



**HAL**  
open science

# Structures hybrides MnAs/GaAs : de la croissance aux propriétés de transport tunnel polarisé en spin

Vincent Garcia

► **To cite this version:**

Vincent Garcia. Structures hybrides MnAs/GaAs : de la croissance aux propriétés de transport tunnel polarisé en spin. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006. Français. NNT: . tel-00122726v1

**HAL Id: tel-00122726**

**<https://theses.hal.science/tel-00122726v1>**

Submitted on 4 Jan 2007 (v1), last revised 26 Apr 2007 (v3)

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

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

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6**

Spécialité

**Sciences des Matériaux**

Présentée par

**Vincent Garcia**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6**

Sujet de la thèse :

**Structures hybrides MnAs/GaAs : de la  
croissance aux propriétés de transport tunnel  
polarisé en spin**

Soutenue le 27 novembre 2006

Devant le jury composé de :

**Albert Fert  
Giancarlo Faini  
Serge Tatarenko  
Francesco Mauri  
Jean-Marie George  
Victor Etgens**

président  
rapporteur  
rapporteur  
examineur  
examineur  
directeur de thèse

Thèse préparée à l'Institut des NanoSciences de Paris et à l'Unité Mixte de  
Physique CNRS/THALES.



# Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Serge Tatarenko et Giancarlo Faini qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Merci également à Albert Fert et Francesco Mauri d'avoir participé à ce jury de thèse.

Cette thèse a été préparée au sein de trois laboratoires. En 2003, l'équipe de Victor Etgens dépendait du Laboratoire de Minéralogie Cristallographie de Paris (LMCP). Je tiens à remercier Bernard Capelle, directeur du laboratoire, pour son accueil. L'équipe a été ensuite attachée à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) et je remercie Claudine Noguera, directrice de l'INSP, de m'avoir permis de poursuivre cette thèse dans les meilleures conditions. Enfin, une bonne partie de ce travail de thèse a été effectuée dans l'équipe d'Albert Fert à l'Unité Mixte de Physique CNRS/THALES et je remercie Alain Friedrich de m'avoir permis de travailler au sein de son laboratoire.

Cette thèse a été co-dirigée par Victor Etgens et Jean-Marie George. Je les remercie très sincèrement pour leur soutien constant, les conseils toujours très précieux, et leur disponibilité permanente.

La moitié de ce travail de thèse a été effectuée dans l'équipe de Victor afin d'élaborer des échantillons par épitaxie par jets moléculaires, étudier les propriétés d'interfaces et de surface. Victor, tu m'as appris les "recettes de cuisine" pour élaborer des échantillons par épitaxie par jets moléculaires et je t'en suis très reconnaissant. Je me suis rendu compte que l'élaboration des échantillons, le changement des paramètres de croissance, le suivi du RHEED, . . . , avaient en fait un côté mystique. Je te remercie vraiment pour m'avoir transmis la philosophie d'un épitaxieur et m'avoir fait confiance pour l'utilisation de la chambre III-V, les transferts d'échantillon. . . Globalement, je te remercie pour la confiance accordée, pour m'avoir permis de travailler en toute autonomie comme un autre chercheur de l'équipe. Mahmoud, tu as également beaucoup compté dans mon travail de thèse car tu as apporté une approche complémentaire à celle de Victor pour la croissance des échantillons et tu m'as transmis en partie ton sens critique, indispensable lorsqu'on fait de la physique expérimentale ! Merci aussi pour ta patience et ton investissement dans les expériences de photoémission. Enfin, un grand merci pour les discussions interminables, notamment sur la transition de

phase dans MnAs. Enfin, je voudrais remercier très chaleureusement Max qui a suivi scrupuleusement toute la partie scientifique de cette thèse. Je n'oublierai jamais ce mois entier passé en ta compagnie avec le STM pour essayer de faire de la spectroscopie sur la barrière de GaAs ! Merci pour ton regard extérieur sur les travaux de modélisation, ton sens critique. Je te remercie globalement pour ta bonne humeur, ton soutien, tes blagues, tes idées folles... Un grand merci également aux microscopistes YunLin et Dominique. Dominique merci pour ta patience avec mes échantillons, YunLin merci pour la diffraction X et globalement pour les notions de diffraction. Je remercie également les autres collègues, Franck et Boris. Boris, merci pour ton sérieux coup de main pendant ton stage de DEA, pour toutes les petites astuces informatiques, pour ta cool attitude... Franck, un grand merci pour tous les conseils et pour le soutien.

L'autre partie de cette thèse s'est déroulée à "l'UMR" (nom plus intime et plus pratique de l'UMP CNRS/THALES). Je voudrais remercier tout le laboratoire pour leur accueil formidable, et merci aussi pour l'ambiance. J'ai pu apprendre les joies de la lithographie et des mesures de transport pendant mon stage de DEA à l'UMR avec Agnès et Manu. Je vous remercie énormément pour cette partie introductive qui m'a donné vraiment envie de continuer. Manu, merci pour m'avoir transmis ton goût pour la recherche, tes méthodes de travail. Merci aussi pour les manip aux rayons X pendant ma thèse. Agnès, tu es également une femme formidable, merci beaucoup pour tous tes conseils ! Le travail de thèse était donc partagé entre l'équipe de Victor et celle de Jean-Marie à l'UMR. Jean-Marie, je te remercie énormément pour ton soutien pendant ces trois années, pour toutes les conversations téléphoniques... Tu as été un co-directeur de thèse formidable et vraiment cool ! Tes conseils m'ont permis à plusieurs reprises de recadrer mon travail, d'avancer dans la problématique, merci encore pour tout ce que tu as fait. Henri, merci énormément pour ton aide sur le plan théorique. Tu m'as appris beaucoup de choses sur le transport. Merci pour tout le temps passé pour essayer d'améliorer la modélisation des résultats de transport. Merci aussi pour avoir suivi tout mon travail, pour m'avoir constamment encouragé. Enfin, merci pour les concerts de Jazz plutôt sympa. Un grand merci à Marc, mon compagnon de litho. Merci pour toute l'aide que tu m'as apportée pendant ces trois années, notamment pour faciliter la transmission des data et des informations quand j'étais à Boucicaud. Merci aussi à Richard pour les conseils. Je tiens à remercier également Karim qui a essayé de faire des nanojonctions avec mes échantillons alors qu'il avait déjà beaucoup de travail. J'espère que nous recommencerons les tests pour "tunneler" à travers un seul défaut ! Merci aussi à Cyrile pour les recrues et les dépôts d'alumine, et je te pardonne pour l'échantillon perdu. Merci Vincent pour tes remarques, ton franc-parler. Je remercie également Frédéric Petroff pour tous les bons conseils pour les post-docs.

Je n'oublierais jamais tous les bons moments passés à l'extérieur des labos en conférence ou dans les écoles. Je remercie encore Jean-Marie et Victor pour m'avoir permis de voyager pendant cette thèse. D'abord, je tiens à remercier énormément Frédéric pour avoir organisé une école somptueuse à Cargèse. Je n'oublierais jamais ces quinze jours passés grâce à toi : les séances poster en maillot de bain, les séances de volley sur la plage, les ptits restos. Franchement, des moments formidables avec Manu, Pierre, Henri, Frédéric, les filles (Hélène, Sana, Anne), Thomas. ... Merci à tous pour ces moments formidables. Un autre moment inoubliable reste le séjour à San Francisco et à San José. Un super moment passé avec Anne, Marc, Gervasi et Olivier. Merci à tous.

Je tiens à remercier aussi toutes les personnes qui m'ont permis de m'évader pendant cette thèse. Un grand merci à Pierre (Tara) pour les séjours super sympas à Lorient et en Espagne. Merci beaucoup à Morgane grâce à qui nous avons pu faire du ski à La Plagne. Merci aussi à Marie et Nicoll, Jean, Agathe, pour le mois formidable passé à Nice. Merci à Geoffrey et Sophie pour les soirées, les bons vins, les séances de console, les week end, le poker, merci d'avoir été toujours là. Merci à Anne pour son soutien permanent, pour m'avoir fait relativiser. Je voudrais remercier mon frère pour les moments d'évasion (guitare, batterie).

Je dédie cette thèse à mes parents qui m'ont tant soutenu tout au long de ces années.



# Liste des acronymes utilisés

- AGFM : Alternative Gradient Force Magnetometry (Magnétomètre à gradient de force alternatif)
- GMR : Giant MagnetoResistance (Magnétorésistance géante) ; CPP-GMR : Current Perpendicular to Plane-GMR (GMR avec le courant perpendiculaire au plan)
- HRTEM : High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopie électronique en transmission de haute résolution)
- LED : Light-Emitting Diode (Diode électroluminescente)
- MBE : Molecular Beam Epitaxy (Epitaxie par jets moléculaires)
- RBS : Rutherford Back-Scattering (Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford)
- RHEED : Reflection High Energy Electron Diffraction (Diffraction d'électrons de haute énergie en réflexion)
- SIMS : Secondary ion mass spectroscopy (Spectroscopie de masse d'ion secondaires)
- SQUID : Superconducting Quantum Interference Device
- STM : Scanning Tunneling Microscopy (Microscopie à effet tunnel)
- TMR : Tunneling MagnetoResistance (Magnétorésistance tunnel)
- UPS : Ultraviolet Photoemission Spectroscopy (Spectroscopie de Photoémission ultraviolette)
- VSM : Vibrating Sample Magnetometry (Magnétomètre à échantillon vibrant)
- XPS : X-ray Photoemission Spectroscopy (Spectroscopie de photoémission X)
- XRD : X-Ray Diffraction (Diffraction de rayons X)





# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction générale</b>  | <b>1</b>  |
| <b>I Introduction au transport polarisé en spin avec les semiconducteurs</b>                              | <b>5</b>  |
| <b>1 Injection/Détection de spin dans les semiconducteurs</b>   | <b>7</b>  |
| 1.1 Conditions d'injection et de détection d'un courant polarisé en spin dans un semiconducteur . . . . . | 8         |
| 1.1.1 Conditions d'injection . . . . .  | 8         |
| 1.1.2 Conditions de détection . . . . .   | 10        |
| 1.2 Résultats expérimentaux d'injection et de détection de spin dans un semiconducteur . . . . .          | 14        |
| 1.2.1 Injection dans les Spin-LEDs . . . . .  | 14        |
| 1.2.2 Structures latérales . . . . .  | 16        |
| 1.2.3 Vers la manipulation de spins . . . . .   | 19        |
| 1.2.4 Structures verticales . . . . .   | 22        |
| <b>2 Jonctions tunnel magnétiques</b>   | <b>23</b> |
| 2.1 Magnétorésistance tunnel . . . . .  | 24        |
| 2.2 Modèle de Jullière . . . . .  | 24        |
| 2.3 Modèle de Slonczewski . . . . .   | 27        |
| 2.4 Cas des systèmes épitaxiés . . . . .  | 28        |
| 2.5 Imperfections dans la barrière tunnel . . . . .   | 30        |
| 2.6 Jonctions tunnel métal/semiconductor/métal . . . . .  | 31        |
| <b>II Couches minces de MnAs sur GaAs(111)B</b>   | <b>33</b> |
| <b>3 MnAs : état de l'art</b>   | <b>35</b> |
| 3.1 Le composé massif . . . . .   | 35        |
| 3.1.1 Propriétés structurales et magnétiques . . . . .  | 35        |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 3.1.2      | Structures cristallines de MnAs  | 36        |
| 3.2        | Couches minces de MnAs   | 38        |
| 3.2.1      | Contexte historique  | 38        |
| 3.2.2      | MnAs sur GaAs(001)   | 39        |
| 3.2.3      | MnAs sur GaAs(111)B  | 41        |
| <b>4</b>   | <b>Elaboration et caractérisation de MnAs sur GaAs(111)B</b>                     | <b>43</b> |
| 4.1        | Croissance des couches et morphologie de surface                                 | 43        |
| 4.1.1      | Préparation de la surface de GaAs  | 43        |
| 4.1.2      | Croissance de MnAs   | 46        |
| 4.1.3      | Influence des paramètres de croissance sur la morphologie de surface de MnAs     | 49        |
| 4.1.3.1    | Vitesse de croissance  | 49        |
| 4.1.3.2    | Température de croissance  | 50        |
| 4.2        | Propriétés structurales  | 52        |
| 4.3        | Propriétés magnétiques   | 54        |
| 4.4        | Propriétés électriques   | 58        |
| <b>5</b>   | <b>Transition de phase dans MnAs/GaAs(111)B par diffraction de neutrons</b>      | <b>59</b> |
| 5.1        | Introduction   | 59        |
| 5.2        | Résultats Expérimentaux  | 60        |
| <b>III</b> | <b>Hétérostructures MnAs / (GaAs, AlAs) / MnAs</b>                               | <b>67</b> |
| <b>6</b>   | <b>Tricouches MnAs / (GaAs, AlAs) / MnAs</b>                                     | <b>69</b> |
| 6.1        | Croissance de la barrière tunnel de GaAs   | 69        |
| 6.2        | Croissance de la couche supérieure de MnAs                                       | 73        |
| 6.3        | Propriétés structurales  | 75        |
| 6.4        | Propriétés magnétiques   | 79        |
| 6.5        | Interfaces MnAs/GaAs par XPS/UPS   | 81        |
| <b>7</b>   | <b>Réalisation des jonctions tunnel</b>  | <b>85</b> |
| <b>IV</b>  | <b>Transport tunnel polarisé en spin dans MnAs / (GaAs, AlAs) / MnAs</b>         | <b>91</b> |
| <b>8</b>   | <b>Magnétorésistance tunnel avec MnAs</b>  | <b>93</b> |
| 8.1        | Etat de l'art  | 93        |
| 8.2        | Premières mesures de magnétorésistance tunnel avec des barrières de GaAs et AlAs | 94        |

---

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 8.3       | Discussion . . . . .  | 96         |
| <b>9</b>  | <b>Modèle de tunnel résonant</b>  | <b>101</b> |
| 9.1       | Tunnel résonant à travers un état localisé . . . . .  | 101        |
| 9.2       | Tunnel résonant à travers une bande d'impureté : désordre 2D . . .  | 106        |
| 9.3       | Tunnel résonant à travers un désordre 3D . . . . .  | 111        |
| 9.4       | Annexe A : Expression du courant dans le cas 3D d'une distribu-<br>tion quasi-homogène de défauts . . . . .       | 114        |
| <b>10</b> | <b>Contrôle des défauts et impact sur la magnétorésistance tunnel</b>   | <b>117</b> |
| 10.1      | Influence de l'épaisseur de barrière sur la TMR : confrontation au<br>modèle, conclusions . . . . .               | 117        |
| 10.2      | Influence de la distribution de défauts sur la TMR . . . . .  | 122        |
| 10.3      | Dépendance en température de la TMR . . . . .   | 125        |
| 10.4      | Annexe B : Calcul de la $TMR^{(N)}$ dans le cas d'un transport tunnel<br>à N sauts thermiquement activé . . . . . | 128        |
|           | <b>Conclusion et perspectives</b>   | <b>130</b> |



# Introduction générale

L'électronique de spin, fondée sur l'utilisation des propriétés de spin des porteurs dans le transport électrique, a actuellement des applications dans le domaine des capteurs magnétiques et des têtes de lecture des disques durs. Les deux éléments utilisés dans l'électronique de spin sont la vanne de spin et la jonction tunnel magnétique, où deux électrodes magnétiques sont séparées respectivement par un métal non magnétique ou un isolant. Même si l'origine physique est différente, le principe commun aux deux systèmes est que le courant perpendiculaire à cette structure dépend de l'orientation relative des aimantations des deux couches magnétiques qui est contrôlée par un champ magnétique externe. Généralement, dans la configuration parallèle des aimantations, la résistance est faible et dans la configuration antiparallèle, la résistance est forte. La variation de résistance sous l'application du champ magnétique externe est appelée magnétorésistance géante (GMR) dans le cas d'une vanne de spin et magnétorésistance tunnel (TMR) dans le cas d'une jonction tunnel magnétique.

Une voie beaucoup plus exploratoire est de combiner les fonctions de stockage des matériaux ferromagnétiques utilisés dans l'électronique de spin aux fonctions de traitement de l'information et de logique des semiconducteurs. En effet, la technologie des semiconducteurs est parfaitement maîtrisée dans la microélectronique actuelle et les systèmes hybrides métaux ferromagnétiques/semiconducteurs pourraient permettre d'ajouter des fonctionnalités aux dispositifs électroniques actuels. Cependant, l'utilisation de systèmes hybrides métal ferromagnétique/semiconducteur s'est heurtée à de nombreux obstacles liés en partie à la difficulté d'élaborer des multicouches avec des interfaces non réactives.

Dans ce travail de thèse, nous avons exploré les propriétés du couple MnAs/GaAs. L'arséniure de manganèse, MnAs, est un métal ferromagnétique à température ambiante plus exotique que les composés classiques tels que Fe, Co, Ni. Ce composé a l'avantage de pouvoir s'intégrer plus facilement que les métaux de transition classiques dans les structures semiconductrices III-V telles que le GaAs car la technique d'élaboration est la même, les éléments sont voisins, et la réactivité d'interface est faible. L'objectif de cette thèse est d'étudier la faisabilité d'injection de spin à partir des structures hybrides MnAs/GaAs. La méthode pour

étudier la polarisation du courant dans ces systèmes est d'utiliser un élément de base de l'électronique de spin, la jonction tunnel magnétique, mais en utilisant une barrière tunnel semiconductrice dans une structure du type MnAs/GaAs/MnAs. Les mesures de magnétorésistance tunnel permettront de sonder la polarisation de spin tunnel du système MnAs/GaAs et donc d'estimer sa potentialité pour injecter et détecter électriquement des porteurs polarisés en spin dans des nanostructures semiconductrices.

Dans la première partie de cette thèse seront présentés les résultats d'injection et de détection de courants polarisés en spin dans un semiconducteur publiés, pour la plupart, au cours de ces trois dernières années (chapitre 1). Après avoir montré que la condition nécessaire pour pouvoir injecter des porteurs polarisés d'un métal ferromagnétique vers un semiconducteur est d'insérer une barrière tunnel à l'interface (chapitre 1), nous décrirons les principes de l'effet tunnel dépendant du spin dans les jonctions tunnel magnétiques (chapitre 2) qui permet de mesurer la polarisation du courant tunnel à travers des mesures de magnétorésistance.

La deuxième partie du manuscrit est dédiée au matériau ferromagnétique utilisé : l'arséniure de manganèse (MnAs). Dans le chapitre 3, nous présenterons l'état de l'art sur le matériau. Les propriétés du composé massif seront brièvement décrites et la deuxième partie du chapitre sera consacrée aux couches minces de MnAs épitaxiées sur le substrat semiconducteur GaAs. Le chapitre 4 présentera les conditions optimales d'élaboration de couches minces de MnAs sur GaAs(111)B que nous avons définies selon les critères de morphologie de surface, de propriétés magnétiques et structurales nécessaires à l'élaboration de jonctions tunnel magnétiques MnAs/GaAs/MnAs. Une étude plus fondamentale sur le lien entre les contraintes d'épitaxie et les propriétés magnétiques des couches minces de MnAs et effectuée par diffraction de neutrons sera présentée dans le chapitre 5.

La troisième partie est dédiée à l'élaboration des jonctions tunnel MnAs/GaAs/MnAs. Le chapitre 6 présente l'élaboration et les caractérisations structurale et magnétique des hétérostructures MnAs/GaAs/MnAs. Un effort important de contrôle de la morphologie de la couche ultrafine de GaAs par microscopie à effet tunnel est inclus dans ce chapitre. Les propriétés électroniques d'interface MnAs/GaAs sont étudiées par spectroscopie de photoémission. Le chapitre 7 présente brièvement le procédé de lithographie permettant de transformer l'hétérostructure en un ensemble de jonctions tunnel microscopiques.

La quatrième partie de cette thèse décrit les propriétés de transport tunnel polarisé en spin des jonctions tunnel MnAs/(GaAs, AlAs)/MnAs. Le chapitre 8 montre les propriétés de transport atypiques des premiers échantillons qui nous permettent de proposer un mécanisme de transport assisté par des impuretés dans la barrière tunnel semiconductrice. Ce modèle est décrit dans son évolution au chapitre 9. Le chapitre 10 présente l'aboutissement de ce travail de thèse où la confrontation des premiers résultats de transport au modèle de transport a permis

de définir un ensemble judicieux d'échantillons. La variation de l'épaisseur de la barrière tunnel et le contrôle des impuretés dans le semiconducteur permettent dans le chapitre 10 d'aboutir à une meilleure compréhension du système et de pouvoir contrôler les effets de magnétorésistance tunnel.

En conclusion, nous déduisons une forte polarisation de spin tunnel dans le système MnAs/GaAs, ce qui en fait un candidat intéressant pour l'injection et la détection électriques de porteurs polarisés en spin dans un semiconducteur. D'autre part, nous observons des effets cohérents nouveaux dans les jonctions tunnel magnétiques MnAs/GaAs/MnAs dont les interprétations physiques pourraient être transposées à l'injection et la détection cohérente de spin dans les boîtes quantiques semiconductrices ou les nanotubes de carbone.





## **Première partie**

# **Introduction au transport polarisé en spin avec les semiconducteurs**



# Chapitre 1

## Injection/Détection de spin dans les semiconducteurs

L'électronique de spin ("spintronics" en anglais) est née de la découverte en 1988 de la magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches métalliques [6, 12]. Le principe est que la variation de l'arrangement magnétique des couches (parallèle ou antiparallèle) sous l'application d'un champ magnétique externe conduit à une variation de la résistance électrique. Cet effet est basé sur l'utilisation de métaux ferromagnétiques à travers lesquels le courant est porté par des canaux de spin, majoritaire et minoritaire, indépendants : le courant est polarisé en spin [84, 85, 18]. La GMR a été rapidement utilisée pour des applications dans le domaine des capteurs magnétiques et des têtes de lecture de disques durs.

L'introduction du spin dans les semiconducteurs, utilisés jusqu'à présent dans l'électronique de charge conventionnelle, est une voie beaucoup plus exploratoire mais elle prévoit la réalisation de nouveaux dispositifs électroniques avec l'avantage de la non-volatilité du spin, d'une diminution de la consommation électrique, d'une plus grande rapidité d'exécution [138]. Les semiconducteurs sont très attractifs pour l'électronique de spin car ils ont notamment l'avantage d'avoir des temps de vie de spin beaucoup plus longs que les métaux [59], et donc la possibilité de garder l'information sur de longues distances [?]. Cependant la réalisation de tels dispositifs nécessite de résoudre un grand nombre de difficultés telles que l'injection, la manipulation et la détection de courants polarisés en spin dans les semiconducteurs.

Le premier concept de transistor à spin à effet de champ (spin-FET) a été proposé en 1990 par Datta et Das [24]. Les contacts ferromagnétiques (émetteur et collecteur) sont séparés par un canal semiconducteur. Les spins sont envoyés dans le canal semiconducteur par l'émetteur, sont manipulés par une tension de grille sous l'effet Rashba [98], et sont ensuite détectés par le collecteur. Cependant, malgré les nombreuses tentatives, ce concept n'a jamais pu être réalisé.

La première difficulté est de trouver un métal ferromagnétique qui puisse être élaboré sur des semiconducteurs tout en conservant les propriétés du métal ferromagnétique et du semiconducteur, notamment aux interfaces. Ce premier point a donné lieu à de nombreuses études sur les propriétés structurales, magnétiques, chimiques des interfaces métaux ferromagnétiques/semiconducteurs. Seulement quelques systèmes ont validé cette première étape et dans des conditions drastiques d'élaboration. La deuxième difficulté, plus fondamentale, est liée à la forte différence de densités d'états entre le métal et le semiconducteur qui induit une dépolarisation du courant avant qu'il ne traverse le semiconducteur. L'utilisation d'une résistance d'interface (barrière tunnel) entre le métal et le semiconducteur permet de pallier cette seconde difficulté.

Des progrès récents ont permis de démontrer la faisabilité d'injecter des spins dans un semiconducteur à partir d'un métal ou d'un semiconducteur ferromagnétique. Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les conditions nécessaires à l'injection et à la détection électriques d'un courant polarisé en spin. Dans la seconde partie, les résultats expérimentaux dernièrement obtenus dans ce cadre seront analysés.

## 1.1 Conditions d'injection et de détection d'un courant polarisé en spin dans un semiconducteur

### 1.1.1 Conditions d'injection

La difficulté d'injecter un courant polarisé en spin liée au désaccord d'impédance (lorsque l'émetteur est un métal ferromagnétique) a d'abord été soulignée par Schmidt *et al.* [106]. Les auteurs considèrent un contact métal ferromagnétique/semiconducteur ohmique et se placent dans l'approximation de bandes plates. Les mécanismes physiques mis en jeu pour l'injection sont représentés dans la Figure 1.1.

Loin des interfaces, dans le ferromagnétique ( $F$ ), le courant est polarisé en spin alors qu'il ne l'est pas à droite dans le semiconducteur ( $N$ ) [Fig. 1.1(a)]. Ces conditions aux limites conduisent à un transfert de courant entre les deux canaux de spin dans la région de l'interface. Les électrons majoritaires vont s'accumuler dans la région de l'interface alors qu'il y aura une zone de déplétion pour les électrons minoritaires, d'où le terme de zone d'accumulation de spin. Cette accumulation de spin conduit à une levée de dégénérescence des potentiels chimiques dans la région de l'interface [Fig. 1.1(b)]. L'état d'équilibre est atteint par renversement de spin dans la zone d'accumulation. Du fait de la diffusion de spin, la zone d'accumulation n'est pas seulement à l'interface mais s'étend sur les longueurs de diffusion de spin du métal ferromagnétique  $l_{sf}^F$  et du semiconducteur  $l_{sf}^N$ . La résolution des équations de transport diffusif dépendant du spin [131]

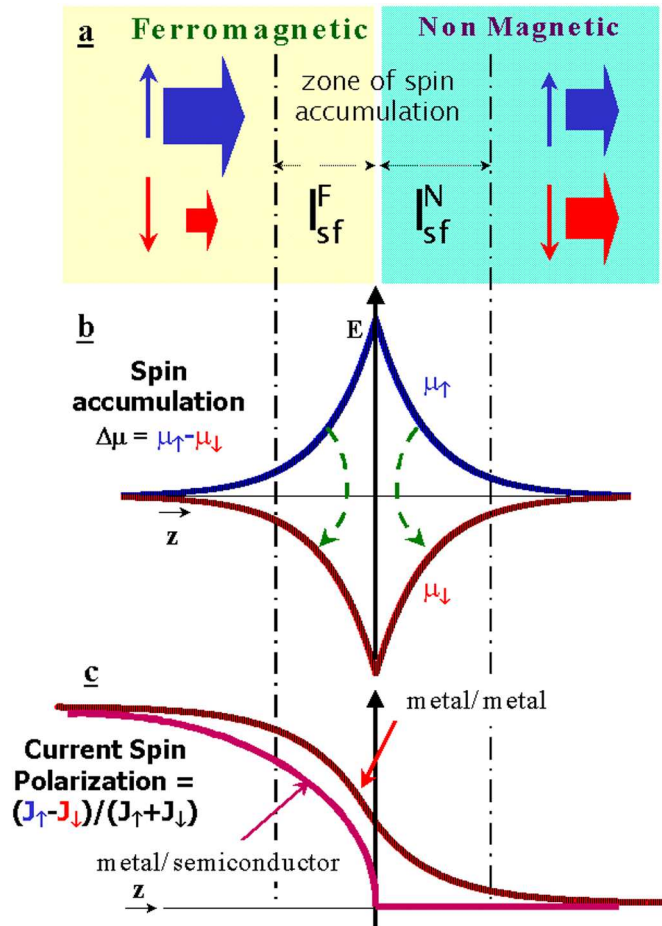


FIG. 1.1 – (a) Courants de spin dans le composé ferromagnétique et dans le non-magnétique, loin de l'interface. (b) Dissociation des potentiels chimiques  $\mu_{\uparrow}$  et  $\mu_{\downarrow}$  à l'interface. Les flèches vertes représentent les spin-flips induits par la distribution hors d'équilibre des potentiels chimiques. (c) Variation de la polarisation du courant dans le cas où le nombre de spin-flips est équivalent de chaque côté de l'interface (cas métal/métal) et dans le cas où le nombre de renversements de spins dans le composé ferromagnétique est prédominant (cas métal/semiconducteur). D'après Fert *et al.* [31].

donne une décroissance exponentielle de l'accumulation de spin de chaque côté de l'interface de la forme  $\exp(z/l_{sf}^F)$  et  $\exp(-z/l_{sf}^N)$  [Fig. 1.1(b)]. La dépolarisation progressive du courant est liée aux mécanismes de renversements de spin dans la zone d'accumulation. Le niveau de la polarisation du courant à l'interface est lié

à la proportion de renversements effectués à gauche et à droite. Dans le cas métal ferromagnétique/semiconducteur, la densité d'états est beaucoup plus forte dans le métal<sup>1</sup>, donc le nombre de spins accumulés sera plus important du côté du métal. En considérant des temps de relaxation de spin similaires pour le métal et le semiconducteur, le nombre de renversements de spins sera alors beaucoup plus important du côté métal et le courant sera dépolarisé avant de franchir l'interface [Fig. 1.1(c)]. Le même phénomène se produira si les densités d'états sont équivalentes à gauche et à droite, avec un temps de relaxation de spin plus petit pour le métal ferromagnétique. La polarisation du courant à l'interface s'écrit [106, 99, 32] :

$$(SP)_I = \left( \frac{J_{\uparrow} - J_{\downarrow}}{J_{\uparrow} + J_{\downarrow}} \right)_I = \frac{\beta}{1 + r_N/r_F} \quad (1.1)$$

où  $\beta$  décrit la polarisation du courant dans le métal ferromagnétique et  $r_N = \rho_N l_{sf}^N$ ,  $r_F = \rho_F l_{sf}^F$ .

Pour que le courant soit polarisé dans le semiconducteur, il faut augmenter la proportion de renversements de spin du côté semiconducteur en augmentant l'accumulation de spin du côté semiconducteur par rapport au côté métal ferromagnétique. Une telle discontinuité du potentiel chimique à l'interface est réalisée par l'insertion d'une résistance d'interface dépendante du spin (typiquement une barrière tunnel) de la forme :

$$r_{\uparrow(\downarrow)} = 2r_b^*[1 - (+)\gamma] \quad (1.2)$$

où  $\gamma$  décrit l'asymétrie de spin à l'interface dans le cas de la CPP-GMR ( $P$  dans le cas du transport tunnel). La polarisation du courant à l'interface s'écrit alors, dans la limite de bandes plates et de faibles courants [99, 32] :

$$(SP)_I = \left( \frac{J_{\uparrow} - J_{\downarrow}}{J_{\uparrow} + J_{\downarrow}} \right)_I = \frac{\beta r_F + \gamma r_b^*}{r_F + r_N + r_b^*} \quad (1.3)$$

La Figure 1.2 montre les profils d'accumulation de spin et de polarisation du courant dans les cas  $r_b^* = 0$  et  $r_b^* = r_N \gg r_F$ . La polarisation d'interface est relativement élevée dans le cas  $r_b^* = r_N \gg r_F$  et atteint la limite du coefficient d'asymétrie de spin  $\gamma$  pour  $r_b^* \gg r_N + r_F$

### 1.1.2 Conditions de détection

Considérons maintenant le cas d'un canal semiconducteur entre un émetteur et un collecteur constitués de composés ferromagnétiques. La structure est du type F/I/N/I/F où F désigne le composé ferromagnétique, I la barrière tunnel, et N le

<sup>1</sup>On peut dire de manière équivalente que la résistivité du métal est beaucoup plus faible que celle du semiconducteur :  $\rho_F \ll \rho_N$ .

