP, nous croyons que chacun des éléments magnétiques présente une température de Curie qui lui est propre. La susceptibilité magnétique globale du matériau serait alors exprimée comme une somme pondérée de toutes ces contributions. L'équation B.1 représentant le cas unique, nous nous attendons à obtenir une courbe de susceptibilité magnétique en fonction de la température qui possède un maximum à la température de Curie de la population de MnP dominante, et dont l'évasement, où la largeur à mi-hauteur donne une approximation de la distribution de taille des nanoagrégats de MnP.

Pour mesurer cette susceptibilité magnétique par des moyens (magnéto-)optiques, nous avons modifié le montage de l'effet Faraday en y ajoutant des bobines de courant alternatif et un amplificateur basse fréquence. Le montage est schématisé à la figure B.1. Ce montage et cette procédure expérimentale ont été fortement inspiré d'une technique similaire effectuée

en mode réflexion (MOKE) sur différents matériaux [Arnold *et al.* (1997)].

La mesure est effectuée comme suit : sans courant envoyé aux bobines qui ceinturent le cryostat, il n'y a pas de champ magnétique (alternatif ou constant) appliqué à l'échantillon. Le faisceau employé comme source a été limité au laser émettant à 655 nm. Le laser est polarisé, transmis au travers de l'échantillon, puis transmis au travers d'un cube polariseur positionné à 45 degrés de la position d'extinction. Cette position angulaire est favorisée pour obtenir une plage linéaire de variation de l'intensité en fonction de la rotation (éventuelle) du plan de polarisation du champ électrique de la lumière laser par l'échantillon. La détection de la lumière émergeant de l'analyseur se fait au moyen d'une photodiode connectée à l'amplificateur synchrone. Contrairement aux mesures d'effets Faraday, la modulation du signal n'est pas effectuée sur l'intensité du faisceau via le hacheur optique. La modulation du signal est ici le courant alternatif envoyé sur les bobines de courant servant à générer le champ magnétique alternatif sur l'échantillon.

Pour préparer l'état magnétique de l'échantillon, il est chauffé dans le cryostat à 325 K pendant quelques minutes, pour s'assurer de l'équilibre thermique, et pour être certain de détruire l'ordre ferromagnétique de la phase de MnP. L'échantillon est par la suite refroidit dans le cryostat jusqu'à une température de 260 K, sans qu'il n'y ait de champ magnétique appliqué. Lorsque l'échantillon est bien à l'équilibre thermique, la température de la chambre est augmentée progressivement, en appliquant constamment un courant alternatif à 200 Hz dans les bobines depuis la source du détecteur synchrone. Ce signal est amplifié pour donner un champ alternatif (RMS) de 0,35 mT. Pour tous les points de température désiré, l'amplitude du signal recueilli au détecteur synchrone à 200 Hz est enregistré.

Le signal obtenu est directement proportionnel à la susceptibilité magnétique du matériau puisque :

- 1) le champ magnétique alternatif appliqué induit une aimantation proportionnelle à la susceptibilité magnétique
- 2) l'aimantation induit à son tour une rotation Faraday proportionnelle à M
- 3) La rotation Faraday alternative est perçue à la détection comme une variation en intensité sur la plage linéaire de l'analyseur située à 45 degrés de la polarisation initiale

Notons que le couplage entre l'activité optique et l'aimantation est assumé constant en fonction de la température pour obtenir la susceptibilité magnétique de cette manière. Même si ce n'est pas le cas, la variation de l'aimantation induite par le champ magnétique alternatif est probablement dominant à la transition de phase. La variation du terme de couplage en fonction de la température viendrait se superposer, ou plutôt multiplier le signal, et donc moduler lentement le résultat. Toute signature notable en fonction de la température est

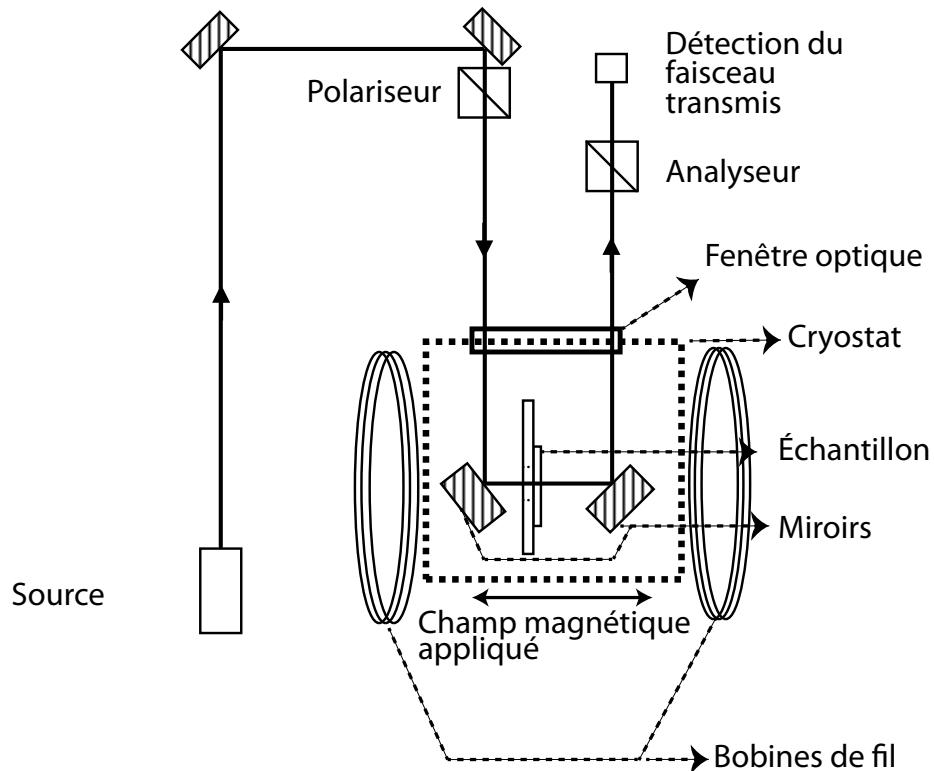


Figure B.1 Schéma du montage servant à mesurer la susceptibilité magnétique par méthode optique.

alors interprétée comme une information sur la transition de phase dans le matériau.

Le signal obtenu de cette manière est relativement bruité lorsque le cryostat est en opération, dû aux vibrations de la pompe. Afin de s'affranchir au maximum des artéfacts de mesures et du bruit découlant du cryostat, une fois la température cible (260 K) atteinte, la pompe de refroidissement est éteinte. L'opérateur a alors le choix de laisser la température dériver et d'automatiser la prise de mesure en fonction de la température enregistrée par le cryostat ou de chauffer légèrement le porte échantillon.