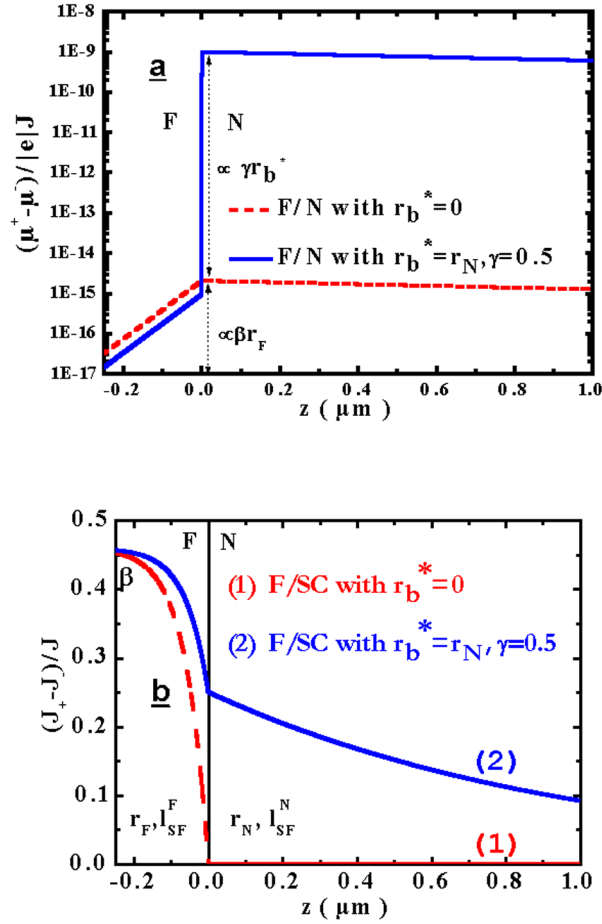


FIG. 1.2 – (a) Accumulation de spin (échelle logarithmique) et (b) polarisation du courant à l'interface métal ferromagnétique (F)/semiconducteur (N). Les calculs sont effectués à 300 K avec F=Co ( $r_F = 4.5 \times 10^{-15} \Omega\text{m}^2$ ,  $\beta=0.46$  and  $l_{sf}^F = 60$  nm) et N=GaAs avec  $n=10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ( $r_N = 4 \times 10^{-9} \Omega\text{m}^2$ ,  $l_{sf}^N = 2 \mu\text{m}$ ), avec une résistance d'interface  $r_b^* = r_N$ ,  $\gamma=0.5$  (courbe bleue), et sans résistance d'interface (courbe rouge pointillée). D'après Fert *et al.* [31].

semiconducteur [Fig. 1.3(a), (b)]. Par rapport au problème d'injection dans un semiconducteur, l'interaction entre les accumulations de spin aux différentes interfaces est à considérer. Le problème n'est plus seulement d'injecter un courant polarisé en spin dans un semiconducteur mais également de conserver une différence d'accumulation de spin dans les configurations parallèle ( $P$ ) et antiparallèle



(AP) des aimantations de l'émetteur et du collecteur. Finalement, il faut obtenir une différence significative de résistance entre les deux configurations ( $\Delta V/V$  ou  $\Delta R/R \cong 1$ ).

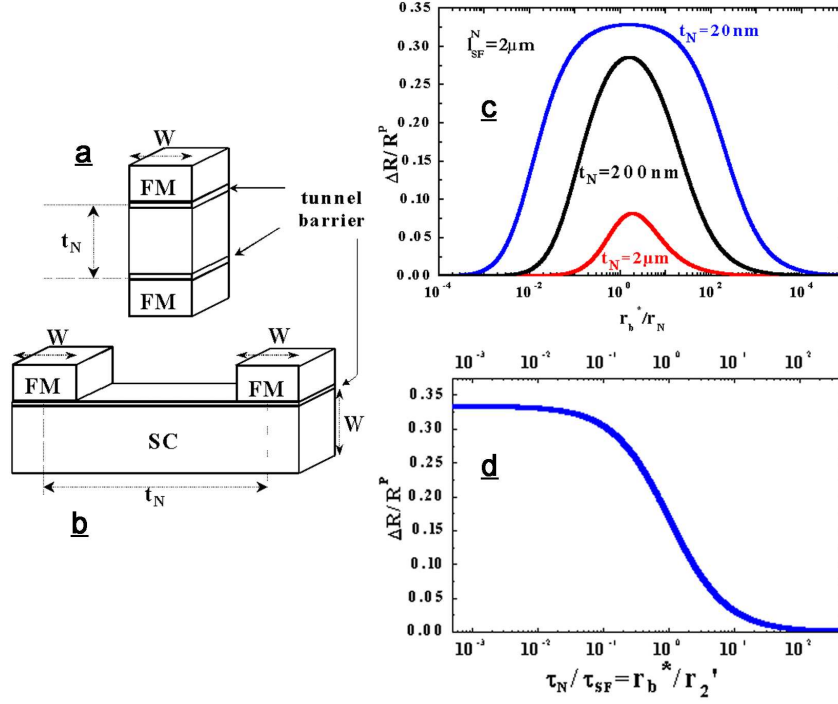


FIG. 1.3 – Structures émetteur ferromagnétique/canal semiconducteur/collecteur ferromagnétique dans les cas (a) d'une géométrie verticale et (b) d'une géométrie plane. (c)  $\Delta R/R_P$  de ces structures F/I/N/I/F (régime diffusif) en fonction du rapport  $r_b^*/r_N$  pour différentes longueurs de canal  $t_N$ . Les calculs sont effectués comme dans la Figure 1.2 avec F=Co et N=GaAs. (d)  $\Delta R/R_P$  de ces mêmes structures dans le cas d'un régime balistique en fonction du rapport entre le temps de séjour  $\tau_n$  et le temps de vie du spin  $\tau_{sf}$  dans le canal semiconducteur. D'après Fert *et al.* [31].

Dans le cas de transport diffusif et dans l'approximation de bandes plates, le problème considéré est très proche de celui de la CPP-GMR pour une vanne de spin [131]. La faible résistance d'interface entre les couches métalliques est seulement remplacée par une très forte résistance qui représente la barrière tunnel aux interfaces émetteur/semiconducteur et semiconducteur/collecteur. La Figure 1.3(c) montre l'évolution du rapport  $\Delta R/R_P$  des structures considérées [Fig. 1.3(a), (b)] en fonction de la résistance tunnel  $r_b^*$ . Ces courbes sont calculées dans le cas Co/I/GaAs/I/Co et pour plusieurs longueurs de canal semiconducteur  $t_N$ . On remarque qu'il existe une fenêtre optimale pour  $r_b^*$  dans laquelle le signal

de magnétorésistance  $\Delta R/R_P$  est voisin de la polarisation en spin des contacts ferromagnétiques ( $\gamma=0.5$ ). Quantitativement, la condition pour obtenir le signal maximum  $\Delta R/R_P$  s'écrit :

$$r_1 = \rho_N t_N \ll r_b^* \ll r_2 = \rho_N \frac{[l_{sf}^N]^2}{t_N} = r_N \frac{l_{sf}^N}{t_N} \quad (1.4)$$

Ce résultat n'est valable que dans le cas où  $t_N < l_{sf}^N$ , mais cette condition de longueur de canal inférieure à la longueur de diffusion de spin n'est pas suffisante. Dans le cas où  $t_N \ll l_{sf}^N$  [ex.  $t_N=20$  nm, Fig. 1.3(c)], la magnétorésistance dans la fenêtre optimale de  $r_b^*$  s'écrit  $\Delta R/R_P = \gamma^2/(1-\gamma^2)$ .

La borne inférieure dans l'expression 1.4 correspond à la condition d'injection explicitée dans la section précédente. La borne supérieure de l'expression 1.4 est la condition pour une conservation optimale de l'accumulation de spin qui se produit dans la configuration antiparallèle. Dans le cas où  $r_b^*$  devient supérieur à  $r_2$  une expression plus générale de la magnétorésistance peut être écrite :

$$\Delta R/R_P = \frac{[\gamma^2/(1-\gamma^2)]}{1+r_b^*/2r_2} = \frac{[\gamma^2/(1-\gamma^2)]}{1+\tau_n/\tau_{sf}} \quad (1.5)$$

où  $\tau_n$  décrit le temps de séjour moyen des porteurs dans le canal semiconducteur et  $\tau_{sf}$  représente le temps de vie de spin. Ainsi, quand la résistance tunnel devient plus grande que  $r_2$ , le temps de séjour des porteurs devient plus grand que le temps de vie de spin et la magnétorésistance tend progressivement vers 0.

Les conditions de détection peuvent être également considérées dans un régime balistique (les longueurs considérées sont inférieures au libre parcours moyen). En considérant la limite d'un tunnel séquentiel dans une structure F/I/N/I/F symétrique, l'expression de la magnétorésistance s'écrit [38] :

$$\Delta R/R_P = \frac{[\gamma^2/(1-\gamma^2)]}{1+\tau_n/\tau_{sf}} = \frac{[\gamma^2/(1-\gamma^2)]}{1+r_b^*/r_2'} \quad (1.6)$$

La forme de la magnétorésistance est très similaire à celle déduite dans le cas d'un régime diffusif, mis à part qu'il n'y a pas de borne inférieure pour la résistance tunnel  $r_b^*$  [Fig. 1.3(d)]. Les conditions pour une magnétorésistance optimale s'écrivent :

$$\frac{\tau_n}{\tau_{sf}} = \frac{2t_N}{v_N \bar{l}_r} \frac{1}{\tau_{sf}} \ll 1 \quad (1.7)$$

ou de manière équivalente,

$$r_b^* \ll r_2' = \frac{h v_N \tau_{sf}}{4e^2 M t_N} \quad (1.8)$$

où  $\bar{t}_r$  désigne le coefficient de transmission des barrières tunnel,  $v_N$  la mobilité des porteurs dans le canal, et  $M$  la densité de canaux de conduction. Ces conditions sont indépendantes de l'émetteur/collecteur ferromagnétique. Elles reflètent simplement le fait que des barrières tunnel trop opaques vont entraîner des réflexions multiples aux interfaces I/N et N/I, et le temps de séjour des porteurs dans le canal semiconducteur deviendra trop long par rapport au temps de vie de spin.

## 1.2 Résultats expérimentaux d'injection et de détection de spin dans un semiconducteur

Nous avons vu dans la section précédente que l'injection de spin dans un semiconducteur nécessite la présence d'une résistance d'interface qui conserve le spin :  $r_b^* \gg r_N$ . Du point de vue expérimental, les conditions d'injection ont maintenant été testées par plusieurs groupes.

### 1.2.1 Injection dans les Spin-LEDs

Les premières expériences d'injection de spins dans un semiconducteur ont été effectuées avec des spin-LEDs où les porteurs polarisés sont injectés dans le semiconducteur et se recombinent dans le puits quantique où ils émettent des photons polarisés. Les mesures sont effectuées en géométrie Faraday où la lumière est détectée parallèlement à l'aimantation : en général la détection se fait perpendiculairement au plan [Fig. 1.4(b)] ce qui nécessite d'aimanter l'échantillon hors plan pour voir un effet de polarisation [Fig. 1.4(c)]. Le confinement du puits de GaAs [ou (In, Ga)As] va provoquer une levée de dégénérescence des trous lourds et des trous légers dans la bande de valence. Cela permet en sélectionnant les recombinaisons vers les trous lourds de mesurer une polarisation de la lumière ( $P_{Circ}$ ) égale à la polarisation en spin injectée dans le semiconducteur ( $P_{Spin}$ ). De fortes efficacités d'injection ont été obtenues à partir de semiconducteurs magnétiques [33, 90].

Du fait de l'obstacle fondamental de désaccord d'impédance décrit dans la section précédente, les résultats avec des métaux ferromagnétiques sont restés longtemps peu concluants. Les premiers résultats d'injection relativement modeste ( $P_{Spin} = 2\%$ ) ont été observés en 2001 par le groupe de Ploog (*Paul Drude Institute, Berlin*), en utilisant une électrode de fer déposée à basse température (50°C pour éviter la formation d'un alliage d'interface) sur une diode  $n-i-p$  de GaAs/(In,Ga)As [147]. Plus tard, le même groupe reproduira l'expérience avec le même type de diode et une électrode ferromagnétique de MnAs ( $P_{Spin} = 1.5\%$ ) [97]. Ces auteurs montreront que ces mesures d'efficacité d'injection sont faussées par un temps de vie de spin  $\tau_{s,f}$  inférieur au temps de recombinaison  $\tau_R$  dans les puits de (In,Ga)As utilisés. Après avoir mesuré les temps caractéristiques ils

déduisent les polarisations corrigées :  $P_{Corr} = P_{Spin}(1 + \tau_R/\tau_{sf})$  qui valent 5% et 6% pour le fer et pour MnAs, respectivement [97].

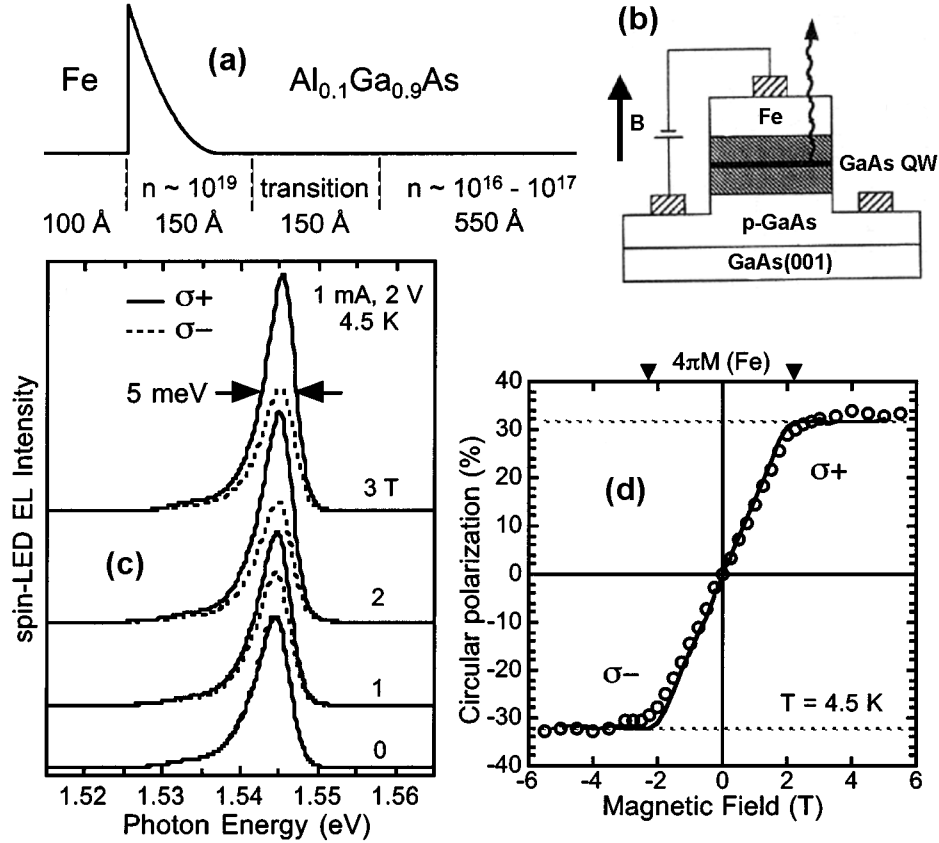


FIG. 1.4 – (a) Représentation schématique du profil de bande de la spin-LED Fe/n-(Al,Ga)As/GaAs/p-(Al,Ga)As. (b) Principe de la mesure de la photoluminescence en géométrie Faraday. (c) Spectres de photoluminescence de la spin-LED pour différents champs appliqués analysés en polarisation  $\sigma+$  (ligne continue) et  $\sigma-$  (ligne hachurée). (d) Evolution de la polarisation circulaire en fonction du champ appliqué corrélée aux mesures d'aimantation de la couche de Fer en SQUID (ligne continue). D'après Hanbicki *et al.* [44].

En 2002, le groupe de Jonker (*Naval Research Laboratory, Washington*) utilise une électrode de fer déposée sur une diode (Al,Ga)As/GaAs et mesure une polarisation ( $P_{Spin} = 13\%$ ) légèrement supérieure [43]. Les auteurs ont souligné l'importance d'une croissance à basse température de la couche de fer (10-15°C) pour limiter la réactivité. En 2003, les mêmes auteurs élaborent cette fois-ci une barrière Schottky Fe/(Al,Ga)As très fine (3 nm) en jouant sur le dopage pour limiter la zone de déplétion [Fig. 1.4(a)] et montrent que le transport tunnel est

prédominant dans leur structure. Ils obtiennent une polarisation beaucoup plus significative ( $P_{Spin} = 32\%$ ) [44]. Le groupe de Palmstrom et Crowell (*University of Minnesota, Minneapolis*) a effectué le même type de spin-LED et observé des polarisations du même ordre ( $P_{Spin} \cong 30\%$ ) [2]. Des mesures des temps caractéristiques leur ont permis de déduire une efficacité d'injection corrigée de l'ordre de  $P_{Corr} = 100\%$  jusqu'à 100 K qui décroît jusqu'à 50% à 295 K [2].

Parallèlement, des spin-LED sont réalisées avec des barrières tunnel d'oxyde  $Al_2O_3$  à l'IMEC (*Leuven*) [83] et au Naval Research Laboratory [132] et des polarisations voisines sont mesurées. Très récemment, le groupe de Parkin (*IBM, Almaden*) a utilisé CoFe/MgO(100) comme injecteur dans des diodes (Al,Ga)As/GaAs et a obtenu des polarisations assez élevées ( $P_{Spin} = 57\%$  à 100 K et 32% à 290 K) [50]. Également des mesures des temps caractéristiques  $\tau_R$  et  $\tau_{sf}$  sur ces structures ont permis de montrer que la polarisation injectée après corrections est constante en température (100-290 K) et d'environ 70% [103].

Ainsi, l'injection électrique dans les semiconducteurs à partir d'un métal ferromagnétique semble assez efficace en utilisant une barrière tunnel ( $Al_2O_3$ , MgO) ou une barrière Schottky contrôlée pour être dans le régime tunnel. La quantification de l'efficacité d'injection avec les spin-LED est cependant assez délicate étant donné la complexité des différents paramètres. Les dernières expériences prenant en compte ces paramètres semblent montrer que l'injection réelle est presque totale [2, 103].

### 1.2.2 Structures latérales

Très récemment, le groupe de Palmstrom et Crowell [22] a réalisé un structure latérale semiconductrice avec des contacts ferromagnétiques de type Schottky Fe/(Al,Ga)As [Fig. 1.5(a)] similaires à ceux utilisés sur des spin-LED par Hanbicki *et al.* [44] et Adelman *et al.* [2]. Ils ont montré par imagerie Kerr l'injection et l'accumulation de spins dans le canal semiconducteur du côté de l'émetteur mais également du collecteur [Fig. 1.5(b)]. Cependant, les longueurs de diffusion de spin  $l_{sf}^N$  dans le canal semiconducteur sont trop faibles ( $\cong 30\mu m$ ) par rapport aux dimensions de leur canal ( $t_N = 300\mu m$ ) pour pouvoir effectuer de la détection de l'accumulation de spin dans le collecteur. Le groupe d'Awschalom (*University of California, Santa Barbara*) a également effectué des expériences d'imagerie Kerr de l'accumulation de spin et de la polarisation induite sur les noyaux dans des structures latérales à partir d'un contact Schottky MnAs/GaAs-*n* en tension directe [112].

Ce groupe de Minneapolis a utilisé une structure latérale similaire mis à part que les contacts Schottky sont Fe/GaAs [68]. La structure consiste en six contacts déposés sur un canal de GaAs de type *n* [Fig. 1.6(a)]. Les auteurs mesurent une variation de la tension dans leurs structures Fe/GaAs/Fe [Fig. 1.6(b),(c)]  $\Delta V \cong 40\mu V$  qui reflète l'augmentation de la résistance due à l'accumulation de spin sur

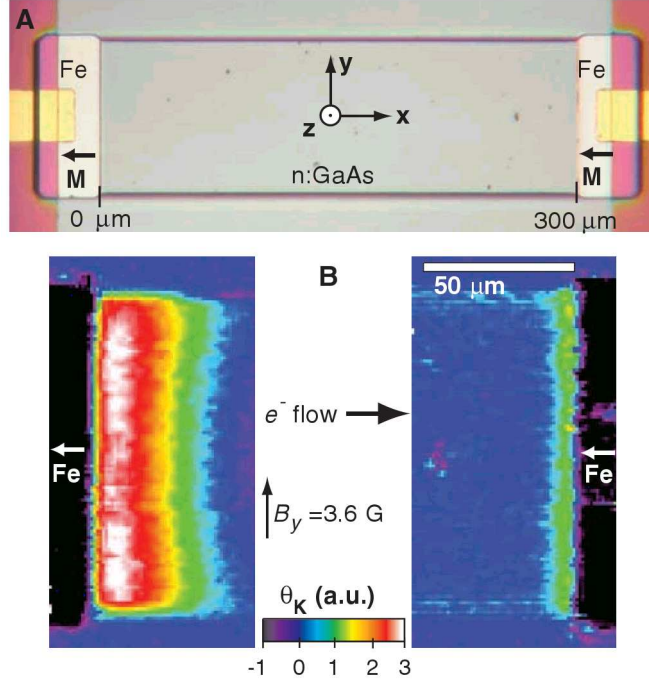


FIG. 1.5 – (a) Photomicrographie de la structure latérale métal ferromagnétique/semiconducteur. Les barrières Schottky en régime tunnel Fe/(Al,Ga)As pour l'émetteur et le collecteur sont alignées dans l'axe [110] de GaAs qui est l'axe de facile aimantation du fer. Le canal semiconducteur GaAs de type  $n$  a pour dimensions  $300 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ . (b) Images de l'angle de rotation Kerr ( $\theta_K \propto S_z$ ) proche de l'émetteur et du collecteur avec  $V_b = +0.4V$ , montrant l'accumulation de spins dans le semiconducteur ( $T=4 \text{ K}$ ). D'après Crooker *et al.* [22].

une des interfaces Fe/GaAs. En considérant  $r_F \ll r_N, r_b^*$ , cette variation de tension peut s'écrire :

$$\Delta V = \frac{\gamma}{e} (\Delta\mu)_I = \frac{\gamma^2 r_b^* r_N}{r_N + r_b^*}. \quad (1.9)$$

De plus, ils observent une annulation de cet effet sous l'application d'un champ magnétique transverse [Fig. 1.6(b),(c)] qui induit la précession des spins. Ceci se traduit dans l'expression 1.9 par une chute de la longueur de diffusion de spin  $l_{sf}^N$  et donc de la résistance  $r_N$ . On peut donc estimer l'accumulation de spin à l'interface Fe/GaAs avec l'expression 1.9 qui donne  $(\Delta\mu)_I \cong 100 \mu\text{eV}$ . La faible valeur de  $\Delta V$  par rapport à la tension appliquée ( $V \cong 0.5V$ ) implique un rapport de résistance  $r_b^*/r_N \cong 10^4$ . La longueur du canal ( $t_N \cong 50 \mu\text{m}$ ) est supérieure à la longueur de diffusion de spin ( $l_{sf}^N \cong 30 \mu\text{m}$ ), indiquant simplement un effet d'ac-

cumulation sur une interface. Il est intéressant de voir dans cette configuration la longueur de canal suffisante pour obtenir un effet de magnétorésistance  $\Delta R/R$  selon l'expression 1.5. L'expression 1.5 s'écrit en utilisant l'expression 1.4 et dans l'approximation  $r_b^* \gg r_N$  :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\gamma^2}{1 - \gamma^2} \frac{r_N}{r_b^* r_N} \frac{l_{sf}^N}{t_N} \quad (1.10)$$

D'après cette expression, il faudrait que le rapport  $t_N/l_{sf}^N$  soit de  $10^{-4}$  pour obtenir le maximum d'effet magnétorésistif, soit une longueur de canal de 3 nm. Ceci semble difficilement réalisable dans une géométrie latérale, une diminution de la résistance de la barrière  $r_b^*$  pourrait permettre d'augmenter la longueur de canal. Par exemple, en ayant un rapport  $r_b^*/r_N \cong 10^2$ , cette longueur serait de 300 nm.

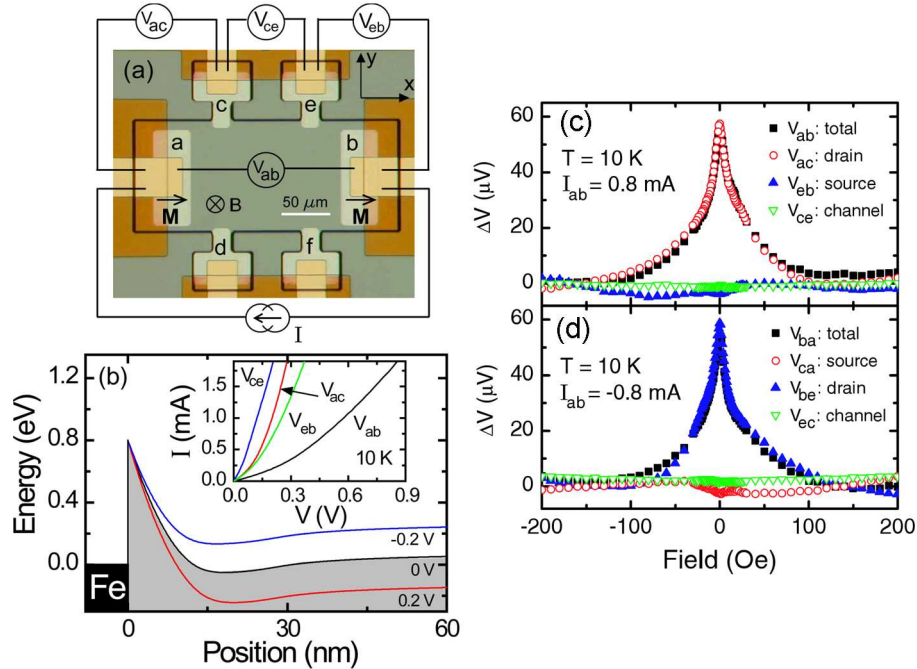


FIG. 1.6 – (a) Photomicrographie de la structure latérale Fe/GaAs. (b) Diagramme de bande de l'interface Fe/GaAs sous différentes tensions appliquées : en tension inverse (+0.2 V), en tension nulle (0 V) et en tension directe (-0.2 V). En insert, mesures  $I(V)$  aux différents contacts quand le courant circule de b vers a. (c), (d) Dépendances en champ magnétique des tensions mesurées pour un courant de 0.8 mA de a vers b, et de b vers a, respectivement. D'après Lou *et al.* [68].

Des expériences récentes sur des structures latérales, où le canal non-magnétique est un nanotube de carbone multifeuillets ( $t_N = 1.5 \mu m$ ) contacté par

deux électrodes épitaxiées de  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ , ont montré de forts effets de magnéto-résistance (60% à 5 K) [47]. Ce large effet magnéto-résistif est lié à la combinaison de deux matériaux qui possèdent beaucoup d'avantages pour assurer l'injection et la détection de courants polarisés en spin dans une structure latérale. Le  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  est un matériau demi-métallique qui a de fortes polarisations d'interface ( $\gamma \rightarrow 0.95$ ) [14] d'où un fort rapport  $\gamma^2/(1-\gamma^2)$  dans l'expression 1.6. Le nanotube de carbone a l'avantage de combiner le long temps de vie de spin des semiconducteurs ( $\tau_{sf} \cong 10$  ns) et la forte mobilité ( $v_N \cong 10^6$  m/s) des métaux. Cette dernière caractéristique permet de minimiser le temps de séjour des porteurs  $\tau_n$  devant le temps de vie de spin  $\tau_{sf}$  (expression 1.7).

### 1.2.3 Vers la manipulation de spins

L'un des objectifs de l'électronique de spin avec les semiconducteurs est de pouvoir manipuler électriquement les porteurs polarisés entre l'injection et la détection du signal dépendant du spin, en utilisant une tension de grille [24].

Un des moyens souvent proposé pour manipuler le spin est d'utiliser le couplage spin-orbite où les spins vont précesser sous l'application d'un champ électrique ou d'une tension de grille dans le canal semiconducteur, modifiant ainsi le signal dépendant du spin (effet Rashba) [98]. Cependant, cet effet requiert deux conditions quelque peu antinomiques puisque la condition doit être à la fois d'avoir un fort couplage spin-orbite pour assurer une précession des spins des porteurs électriques raisonnable et un faible couplage spin-orbite pour assurer une cohérence de spin sur des distances suffisamment grandes.

D'autres voies sont possibles pour manipuler le signal dépendant du spin dans des systèmes dont le temps de vie est suffisamment long. En réduisant la dimensionalité du semiconducteur (puits quantiques, nanofils, boîtes quantiques), des effets cohérents (résonants) vont pouvoir se produire du fait de la quantification des niveaux d'énergie.

Dans le cas de transport tunnel cohérent à travers un semiconducteur à dimensions réduites, l'application d'une tension de grille ( $V_g$ ) peut permettre de modifier la position de ces niveaux d'énergie ( $\epsilon'_i = \epsilon_i - \alpha e V_g$ ) par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes. L'expression du coefficient de transmission peut s'écrire dans le cas d'un transport cohérent :

$$T_{\sigma\sigma'} = \frac{4\Gamma_{L\sigma}\Gamma_{R\sigma'}}{[2(\epsilon - \epsilon'_i)]^2 + [\Gamma_{L\sigma} + \Gamma_{R\sigma'}]^2}, \quad (1.11)$$

où  $\Gamma_{L,R}$  sont les termes de couplage avec les électrodes ferromagnétiques qui dépendent du spin des porteurs ( $\sigma, \sigma'$ ) [17, 130, 102]. Lorsque les niveaux quantifiés sont alignés avec les niveaux de Fermi ( $\epsilon - \epsilon'_i = 0$ ) la conductance est fortement augmentée (pic de résonance), parallèlement la conductance dépendant du spin va



aussi varier fortement pouvant conduire à des inversions du signe de la magnéto-résistance<sup>2</sup>.

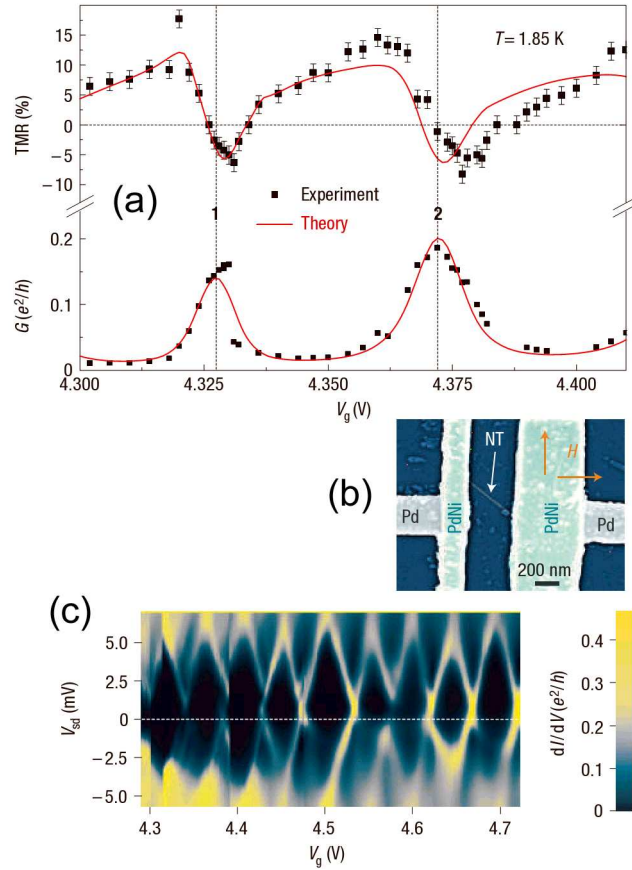


FIG. 1.7 – Evolution de la magnéto-résistance d’une structure latérale constituée de contacts  $\text{Pd}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$  séparés par un nanotube (NT) de carbone monofeuillet ( $t_N=500$  nm). Les mesures sont effectuées sous l’application d’une tension de grille ( $V_g$ ) en plus de la tension émetteur-collecteur ( $V_{sd}$ ) à 1.85 K. (a) Evolution de la TMR et de la conductance autour de 2 niveaux résonants. (b) Image en microscopie électronique à balayage de la structure latérale  $\text{Pd}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}/\text{NT}/\text{Pd}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ . (c) Variation de la conductance différentielle en fonction de  $V_g$  et  $V_{sd}$ . Adaptés de Sahoo *et al.* [102].

Récemment, Sahoo *et al.* ont montré dans une structure latérale [Fig. 1.7(b)] où le composé non magnétique est un nanotube de carbone monofeuillet ( $t_N=500$  nm) que le signal de magnéto-résistance pouvait être modulé par l’application

<sup>2</sup>Ces effets résonants dépendant du spin seront détaillés dans le chapitre 9 de cette thèse.

d'une tension de grille (Fig. 1.7) [102]. Le nanotube monofeuillet peut être considéré comme une boîte quantique à basse température, d'où la structure diamant de la dépendance de la conductance différentielle en fonction de la tension émetteur-collecteur et de la tension de grille [Fig. 1.7(c)]. Les auteurs observent des effets significatifs de magnétorésistance ( $\cong 10\%$ ) dont le signe oscille en fonction de la position des niveaux résonants contrôlée par la tension de grille [Fig. 1.7(a)]. Ces expériences sont les premières démonstrations d'injection, de manipulation, et de détection électriques de courants dépendants du spin dans une structure latérale.

### 1.2.4 Structures verticales

Une alternative intéressante pour effectuer de l'injection de spins dans un semiconducteur et la détection électrique de cette accumulation par des mesures de magnétorésistance est d'utiliser une structure verticale [Fig. 1.3(a)]. Dans cette configuration, la longueur du canal peut être largement diminuée à des épaisseurs de quelques nm. De telles expériences ont été effectuées par Mattana *et al.* avec des structures (Ga,Mn)As/AlAs/GaAs(6 nm)/AlAs/(Ga,Mn)As [72, 74, 38]. Une magnétorésistance significative de 40% a été obtenue à 4 K dans ces structures, ce qui indique que les résistances des barrières tunnel sont dans la fenêtre définie par l'expression 1.4. Des variations de résistance  $r_b^*$  de 0.8 à 20  $\Omega\text{cm}^2$  observées d'une jonction à l'autre, sont liées à de faibles fluctuations de l'épaisseur des barrières tunnel d'AlAs de 1.45 à 1.95 nm. La diminution de la magnétorésistance avec l'augmentation de  $r_b^*$  est liée (en accord avec l'expression 1.5) à une augmentation du temps de séjour  $\tau_n$  dans le puits quantique de GaAs par rapport au temps de vie de spin  $\tau_{s,f}$ . Parallèlement, la diminution de la magnétorésistance avec la température est liée à une diminution du temps de vie de spin en supposant le temps de séjour constant. Ces mesures ont conduit à des estimations du temps de vie de spin des trous de l'ordre de 100 ps par des mesures électriques à 4 K.

Ces expériences montrent qu'il serait préférable de travailler de préférence avec des électrons pour augmenter les temps de vie de spin. D'autre part, elles démontrent la nécessité de trouver des systèmes avec de faibles résistances tunnel pour que le temps de séjour des porteurs dans le canal semiconducteur soit le plus faible possible. Les structures verticales sont intéressantes car elles permettent d'éliminer le problème d'une longueur de canal trop grande par rapport à la longueur de diffusion de spin dans le semiconducteur. De plus, le confinement du semiconducteur en puits quantique ou l'intégration de boîtes quantiques semiconductrices dans les barrières tunnel pourraient permettre d'injecter et de détecter les porteurs de manière cohérente (cf. section précédente). L'inconvénient de la structure verticale est la difficulté de pouvoir adapter une tension de grille pour manipuler les spins.

Expérimentalement, la conception de ces structures verticales requiert l'élaboration d'une couche semiconductrice entre les deux électrodes ferromagnétiques, ce qui peut compliquer la réalisation de composés de bonne qualité cristalline et sans défaut. C'est dans ce cadre que se place ma thèse. Ce type de structure nécessite en amont l'étude de jonctions tunnel F/I/F pour connaître la polarisation tunnel du système, minimiser les résistances tunnel pour optimiser les conditions d'injection et de détection dans les structures F/I/N/I/F. Le chapitre suivant décrit les principes de la physique de l'effet tunnel nécessaires pour cette approche.

## Chapitre 2

# Jonctions tunnel magnétiques

Les jonctions tunnel magnétiques sont d'un intérêt considérable du fait de leurs applications potentielles dans des composants d'électronique de spin tels que les capteurs magnétiques, les têtes de lecture de disques durs ou les mémoires magnétiques non volatiles (MRAM pour Magnetic Random-Access Memories). Ces éléments magnétorésistifs sont également d'un intérêt fondamental pour comprendre l'influence et l'interdépendance des propriétés structurales, magnétiques et électroniques sur le transport dépendant du spin tant du point de vue expérimental que théorique.

Une jonction tunnel magnétique est constituée de deux électrodes ferromagnétiques séparées par une fine couche isolante. Cette couche isolante est si fine (qq nm) que les électrons vont pouvoir la traverser par effet tunnel lorsqu'une différence de potentiel sera appliquée entre les deux électrodes. La caractéristique la plus importante de ces jonctions tunnel magnétiques est que le courant tunnel dépend de l'orientation relative des aimantations des deux électrodes ferromagnétiques, qui peut être modifiée par l'application de champs magnétiques. La variation relative de courant entre les configurations parallèle et antiparallèle des deux électrodes ferromagnétiques est appelée magnétorésistance tunnel (TMR pour tunneling magnetoresistance). Même si le concept de magnétorésistance tunnel avait été découvert par Jullière en 1975 dans des jonctions tunnel Fe/Ge/Co [52], l'intérêt pour les jonctions tunnel magnétiques a trouvé un formidable essor suite à l'observation de magnétorésistance tunnel significative (12%) et reproductible à température ambiante par Moodera *et al.* en 1995 [80]. Les structures alors considérées sont constituées d'électrodes de métaux de transition (Co, CoFe) et de barrière tunnel d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphe élaborées par pulvérisation cathodique. Pendant de nombreuses années, malgré les efforts considérables de recherche sur les matériaux constituant les jonctions tunnel magnétiques, celles constituées de métaux de transition et de barrière d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphe sont les seuls candidats pour les applications. L'optimisation des conditions d'élaboration et le choix des élec-

trodes conduit à des magnétorésistances tunnel records de 70% à température ambiante dans les jonctions CoFeB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFeB [135]. En 2004, l'observation mutuelle de très fortes magnétorésistance tunnel ( $\cong 200\%$ ) à température ambiante dans les jonctions tunnel monocristallines Fe(100)/MgO(100)/Fe(100) [143] où CoFe/MgO(100)/CoFe fortement texturées [95] a considérablement augmenté l'intérêt pour les jonctions tunnel épitaxiées tant du point de vue applicatif que théorique.

## 2.1 Magnétorésistance tunnel

La jonction tunnel magnétique est un élément obtenu à partir d'une hétérostructure métal ferromagnétique/isolant/métal ferromagnétique déposée sur un substrat. Si les deux couches ferromagnétiques ont des champs coercitifs différents (et en l'absence de couplage), la variation du champ magnétique appliqué va permettre de changer la configuration relative de leurs aimantations (Fig. 2.1). Le courant tunnel, créé sous l'application d'une tension perpendiculairement au plan des couches, dépend de l'orientation relative des aimantations, antiparallèle ou parallèle. Dans le cas de deux électrodes identiques, la résistance tunnel est plus faible dans la configuration parallèle que dans la configuration antiparallèle (Fig. 2.1). Cette variation de résistance est appelée magnétorésistance tunnel et est définie comme :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} \quad (2.1)$$

où  $R$  et  $G$  désignent respectivement la résistance et la conductance tunnel,  $P$  et  $AP$  désignent respectivement les configurations parallèle et antiparallèle des aimantations.

## 2.2 Modèle de Jullière

Afin d'expliquer les résultats de transport dans les jonctions tunnel métal/isolant/supraconducteur, Bardeen considère deux fonctions d'ondes indépendantes séparées par une épaisseur de barrière infinie, et l'effet tunnel est traité comme une perturbation [7]. Le courant tunnel de l'électrode de gauche ( $L$ ) à l'électrode de droite ( $R$ ) s'écrit :

$$I(V) = \int_{-\infty}^{+\infty} \eta_L(E) \eta_R(E + eV) |M(E, V)|^2 f(E) [1 - f(E + eV)] dE \quad (2.2)$$

où  $\eta_{L,R}(E)$  est la densité d'états,  $f(E)$  est la distribution de Fermi Dirac, et  $M(E, V)$  est la matrice de transfert tunnel.

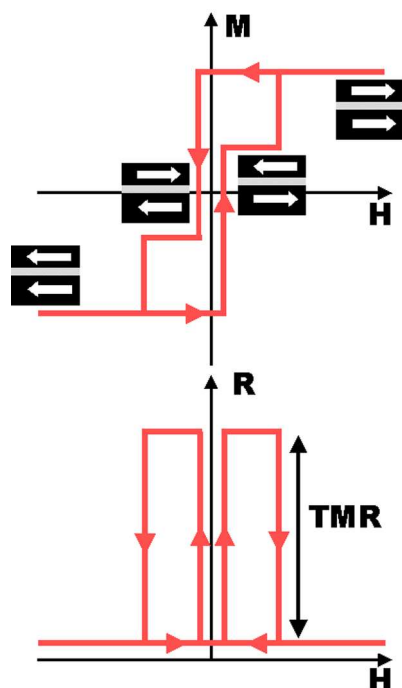


FIG. 2.1 – Représentation schématique de la magnétorésistance associée au renversements des aimantations dans une jonction tunnel magnétique. En haut, cycle d’hystérésis mettant en évidence les renversements indépendants des deux couches ferromagnétiques. En bas, évolution de la résistance tunnel en fonction du champ appliqué mettant en évidence l’effet de magnétorésistance tunnel.

Jullière utilise alors l’expression de Bardeen pour expliquer ses résultats pionniers de TMR dans des jonctions Fe/Ge/Co [52]. Ce modèle est basé sur deux approximations :

- la conduction tunnel est effectuée par deux canaux de spin indépendants et le spin est conservé lors du passage à travers la barrière tunnel
- la probabilité de transmission à travers la barrière est indépendante du spin.

Ainsi, dans le cas de faibles tensions appliquées et à température nulle, la conductance pour chaque canal de spin dépend seulement du produit des densités d’états ( $\eta$ ) au niveau de Fermi des deux électrodes (Fig. 2.2) :

$$G_{\sigma\sigma'} \propto \eta_{L\sigma}(\epsilon_F)\eta_{R\sigma'}(\epsilon_F) \quad (2.3)$$

où  $\sigma$  et  $\sigma'$  sont les indices de spin des électrodes de gauche ( $L$ ) et de droite ( $R$ ), respectivement ( $\uparrow$  pour les spins majoritaires et  $\downarrow$  pour les minoritaires). La conductance dans les configurations parallèle et antiparallèle des deux électrodes s’écrit

alors :

$$G_P \propto \eta_{L\uparrow}(\epsilon_F)\eta_{R\uparrow}(\epsilon_F) + \eta_{L\downarrow}(\epsilon_F)\eta_{R\downarrow}(\epsilon_F) \quad (2.4)$$

$$G_{AP} \propto \eta_{L\uparrow}(\epsilon_F)\eta_{R\downarrow}(\epsilon_F) + \eta_{L\downarrow}(\epsilon_F)\eta_{R\uparrow}(\epsilon_F) \quad (2.5)$$

En introduisant la notion de polarisation au niveau de Fermi des électrodes ferromagnétiques telle que :

$$P = \frac{\eta_{\uparrow}(\epsilon_F) - \eta_{\downarrow}(\epsilon_F)}{\eta_{\uparrow}(\epsilon_F) + \eta_{\downarrow}(\epsilon_F)}, \quad (2.6)$$

la TMR peut être exprimée en fonction de la polarisation en utilisant les expressions 2.1,2.4-2.6 :

$$TMR = \frac{2P_L P_R}{1 - P_L P_R}, \quad (2.7)$$

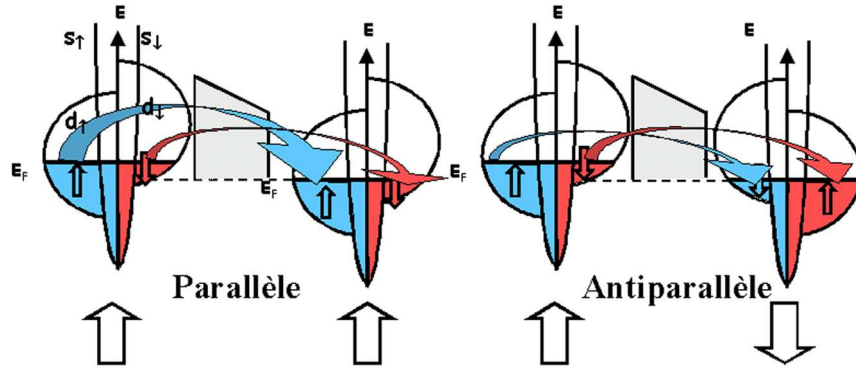


FIG. 2.2 – Illustration de l’effet de magnétorésistance tunnel selon le modèle de Jullière [52], en considérant une jonction tunnel composée de deux électrodes ferromagnétiques identiques. La conductance tunnel, proportionnelle aux produits des densités d’états au niveau de Fermi pour chaque canal de spin, est forte dans la configuration parallèle et faible dans la configuration antiparallèle.

Ce modèle montre l’influence de la densité d’états des électrodes sur la magnétorésistance tunnel. On comprend ainsi l’intérêt d’utiliser des matériaux à forte polarisation tels que les demi-métaux (polarisation de 100%) pour obtenir de forts effets de TMR. C’est ainsi que les plus forts effets de TMR (1800%) à basse température ont été obtenus dans des jonctions tunnel à base du demi-métal  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  [14]. Cependant, dans ce modèle, la barrière tunnel n’a pas d’effet sur le transport dépendant du spin.

### 2.3 Modèle de Slonczewski

En 1989, Slonczewski propose le premier modèle théorique de magnétorésistance tunnel dans l'approximation d'électrons libres et montre que la polarisation peut diminuer et même changer de signe du fait de la discontinuité de potentiel à l'interface électrode/barrière tunnel [109]. Deux bandes paraboliques décalées par un champ d'échange représentent les électrodes ferromagnétiques. Il considère alors deux électrodes ferromagnétiques identiques séparées par une barrière de potentiel rectangulaire. La conductance tunnel est calculée en fonction de l'angle entre les aimantations des deux électrodes ( $\Theta$ ) en résolvant l'équation de Schrödinger et donne, dans l'approximation que seuls les électrons de vecteur d'onde normal à la surface ( $k_{\parallel}=0$ ) participent au courant :

$$G(\Theta) = G_0[1 + P_{eff}^2 \cos(\Theta)] \quad (2.8)$$

avec,

$$P_{eff} = \frac{k_{\uparrow} - k_{\downarrow}}{k_{\uparrow} + k_{\downarrow}} \frac{\kappa^2 - k_{\uparrow}k_{\downarrow}}{\kappa^2 + k_{\uparrow}k_{\downarrow}} \quad (2.9)$$

$$G_0 = \frac{\kappa}{\hbar d} \left[ \frac{e\kappa(\kappa^2 + k_{\uparrow}k_{\downarrow})(k_{\uparrow} + k_{\downarrow})}{\pi(\kappa^2 + k_{\uparrow}^2)(\kappa^2 + k_{\downarrow}^2)} \right] \exp(-2\kappa d) \quad (2.10)$$

La magnétorésistance tunnel s'écrit alors d'une manière similaire à l'expression de Jullière en utilisant les expressions 2.1 et 2.8 :

$$TMR = \frac{2P_{eff}^2}{1 - P_{eff}^2}, \quad (2.11)$$

Ce modèle montre l'influence de la barrière tunnel (avec le terme  $\kappa^1$ ) sur l'effet tunnel dépendant du spin. La polarisation tunnel  $P_{eff}$  considérée n'est pas une propriété intrinsèque du métal ferromagnétique mais du couple métal/isolant. Si la hauteur de barrière tunnel est grande ( $\kappa \gg 1$ ), on retrouve le modèle de Jullière ( $\eta_{\sigma}(\epsilon_F) = \hbar k_{\sigma}/2m$ ).

Pour illustrer les conclusions de Slonczewski, nous pouvons nous appuyer sur les résultats de De Teresa *et al.* qui ont montré que la magnétorésistance tunnel (et donc la polarisation en spin tunnel) dépendait de la barrière tunnel (I) dans les structures  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{I}/\text{Co}$  [126]. Les auteurs utilisent le composé demi-métallique  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  [94, 14] [le niveau de Fermi n'est occupé que par les spins majoritaires ( $P \cong +100\%$ )] pour sonder la polarisation tunnel du

<sup>1</sup>  $\kappa$  désigne le vecteur d'onde imaginaire dans la barrière tunnel, selon l'expression  $\kappa = \sqrt{[(2m^*\phi)/\hbar^2]}$  avec  $m^*$ , la masse effective des porteurs et  $\phi$ , la hauteur de barrière.



Co. Dans le cas de barrières tunnel de  $\text{SrTiO}_3$  [125],  $\text{Ce}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{O}_{1.845}$  [126],  $\text{LaAlO}_3$  [35], la magnétorésistance tunnel est négative à faible tension. Par contre, pour les barrières de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la magnétorésistance tunnel est positive [126]. Ces résultats montrent que l'effet tunnel ne dépend pas de la densité d'états des électrodes mais du couple électrode/barrière tunnel. Une polarisation effective du couple Co/I négative (I= $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Ce}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{O}_{1.845}$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ) ou positive (I= $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est déduite selon la barrière tunnel utilisée.

## 2.4 Cas des systèmes épitaxiés

Dans le cas de systèmes épitaxiés, le modèle d'électrons libres n'est plus correct car l'accord des symétries des fonctions d'onde entre les électrodes et la barrière va jouer un rôle important. MacLaren *et al.* ont ainsi calculé la structure électronique et la conductance de jonctions tunnel épitaxiées  $\text{Fe}(100)/\text{ZnSe}(100)/\text{Fe}(100)$  [69].

Les calculs montrent différents taux d'atténuation des ondes de Bloch dans la barrière cristalline suivant leur symétrie (Fig. 2.3). La transmission des états de Bloch à travers la barrière va d'abord dépendre de la liaison à l'interface. Ainsi, les états de symétrie  $\Delta_1$  à caractère *s* se couplent bien avec les états *sp* dans la barrière. Par contre ceux de symétrie  $\Delta_2$  à caractère *d* se couplent très mal avec les états *sp*, d'où la très forte diminution de la densité d'états à l'interface. Dans la barrière, les états à caractère *s* sont mieux transmis que ceux à caractère *d*. Donc, pour le canal de spin majoritaire, la conductance est largement dominée par les états de symétrie  $\Delta_1$ . Les états de symétries différentes seront rapidement filtrés dans la barrière de ZnSe. Par contre, pour le canal de spin minoritaire, il n'y a pas d'état  $\Delta_1$  au niveau de Fermi, donc la conductance sera beaucoup plus faible. Le fer peut être considéré comme demi-métallique pour la symétrie  $\Delta_1$  et dans la direction [100]. Dans la configuration antiparallèle, les états  $\Delta_1$  ne pourront être transmis car ils ne pourront être couplés avec la seconde électrode. De fortes valeurs de TMR sont alors attendues du fait du filtrage de certaines symétries par la barrière épitaxiée.

En résumé, dans le cas de jonctions tunnel épitaxiées, en connaissant la structure de bandes des composés, on peut prévoir les résultats d'effet tunnel dépendant du spin. De plus, le choix d'un composé demi-métallique n'est plus nécessaire pour obtenir de fortes TMR.

Butler *et al.* ont effectué le même type de calculs pour des structures épitaxiées  $\text{Fe}(100)/\text{MgO}(100)/\text{Fe}(100)$  [16]. Les conclusions sont similaires à celles sur  $\text{Fe}/\text{ZnSe}/\text{Fe}(100)$  et de très forts effets de magnétorésistance tunnel sont prévus pour des barrières suffisamment épaisses de MgO ( $k_{\parallel} = 0$ ). Ces effets sont liés à la transmission cohérente des états de Bloch du fer de symétrie  $\Delta_1$  qui sont très fortement polarisés en spin. En 2004, l'observation de très forts ef-

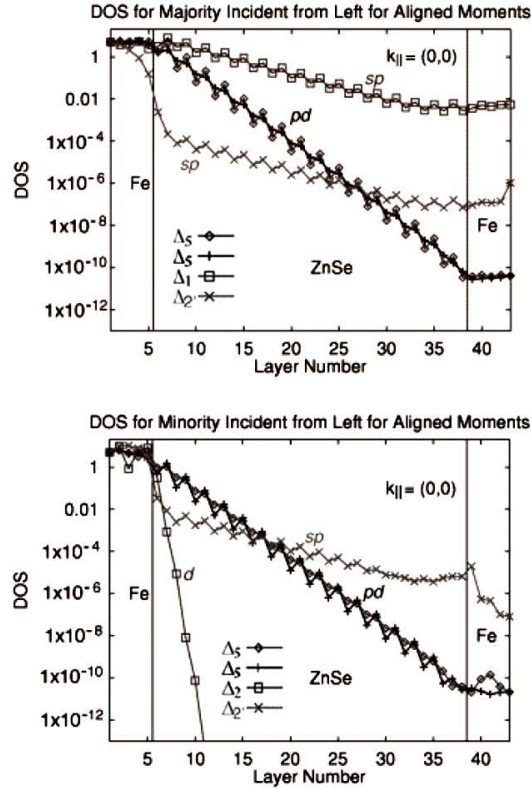


FIG. 2.3 – Jonction tunnel Fe(100)/ZnSe(100)/Fe(100). Densités d'états majoritaire et minoritaire pour chaque état de Bloch calculée dans une configuration d'aimantations parallèles et pour  $k_{\parallel} = 0$ . Différentes fonctions d'atténuation et efficacités d'injection suivant les symétries des fonctions d'onde. D'après MacLaren *et al.* [69]

fets de magnétorésistance tunnel à température ambiante dans ces structures Fe/MgO/Fe(100) ( $\cong 200\%$ ) a confirmé ces prédictions [143, 95]. Dernièrement, Yuasa *et al.* ont obtenu des effets de TMR gigantesques ( $\cong 400\%$  à 300 K) dans des structures épitaxiées Co(100)/MgO(100)/Co(100) où de très fines couches de Co-bcc ont été stabilisées [142]. Les calculs *ab initio* avaient prévu de plus forts effets dues à de très légères modifications de la structure de bandes du Co(100)-bcc par rapport au Fe(100) [146]. Contrairement au Fe(100) où les états de symétrie  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  et  $\Delta_5$  sont présents au niveau de Fermi pour les spins majoritaires, seuls les états  $\Delta_1$  existent pour le Co(100)-bcc [142]. Les jonctions tunnel (Fe,Co)/MgO/(Fe,Co) seront sûrement intégrées dans les prochaines générations de MRAM de par leurs caractéristiques incomparables. Sur le plan fondamen-

tal, l'utilisation de systèmes épitaxiés ou texturés permet de mieux comprendre et d'anticiper le transport dépendant du spin. Enfin, quelques points sont encore mal compris dans ces systèmes, notamment l'influence des recuits et le rôle des lacunes d'oxygène dans la barrière tunnel.

## 2.5 Imperfections dans la barrière tunnel

Les modèles précédents ont été définis pour des jonctions tunnel parfaites mais dans la réalité les jonctions tunnel contiennent du désordre dans les électrodes, dans la barrière, et à l'interface électrode/barrière [128].

Le désordre dans les électrodes permet de coupler les états d'interface aux états de Bloch par des processus diffusifs. De plus, le désordre détruit la symétrie du système et les états de Bloch seront mélangés dans les électrodes. Tsymbal *et al.* ont montré à travers des calculs dans des structures Fe/I/Fe que le désordre dans les électrodes au voisinage de l'interface introduisait une augmentation de la conductance pour les spins minoritaires à cause de ces états d'interface, d'où une diminution de la polarisation de spin tunnel [128]. Ainsi, à cause du désordre au voisinage des interfaces, le rôle de la structure électronique à l'interface électrode/barrière tunnel sera décisif dans le transport tunnel.

Tsymbal et Pettifor ont montré que le désordre dans la barrière avait une influence dramatique sur le transport tunnel polarisé en spin [129]. Contrairement aux systèmes périodiques où le courant tunnel est distribué de manière homogène, dans les systèmes désordonnés le courant passe à travers quelques zones où le désordre local produit des canaux de forte conduction. Ces canaux de conduction sont caractérisés par une faible hauteur de barrière effective qui décroît avec la quantité de désordre et avec l'épaisseur de barrière. En conséquence, la polarisation de spin tunnel décroît quand le désordre augmente et quand l'épaisseur de barrière augmente. Ces résultats ont démontré que les valeurs de magnétorésistance tunnel et de polarisation de spin tunnel obtenues dans les jonctions avec des barrières d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  correspondaient à une grande quantité de désordre dans la barrière. Ainsi, dans le cas où la taille des jonctions et la quantité de désordre sont importantes, le fait de moyenner les différentes configurations de désordre (position, énergie des niveaux d'impureté) conduit à une perte des effets tunnel dépendant du spin. Cependant, lorsque la taille des jonctions est suffisamment faible pour ne pouvoir considérer qu'un seul état localisé dans la barrière tunnel, des effets résonants vont pouvoir se produire, conduisant parfois à des inversions de la magnétorésistance tunnel en conditions de résonance [130]. Tsymbal *et al.* ont ainsi observé une distribution de valeurs de TMR dans des nanojonctions Ni/NiO/Co allant de -25% à +40%. Ces résultats sont attribués à un mécanisme de tunnel résonant à travers une distribution aléatoire d'états localisés dans la barrière de NiO [130].

## 2.6 Jonctions tunnel métal/semiconductor/métal

Les jonctions tunnel à barrières semiconductrices sont intéressantes pour la possibilité de les intégrer dans des dispositifs plus complexes alliant injection et détection électriques de spin dans un semiconducteur (Chap. 1). Les mesures de magnétorésistance tunnel permettent ainsi d'étudier la polarisation de spin tunnel de ces systèmes métal/semiconducteur, indispensable pour évaluer l'efficacité d'injection dans un semiconducteur. De plus, l'utilisation de barrières tunnel avec de plus faibles gaps que les isolants ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ) pourrait permettre de réduire les résistances surfaciques (RS) des jonctions ce qui est nécessaire pour les applications. Les jonctions tunnel tels que  $\text{Fe}(100)/(\text{ZnSe}, \text{GaAs}, \text{Ge}, \text{Si})(100)/\text{Fe}(100)$  épitaxiées sont également intéressantes car les modèles théoriques prévoient un filtrage de spin dans la barrière permettant d'avoir de très fortes magnétorésistances tunnel [69, 76].

Peu de résultats de magnétorésistance tunnel ont été obtenus dans les jonctions tunnel métal/semiconducteur/métal. La première difficulté est la réactivité d'interface métal/semiconducteur. Nous avons vu dans le Chapitre 1 que les contacts Schottky  $\text{Fe}/(\text{Al}, \text{Ga})\text{As}$  étaient intéressants pour l'injection de spin dans les semiconducteurs. Dans les cas présentés [44, 22, 68], une seule électrode de fer est déposée sur la structure semiconductrice et à très basse température (0-15°C) pour éviter une réaction trop forte entre le métal et le semiconducteur (alliage d'interface [34]). Pour la réalisation de jonctions tunnel, une électrode métallique doit être déposée, puis une barrière semiconductrice, et l'autre électrode métallique. Dans le cas de jonctions tunnel  $\text{Fe}/(\text{Al}, \text{Ga})\text{As}/\text{Fe}$ , la structure devrait donc être élaborée à très basse température (0-15°C). Le problème est dans ce cas d'obtenir une couche semiconductrice de bonne qualité cristalline.

Une alternative a été proposée par le groupe de Weiss [62]. Leur technique consiste à élaborer une barrière de  $\text{GaAs}(100)$  monocristalline entre deux couches sacrificielles de  $(\text{Al}, \text{Ga})\text{As}$  par MBE et dans des conditions de croissance optimales. Puis par gravure chimique sélective, les couches de  $(\text{Al}, \text{Ga})\text{As}$  sont enlevées puis remplacées par des électrodes de fer déposées par évaporation. Cette technique a l'avantage de produire une barrière semiconductrice de très bonne qualité cristalline : la variation du courant en  $\exp(-2\kappa d)$  indique que le tunnel direct est prédominant avec une constante  $\kappa$  en accord avec les modèles théoriques [61]. Les inconvénients sont l'interface métal/semiconducteur qui doit être dépourvue de pollution, et l'élaboration d'électrodes polycristallines. De faibles effets de TMR (1.7% au maximum) ont été observés et attribués à des effets de désordre et à la formation de fines couches d'oxyde à l'interface  $\text{Fe}/\text{GaAs}$  [61, 144]. Très récemment, le même groupe a montré des effets de TMR plus importants dans des jonctions  $\text{Fe}/\text{GaAs}/\text{Fe}$  (5.6% à 4 K, 1.5% à 300 K), en utilisant un plasma d'hydrogène avant le dépôt de chaque électrode de fer par pulvérisation cathodique pour retirer la couche d'oxyde natif [82]. Des structures avec une in-

terface Fe(100)/GaAs(100) épitaxiée ont également été élaborées dans lesquelles une  $TMR < 0$  à faible tension est attribuée à une transmission préférentielle de spins minoritaires [82].

D'autres systèmes métal/semiconducteur tels que Fe/ZnSe semblent plus favorables pour la réalisation de jonctions tunnel magnétiques. Contrairement aux semiconducteurs III-V, le ZnSe est élaboré dans des conditions standard à des températures de croissance relativement faibles (200-300°C), permettant l'élaboration d'hétérostructures en restant proche des conditions de croissance optimales du semiconducteur. Ainsi, les couches épitaxiées Fe/ZnSe élaborées à  $\cong 200^\circ\text{C}$  montrent des interfaces très abruptes [42], sans réactivité significative [27] et avec un moment magnétique du fer conservé au voisinage du ZnSe (pas de couche magnétiquement morte) [70]. Les résultats de magnétorésistance tunnel restent cependant très décevants sur ces jonctions tunnel épitaxiées [42, 133]. Une des difficultés est d'élaborer des barrières tunnel fines sans discontinuités. Contrairement aux calculs *ab initio* qui prévoient de larges effets de filtrage (donc de TMR) pour des épaisseurs de barrière importantes [69], le passage à travers les défauts est inévitable dans le cas réel [133]. Jiang *et al.* ont élaboré des structures Fe/ZnSe/Fe en combinant pulvérisation pour les électrodes et évaporation pour la barrière à température ambiante [49]. Une magnétorésistance tunnel de 10% est observée à température ambiante. Les dépendances en température et en épaisseur des résistances montrent que le transport tunnel est prédominant pour des épaisseurs de barrière inférieures à 10 nm.

D'autres métaux ferromagnétiques plus exotiques tels que les pnictides de manganèse ont l'avantage d'avoir une réactivité beaucoup plus limitée avec les semiconducteurs. Ainsi, les jonctions tunnel à base de MnAs ont été étudiées par le groupe de Tanaka [115, 116] et le groupe de Samarth [21]. Les jonctions tunnel MnAs/AlAs/MnAs n'ont pour l'instant donné que de faibles effets de TMR ( $< 2\%$  à 4 K) [115, 116]. Par contre des résultats prometteurs (30% à 5 K) ont été obtenus dans les jonctions tunnel hybrides (Ga,Mn)As/AlAs/MnAs [21].

L'objectif de ma thèse était donc d'élaborer des jonctions tunnel MnAs/(AlAs, GaAs)/MnAs pour étudier les propriétés de transport dépendant du spin dans ces structures.

**Deuxième partie**

**Couches minces de MnAs sur  
GaAs(111)B**



## Chapitre 3

# MnAs : état de l'art

Ce chapitre présente les propriétés de l'arséniure de manganèse, MnAs, métal ferromagnétique que nous souhaitons utiliser comme électrode dans des jonctions tunnel MnAs/(GaAs, AlAs)/MnAs. La première partie de ce chapitre présente le composé massif, notamment les structures et propriétés des différentes phases en présence. La deuxième partie est dédiée à l'introduction des couches minces de MnAs épitaxiées sur des substrats commerciaux de GaAs. Après avoir introduit les couches minces de MnAs dans un contexte historique, les épitaxies et propriétés de couches minces élaborées sur GaAs(001) et GaAs(111)B seront détaillées.

### 3.1 Le composé massif

#### 3.1.1 Propriétés structurales et magnétiques

Etudié depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle [45], l'arséniure de manganèse, MnAs, est un métal ferromagnétique à basse température jusqu'à  $T_1$  (= 313 K) [46].

A cette température  $T_1$  : (a) le ferromagnétisme disparaît de manière abrupte, (b) une transition métal-isolant apparaît [107, 41], (c) ainsi qu'un pic de chaleur latente de 1.79 g/cal [8], (d) et une réduction volumique d'environ 2% [110, 136]. De plus, la structure cristalline hexagonale de type NiAs ( $\alpha$ -MnAs) [136] devient orthorhombique de type MnP ( $\beta$ -MnAs) [137] (Figure 3.1) à  $T_1$ . Enfin, selon le chauffage ou le refroidissement, la transition de phase  $\alpha - \beta$  montre un comportement hystérétique ( $\Delta T_1 \approx 10$  K) [40, 78]. Toutes ces caractéristiques indiquent clairement une transition de premier ordre à  $T_1$  [9].

A partir de  $T_1$ , la distorsion orthorhombique diminue avec la température jusqu'à  $T_2$  (= 398 K) où la structure redevient hexagonale de type NiAs ( $\gamma$ -MnAs) [137, 20]. Cette seconde transition de phase est par contre de second ordre puisqu'elle ne s'accompagne pas d'une discontinuité des paramètres de maille ni d'un



pic de chaleur latente. Le Tableau 3.1 résume les différentes phases présentes dans MnAs selon la température.

Dans la phase ferromagnétique  $\alpha$ -MnAs, l'aimantation à saturation est de  $3.1 \mu_B$  par atome de Mn [26]. L'anisotropie magnétocristalline est forte dans MnAs : l'axe  $\vec{c}_{hex}$  est l'axe de difficile aimantation ( $K_A = 1.2 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ) de telle sorte que le moment magnétique s'aligne dans le plan hexagonal [26]. Le couplage magnétoélastique est également plus fort dans le plan hexagonal que selon  $\vec{c}_{hex}$  alors que les distances Mn-Mn sont plus courtes selon cet axe [60].

| $\alpha$ -MnAs        | $\beta$ -MnAs  | $\gamma$ -MnAs        |
|-----------------------|----------------|-----------------------|
| $T_1 = 313 \text{ K}$ |                | $T_2 = 398 \text{ K}$ |
| 1 <sup>er</sup> ordre |                | 2 <sup>nd</sup> ordre |
| Hexagonale            | Orthorhombique | Hexagonale            |
| Ferromagnétique       | Paramagnétique |                       |

TAB. 3.1 – Les différentes phases de MnAs selon la température.

### 3.1.2 Structures cristallines de MnAs

La Figure 3.1 montre les structures cristallines hexagonale et orthorhombique de MnAs. La phase ferromagnétique  $\alpha$ -MnAs cristallise dans une structure hexagonale B8<sub>1</sub>. Cette structure est décrite par des plans hexagonaux alternés de Mn et d'As. La maille hexagonale contient 2 atomes de Mn et 2 atomes d'As. Les paramètres de maille mesurés à 293 K sont  $a_{hex} = 0.3724$  et  $c_{hex} = 0.5706 \text{ nm}$  [136]. La phase  $\beta$ -MnAs de symétrie orthorhombique B31 peut être considérée comme quasi-hexagonale car elle implique de très légers déplacements des atomes par rapport à leur position dans la phase B8<sub>1</sub>. La maille B31 est 2 fois plus grande que la maille hexagonale et contient 4 atomes de Mn et 4 atomes d'As. La distorsion orthorhombique est maximale juste au-dessus de  $T_1$  et les paramètres de maille mesurés à 328 K sont  $a_{orth} = 0.572$ ,  $b_{orth} = 0.3676$  et  $c_{orth} = 0.6379 \text{ nm}$  [137]. On peut noter que les vecteurs  $\vec{a}_{orth}$ ,  $\vec{c}_{hex}$  et  $\vec{b}_{orth}$ ,  $\vec{a}_{hex}$  sont 2 à 2 colinéaires. Les atomes sont légèrement écartés de leur position de symétrie hexagonale selon  $\vec{a}_{orth}$  et  $\vec{c}_{orth}$ . Les atomes de Mn sont déplacés principalement selon  $\vec{c}_{orth}$  pour former des chaînes en zig-zag de plus courtes interdistances Mn-Mn (Figure 3.2). Ces chaînes en zig-zag sont séparées d'une distance Mn-Mn plus grande que dans la phase hexagonale. Les atomes d'As sont déplacés le long de l'axe  $\vec{a}_{orth}$  pour compenser les déplacements des atomes de Mn et conserver les distances Mn-As [101].

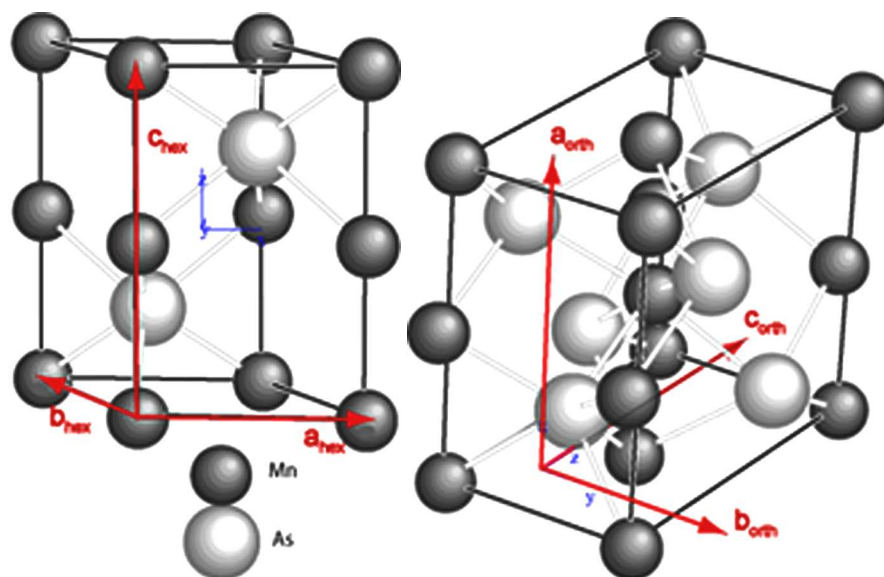


FIG. 3.1 – Structures cristallines de la phase hexagonale  $\alpha$ -MnAs (à gauche) et de la phase orthorhombique  $\beta$ -MnAs (à droite).

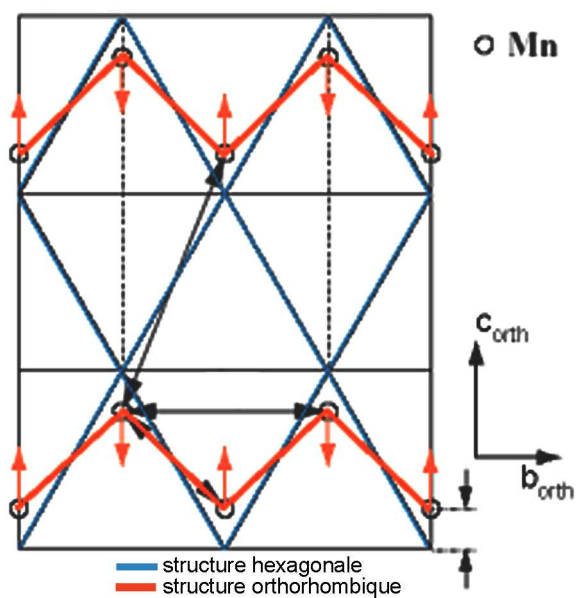


FIG. 3.2 – Représentation bidimensionnelle [selon  $(b_{orth}, c_{orth})$ ] d'un plan de Mn dans la structure B31 [101]. Mise en évidence des déplacements des atomes de Mn (flèches) par rapport à leur position hexagonale pour former des chaînes en zig-zag.

## 3.2 Couches minces de MnAs

L'étude de couches minces de MnAs est d'un intérêt fondamental puisque c'est l'un des seuls métaux ferromagnétiques qui s'épitaxie par MBE sur les substrats semiconducteurs utilisés couramment dans l'industrie électronique, Si et GaAs [120, 4, 118, 104]. Etant donné la faible interdiffusion entre MnAs et GaAs, un des avantages majeurs de MnAs par rapport aux systèmes tels que Fe/GaAs [140] est la formation d'interfaces abruptes entre le métal ferromagnétique et le semiconducteur. Ces propriétés interfaciales laissent sous-entendre la possibilité de transmettre l'information magnétique (le spin) au semiconducteur.

Après avoir présenté brièvement l'historique des couches minces de MnAs, nous nous focaliserons sur les deux épitaxies majeures : MnAs sur GaAs(001) et MnAs sur GaAs(111)B.

### 3.2.1 Contexte historique

Les premières couches minces de MnAs ont été élaborées en 1970 [114]. Cependant, ces couches minces déposées par évaporation sur des substrats de quartz étaient polycristallines. Grâce aux progrès technologiques (en particulier le développement de l'épitaxie par jets moléculaires), l'hétéroépitaxie a connu un formidable essor dès le début des années 90, notamment l'étude de films minces magnétiques sur des substrats semiconducteurs.

Le groupe de Tanaka (*University of Tokyo*) a été le précurseur de l'étude de couches minces de MnAs épitaxiées sur Si ou GaAs. Un travail conséquent a été fait par ce groupe pour optimiser les conditions de croissance de MnAs sur GaAs(001) [121, 123, 122], GaAs(111)B [124], Si(001) [4, 5], Si(111) [89, 88]. Des couches minces épitaxiées avec une seule orientation cristalline ont été obtenues sur les différents substrats cités précédemment. Les auteurs ont souligné l'influence du démarrage de croissance sur les orientations cristallines des couches minces et donc sur leur propriétés magnétiques du fait de la forte anisotropie magnétocristalline [119].

L'intérêt de MnAs a ensuite été fortement orienté vers l'électronique de spin et son utilisation potentielle comme source pour l'injection électrique de spin dans des semiconducteurs. La forte réactivité d'interface pour les hétéroépitaxies MnAs/Si, avec la formation de composés d'interface [87], comparée aux épitaxies MnAs/GaAs [105] a conduit à la concentration des études de couches minces épitaxiées sur GaAs.

Puis, les couches minces ont été utilisées pour effectuer du transport polarisé en spin dans des hétérostructures MnAs/III-V/MnAs [124] : les premiers résultats de magnétorésistance tunnel ont été publiés par le groupe de Tanaka en 2002 [115]. A la fin des années 90, d'autres groupes, notamment ceux de Ploog (*Paul Drude Institute, Berlin*) [105], Samarth *et al.* (*Pennsylvania State University*) [10]

et Etgens *et al.* (Université Pierre et Marie Curie, Paris) [29], ont commencé à travailler sur les couches minces de MnAs sur GaAs.

### 3.2.2 MnAs sur GaAs(001)

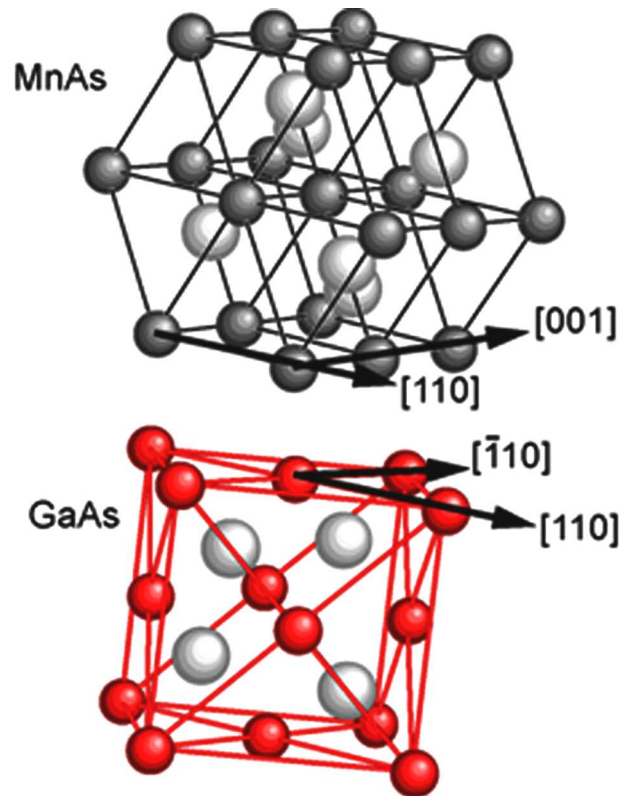


FIG. 3.3 – Epitaxie de  $\text{MnAs}(\bar{1}10)$  sur  $\text{GaAs}(001)$  (type A).

Les couches minces de MnAs sur GaAs(001) présentent, suivant les conditions de croissance, deux types d'épitaxies [121, 122]. La croissance de MnAs à 250°C est toujours précédée de la croissance d'une couche tampon de GaAs d'environ 100 nm à 550-600°C. Si la croissance de MnAs est initiée par le flux d'As sur une surface de GaAs riche en As [ $d(4 \times 4)$ ]<sup>1</sup>, l'épitaxie de type A est favorisée (Figure 3.3) :  $\text{MnAs}(\bar{1}10) // \text{GaAs}(001)$  et  $[110] \text{ MnAs} // [110] \text{ GaAs}$ ,  $[001] \text{ MnAs} // [\bar{1}10] \text{ GaAs}$ . Par contre, si la croissance de MnAs est initiée par le flux de Mn sur une surface  $c(4 \times 4)$  de GaAs, l'épitaxie de type B est favorisée :  $\text{MnAs}(\bar{1}11) // \text{GaAs}(001)$  et  $[101] \text{ MnAs} // [110] \text{ GaAs}$ ,  $[110] \text{ MnAs} // [\bar{1}10] \text{ GaAs}$ .

<sup>1</sup>d pour disordered qui est une surface  $c(4 \times 4)$  de GaAs où de l'As est accumulé en surface pendant le refroidissement de la couche tampon.

L'épitaxie de type A est la plus intéressante car elle conduit à la formation de couches épitaxiées de meilleure qualité cristalline. Des études par HRTEM ont mis en évidence une interface abrupte (avec des marches monoatomiques) sans indication de réactivité entre MnAs et GaAs [105]. Cependant le désaccord de maille entre le MnAs et le GaAs est très grand dans cette épitaxie : 33% et 7.7% selon les directions  $[\bar{1}10]$  et  $[110]$  de GaAs, respectivement. Des études par HRTEM ont montré la coïncidence de 6 plans (220) de GaAs pour 4 plans (002) de MnAs qui réduit le désaccord de maille à 5% selon  $[\bar{1}10]$  de GaAs [105]. Ce désaccord de maille ainsi que celui dans la direction perpendiculaire sont relaxés par la génération de dislocations à l'interface [105].

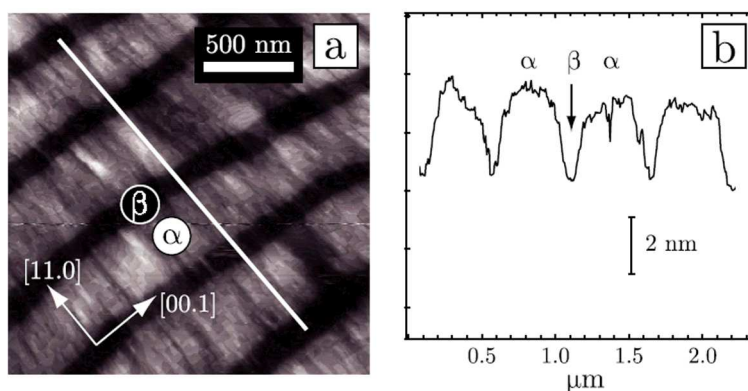


FIG. 3.4 – Image STM (obtenue par notre équipe) d'une surface de MnAs( $\bar{1}10$ ) sur GaAs(001). Mise en évidence de la coexistence des phases  $\alpha$  et  $\beta$  sous la forme de raies alternées ( $\beta$  en sombre) le long de la direction  $[\bar{1}10]$  de GaAs [134].

L'existence de contraintes résiduelles dues à l'épitaxie provoque la coexistence des phases  $\alpha$  et  $\beta$  de MnAs de 283 à 313 K [53, 54, 23], sous la forme de raies alternées auto-organisées [96, 57] (Figure 3.4). Cette caractéristique singulière des couches minces de MnAs sur GaAs(001) est intéressante car c'est un système tout à fait unique et complexe. Cependant, la forte modulation en surface (Figure 3.4) qui de plus varie en température [96] est plutôt inappropriée à la réalisation de multicouches.

Les couches minces de MnAs épitaxiées sur GaAs(001) (type A) ont une forte anisotropie magnétique uniaxiale, étant donné que la direction  $[001]$  de difficile aimantation est dans le plan (Figure 3.5). Les cycles d'hystérésis le long de l'axe  $[110]$  de facile aimantation sont parfaitement carrés à température ambiante avec des champs coercitifs faibles (200-300 Oe) [121].

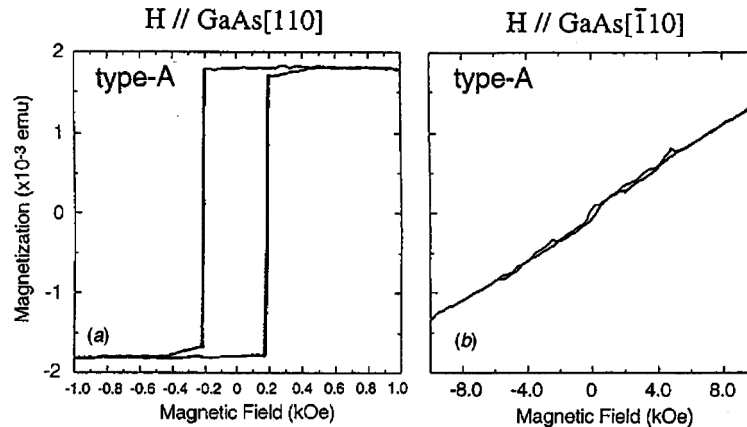


FIG. 3.5 – Caractéristiques  $M(H)$  à 300 K de couches minces de 50 nm de MnAs sur GaAs(001) (épitaxie de type A) selon Tanaka *et al.* [121].

### 3.2.3 MnAs sur GaAs(111)B

Etant donné que la structure de la phase ferromagnétique de MnAs est hexagonale, la croissance épitaxiale sur des surfaces (111) de semiconducteurs zinc-blende est plus appropriée pour préserver cette symétrie hexagonale [124]. Pour des température de croissance de 200-300°C sur des substrats de GaAs(111)B (termination As), la croissance s'effectue effectivement (sous certaines conditions) selon la direction [001] de MnAs [Fig. 3.6(a)]. La relation d'épitaxie est la suivante : MnAs(001) // GaAs( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) et [110] MnAs // [ $\bar{1}10$ ] GaAs, [ $\bar{1}10$ ] MnAs // [11 $\bar{2}$ ] GaAs.

Cette relation épitaxiale révèle un désaccord de maille unique de 7-8% entre MnAs et GaAs [75]. L'analyse par HRTEM des interfaces MnAs / GaAs [Fig. 3.6(b)] a suggéré l'établissement d'un réseau de coïncidence entre 14 plans (0 $\bar{1}$ 0) de MnAs et 13 fois 3 plans (4 $\bar{2}\bar{2}$ ) de GaAs qui réduirait le désaccord de maille à moins de 0.5% [75].

La morphologie de surface de MnAs est complètement différente sur GaAs(111)B de celle sur GaAs(001). Des surfaces très lisses sont obtenues avec des marches monoatomiques et des terrasses de plus de 200 nm [Fig. 3.6(c)] [56, 93, 75]. Des études par HRTEM ont souligné la très bonne qualité cristalline des couches minces ainsi que celle des interfaces [Fig. 3.6(b)] [75].

Pour cette épitaxie, les contraintes dans le film entraînent également la coexistence des phases  $\alpha$  et  $\beta$  de MnAs pour une gamme de température d'au moins 296 à 328 K [75]. L'augmentation de la température de transition dans MnAs/GaAs(111)B est mal comprise et les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont beaucoup plus imbriquées que dans MnAs/GaAs(001) [25].

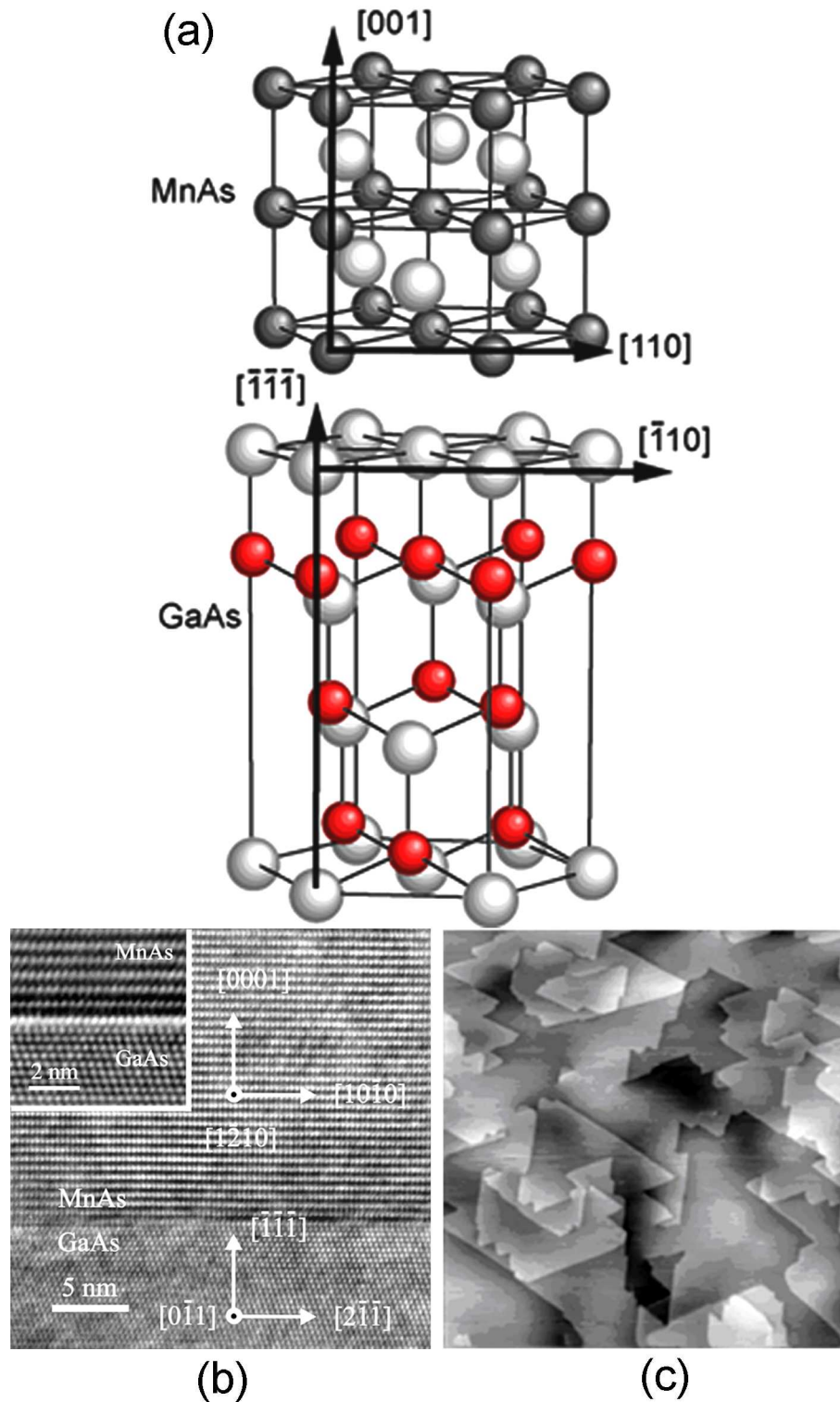


FIG. 3.6 – (a) Epitaxie de MnAs(001) sur GaAs(111)B. (b) Image HRTEM en section transverse de MnAs sur GaAs(111)B selon l'axe de zone  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  GaAs. (c) Image STM sur  $1 \mu\text{m}^2$  d'une surface d'une couche de 100 nm de MnAs sur GaAs(111)B (d'après Mattoso *et al.* [75]).

## Chapitre 4

# Elaboration et caractérisation de couches minces de MnAs sur GaAs(111)B

Ce chapitre décrit la croissance et la caractérisation (morphologie de surface, propriétés structurales, magnétiques et électriques) de couches minces de MnAs épitaxiées sur GaAs(111)B. Les conditions de croissance ont été explorées dans la thèse précédente de Karim Ouergui [92,93,?] où l'accent a été mis sur l'étude des surfaces de MnAs. Cette étape est primordiale pour l'élaboration des jonctions tunnel (tricouches), puisque la morphologie de surface de MnAs déterminera en partie la qualité de la barrière semiconductrice ainsi que celle des interfaces métal/semiconducteur. D'autre part, les propriétés magnétiques des couches, notamment le champ coercitif et la rémanence, seront déterminantes pour le transport tunnel polarisé en spin. Dans mon travail, une première étape a été de définir les conditions de croissance nécessaires à l'obtention de propriétés structurales et magnétiques reproductibles. En effet, les propriétés magnétiques des premiers échantillons étaient assez aléatoires, avec des renversements plus ou moins bien définis et des variations de  $T_C$  et d'aimantation rémanente importantes.

### 4.1 Croissance des couches et morphologie de surface

#### 4.1.1 Préparation de la surface de GaAs

Les couches minces de MnAs sont élaborées par épitaxie par jets moléculaires sur des substrats commerciaux de GaAs(111)B. Les substrats de GaAs sont collés à l'indium sur des molybdes. L'introduction de l'échantillon dans le bâti III-V est précédée d'un dégazage à 200°C dans la chambre de traitement. La première étape critique est la préparation de la surface de GaAs. En effet, la désorption



de l'oxyde et la croissance de la couche tampon de GaAs sont particulièrement difficiles sur le GaAs(111)B, puisque, contrairement au GaAs(001), la croissance couche par couche n'apparaît que dans un intervalle très restreint de température de substrat et de flux d'As [71].

L'oxyde natif est désorbé à 550°C, sous un très léger flux de gallium. Nous avons remarqué que cette technique permet d'éviter de dégrader la surface de GaAs, et d'obtenir de manière reproductible des surfaces relativement lisses. Cette étape de désorption de l'oxyde est immédiatement suivie d'un recuit sous arsenic. La reconstruction de surface ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23.4° du GaAs apparaît dès la fin de la désorption de l'oxyde (Figure 4.1). Cette reconstruction de surface de GaAs nécessite néanmoins un environnement d'As. Nous pensons que le chauffage de la cellule d'As crée, même avec le cache fermé, une légère pression d'As dans la chambre. Après ouverture du cache d'As (Figure 4.1), la reconstruction de surface ( $2 \times 2$ ), plus riche en As, apparaît.

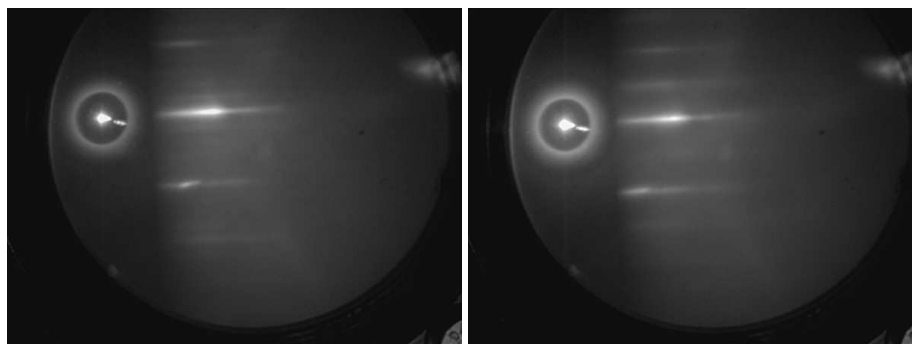


FIG. 4.1 – A gauche, reconstruction ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ ) de surface de GaAs après désorption de l'oxyde natif (cache As fermé). A droite, reconstruction ( $2 \times 2$ ) de surface de GaAs après désorption de l'oxyde natif (cache As ouvert).

Cette étape de désorption de l'oxyde natif est suivie de la croissance d'une couche tampon de GaAs. Cette couche très fine (2 nm) est élaborée à 550°C quand la reconstruction de surface oscille entre ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23.4° et ( $2 \times 2$ ) (Figure 4.2) [11, 141].

La croissance est effectuée en deux fois à une vitesse de 1 nm/min. La croissance lente favorise la forte mobilité des ad-atomes sur la surface. Nous obtenons ainsi des surfaces de faible rugosité (0.3 nm rms) [Figure 4.3(a)]. Sur les substrats de GaAs(111)B, la croissance de couches tampons plus épaisses a été vérifiée comme étant néfaste contrairement au GaAs(001) où des couches de 100 nm sont généralement élaborées. En effet, lorsque l'épaisseur de la couche tampon augmente, des facettes pyramidales se forment de manière irréversible et conduisent à une augmentation de la rugosité [0.7 nm pour une couche de 20 nm, Figure 4.3(b)]. Ces résultats confirment les observations de Sugahara et al. qui

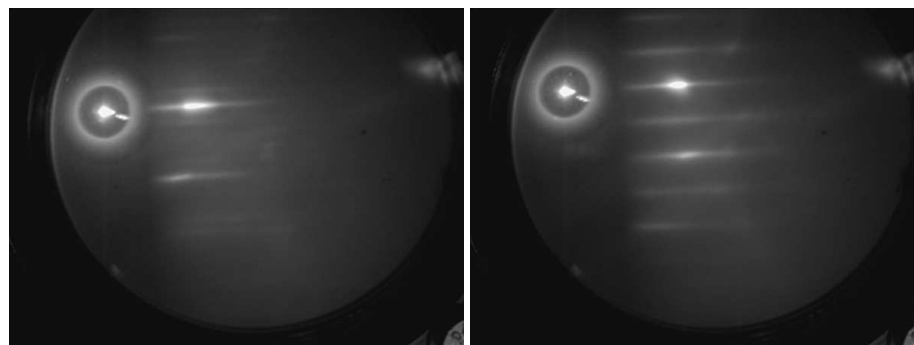


FIG. 4.2 – Reconstruction  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$  de surface pendant la croissance de la couche tampon de GaAs (à gauche), et reconstruction  $(2 \times 2)$  de surface du buffer de GaAs après croissance en abaissant la température à  $450^\circ\text{C}$  (à droite).

suggèrent d'élaborer des couches très fines de GaAs pour augmenter la qualité des couches [116].

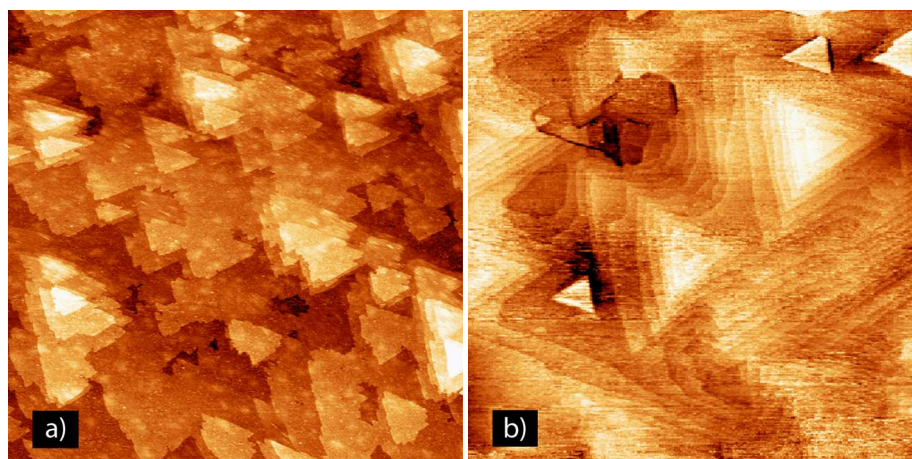


FIG. 4.3 – Images STM sur  $1 \mu\text{m}^2$  pour différentes épaisseurs de couches tampons de GaAs sur GaAs(111)B : (a) les surfaces de couches ultrafines de GaAs (2nm) sont relativement lisses (0.3 nm rms) alors que pour les épaisseurs plus importantes de couches tampons (20 nm), des facettes pyramidales se forment et augmentent la rugosité (0.7 nm rms).

### 4.1.2 Croissance de MnAs

Les couches de MnAs sont ensuite élaborées à une température de croissance de 220°C avec une vitesse de 200 nm/h sous une pression d'As de  $1.5 \cdot 10^{-6}$  Torr. La croissance de MnAs est initiée par l'ouverture du cache d'As sur la surface  $(2 \times 2)$  de GaAs. Dès les premières secondes de croissance, le RHEED montre une transition de la  $(2 \times 2)$  de GaAs à la  $(2 \times 2)$  de MnAs [93, ?] (Figure 4.4). Etant donné le fort désaccord de maille entre les deux composés (-7.35% à 225°C [117]), le paramètre de maille de MnAs est rapidement relaxé à son paramètre d'équilibre [28]. En effet, en suivant l'évolution du paramètre de maille par RHEED, nous avons observé une relaxation d'environ -8% établie pour une épaisseur de 0.6-0.7 nm de MnAs.

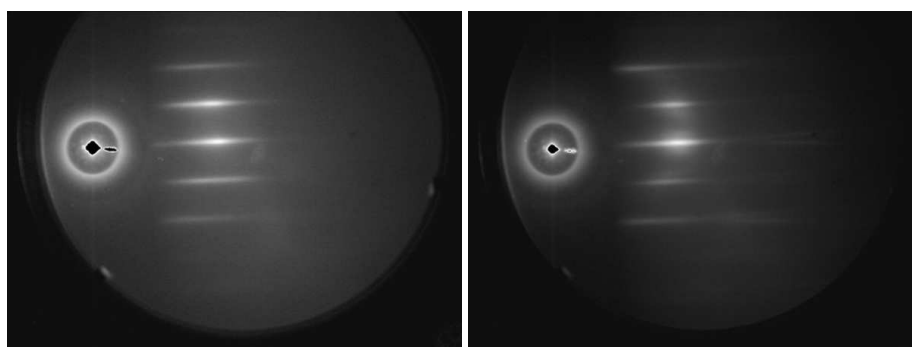


FIG. 4.4 – A gauche, reconstruction  $(2 \times 2)$  de surface de MnAs dès les premiers stades de croissance. A droite, reconstruction de surface mixte  $(3 \times 1)$ - $(2 \times 2)$  de MnAs après croissance d'une couche de 100 nm.

Les premiers stades de croissance de MnAs ont été examinés par STM (Figure 4.5, Figure 4.6). La Figure 4.5(a) représente la morphologie de surface d'une monocouche (MC) de MnAs<sup>1</sup> déposée sur GaAs. Les premiers dépôts de MnAs recouvrent uniformément la surface de GaAs puisque les terrasses de GaAs sont toujours visibles sous 1 MC de MnAs (Figure 4.5(a)) et la rugosité de surface est assez faible (0.4 nm rms). A plus grande échelle (Figure 4.6(a)), les îlots de MnAs d'environ 10 nm et de formes hexagonale sont clairement visibles et la surface de GaAs est déjà presque complètement recouverte. La forme hexagonale des îlots nous renseigne sur l'orientation (001) des plans de croissance de MnAs sur GaAs(111)B. D'autre part, la reconstruction de surface  $(2 \times 2)$  visible sur ces îlots (Figure 4.6(b)) confirme la transition rapide observée en RHEED dès le début de la croissance de MnAs. Ces observations renforcent l'hypothèse de faible réactivité entre MnAs et GaAs puisque les caractéristiques de surface de

<sup>1</sup>Une monocouche (MC) de MnAs(001) représente en fait un bi-plan de Mn-As, donc l'épaisseur d'1 MC est  $c/2 \approx 0.285$  nm.

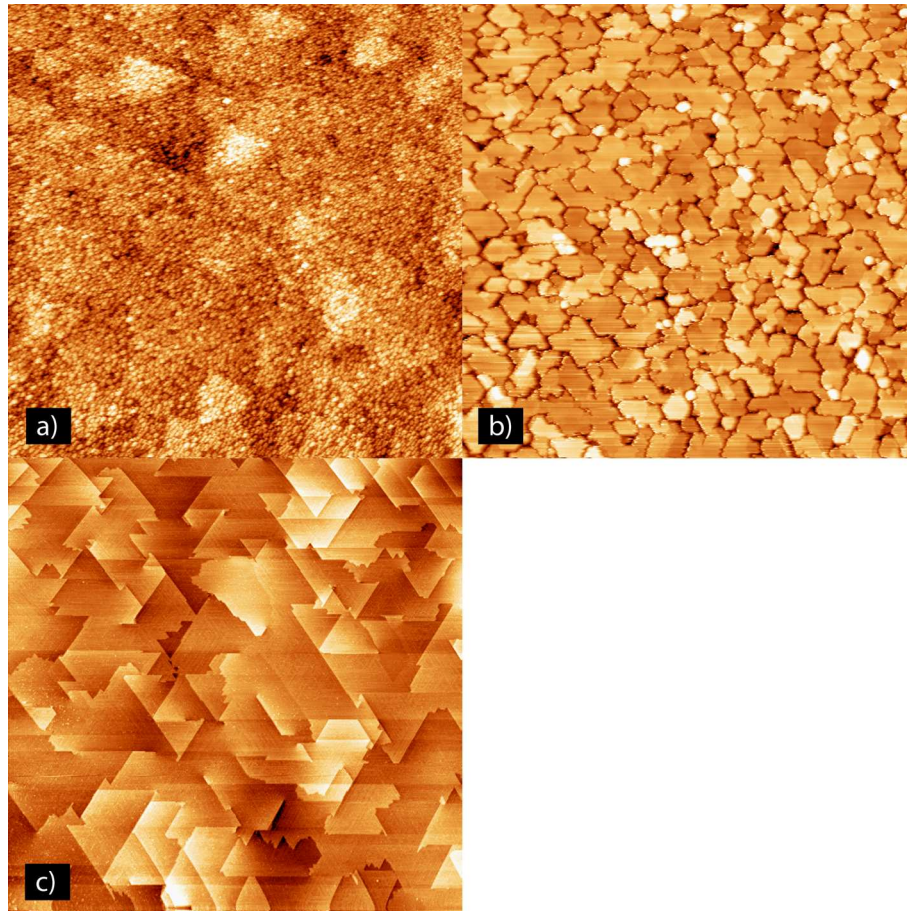


FIG. 4.5 – Images STM sur  $1 \mu\text{m}^2$  de recouvrements successifs de MnAs sur GaAs(111)B : (a) 1 monocouche, étape de nucléation (0.4 nm rms), (b) 18 monocouches, proche de la coalescence (2.0 nm rms), et (c) 100 nm, de larges terrasses avec des surfaces lisses (0.2 nm rms).

MnAs (étudiées pour des couches de 100 nm [93]) sont présentes dès les premiers recouvrements (1 MC).

En augmentant l'épaisseur de dépôt de MnAs, la rugosité de surface augmente au fur et à mesure que les plots croissent jusqu'à la coalescence du film pour une épaisseur d'environ 6 nm. La Figure 4.5(b) montre la morphologie de surface du film pour une épaisseur de 18 MC (5.1 nm), où les plots d'environ 100 nm de large sont à la limite de la coalescence et la rugosité du film est maximale (2.0 nm rms). Après coalescence, les surfaces de MnAs sont caractérisées par des terrasses de forme triangulaire enchevêtrées. L'augmentation de l'épaisseur du film entre 10 et 100 nm induit seulement une augmentation de la taille de ces terrasses, et parallè-

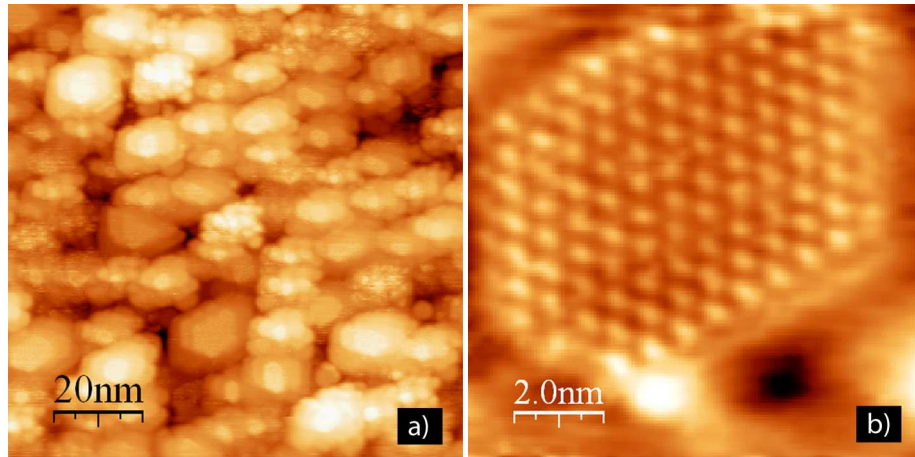


FIG. 4.6 – (a) Images STM à faible échelle d’une monocouche de MnAs sur GaAs (b) avec un zoom montrant la reconstruction de surface  $2 \times 2$ .

lement une diminution de la rugosité de surface (de 0.4 à 0.2 nm rms). La Figure 4.5(c) montre la morphologie de surface d’une couche de 100 nm d’épaisseur. La surface est très lisse puisque les terrasses sont larges de 200 nm et la hauteur de marche est de seulement 1 MC. L’obtention de morphologies de surfaces de cette qualité est un bon point de départ pour la réalisation d’hétérostructures plus complexes. En fin de croissance, l’accumulation d’un excès d’As sur la surface de MnAs entraîne l’apparition d’une reconstruction de surface mixte  $(3 \times 1)$ - $(2 \times 2)$  (Figure 4.4 à droite). L’accumulation d’As s’effectue sous la forme de chaînes unidimensionnelles comme on peut le voir sur la Figure 4.7 [92, ?].

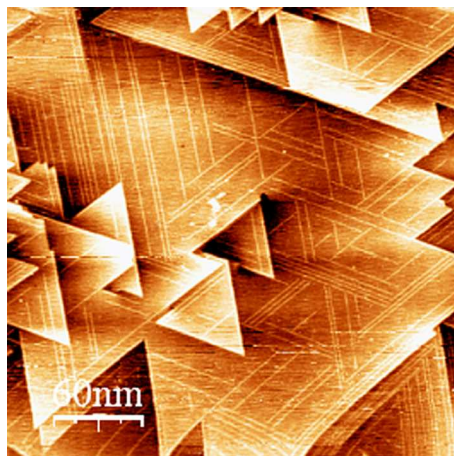


FIG. 4.7 – Image STM d'une surface de MnAs où les chaînes d'As à l'origine de la reconstruction ( $3 \times 1$ ) sont clairement visibles.

#### 4.1.3 Influence des paramètres de croissance sur la morphologie de surface de MnAs

De nombreuses conditions de croissance ont été testées en faisant varier la vitesse de croissance (100-200 nm/h) (i. e. le flux de Mn), la température du substrat (160-280°C) et la pression d'As ( $10^{-7}$ - $10^{-6}$ ). Nous ne discuterons pas en détail de l'influence de la pression d'As, mais il faut souligner qu'une pression insuffisante ( $\leq 10^{-6}$ ) entraîne une forte dégradation du RHEED et une perte des propriétés magnétiques. L'influence de la vitesse de croissance et de la température du substrat sont décrites dans les sections suivantes à partir des conditions de croissance "idéales" définies précédemment.

##### 4.1.3.1 Vitesse de croissance

La vitesse de croissance semble déterminante pour la morphologie de surface des couches. En effet, alors qu'aucun changement n'est détecté au RHEED pour des vitesses de croissance plus faibles (100 nm/h), nous avons constaté la présence de trous de 100 nm de large pour des épaisseurs de 100 nm en microscopie STM (Figure 4.8). L'équipe du professeur Ploog (*Paul Drude Institute, Berlin*) qui utilise des faibles vitesses de croissance (20 nm/h) a également observé des trous de plusieurs centaines de nm de diamètre et de 100 nm de profondeur sur des couches de MnAs de 430 nm d'épaisseur [48]. Nous pensons que l'explication des différences de morphologie suivant le rythme de croissance se situe dès les premiers stades de croissance. En effet, pour de faibles vitesses de croissance (100 nm/h), peu de nuclei sont formés aux premiers stades de croissance. La taille des

blocs avant coalescence sera plus grande [28], rendant plus difficile la coalescence complète du film et entraînant la formation de trous [37].

Avec une forte vitesse de croissance (200 nm/h), la forte densité de nucléi favorise la formation de couches minces continues (Fig. 4.5). Nous pensons que cette forte vitesse de croissance pour MnAs est primordiale pour la réalisation d'hétérostructures.

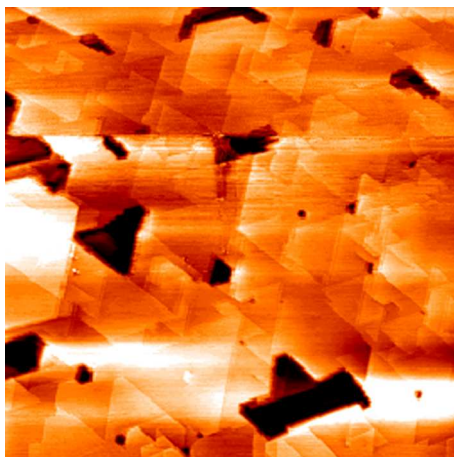


FIG. 4.8 – Image STM sur  $1 \mu\text{m}^2$  montrant les trous de 100 nm de diamètre sur la surface d'une couche de MnAs déposée à 100 nm/h.

#### 4.1.3.2 Température de croissance

En fixant la vitesse de croissance à 200 nm/h, nous avons étudié l'influence de la température de croissance sur la morphologie de surface de films de 100 nm. A partir d'une température de croissance de  $180^\circ\text{C}$ , le RHEED est bidimensionnel avec une reconstruction de surface ( $2 \times 2$ ). En dessous de cette température, la mobilité de surface se trouve réduite, ce qui entraîne une forte dégradation de la croissance. Nous observons alors, en plus de l'orientation (001), la présence de gros blocs, caractéristiques des orientations de type (101) [Figure 4.9(a)]. La présence de ces blocs en surface augmente fortement la rugosité de surface du film (1.4 nm rms). Entre 200 et  $280^\circ\text{C}$ , la morphologie de surface est similaire à celle décrite précédemment. La croissance à plus haute température favorise l'obtention de terrasses plus larges [Figure 4.9(b), (c)] mais la rugosité est constante (0.2 nm rms).

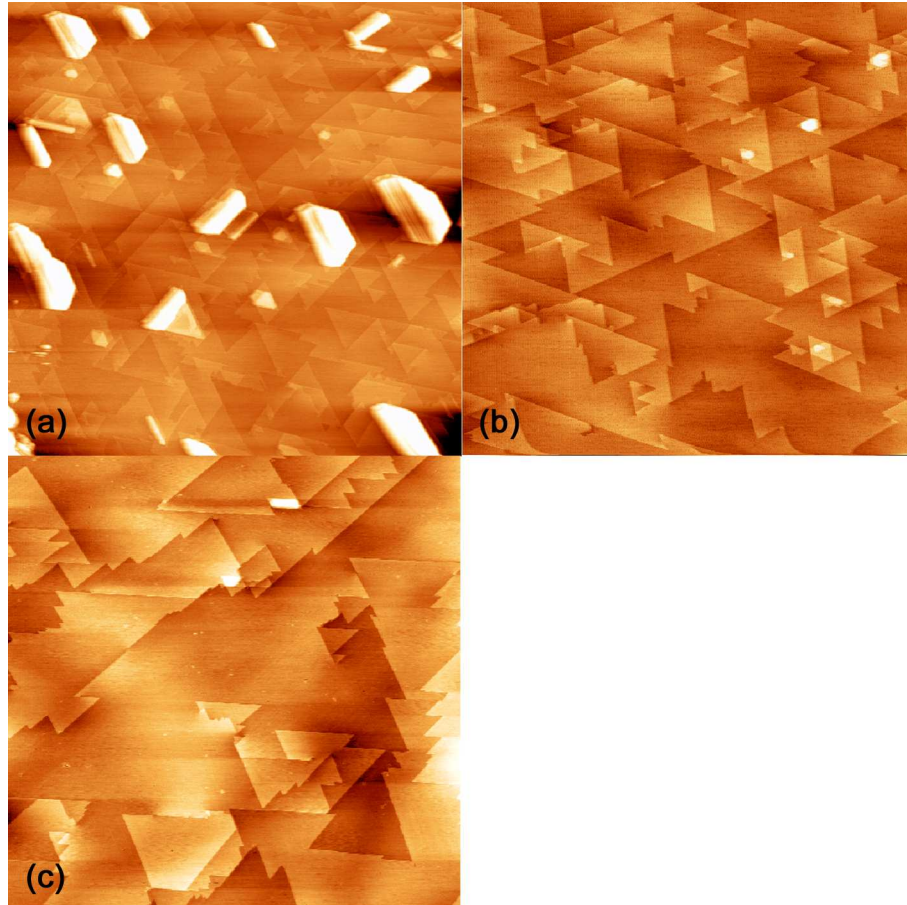


FIG. 4.9 – Images STM sur  $1 \mu\text{m}^2$  de surfaces de MnAs. Les couches minces de 100 nm sont élaborées avec des températures de croissance de (a)  $160^\circ\text{C}$ , (b)  $200^\circ\text{C}$ , (c)  $260^\circ\text{C}$ .



## 4.2 Propriétés structurales

Les propriétés structurales des couches minces ont été étudiées par diffraction des rayons X en collaboration avec Manuel Bibes de l'Institut d'Electronique Fondamentale à Orsay, et par microscopie électronique en transmission à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés à Paris. Afin d'éviter les risques d'oxydation, les couches minces de MnAs sont protégées par une fine couche (2-3 nm) de ZnSe (déposée à température ambiante) pour les caractérisations *ex situ*. Les mesures en  $\theta - 2\theta$  de diffraction des rayons X indiquent la présence d'une seule orientation cristalline MnAs(001)//GaAs(111) lorsque la température de croissance est dans l'intervalle 200-280°C (Fig. 4.10). Par contre, lorsque la température de croissance est trop basse (160°C), des orientations parasites de type MnAs(101) apparaissent, comme nous pouvons le constater dans le spectre de diffraction [Fig. 4.10(b), (c)]. Ces mesures, lorsqu'elles sont comparées aux observations en STM, permettent de conclure que les gros blocs observés en surface pour des températures de croissance trop basses possèdent une orientation (101) [Figure 4.9(a)].

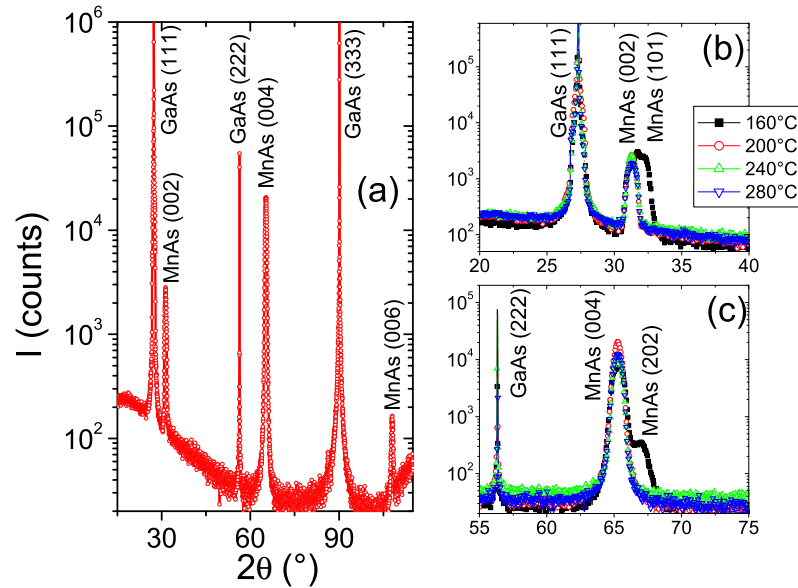


FIG. 4.10 – (a) Diagramme de diffraction de rayons X ( $\theta - 2\theta$ ) d'une couche mince de MnAs de 100 nm élaborée à 200°C. (b), (c) Comparaison des diagrammes  $\theta - 2\theta$  pour des échantillons de MnAs de 100 nm élaborés à 160, 200, 240 et 280°C.

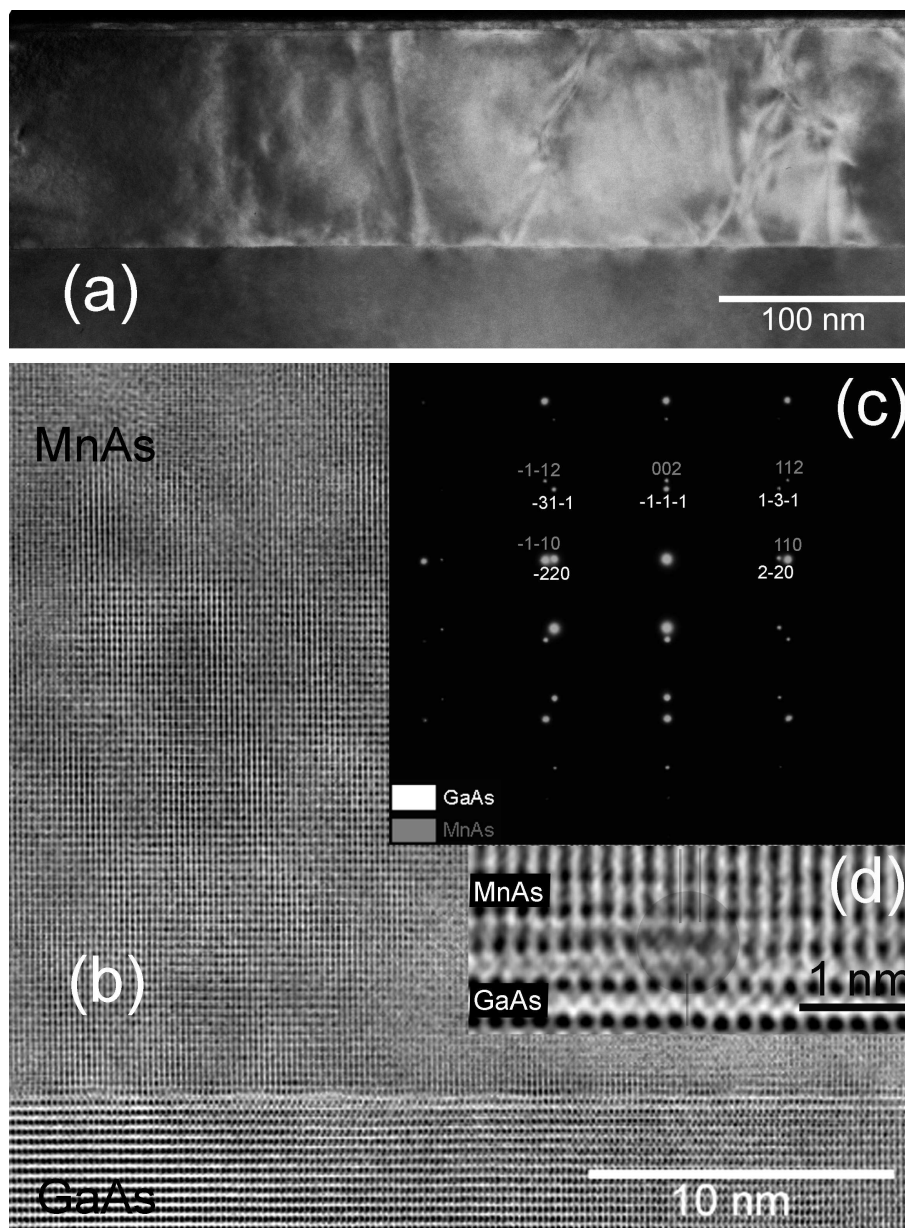


FIG. 4.11 – Images de microscopie électronique en transmission (section transverse) d'une couche mince de MnAs (110 nm) sur GaAs(111)B selon GaAs  $[11\bar{2}]$ . (a) Homogénéité de la couche mince à basse résolution. (b) Image haute résolution montrant l'épitaxie de MnAs sur GaAs(111)B. (c) Cliché de diffraction de l'ensemble MnAs/GaAs en insert. (d) Zoom en haute résolution de l'interface MnAs/GaAs montrant la présence de dislocations coins qui minimisent le désaccord de maille entre les deux matériaux. (photos de Dominique Demaille).

La Figure 4.11 montre la coupe en section transverse d'une couche mince de MnAs d'environ 110 nm élaborée à 200°C sur GaAs(111)B. Malgré la faible température de croissance, les couches minces ont une très bonne qualité cristalline avec une seule épitaxie. Aucune autre orientation cristalline n'a pu être détectée par microscopie électronique en transmission sur l'ensemble des échantillons élaborés dans ces conditions. Les caractérisations en haute résolution [Fig. 4.11(b)] permettent de déterminer la relation d'épitaxie entre la couche mince et le substrat :  $\text{MnAs}(001) // \text{GaAs}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  et  $[110] \text{MnAs} // [\bar{1}10] \text{GaAs}$ ,  $[\bar{1}10] \text{MnAs} // [11\bar{2}] \text{GaAs}$ .

L'interface  $\text{MnAs}(001)/\text{GaAs}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  est très plane et elle semblerait être établie sur une monocouche [Fig. 4.11(b), (d)]. Nous pouvons voir la présence de dislocations coins à l'interface MnAs/GaAs selon l'axe de zone  $[11\bar{2}]$  de GaAs [Fig. 4.11(d)]. Ces dislocations permettent de réduire le désaccord de maille entre le MnAs(001) et le GaAs(111) qui est théoriquement de 7-8% à température ambiante. Nous comptons environ 86 plans MnAs(110) pour 80 plans GaAs(2 $\bar{2}$ 0), soit environ une dislocation tous les 14 plans de MnAs(110), ce qui réduit le désaccord de maille à moins de 0.5%. Cependant, la microscopie électronique n'est pas suffisamment précise pour déterminer si la couche mince de MnAs est totalement relaxée. Des études complémentaires de diffraction de rayons X [75] ou de neutrons sont nécessaires pour mesurer les contraintes résiduelles dans nos films (cf. chapitre 5).

### 4.3 Propriétés magnétiques

La Figure 4.12 montre les propriétés magnétiques caractéristiques d'une couche mince de MnAs de 100 nm élaborée dans les conditions de croissance définies précédemment. Les cycles d'hystérésis sont relativement carrés avec de faibles champs coercitifs ( $H_C = 175$  Oe) et de fortes rémanences ( $M_R = 91\%$  à 10 K et 81% à 300 K). L'aimantation à saturation est d'environ 950 emu/cm<sup>3</sup> à 10 K et 570 emu/cm<sup>3</sup> à 300 K.

La dépendance en température de l'aimantation rémanente d'une couche mince de MnAs de 100 nm est représentée dans la Figure 4.13. L'aimantation est quasiment constante de 10 à 200 K puis elle décroît pour s'annuler à 360 K. La température de Curie du film mince peut être définie par le pic de la dérivée de l'aimantation (insert Fig. 4.13). Ainsi une température d'environ 335 K est obtenue pour nos couches minces MnAs (100 nm)/GaAs(111)B, soit une température critique supérieure de 20 K à celle du matériau massif.

Les couches minces élaborées dans ces conditions ont des propriétés magnétiques très reproductibles avec de légères fluctuations du champ coercitif (50-250 Oe). En augmentant la température de croissance (280°C), les propriétés magnétiques sont moins reproductibles : certaines couches minces ont une température

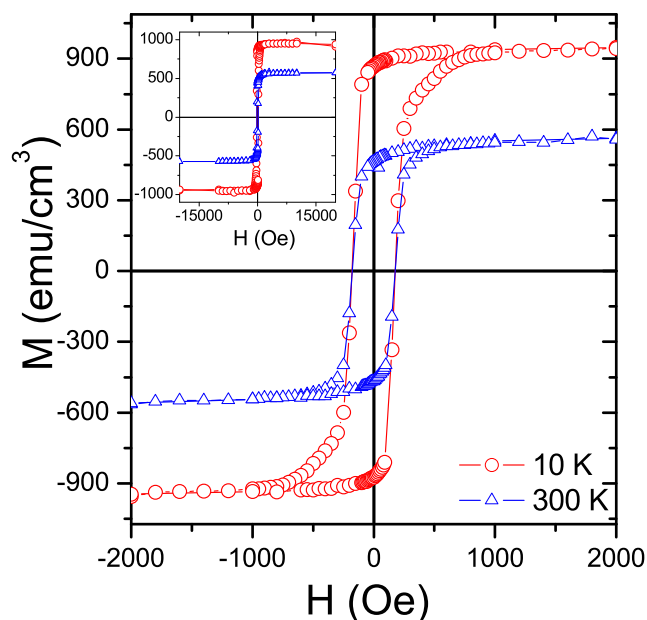


FIG. 4.12 – Cycles d’hystérésis  $M(H)$  d’une couche de MnAs (100 nm)/GaAs(111)B à 10 K et 300 K. Le champ magnétique est appliqué dans le plan de l’échantillon. En insert, cycles  $M(H)$  à fort champ magnétique.

de Curie abaissée à 315 K, une baisse de l’aimantation, de la rémanence, et une augmentation du champ coercitif. Nous n’avons pu jusqu’à présent identifier la cause de ce comportement magnétique. Les hétérostructures étudiées par la suite seront toujours élaborées à une température de croissance de 220°C pour favoriser la reproductibilité des propriétés magnétiques.

L’anisotropie magnétique des couches minces de MnAs a été étudiée *en collaboration avec l’équipe de Laura Steren au Centro Atomico de Bariloche (Argentine)*. La phase ferromagnétique de MnAs de structure hexagonale a une forte anisotropie avec un axe difficile le long de l’axe  $\vec{c}_{hex}$  qui favorise l’orientation de l’aimantation dans le plan basal [26]. La Figure 4.14 montre les cycles d’aimantation obtenus pour différentes orientations du champ magnétique appliqué. L’anisotropie magnétique est très faible dans le plan des couches étant donné l’axe 3 du plan basal de MnAs. Par contre, lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan des couches, du fait de la forte anisotropie magnéto-cristalline et de l’anisotropie de forme, un champ magnétique de 50 kOe est nécessaire pour saturer l’aimantation hors plan. L’aimantation rémanente est très

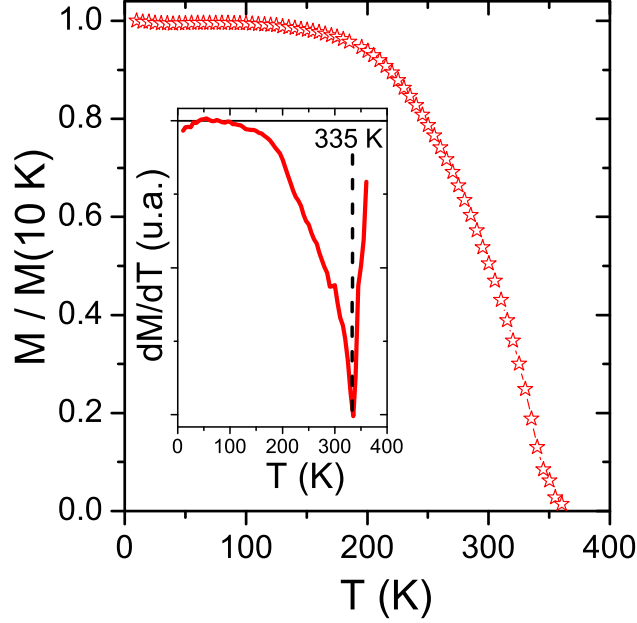


FIG. 4.13 – Dépendance en température de l'aimantation rémanente d'une couche de MnAs (100 nm)/GaAs(111)B. En insert, dérivée de l'aimantation en fonction de la température.

faible ( $M_R = 15\%$ ). L'observation d'une ouverture du cycle d'hystérésis lorsque le champ magnétique appliqué est hors plan est due à une légère désorientation de l'échantillon. Des mesures complémentaires par VSM ont montré que le champ coercitif augmentait avec l'angle entre le plan des couches et le champ magnétique puis s'annulait pour un champ appliqué à la normale de l'échantillon. Ces mesures magnétiques confirment l'orientation (001) de MnAs sur GaAs(111)B, déduite de caractérisations structurales.

L'énergie libre d'un tel système peut s'écrire de la manière suivante :

$$F = -M_S H \cos(\theta) + K_1 \cos^2(\theta) + 2\pi M_S^2 \cos^2(\theta), \quad (4.1)$$

où  $\theta$  désigne l'angle entre l'aimantation et le champ appliqué,  $K_1$  est la constante d'anisotropie uniaxiale, et  $M_S$  est l'aimantation à saturation. Le premier terme de l'équation 4.1 décrit l'énergie Zeeman, le second, l'anisotropie magnétocristalline et le troisième, l'anisotropie de forme. La minimisation de cette énergie ( $\partial F / \partial \theta =$

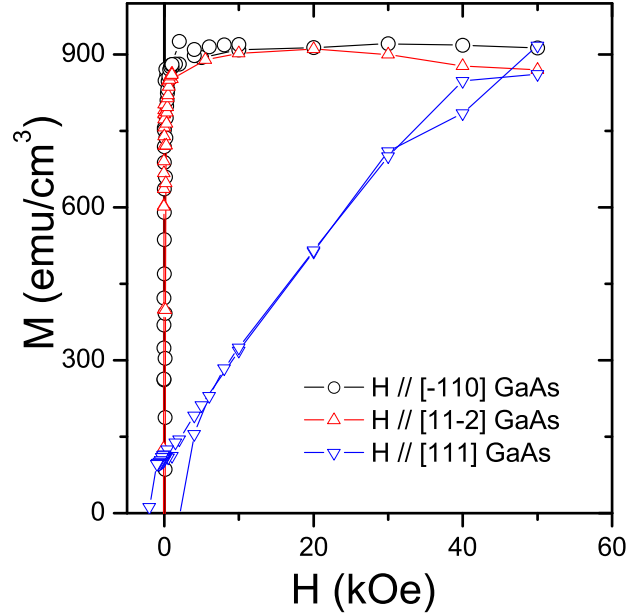


FIG. 4.14 – Cycles d’hystérésis à 5 K d’une couche mince de MnAs (66 nm)/GaAs(111)B avec le champ magnétique appliqué dans le plan selon GaAs $[\bar{1}10]$  et GaAs $[11\bar{2}]$  et hors plan selon GaAs $[111]$  [113].

0) conduit à la relation suivante :

$$M_S H = (2K_1 + 4\pi M_S^2)m, \quad (4.2)$$

où  $m = M/M_S = \cos(\theta)$ . Ainsi, il est possible de déduire la constante d’anisotropie  $K_1$  des cycles d’hystérésis avec le champ appliqué perpendiculairement au plan des couches (Fig. 4.14). Nous obtenons une valeur de l’anisotropie uniaxiale,  $K_1 = 1.3(\pm 0.1) \times 10^6 \text{ J/m}^3$  (avec  $M_S \cong 920 \text{ emu/cm}^3$ ), en très bon accord avec celle du MnAs massif [26] qui confirme son origine magnétocristalline [113].

#### 4.4 Propriétés électriques

Les propriétés électriques de couches minces de MnAs de 100 nm d'épaisseur ont été étudiées en définissant par lithographie optique des barreaux de  $2.55 \times 0.2 \text{ mm}^2$ . La Figure 4.15 montre l'évolution en température (4-300 K) de la résistivité de l'électrode. L'augmentation de la résistivité en augmentant la température et la linéarité des I(V) sont caractéristiques d'un composé métallique. La résistivité est de l'ordre de  $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  à 4 K, on peut alors considérer MnAs comme un bon métal à basse température. La très forte augmentation de la résistivité avec la température ( $250 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  à 300 K) est liée à la nucléation de la phase  $\beta$ -MnAs isolante. Contrairement au MnAs massif où la transition métal-isolant est abrupte [41], l'augmentation de la résistivité est progressive dans les couches minces MnAs/GaAs(111)B du fait de la coexistence de phases  $\alpha - \beta$  de 275 à 350 K.

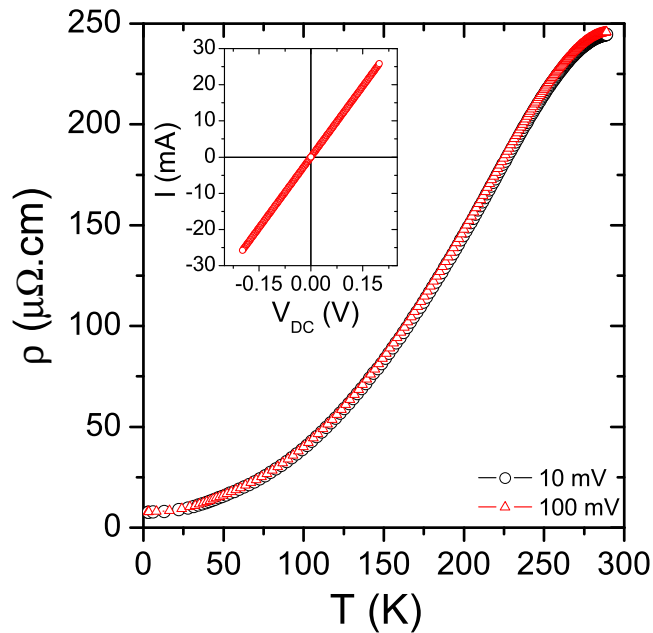


FIG. 4.15 – Dépendance en température de la résistivité d'un barreau de MnAs à 10 et 100 mV. En insert, I(V) linéaires à 4 K caractéristiques d'un composé métallique. Les mesures sont effectuées avec un champ magnétique nul.

## Chapitre 5

# Transition de phase dans MnAs/GaAs(111)B par diffraction de neutrons

Au cours du chapitre précédent, nous avons vu que les couches minces de MnAs épitaxiées sur GaAs(111)B avaient une température de Curie supérieure à celle du matériau massif. Ces observations ont motivé une étude plus fondamentale sur le lien entre les propriétés structurales et les propriétés magnétiques des couches minces. Cette étude bien que fondamentale a aussi un intérêt du point de vue applicatif puisque la faible température de Curie de MnAs limite les applications à température ambiante. Ainsi une meilleure compréhension du lien entre les contraintes d'épitaxie et les propriétés magnétiques pourrait permettre de choisir le substrat approprié pour maximiser la température de Curie. Ce chapitre décrit la transition de phase dans nos couches minces de MnAs étudiée par diffraction des neutrons. Ce travail a été réalisé *au laboratoire Léon Brillouin à Saclay*.

### 5.1 Introduction

Dans le MnAs massif, la transition de premier ordre  $\alpha$ - $\beta$  à 313 K est accompagnée d'une réduction volumique de 2% [110, 136]. La Figure 5.3(a) montre l'évolution du paramètre dans le plan basal pour le MnAs massif (trait continu) : une forte discontinuité est observée à la transition  $\alpha$ - $\beta$  avec une réduction du paramètre de maille de 1.2% [117]. Le coefficient de dilatation du paramètre  $a_{hex}$  dans la phase  $\alpha$  est négatif et change de signe dans la phase  $\beta$ . Aucune discontinuité n'est observée sur l'évolution du paramètre hors-plan  $c_{hex}$  lors de la transition de phase  $\alpha$ - $\beta$  [117] [Fig. 5.3(b), trait continu].

Dans le cas de couches minces de MnAs épitaxiées sur GaAs, la contrainte d'épitaxie induit une coexistence des phases  $\alpha$  et  $\beta$  et une modification de la



température de Curie. Nous pouvons définir  $T_C^1$  comme la température où apparaît la phase  $\beta$  en chauffant l'échantillon à partir des basses températures et  $T_C^2$  comme la température où disparaît la phase ferromagnétique  $\alpha$ . Lorsque les couches minces sont épitaxiées sur GaAs(001) (épitaxie de type A, Fig. 3.3), le plan basal hexagonal est perpendiculaire au plan des couches de telle sorte que l'axe [001] ( $c_{hex}$ ) et l'axe [110] ( $a_{hex}$ ) sont dans le plan des couches. En refroidissant l'échantillon depuis la température de croissance, les paramètres selon ces axes ont une évolution qui suit celle du GaAs. Etant donné que le coefficient de dilatation linéaire du GaAs ( $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [1] est faible par rapport à celui de MnAs ( $\cong 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [136, 137]), de fortes contraintes vont être introduites dans le plan des couches de MnAs. Ces contraintes introduisent une distorsion orthorhombique du plan basal pour la phase  $\alpha$  et une coexistence des phases  $\alpha$  et  $\beta$  dans une large gamme de température [3]. Le paramètre hors-plan (selon  $[1\bar{1}0]$ ) a une évolution proche de celle du MnAs massif et une discontinuité du paramètre apparaît à la transition de phase [3]. Les deux phases coexistent entre  $T_C^1=273 \text{ K}$  et  $T_C^2=315 \text{ K}$ .

Dans le cas de couches minces épitaxiées sur GaAs(111)B, le plan hexagonal de MnAs est dans le plan des couches (Fig. 3.6). Cette orientation du cristal favorise le maintien de la symétrie hexagonale sur la surface (111) du GaAs. Cette épitaxie avec le GaAs pourrait permettre de lever la discontinuité du paramètre dans le plan basal et de fortement modifier les paramètres structuraux à la transition de phase. Nous avons alors étudié l'évolution des paramètres structuraux de couches minces de MnAs épitaxiées sur GaAs(111)B de 100 K à 420 K en utilisant la diffraction de neutrons.

Une couche mince de MnAs de 100 nm épitaxiée sur GaAs(111)B et protégée par une fine couche d'or (5 nm) a été utilisée pour cette expérience. La diffraction des neutrons permet d'ajouter une information magnétique à l'information structurale. Ainsi, le facteur de structure contient à la fois une composante nucléaire et une composante magnétique. Nous avons suivi l'évolution en température (en chauffant et en refroidissant l'échantillon de 100 K à 420 K) des scans radiaux le long des raies (100) et (002) de la phase  $\alpha$  de MnAs. Pour chaque température, un scan le long de la raie (111) de GaAs permet de vérifier que la température de consigne est atteinte et de calibrer le spectromètre. Une erreur inférieure à 0.2% est mesurée sur la valeur absolue du paramètre de maille de GaAs.

## 5.2 Résultats Expérimentaux

La Figure 5.1 montre l'évolution en température de la réflexion (100) de la phase  $\alpha$  de MnAs. Une deuxième composante apparaît à 275 K correspondant au doublet (011)-(002) de la phase  $\beta$  (orthorhombique). Les données sont ajustées par une fonction gaussienne convoluée par la fonction de résolution de l'expérience.

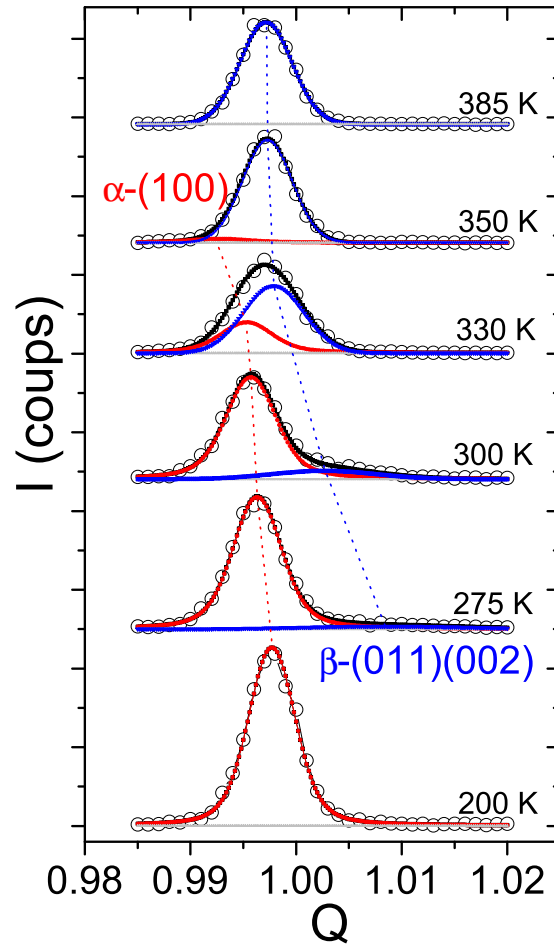


FIG. 5.1 – Dépendance en température des spectres de diffraction de neutrons d'une couche mince de MnAs de 100 nm épitaxiée sur GaAs(111)B, le long de la réflexion (100) de la phase  $\alpha$  et des réflexions (011)-(002) de la phase  $\beta$  correspondantes. Les pics sont déconvolués par des gaussiennes.

La phase  $\alpha$  est majoritaire jusqu'à 320 K et persiste jusqu'à 350 K. L'évolution en température du paramètre dans le plan ( $a_{hex}$ ) pour les deux phases a été déduite des mesures le long de (100). Nous avons considéré la phase  $\beta$  comme pseudo-hexagonale et le paramètre  $a_{hex}$  correspond à la moyenne des trois domaines orthorhombiques superposés : (01 $\bar{1}$ ), (01 $\bar{1}$ ) et (002) (Fig. 5.2).

La Figure 5.3(a) montre l'évolution du paramètre dans le plan pour les deux

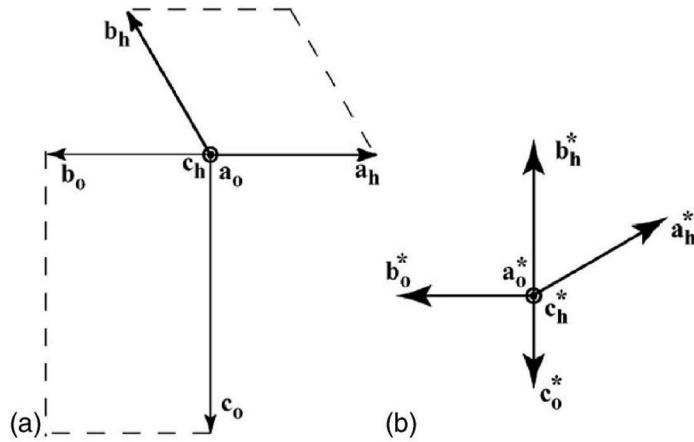


FIG. 5.2 – Représentation schématique des mailles hexagonale (h) ( $\alpha$ -MnAs) et orthorhombique (o) ( $\beta$ -MnAs) selon l'axe de zone [111] de la maille hexagonale. (a) Espace direct. (b) Espace réciproque. Il existe deux autres réseaux orthorhombiques équivalents tournés de  $120^\circ$  selon  $a_o$  pour l'épitaxie MnAs(001)//GaAs(111).

phases, ainsi que celle du MnAs massif. A basse température, le paramètre de la phase  $\alpha$  est en compression (-1.0%) et est quasiment constant entre 100 K et 200 K. La nucléation de la phase  $\beta$  est détectée à partir de 275 K. Le paramètre beaucoup plus petit de cette phase permet à la phase  $\alpha$  de relaxer partiellement. En augmentant la température de  $T_C^1=275$  K à  $T_C^2=350$  K, les deux phases qui coexistent ont leur paramètre dans le plan qui augmente, et la fraction volumique de la phase  $\alpha$  diminue. Au-dessus de 350 K, le paramètre de la phase  $\beta$  seule n'évolue pratiquement plus jusqu'à 420 K.

La fraction volumique de la phase  $\alpha$  ne peut être déduite directement des aires intégrées des gaussiennes étant donné qu'une composante magnétique est présente. La signature du ferromagnétisme dans la phase  $\alpha$  de MnAs se remarque dans la différence d'intensité du pic à 200 K avec celui de 385 K (Fig. 5.1) alors que le volume du film est quasiment constant. Nous avons calculé l'aimantation dans la phase  $\alpha$  à 200 K en considérant une aimantation nulle à 385 K et en incorporant les facteurs de structures magnétiques et nucléaires dans les aires intégrées des pics. Nous obtenons une aimantation d'environ  $3.6 \mu_B$  par atome de Mn proche des valeurs observées dans le MnAs massif [26] et de celles déduites des mesures magnétiques (une aimantation de  $900 \text{ emu/cm}^3$  correspond à  $3.3 \mu_B/\text{Mn}$ ). L'évolution en température de la fraction volumique de la phase  $\alpha$  est déduite des aires intégrées des deux phases en considérant une aimantation constante dans la phase  $\alpha$  [Fig. 5.3(c)]. La fraction volumique de phase  $\alpha$  est d'environ 80% à 300 K et

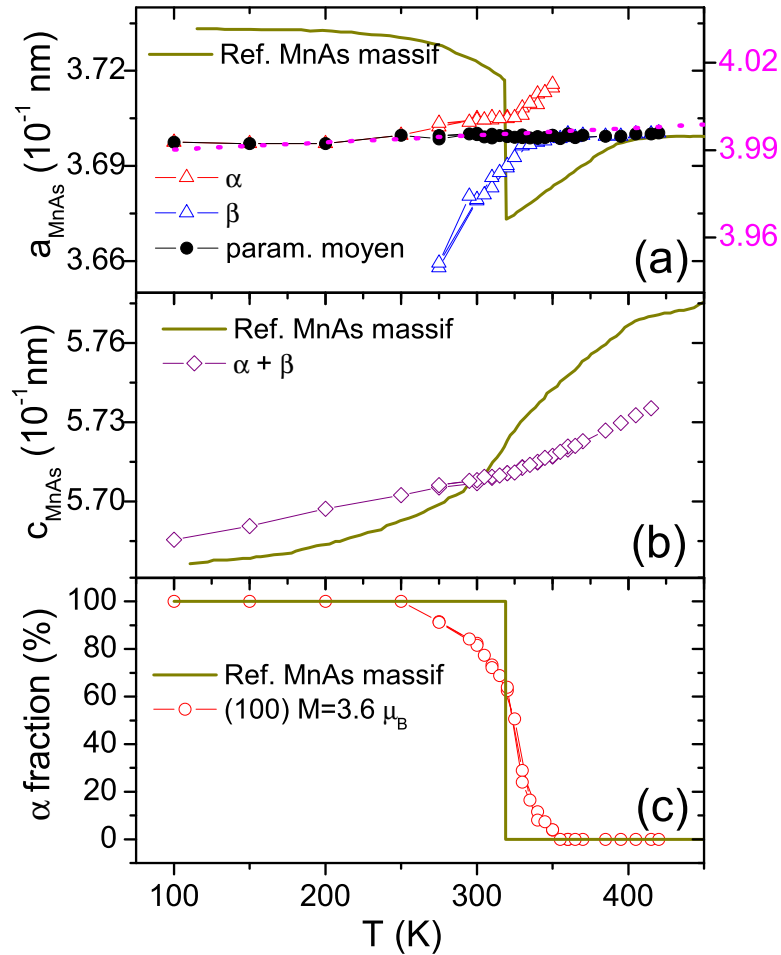


FIG. 5.3 – Dépendance en température des paramètres structuraux d’une couche mince de MnAs de 100 nm élaborée sur un substrat de GaAs(111)B. (a) Dépendance en température du paramètre dans le plan pour les deux phases déduit des mesures selon MnAs(100). (b) Dépendance en température du paramètre hors plan déduit de mesures selon MnAs(002). Les paramètres du MnAs massif (adaptés de Suzuki et Ido [117]) sont ajoutés. (c) Fraction de phase  $\alpha$  déduite des aires intégrées des spectres le long de MnAs(100) en considérant une aimantation constante de  $3.6\mu_B$ . Le paramètre moyen déduit de cette fraction volumique de la phase  $\alpha$  est ajouté en (a), ainsi que l’évolution du paramètre  $d_{110}$  de GaAs (trait rose).

## 64 Transition de phase dans MnAs/GaAs(111)B par diffraction de neutrons

60% à la température de Curie du MnAs massif. L'augmentation de la température de Curie à 335 K (minimum de  $dM/dT$ ) et la détection d'aimantation jusqu'à 350 K d'après les mesures magnétiques sont donc liées à la conservation de la phase  $\alpha$  jusqu'à 350 K.

D'après la fraction volumique de phase  $\alpha$  et l'évolution des paramètres  $a_{hex}$  pour les deux phases, nous pouvons calculer le paramètre moyen du film  $a_{hex}^{moy}$ . Sachant que nos films sont continus et épitaxiés sur GaAs, l'évolution en température du paramètre  $a_{hex}^{moy}$  doit suivre le coefficient de dilatation du substrat. Cette hypothèse est vérifiée Figure 5.3(a) où l'évolution du paramètre  $a_{hex}^{moy}$  calculé est quasiment constante de 100 K à 420 K et suit celle du paramètre de GaAs.

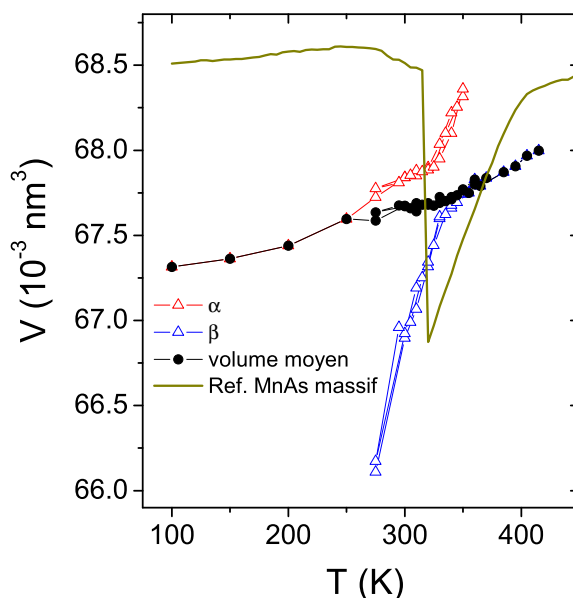


FIG. 5.4 – Evolution en température des volumes de maille hexagonale pour chacune des deux phases ainsi que le volume moyen pondéré par la fraction volumique de la phase  $\alpha$ . L'évolution du volume pour le MnAs massif (adaptée de Suzuki et Ido [117]) est ajoutée.

L'évolution du paramètre hors-plan a été déduite de scans radiaux le long de (002) de MnAs. Contrairement aux mesures dans le plan, aucun élargissement du pic n'a été observé de 100 K à 420 K. Ces mesures signifient que les deux phases coexistent avec des paramètres hors-plan très voisins. La Figure 5.3(b) montre l'évolution en température du paramètre  $c_{hex}$  qui suit une évolution très voisine de celle du MnAs massif. Le suivi en température du paramètre dans le plan  $a_{hex}$

et hors-plan  $c_{hex}$  pour chaque phase de MnAs a été effectué en chauffant et en refroidissant l'échantillon de 100 K à 420 K (3 cycles), montrant un comportement très reproductible et sans aucune hystérésis.

A partir des mesures de  $a_{hex}$  et  $c_{hex}$  dans les couches minces de MnAs épitaxiées sur GaAs(111)B, nous avons calculé l'évolution en température du volume de maille dans chaque phase (supposée hexagonale) et le volume moyen déduit des fractions volumiques. La Figure 5.4 montre l'évolution des volumes de maille dans la couche mince et dans le MnAs massif. Les volumes dans les phases pures sont très voisins à 250 K (phase  $\alpha$ ) et 360 K (phase  $\beta$ ), avec +0.2% de variation, même si de fortes discontinuités existent dans le domaine de coexistence. Cette observation est en désaccord avec la théorie de Bean et Rodbell qui expliquent la perte du ferromagnétisme lors de la transition  $\alpha$ - $\beta$  par une diminution du volume de la maille élémentaire [9]. Nous pensons que le volume n'est pas le paramètre déterminant dans la transition de phase  $\alpha$ - $\beta$  et que des calculs microscopiques sont nécessaires pour expliquer la perte de ferromagnétisme lors de la transition de phase.

Nous déduisons donc que l'augmentation de  $T_C$  dans nos couches minces de MnAs(001) épitaxiée sur GaAs(111)B est liée aux contraintes d'épitaxie. La contrainte biaxiale du substrat sur le plan hexagonal de MnAs introduit de fortes contraintes de compression dans la phase ferromagnétique en abaissant la température. Ces contraintes sont partiellement relaxées par la coexistence des phases  $\alpha$ - $\beta$  de 275 K à 350 K. Cette coexistence de phases permet de favoriser la persistance de la phase  $\alpha$  ferromagnétique jusqu'à 350 K et ainsi d'augmenter la  $T_C$  de plus de 20 K.

**66 Transition de phase dans MnAs/GaAs(111)B par diffraction de neutrons**

**Troisième partie**

**Hétérostructures MnAs / (GaAs,  
AlAs) / MnAs**





## Chapitre 6

# Tricouches MnAs / (GaAs, AlAs) / MnAs

Au cours du chapitre 4, nous avons présenté les propriétés structurales et magnétiques reproductibles des couches minces de MnAs sur GaAs(111)B résultant de l'optimisation des conditions de croissance. Le prochain objectif est d'élaborer des hétérostructures MnAs/(GaAs, AlAs)/MnAs, soit faire croître une couche ultrafine de GaAs (sur la couche simple de MnAs définie précédemment) puis une seconde électrode de MnAs. Ces tricouches sont la base des jonctions tunnel définies ensuite par lithographie. Ce chapitre décrit la croissance et la caractérisation des hétérostructures MnAs/(GaAs, AlAs)/MnAs. Par analogie avec le chapitre 4, celui-ci commence par une description des conditions de croissance et la caractérisation des surfaces à chaque étape de croissance. Les propriétés structurales et magnétiques des tricouches sont commentées dans les sections suivantes. Le chapitre se termine par une étude des propriétés électroniques des interfaces MnAs/GaAs par spectroscopie de photoémission.

### 6.1 Croissance de la barrière tunnel de GaAs

La croissance de couches ultraminces de GaAs (AlAs) sur le MnAs est particulièrement critique. Idéalement, la croissance du GaAs est effectuée à des températures de substrat de 550-600°C. Dans le cas présent, le point critique est d'éviter la diffusion de Mn dans la couche de GaAs, qui annihilerait les effets de magnéto-résistance tunnel. Or, à partir d'expériences de RBS et de spectroscopie de photoémission, nous avons détecté après recuit à plus de 300°C, l'interdiffusion entre les composés MnAs et GaAs. La température de croissance de la couche de GaAs est donc limitée à moins de 300°C.

A partir de la surface de MnAs obtenue après la croissance d'une couche de 100 nm décrite au Chapitre 4, des couches ultrafines de GaAs (AlAs) sont éla-

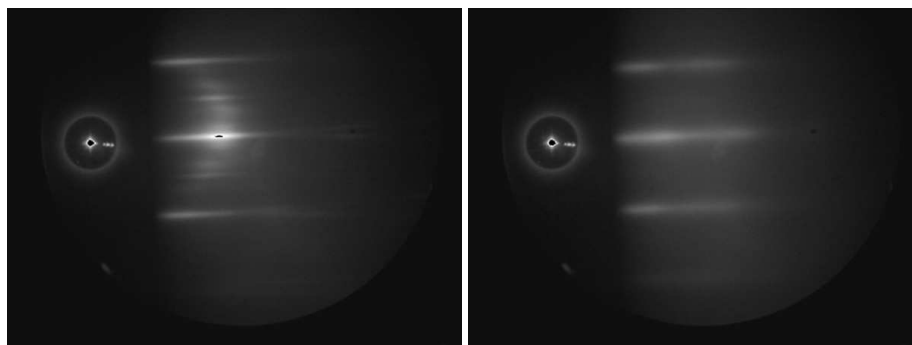


FIG. 6.1 – A gauche, surface de MnAs avant la croissance de la barrière de GaAs. A droite, diagramme RHEED de la barrière de GaAs après croissance de 3 nm.

borées à la même température de croissance que le MnAs (220°C) à une vitesse de 2 nm/min et un flux d'As le plus faible possible pour minimiser l'incorporation d'un excès d'As [79]. La croissance débute par l'ouverture du cache d'As suivie du Ga, le diagramme RHEED devient peu à peu plus diffus mais reste bi-dimensionnel avec une croissance de plans (111) de GaAs sans reconstruction de surface (Figure 6.1). En suivant le paramètre de maille du GaAs à partir du diagramme RHEED, on observe une relaxation rapide (2 MC<sup>1</sup>) comme pour le cas décrit précédemment de MnAs sur GaAs.

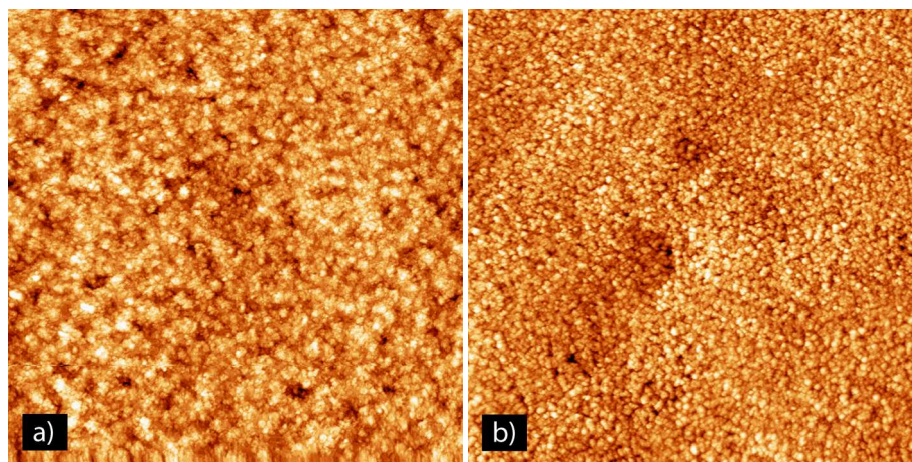


FIG. 6.2 – Images STM sur 1  $\mu\text{m}^2$  de couches ultraminces de GaAs sur MnAs [(a) 3nm et (b) 7 nm].

La faible température de croissance de GaAs a un impact direct sur la morpho-

<sup>1</sup>Une monocouche (MC) de GaAs(111) correspond à  $a\sqrt{3}/3 \approx 0.326$  nm.

logie des couches minces du fait de la mobilité réduite des ad-atomes en surface. Nous avons eu des problèmes de court-circuits sur les premières jonctions tunnel mesurées ce qui a motivé l'étude de la morphologie des couches ultrafines de GaAs sur MnAs par STM. D'après les images STM à grande échelle de couches ultraminces de GaAs sur MnAs (Figure 6.2), les dépôts sont uniformes avec des surfaces relativement lisses (0.5-0.7 nm rms). La rugosité de surface semble diminuer légèrement lorsque l'épaisseur des couches augmente de 3 à 7 nm.

Nous constatons que la morphologie de surface du GaAs est différente de celle des couches tampons de GaAs élaborées à 550°C (Figure 4.3). Du fait de la diminution de la température de croissance, les longueurs de diffusion des ad-atomes sont très faibles et on assiste à une condensation des atomes sous forme de petits blocs. En examinant les surfaces sur de plus petites échelles, on relève la présence de discontinuités de la couche de GaAs pour des épaisseurs de 3 nm [Figure 6.3(a)]. Ces zones non couvertes de GaAs sont clairement identifiables par STM du fait de l'observation de terrasses de MnAs reconstruites avec des chaînes d'As caractéristiques. De plus, des mesures spectroscopiques locales montrent une forte hausse de la conductivité dans les zones non couvertes par rapport au caractère isolant du semiconducteur [Figure 6.3(b)].

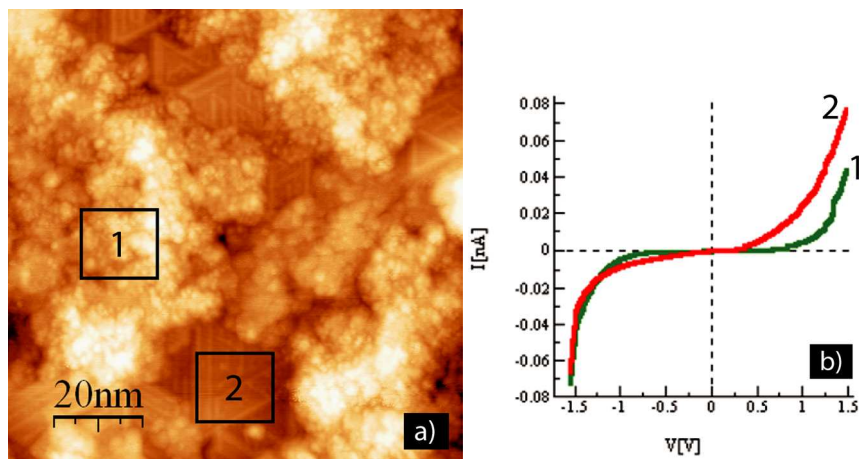


FIG. 6.3 – (a) Image STM sur une petite échelle d'une couche mince de 3 nm de GaAs sur MnAs. Des zones où la surface de MnAs est découverte sont clairement identifiables (1). (b) Les  $I(V)$  confirment la nature métallique des zones non couvertes de MnAs (1) et la nature semiconductrice de GaAs (2).

Ce type de résultat est extrêmement important car la réalisation de jonctions tunnel nécessite la continuité de la barrière tunnel, sans laquelle l'essentiel du courant traversera les points chauds (contacts métal-métal) et les effets de TMR seront annihilés. Afin de favoriser la continuité de la barrière tunnel, une augmentation de l'épaisseur de la couche mince de GaAs s'est avérée nécessaire. Les couches

minces de GaAs de 7 nm d'épaisseur sont continues et aucune zone non couverte n'a pu être détectée par STM (Figure 6.4).

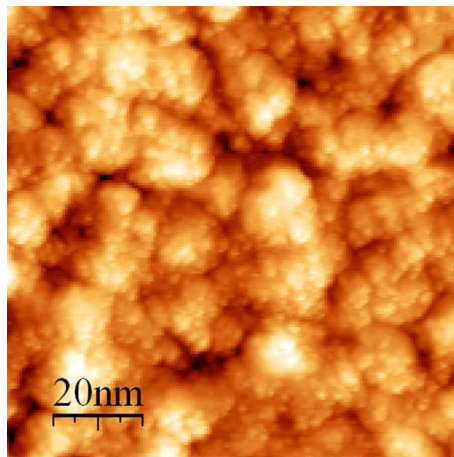


FIG. 6.4 – (a) Image STM sur une petite échelle d'une couche mince de 7 nm de GaAs sur MnAs montrant un recouvrement total du semiconducteur sur le métal.

Les barrières d'AlAs ont été élaborées dans les mêmes conditions de vitesse et de température de croissance que celles de GaAs. Pour l'élaboration de ces barrières d'AlAs, une fine couche de 1 nm de GaAs a été intercalée aux interfaces MnAs/AlAs pour limiter la diffusion de Mn dans AlAs [21]. Le diagramme RHEED de la surface d'AlAs est similaire à celui de GaAs indiquant une orientation AlAs(111). La morphologie de surface en STM est voisine de celle de GaAs mais cette surface a été moins étudiée pendant cette thèse que celle de la barrière de GaAs.

## 6.2 Croissance de la couche supérieure de MnAs

La couche supérieure de MnAs est élaborée (sur la barrière de GaAs) dans les mêmes conditions de flux, de température que la couche inférieure de MnAs. Cependant, le diagramme RHEED est différent de celui de la couche inférieure : deux types de domaines peuvent être distingués et on n'observe pas de reconstruction de surface [Figure 6.5 (à gauche)]. En fin de croissance, le diagramme RHEED est moins diffus et un des deux types de domaines devient majoritaire [Figure 6.5 (à droite)]. La morphologie de surface d'une couche de 20 nm de MnAs est présentée sur la Figure 6.6. La surface est très désordonnée avec des domaines alignés dans trois directions et une forte rugosité de surface (5 nm rms). La morphologie de surface de cette couche rappelle les gros blocs observés sur les couches minces de MnAs élaborées à trop basse température [Fig. 4.9(a)]. La rugosité de surface de cette couche supérieure n'est pas critique pour les mesures de transport car le transport tunnel dépend principalement des propriétés aux interfaces MnAs/GaAs et dans la barrière de GaAs. Cependant, le désordre observé en surface peut indiquer un désordre en volume jusqu'à l'interface MnAs/GaAs et les caractérisations structurales *ex situ* sont alors nécessaires pour obtenir des informations dans le volume.

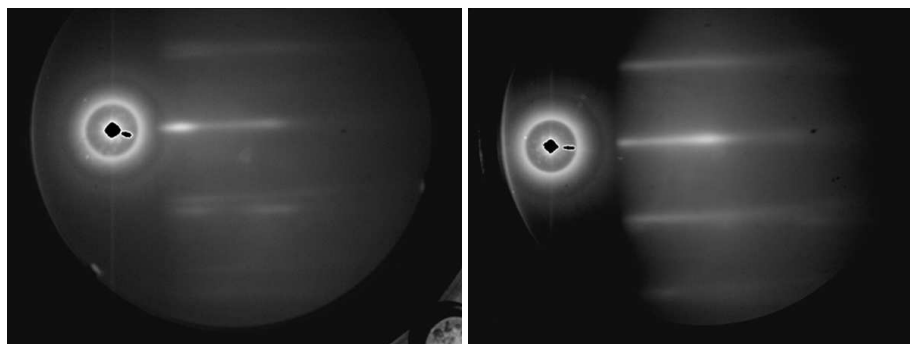


FIG. 6.5 – Diagrammes RHEED de la couche supérieure de MnAs en début de croissance (à gauche) et en fin de croissance (à droite).

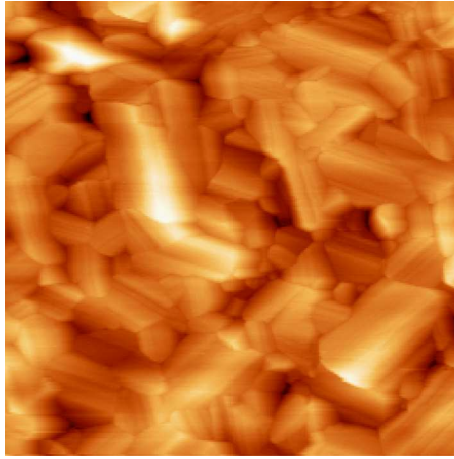


FIG. 6.6 – Image STM sur  $1 \mu\text{m}^2$  de la surface de la couche supérieure de MnAs. La surface est très désordonnée (5 nm rms) par rapport à celle de la couche inférieure (Figure 4.5(c)).

### 6.3 Propriétés structurales

Les propriétés structurales des tricouches ont été étudiées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission. Les tricouches étudiées sont protégées par une couche d'or d'environ 30 nm. La Figure 6.7 montre le diagramme de diffraction en  $\theta - 2\theta$  d'une tricouche MnAs (105 nm)/GaAs (8 nm)/MnAs (20 nm). Par rapport aux couches minces MnAs/GaAs(111)B étudiées dans le chapitre 4, les tricouches élaborées dans des conditions de température et de vitesse de croissance identiques ne sont pas seulement orientées (001) mais également (101). Par analogie avec les couches minces, l'orientation de type (101) peut expliquer la morphologie de surface différente de la couche supérieure de MnAs (Fig. 6.6). La couche de protection d'or déposée à température ambiante est très bien cristallisée et texturée (111).

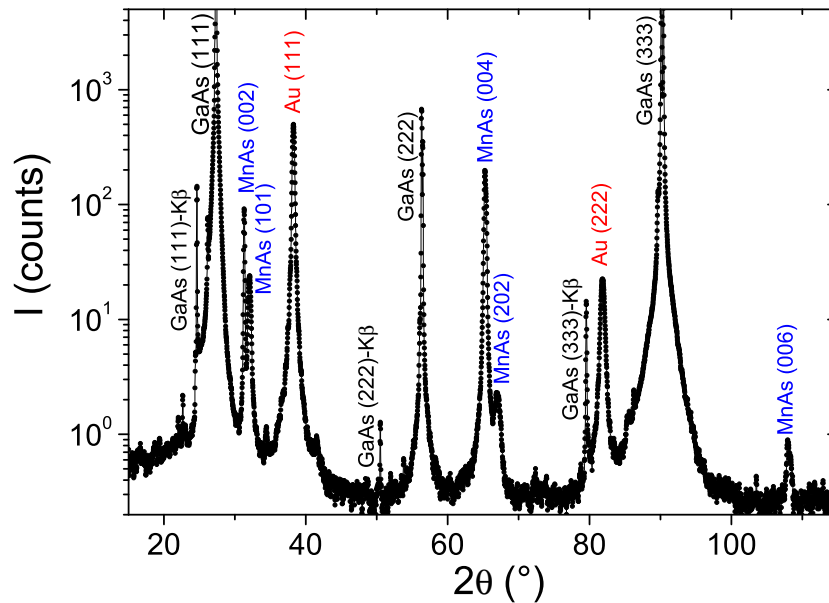


FIG. 6.7 – (a) Diagramme de diffraction de rayons X ( $\theta - 2\theta$ ) d'une tricouche Au/MnAs/GaAs (8 nm)/MnAs//GaAs(111)B.

Les sections transverses des échantillons en HRTEM permettent de caractériser la structure dans la barrière de GaAs et proche des interfaces MnAs/GaAs. La Figure 6.8 montre les caractéristiques en section transverse d'une tricouche MnAs/GaAs (7 nm)/MnAs. L'image à grande échelle [Fig. 6.8(a)] montre l'ho-



mogénéité des couches minces et la continuité de la barrière tunnel de GaAs sur des dimensions de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Cette échelle correspond à l'ordre de grandeur des sections des jonctions tunnel définies par photolithographie.

A haute résolution, on peut voir que la barrière de GaAs(111) est très bien cristallisée et épitaxiée de la même manière que le substrat [Fig. 6.8(b)]. Les interfaces MnAs/GaAs sont bien définies sans formation de composé d'interface [Fig. 6.8(b)]. A plus grande échelle, l'interface entre la couche inférieure de MnAs et la barrière de GaAs est très plane (1 MC) [Fig. 6.8(c)] et semblable à celle observée entre la couche mince et le substrat (Fig. 4.11). Par contre, la rugosité de l'interface entre la couche supérieure de MnAs et la barrière de GaAs est plus importante avec des fluctuations d'épaisseur de GaAs (3-4 MC, soit environ 1 nm) [Fig. 6.8(c)].

L'orientation et la qualité cristalline des deux couches de MnAs est complètement différente, confirmant les observations de surface pendant la croissance et en STM. Alors que la couche inférieure de MnAs ne montre qu'une seule épitaxie (cf. chapitre 4) avec des tailles de domaines supérieures au  $\mu\text{m}^2$ , la couche supérieure est définie par de nombreux grains cristallins de tailles variables. Les spectres de puissance dans la Figure 4.11(c) indiquent une orientation (101) dans la couche supérieure de MnAs qui confirme les caractérisations par diffraction des rayons X. La relation pour cette épitaxie entre la couche supérieure de MnAs et le GaAs est la suivante : MnAs(101) // GaAs( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) et [010] MnAs // [ $\bar{1}$ 10] GaAs, [ $2\bar{1}\bar{2}$ ] MnAs // [ $1\bar{1}\bar{2}$ ] GaAs.

Nous avons étudié plus en détail les différentes épitaxies qui existent dans la couche supérieure de MnAs en combinant les observations selon les deux axes de zones de GaAs ( $\bar{1}\bar{1}0$  et [ $1\bar{1}\bar{2}$ ]). La taille des domaines cristallins observés varie de 15 nm à 130 nm. Il apparaît trois types d'épitaxies différentes pour cette couche :

- MnAs(101) // GaAs( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) et [010] MnAs // [ $\bar{1}$ 10] GaAs, [ $2\bar{1}\bar{2}$ ] MnAs // [ $1\bar{1}\bar{2}$ ] GaAs.
- MnAs(101) // GaAs( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) et [ $2\bar{1}\bar{2}$ ] MnAs // [ $\bar{1}$ 10] GaAs, [ $14\bar{1}$ ] MnAs // [ $1\bar{1}\bar{2}$ ] GaAs.
- MnAs(101) // GaAs( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) et [ $2\bar{1}\bar{2}$ ] MnAs // [ $\bar{1}$ 10] GaAs, [010] MnAs // [ $1\bar{1}\bar{2}$ ] GaAs.

La troisième épitaxie est très minoritaire avec des domaines de petites tailles (15-20 nm). Nous pouvons voir que les trois épitaxies indiquent que les plans de MnAs sont orientés (101) alors que les couches minces de MnAs élaborées dans les mêmes conditions sur GaAs(111) sont toujours orientées (001). La question est de savoir ce qui peut favoriser cette orientation (101) alors que le désaccord de maille avec GaAs(111) n'est pas plus favorable.

<sup>2</sup>Nous n'observons pas de joints de grains dans la couche inférieure de MnAs sur les tailles d'observation des échantillons en microscopie électronique (plusieurs  $\mu\text{m}$ ).

La première différence entre la surface du substrat de GaAs(111) et celle de la barrière de GaAs(111) est la morphologie de surface. La surface de la couche tampon est lisse avec des terrasses dont la taille peut dépasser la centaine de nm [Fig. 4.3(a)] alors que la surface de la barrière de GaAs est formée de nanocristallites (Fig. 6.2) dont la rugosité est plus grande. Ces différences de morphologie peuvent modifier la dynamique des ad-atomes dans les premiers stades de croissance.

Une autre explication possible est liée à la nature de l'empilement des plans de GaAs(111). Les composés III-V comme le GaAs sont caractérisés par un empilement alternés d'éléments III et d'éléments V selon la direction [111]. Ainsi, deux types de plans GaAs(111) peuvent être élaborés : les plans (111)B terminés As dans la direction  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  et les plans (111)A terminés Ga dans la direction [111]. Les couches minces de MnAs(001) sont toujours élaborées sur des substrats de GaAs(111)B (avec une terminaison As). Par contre, des études de diffraction X ont montré que les couches minces élaborées sur des substrats de GaAs(111)A étaient plus favorablement orientées MnAs(101) [81]. Si la cause de cette différence selon (111)A et (111)B est liée à la nature de l'interface (une interface GaAs(111) (riche As)/MnAs favorise l'orientation (111) de MnAs), nous pouvons penser que réversiblement la croissance de GaAs(111) sur MnAs(001) sera favorisée par une interface riche en As [i. e., GaAs(111)A]. Ainsi, la désorientation de la couche supérieure de MnAs peut être liée soit à la nature de l'empilement dans GaAs(111), soit à la morphologie de surface. Nous n'avons pour l'instant pas de réponse claire à ce sujet.

Nous avons vu que les hétérostructures MnAs/GaAs/MnAs ont des interfaces MnAs/GaAs abruptes avec une barrière de GaAs(111) épitaxiée et continue. L'interface inférieure MnAs(001)/GaAs(111) est très plane et ordonnée. Par contre, l'interface supérieure n'est pas équivalente : plusieurs épitaxies sont présentes à l'interface MnAs(101)/GaAs(111) qui est également plus rugueuse. A partir de ces observations, nous ne pouvons pas dire que la structure MnAs/GaAs/MnAs est totalement épitaxiée, ce qui peut être néfaste pour les effets de filtrage dans la barrière tunnel épitaxiée (chapitre 2).

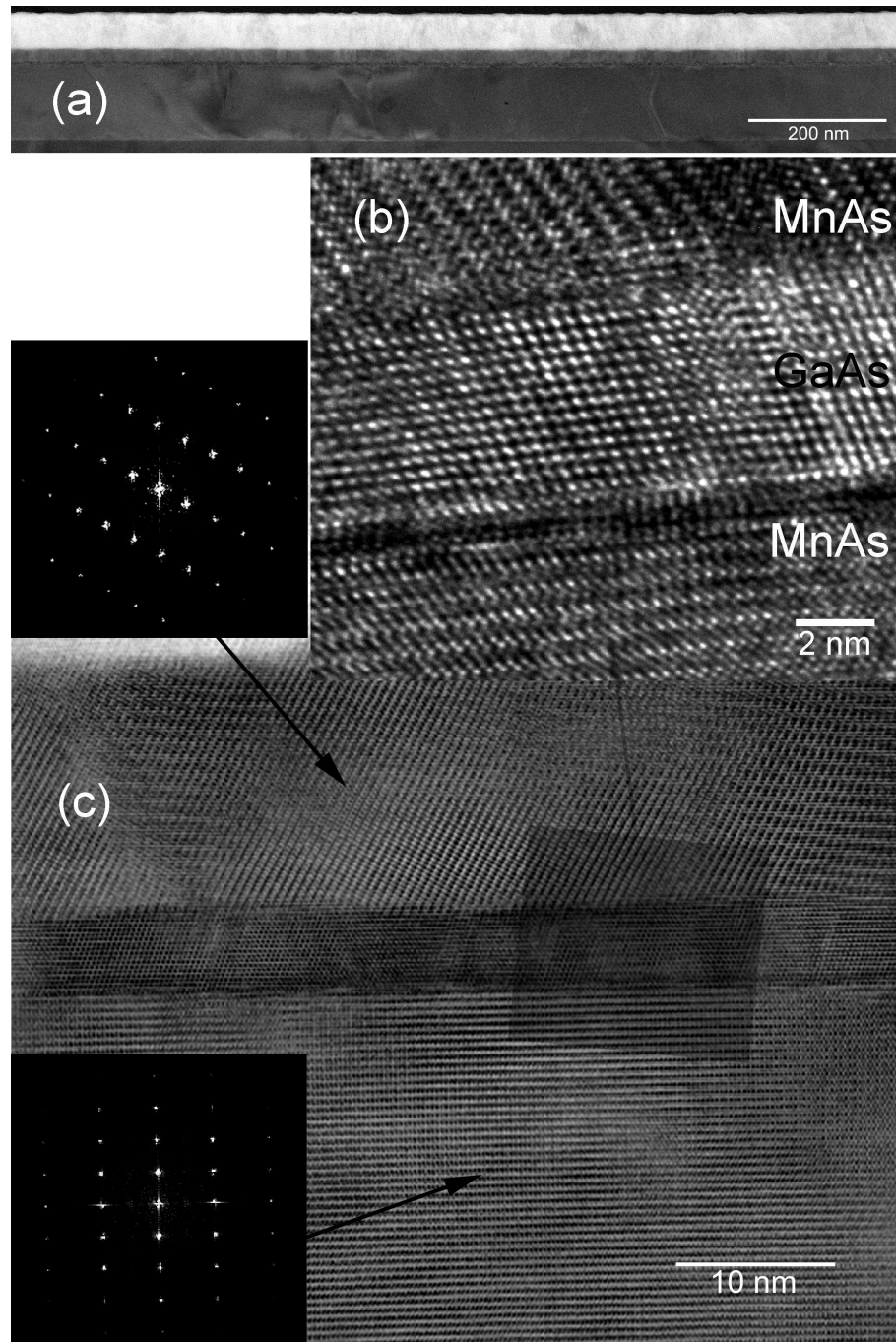


FIG. 6.8 – Images en microscopie électronique en transmission (section transverse) d'une hétérostructure Au (50 nm)/MnAs (20 nm)/GaAs (7 nm)/MnAs (105 nm)//GaAs(111)B selon GaAs  $[1\bar{1}0]$ . (a) Continuité de la couche ultrafine de GaAs sur  $1\ \mu\text{m}$  en basse résolution. (b) Image en très haute résolution de la barrière de GaAs montrant une seule épitaxie (111) et des interfaces très abruptes avec les couches de MnAs. (c) Image en haute résolution de la tricouche MnAs/GaAs/MnAs. Mise en évidence d'une rugosité supérieure à l'interface supérieure MnAs/GaAs. Les spectres de puissances montrent la désorientation (101) de la couche supérieure de MnAs. (photos de Dominique Demaille).

## 6.4 Propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques des tricouches MnAs/III-V/MnAs est indispensable dans l'objectif de mesures d'effet tunnel dépendant du spin. En effet, la magnétorésistance tunnel décrit la variation relative de résistance tunnel entre 2 couches ferromagnétiques selon la configuration parallèle ou antiparallèle des orientations de leur aimantation. Le renversement abrupte et indépendant (absence de couplage ferromagnétique) et à champ coercitif différent des deux couches ferromagnétiques est donc la condition première pour mesurer ces effets de magnétorésistance tunnel.

Les premières mesures magnétiques sur les tricouches MnAs/III-V/MnAs ne montraient pas de retournement indépendant des 2 couches ferromagnétiques. L'optimisation des conditions de croissance de couches simples de MnAs a permis d'augmenter l'aimantation rémanente et de diminuer le champ coercitif à basse température. Ce travail a permis d'observer des retournements bien distincts entre les deux couches magnétiques et de manière reproductible. La Figure 6.9 montre les cycles d'aimantation de 2 tricouches MnAs (100 nm)/III-V/MnAs (20 nm). On distingue très nettement pour les 2 échantillons le retournement de la couche inférieure de MnAs (couche douce) à 30-100 Oe de celui de la couche supérieure de MnAs (couche dure) à 1200-1500 Oe. Ces forts écarts de champs coercitifs entre les 2 couches magnétiques nous permettent d'avoir de larges gammes où la configuration magnétique est antiparallèle ( $> 1000$  Oe). La comparaison des aimantations partielles de chacune des couches est en accord avec le rapport des épaisseurs ( $M_{MnAsinf}=80\%M_{Tot}$ ). Ces résultats indiquent une aimantation voisine entre les deux couches de MnAs même si la qualité cristalline est différente.

La Figure 6.10(a) montre la dépendance en température de l'aimantation rémanente d'une tricouche MnAs/GaAs (7 nm)/MnAs. L'aimantation totale décroît faiblement jusqu'à 200 K puis significativement jusqu'à 350 K où le système devient paramagnétique. Le comportement en température semble voisin de celui d'une couche simple de MnAs mais la dérivée de l'aimantation [Figure 6.10(a)] montre 2 minima à 305 et 335 K qui pourraient s'apparenter à la  $T_C$  des deux couches magnétiques. L'obtention d'une plus faible  $T_C$  (305 K) pour la couche supérieure de MnAs semble probable du fait de sa qualité cristalline médiocre (grains désordonnés) comparée à la couche inférieure de MnAs (couche totalement épitaxiée). Ces caractéristiques en température ont été également observées sur les autres échantillons MnAs/III-V/MnAs indépendamment du semiconducteur III-V (Figure 6.10).

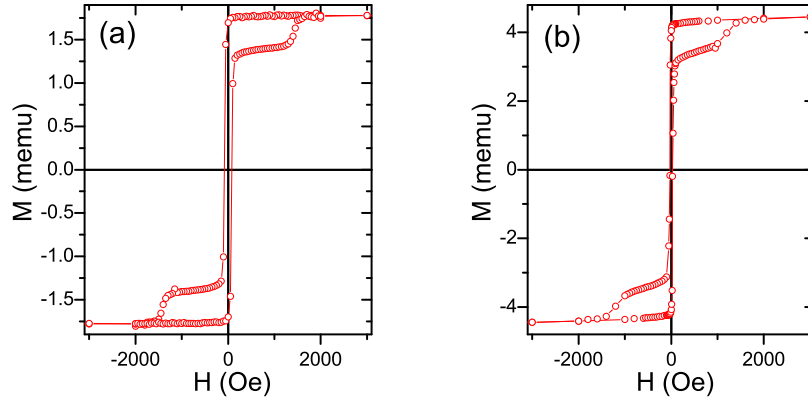


FIG. 6.9 – Cycles d’aimantation (à 10 K) de MnAs (100 nm) / SC / MnAs (20 nm) avec le champ magnétique appliqué selon GaAs[1 $\bar{1}$ 0]. Différents semiconducteurs (SC) utilisés (a) GaAs (7 nm) et (b) GaAs (1 nm) / AlAs (4 nm) / GaAs (1 nm).

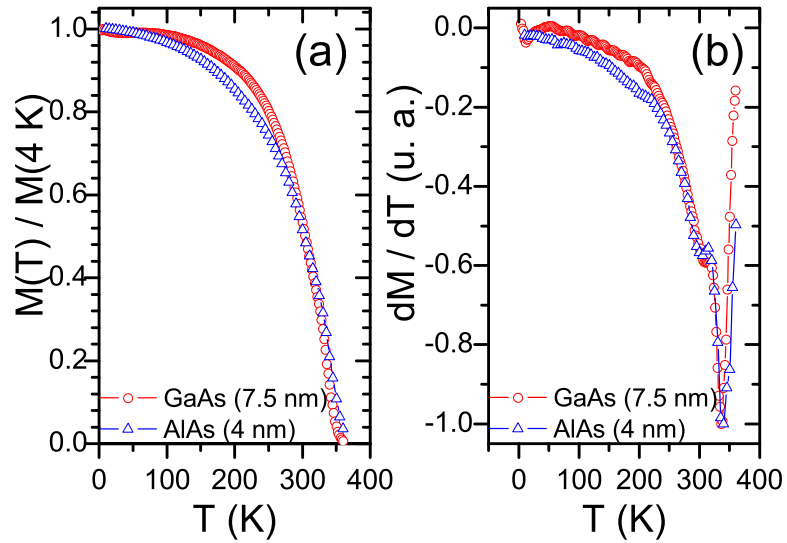


FIG. 6.10 – (a) Dépendance en température de l’aimantation rémanente de tricouches MnAs/GaAs (7.5 nm)/MnAs et MnAs/GaAs (1 nm)/AlAs (4 nm)/GaAs (1 nm)/MnAs. (b) Dérivées des aimantations en température montrant 2 minima à 305 et 335 K.

## 6.5 Interfaces MnAs/GaAs par XPS/UPS

L'effet tunnel polarisé en spin dépend fortement des propriétés électroniques à l'interface métal/(isolant, semiconducteur) [126, 63]. Le premier point majeur pour les hétérostructures métal/semiconducteur est la réactivité d'interface (ex. Fe/GaAs, Fe/Si), qui peut conduire à la formation d'un alliage avec des propriétés magnétiques différentes du métal choisi. Le second point important pour le contact métal/semiconducteur est de connaître la hauteur de barrière, i. e., l'hybridation des structures électroniques du métal et du semiconducteur. Ce dernier point est également nécessaire pour la compréhension des effets de filtrages possibles dans la barrière tunnel. Pour toutes ces raisons, l'étude des propriétés électroniques aux interfaces métal/semiconducteur est nécessaire avant de considérer le transport à travers des jonctions tunnel métal/semiconducteur/métal.

Les interfaces MnAs/GaAs ont été étudiées *in situ* par spectroscopie XPS/UPS. L'interconnexion sous ultravide entre les bâti de croissance III-V et de photoémission permet d'étudier l'évolution de la structure électronique au cours de la formation d'une interface. Nous avons choisi d'étudier les interfaces inférieure et supérieure entre les électrodes de MnAs et la barrière tunnel de GaAs. Pour cela, nous nous sommes placés dans des conditions les plus proches possibles des conditions de croissance des tricouches MnAs/GaAs/MnAs.

L'étude de l'interface inférieure GaAs/MnAs débute par la croissance d'une couche mince de 100 nm à 220°C de MnAs sur GaAs(111)B. La surface de MnAs est alors analysée par photoémission après refroidissement de l'échantillon. L'échantillon est ensuite transféré dans la chambre de croissance III-V puis thermalisé à 220°C où quelques monocouches de GaAs sont déposées avant d'être analysées. Les dépôts cumulés de GaAs sur MnAs sont effectués selon le même principe. Pour ce qui est de l'interface supérieure, l'état initial est une surface de GaAs. Afin d'être au plus proche de l'interface entre la barrière de GaAs et l'électrode supérieure de MnAs, une couche mince de 10 nm de GaAs est élaborée sur 100 nm de MnAs à 220°C. Cette épaisseur de 10 nm pour la barrière de GaAs permet d'éviter de détecter un signal de Mn de l'électrode inférieure qui viendrait compliquer les interprétations pour l'interface supérieure MnAs/GaAs. A partir de cet état initial (surface de GaAs), différents dépôts cumulés de MnAs sur GaAs sont effectués et analysés.

Différents niveaux de coeur peuvent être suivis lors de la formation des interfaces GaAs/MnAs et MnAs/GaAs : les niveaux 2p, 3p du Mn, les niveaux 2p, 3d du Ga. Les niveaux de coeur de l'As ne peuvent pas être considérés étant donné que l'élément appartient aux deux matériaux. L'évolution de niveaux de coeur métalliques comme le Mn est difficile à suivre du fait de leur forme très asymétrique, contrairement aux niveaux de coeur du Ga.

La Figure 6.11(a) représente l'évolution du niveau 3d du Ga (après soustraction du fond continu et normalisation) pendant la formation de l'interface supé-

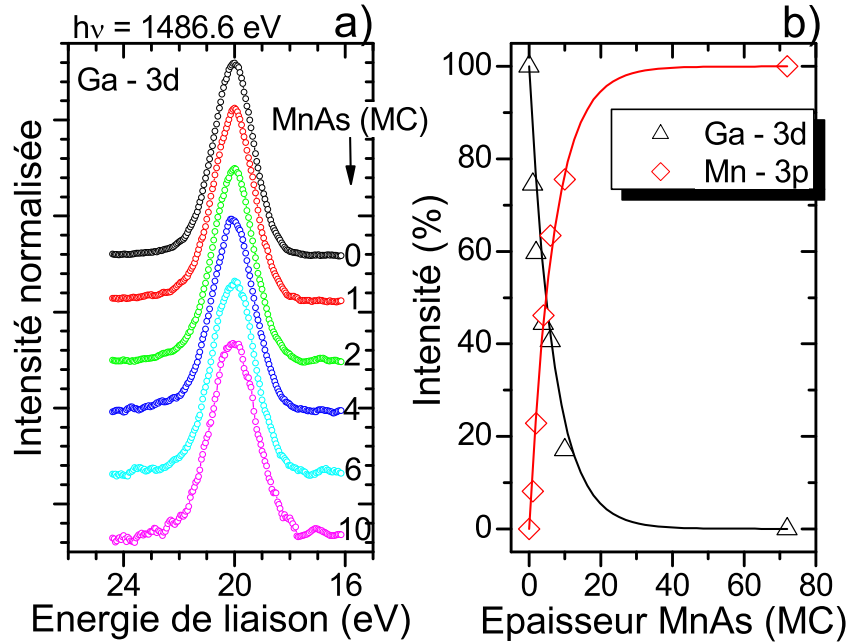


FIG. 6.11 – (a) Spectre XPS normalisé du Ga 3d en fonction des recouvrements de MnAs sur GaAs. (b) Intensités intégrées du Ga 3d (triangles) et du Mn 3p (losanges) en fonction des recouvrements de MnAs, avec les courbes théoriques calculées pour une croissance couche par couche.

rière MnAs/GaAs. Pendant le dépôt de MnAs, la forme du pic de Ga 3d ne change pas (pas d'apparition d'autres composantes). Cette évolution indique l'absence de réactivité entre les 2 composés dans la limite de résolution de notre expérience. Ce résultat est très important car un des défis actuels est de trouver un métal ferromagnétique qui croît sans interdiffusion ni réactivité chimique sur GaAs. La réactivité avec GaAs si elle existe peut être détectée par XPS en suivant l'évolution du Ga 3d comme l'illustrent les travaux sur Fe/GaAs(110) [100] ou sur Mn/GaAs(001) [51]. La Figure 6.11(b) montre l'évolution du signal du niveau de Ga 3d qui suit une décroissance exponentielle. Cette observation suggère une croissance de type couche par couche de MnAs sur GaAs sans interdiffusion. L'augmentation exponentielle qui est également vérifiée sur l'évolution du signal du Mn 3p [Figure 6.11(b)] confirme ces interprétations. Enfin, la position en énergie du Ga 3d n'évolue pas en fonction du recouvrement de MnAs [Figure 6.11(a)], indiquant une faible courbure de bande ( $< 0.1$  eV). Il faut noter que cette courbure

de bande peut être suivie avec le même appareillage dans le cas d'interfaces peu réactives telles que Fe/ZnSe [27]. L'absence de courbure de bande significative et de réactivité d'interface a été confirmée par l'observation des niveaux de Ga 2p, Mn 2p, As 3d, Mn 3p. Un comportement similaire a été observé pour l'interface inférieure GaAs/MnAs.

La Figure 6.12 montre l'évolution des spectres des bandes de valence lors de la formation des interfaces GaAs/MnAs et MnAs/GaAs. La position exacte du niveau de Fermi a été déterminée en analysant le spectre de la bande de valence d'une couche épaisse d'au déposée sur chacun des échantillons. Le spectre de la bande de valence de la surface du MnAs(001) [Figure 6.12(a), état 0] est très similaire à ceux de MnAs( $\bar{1}10$ ) et MnAs( $\bar{1}11$ ) reportés dans la littérature [108]. Ce spectre de MnAs peut être décrit par un pic très fin proche du niveau de Fermi (0.1-0.2 eV) et une bande large de 1 à 5 eV. Avec une excitation à 40.8 eV, la section efficace du Mn 3d est 30 fois supérieure à celle du Ga 4s ou As 4p, donc le spectre de la bande de valence reflète majoritairement les états 3d du Mn. Lorsque 3 MC de GaAs sont déposées sur la surface de MnAs, la structure fine proche du niveau de Fermi est fortement atténuée et le maximum de la bande de valence de GaAs se dessine à  $0.75 \pm 0.1$  eV. Pour un recouvrement de 6 MC de GaAs, le pic caractéristique des états 3d du Mn a pratiquement disparu et la bande de valence de GaAs est similaire à celle d'une couche épaisse (68 MC). La position du maximum de la bande de valence de GaAs ne semble pas évoluer de façon significative entre 3 et 68 MC, confirmant l'absence de courbure de bande et de réactivité.

La Figure 6.12(b)) représente l'évolution des spectres de bande de valence lors de la formation de l'interface supérieure MnAs/GaAs. L'état de départ est celui d'une surface de GaAs avec un maximum de la bande de valence à  $0.75 \pm 0.1$  eV sous le niveau de Fermi. Le dépôt de 2 MC de MnAs sur GaAs modifie clairement le spectre avec l'établissement d'une structure métallique. L'observation d'une structure de bande métallique dès les premiers recouvrements de MnAs sur GaAs est un fort signe de la faible réactivité entre les 2 composés mais n'est pas suffisante. Cependant, la forme du spectre pour 2 MC de MnAs est significativement différente de celles observées pour le  $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$  ou pour des plots de MnAs où on a une très légère pente jusqu'à un pic à 2-3 eV [91]. Au contraire, la forme du spectre pour 2 MC de MnAs sur GaAs est assez similaire à celle de la couche épaisse (72 MC) de MnAs, mis à part que la structure fine proche du niveau de Fermi est moins prononcée. En considérant un gap de 1.42 eV pour le GaAs, on peut déduire une barrière de type n de  $0.7 \pm 0.1$  eV à l'interface MnAs/GaAs.

L'absence de courbure de bande significative à l'interface MnAs/GaAs peut être expliquée par la structure électronique du GaAs-BT. A cause de la basse température de croissance (220°C) de GaAs, un excès d'As est incorporé principalement sous la forme d'antisites d'As ( $\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Ces antisites d'As sont des donneurs profonds avec une énergie d'ionisation de 0.72 eV [111]. L'incorpora-



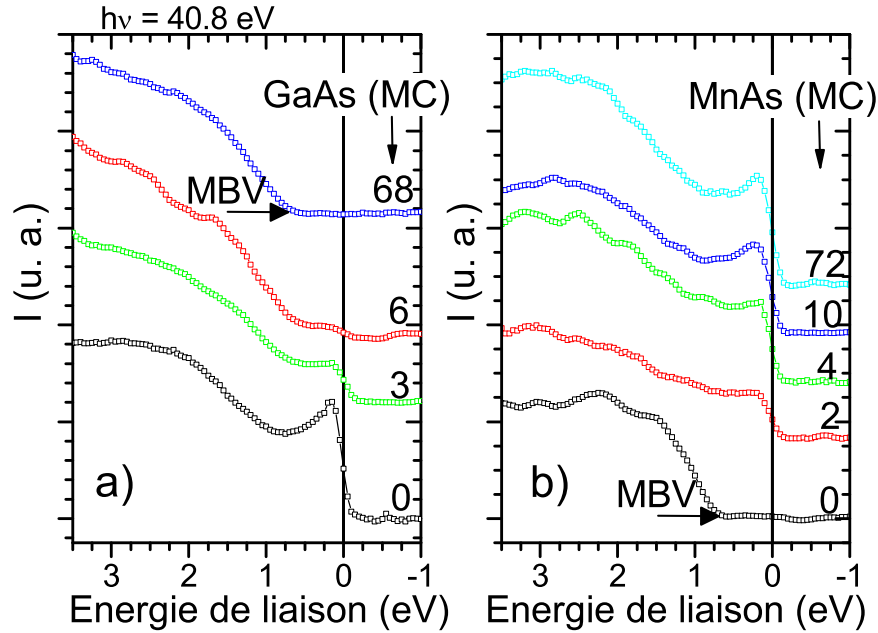


FIG. 6.12 – Evolutions des spectres de bandes de valence lors de la formation des interfaces (a) GaAs/MnAs (inférieure) et (b) MnAs/GaAs (supérieure) sous  $\text{HeII}$  (40.8 eV). (MBV pour maximum de la bande de valence)

tion d'un excès d'As dans le GaAs conduit en parallèle à la création de lacunes de Ga ( $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) qui sont des accepteurs [67]. Dans le cadre d'un modèle de compensation, les antisites d'As sont partiellement ionisés par les lacunes de Ga, et le niveau de Fermi est positionné dans la bande de donneurs profonds [66], soit proche du milieu de gap de GaAs. De plus, la densité d'états de surface est abaissée dans le GaAs-BT comparée à celle de couches minces élaborées dans des conditions standards, favorisant l'ajustement des hauteurs de barrière avec les métaux [65]. Dans notre cas, la hauteur de barrière est de 0.7 eV à l'interface MnAs/GaAs, indiquant que le niveau de Fermi du métal est proche du milieu de gap du semiconducteur. Dans ce cas, on s'attend à un faible transfert de charge entre le métal et le semiconducteur et donc à une faible courbure de bande.

## Chapitre 7

# Réalisation des jonctions tunnel

La lithographie permet de structurer les couches minces élaborées en un ensemble de dispositifs de microélectronique, ici les jonctions tunnel magnétiques. Les jonctions tunnel sont définies par lithographie optique des tricouches MnAs/(GaAs, AlAs)/MnAs protégées *in situ* par une couche d'or de 30 nm. Un procédé mis au point à l'Unité Mixte de Physique CNRS/THALES permet de définir un ensemble de 144 jonctions tunnel de section variant de 6 à 128  $\mu\text{m}^2$  sur un échantillon de 1  $\text{cm}^2$  (Fig. 7.1) [13].

La lithographie des échantillons est une étape relativement délicate car elle nécessite beaucoup de patience et de concentration et l'utilisation de différents appareils complexes (bâti de gravure ionique, pulvérisation cathodique, évaporation).

Le principe du procédé de lithographie consiste à appliquer une résine photosensible sur la surface de l'échantillon. La surface est ensuite masquée pendant l'insolation UV ( $\lambda=340$  nm) de telle sorte que seules les zones masquées resteront résinées à la suite de l'insolation et du développement [Fig. 7.4(a)]. La gravure ionique permet de graver les zones non résinées [Fig. 7.4(b)]. Le bâti de gravure ionique a été optimisé pour minimiser l'échauffement des échantillons en utilisant un porte-échantillon refroidi par un circuit d'eau. De plus, le canon est neutralisé pour éviter l'accumulation de charge en surface particulièrement sur les isolants. Enfin, le principal avantage du bâti est que la gravure peut être contrôlée en temps réel par un détecteur SIMS (Fig. 7.3).

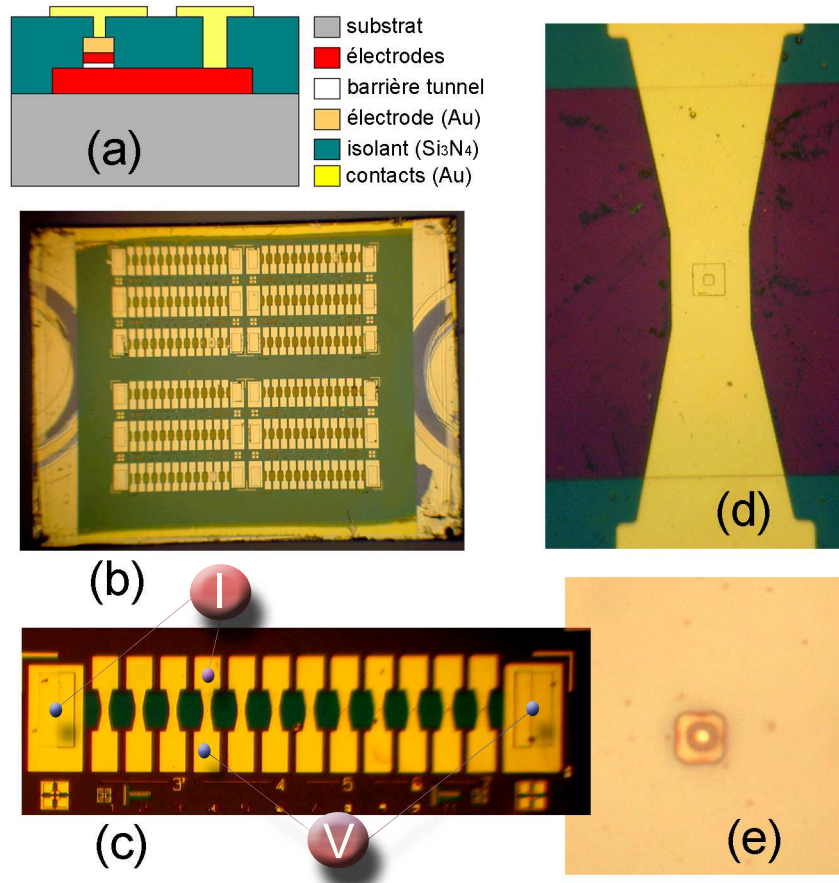


FIG. 7.1 – (a) Représentation schématique d'une jonction tunnel à l'issue des 4 étapes de lithographie. Images au microscope optique (b) de l'ensemble d'une plaquette lithographiée contenant 12 barreaux de 12 jonctions de tailles variant de  $6$  à  $124 \mu\text{m}^2$ , (c) détail d'un barreau au microscope optique, représentation schématique des contacts pour une mesure en 4 points (d) détail de la jonction tunnel à l'intersection entre la ligne de contact et le barreau, (e) détail de l'ouverture en étape 3 d'une jonction de  $8 \mu\text{m}^2$ .

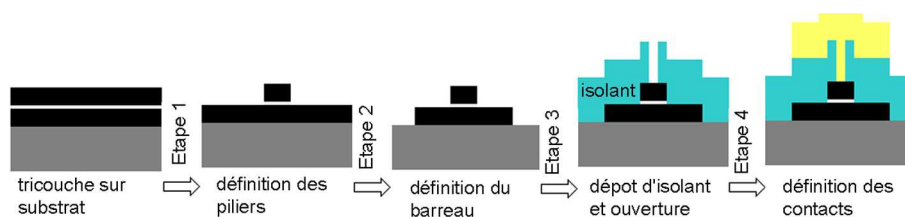


FIG. 7.2 – Résumé des quatre étapes de lithographie.

Quatre étapes de lithographie sont nécessaires pour définir la structure finale [Fig. 7.1(a)-(b) et Fig. 7.2] :

1. La première étape consiste à définir les piliers de  $6$  à  $124 \mu\text{m}^2$  qui seront la base des jonctions tunnel. Seuls les piliers et les motifs qui serviront pour l'alignement dans les étapes suivantes sont protégés lors de l'insolation [Fig. 7.4(a)]. Le développement est assez critique dans cette étape puisqu'il faut veiller à ne pas surdévelopper la résine pour conserver les formes (carrées ou rectangulaires) des petits motifs. L'étape de gravure ionique est contrôlée au SIMS pour ne graver que la couche de protection (l'or dans notre cas), l'électrode supérieure de MnAs et la barrière semiconductrice (Fig. 7.3, partie gauche).
2. La seconde étape sert à définir les barreaux d'électrode inférieure qui permettront d'amener le courant aux piliers. Selon le même principe que dans l'étape 1, seuls les barreaux sont protégés par la résine à l'issue de l'insolation et du développement. La gravure ionique contrôlée par le SIMS permet de graver l'électrode inférieure de MnAs et on grave légèrement le substrat dans cette étape pour s'assurer qu'il ne reste plus de couche métallique (Fig. 7.3, partie droite).
3. La troisième étape est précédée d'un dépôt de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de  $150 \text{ nm}$  par pulvérisation cathodique, qui permet d'isoler les piliers les uns des autres. L'étape consiste à ouvrir l'isolant au-dessus de chaque pilier. Cette étape est délicate car on dispose de très peu de marge lors de l'alignement du masque sur l'échantillon ( $0.2 \mu\text{m}$  pour les plus petits motifs) et un mauvais alignement court-circuitera le pilier par l'électrode inférieure. Plusieurs tentatives sont la plupart du temps nécessaires avant d'avoir un bon alignement de l'ouverture de la résine sur les piliers [Fig. 7.1(e)]. La gravure de l'isolant dans les zones non résinées est définie par gravure ionique réactive où un gaz (le  $\text{SF}_6$ ) est ajouté au plasma d'argon pour graver préférentiellement le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .
4. La quatrième étape consiste à déposer les contacts métalliques sur la structure. Les contacts sont définis par un procédé de *lift-off* : le dépôt Ti ( $50 \text{ nm}$ )/Au ( $150 \text{ nm}$ ) est effectué par évaporation sur toute la structure comportant des zones résinées et non résinées, la résine est ensuite retirée enlevant

l'or qui la couvre [Fig. 7.4(c)]. Une étape de durcissement de la résine au chlorobenzène avant l'insolation permet de faciliter ce procédé de *lift-off*.

A la suite des quatre étapes de lithographie, les échantillons sont découpés avec une scie à fil et collés sur le support céramique qui permettra de contacter l'échantillon à la canne de mesure. Les jonctions tunnel sont connectées aux contacts de la céramique par des fils d'or en thermocompression. Les mesures de transport sont effectuées dans un cryostat permettant de stabiliser la température de 4 à 300 K, et de faire varier le champ magnétique jusqu'à 6500 Oe. Les mesures sont effectuées en mode 4 points [comme illustré sur la Figure 7.1(c)] ce qui permet de s'affranchir des résistances de contact lors de la mesure.

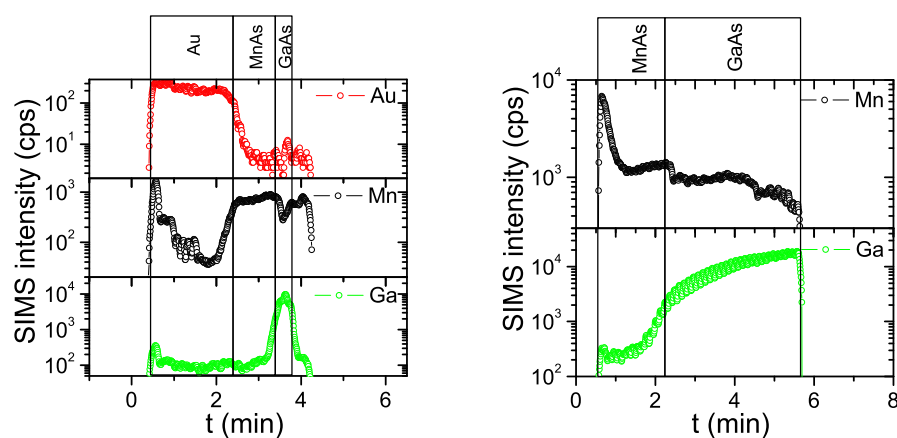


FIG. 7.3 – Détection des éléments par SIMS lors des étapes de gravure ionique d'une tricouche MnAs (100 nm)/GaAs (8 nm)/MnAs (25 nm). A gauche, étape 1 : gravure successive de l'or, du MnAs et de la barrière de GaAs. A droite, étape 2 : gravure du barreau de MnAs et gravure du substrat de GaAs.

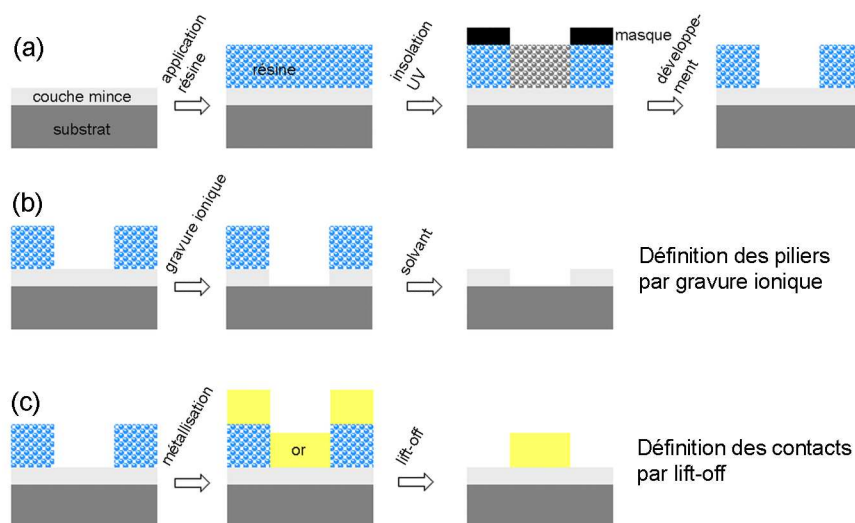


FIG. 7.4 – Principes de la lithographie. (a) Application d'une résine sur la couche mince, insolation sélective de la résine et développement. (b) Définition des piliers par gravure ionique à la suite de l'étape (a). (c) Définition des contacts par lift-off à la suite de l'étape (a).



## **Quatrième partie**

# **Transport tunnel polarisé en spin dans MnAs / (GaAs, AlAs) / MnAs**





## Chapitre 8

# Magnétorésistance tunnel avec MnAs

Nous avons vu dans le chapitre 6 que le système MnAs/GaAs est intéressant pour l'électronique de spin car les interfaces ferromagnétique/semiconducteur sont peu réactives et relativement planes. De plus, les aimantations des électrodes de MnAs se retournent de manière abrupte et avec des champs coercitifs bien distincts dans les tricouches MnAs/(AlAs, GaAs)/MnAs. Les mesures de magnétorésistance tunnel (TMR) dans les jonctions tunnel MnAs/(AlAs, GaAs)/MnAs vont maintenant permettre d'évaluer la polarisation en spin de notre système. Après avoir décrit brièvement les résultats de TMR obtenus précédemment avec des électrodes de MnAs, nous présenterons les mesures préliminaires de TMR dans nos échantillons MnAs/(AlAs, GaAs)/MnAs.

### 8.1 Etat de l'art

Au commencement de cette thèse, des magnétorésistances tunnel de faibles amplitudes ont été obtenues sur des jonctions tunnel MnAs/AlAs/MnAs épitaxiées sur des substrats de GaAs(111)B vicinaux par le groupe de Tanaka [Fig. 8.1(a), (b)] [115]. Les auteurs ont souligné l'importance de la faible température de croissance de la couche d'AlAs et de la couche supérieure de MnAs pour éviter la diffusion de Mn dans la barrière. La TMR est au maximum de 1.4% à 10 K avec une barrière d'AlAs de 2 nm d'épaisseur. Le même groupe a ensuite étudié les jonctions tunnel élaborées sur des substrats de GaAs(111)B nominaux. En optimisant les conditions de croissance pour améliorer la rugosité de MnAs, ils ont obtenu jusqu'à 0.4% de TMR à 10 K [116]. Aucun résultat de TMR n'a été obtenu avec des jonctions tunnel MnAs/GaAs/MnAs et le groupe de Tanaka attribue ces résultats à la diffusion de Mn dans le GaAs [119].

Les résultats les plus impressionnants de TMR ont été obtenus par l'équipe

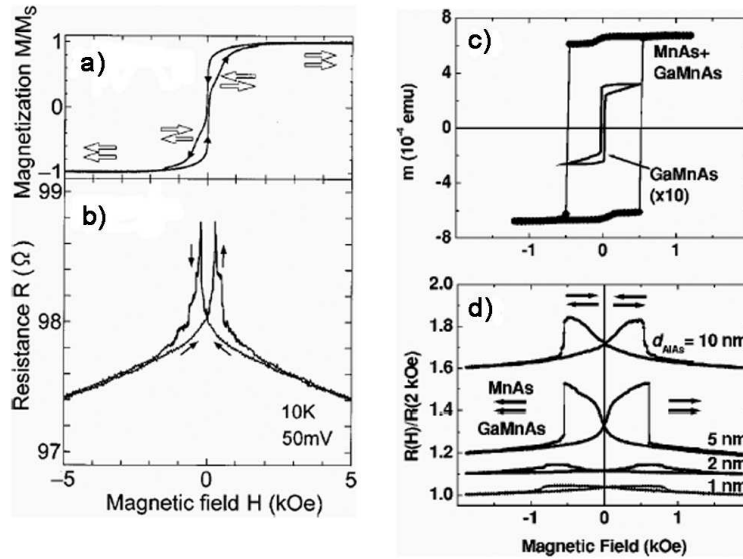


FIG. 8.1 – (a) Dépendance en champ magnétique de l'aimantation d'une tricouche MnAs (20 nm)/AlAs (2 nm)/MnAs (20 nm) à 300 K. (b) Dépendance en champ magnétique de la résistance d'une jonction tunnel de la même structure mesurée à 10 K sous une tension de 50 mV. D'après Sugahara *et al.* [115]. (c) Dépendance en champ magnétique de l'aimantation de tricouche (Ga, Mn)As/AlAs/MnAs et d'une couche simple de (Ga, Mn)As à 5 K. (d) Dépendance en champ magnétique des résistances normalisées de jonctions tunnel (Ga, Mn)As/AlAs/MnAs à 4.2 K avec différentes épaisseurs d'AlAs. D'après Chun *et al.* [21].

de Samarth dans des jonctions tunnel hybrides (Ga, Mn)As/AlAs/MnAs [21]. Les auteurs ont fait varier l'épaisseur de barrière d'AlAs de 1 à 10 nm, en ajoutant de fines couches de GaAs (1 nm) aux interfaces pour limiter la diffusion de Mn dans la barrière d'AlAs [Fig. 8.1(c), (d)]. Des valeurs maximales de 30% ont été observées à 5 K avec des barrières d'AlAs de 5 nm.

## 8.2 Premières mesures de magnétorésistance tunnel avec des barrières de GaAs et AlAs

Les premières jonctions tunnel MnAs/AlAs/MnAs que nous avons élaborées n'avaient pas les caractéristiques de jonctions tunnel : les dépendances en température des résistances étaient métalliques et les courbes courant-tension étaient linéaires. L'épaisseur de la barrière d'AlAs (1-2.5 nm) était trop faible pour que la couche soit continue, conduisant sûrement à des contacts directs métal-métal. Néanmoins, de faibles effets de magnétorésistance inférieurs à 1% (type GMR) ont été observés. Nous avons ensuite élaboré des tricouches avec des épaisseurs

de barrière plus importantes pour avoir des couches continues et favoriser le transport tunnel.

Un échantillon contenant une barrière d'AlAs de 4 nm intercalée entre deux couches de GaAs de 1 nm a été élaboré. Des valeurs significatives de TMR (12% à 1 mV) ont été observées sur ces jonctions tunnel MnAs/AlAs (4 nm)/MnAs. La Figure 8.2 montre les propriétés de transport d'une jonction de cet échantillon. La dépendance du courant est non linéaire en fonction de la tension appliquée, ce comportement est caractéristique d'un mécanisme de transport tunnel [insert Fig. 8.2(b)] [15]. Les plateaux antiparallèles sont bien définis avec une TMR positive de 9% à 10 mV [Fig. 8.2(a)].

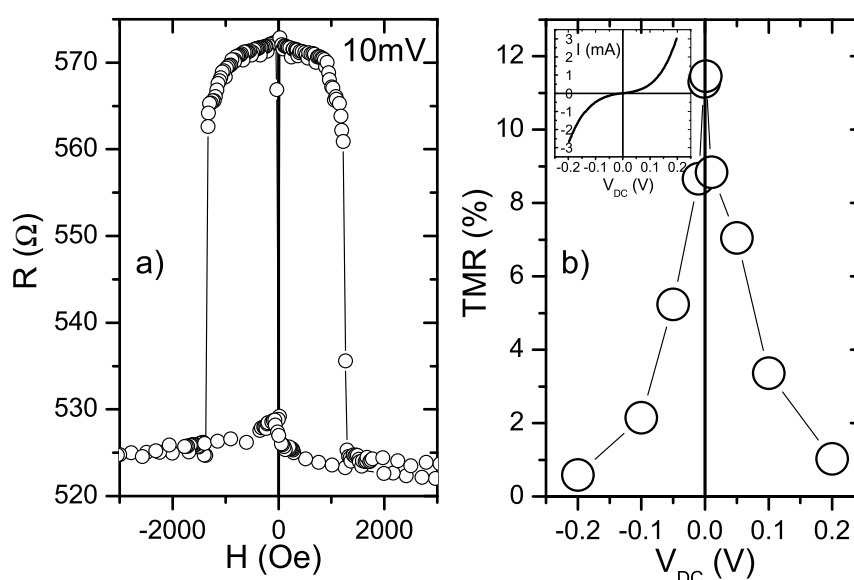


FIG. 8.2 – Propriétés de magnéto-transport à 4 K d'une jonction tunnel de  $8 \mu\text{m}^2$  de MnAs/AlAs (4 nm)/MnAs. (a)  $R(H)$  à 10 mV montrant une TMR de 9%. (b) Dépendance en tension de la TMR à partir de  $R(H)$  (cercles vides). En insert,  $I(V)$  en configuration parallèle.

La dépendance en tension de la TMR est symétrique [Fig. 8.2(b)] avec une atténuation en tension observée couramment dans les jonctions tunnel magnétiques (généralement attribuée à des mécanismes inélastiques liés à l'excitation de magnons [145]). On peut définir la valeur  $V_{1/2} = 35$  meV qui correspond à la tension pour laquelle la TMR vaut la moitié de sa valeur maximale. A partir de valeurs de

TMR à faible tension, on peut extraire une valeur minimale de la polarisation de spin tunnel de 24% pour le système MnAs/GaAs selon le modèle de Jullière [52]. Un comportement similaire a été observé sur la plupart des jonctions tunnel du même échantillon avec des valeurs maximales de TMR variant de 4 à 12% et des décroissances symétriques en tension. Les résistances surfaciques (RS) de l'ensemble des jonctions tunnel varient de 4 à 6  $k\Omega.\mu m^2$  pour une tension appliquée de 10 mV à 4 K.

Cependant, des comportements atypiques ont été observés sur quelques jonctions, avec des dépendances en tension très asymétriques de la TMR. La Figure 8.3 montre la dépendance en tension de la TMR mesurée sur deux jonctions différentes. L'amplitude de la TMR est faible (2-3% maximum) avec une dépendance en tension très asymétrique : la polarisation du courant tunnel n'est pas la même à tension positive (de l'électrode inférieure vers l'électrode supérieure) qu'à tension négative (de l'électrode supérieure vers l'électrode inférieure).

Une série de jonctions tunnel MnAs/GaAs (7.5 nm)/MnAs a ensuite été préparée. La Figure 8.4 montre les propriétés de transport d'une jonction tunnel de cet échantillon à 4 K. La variation du courant en fonction de la tension appliquée est également non linéaire. La dépendance en tension de la TMR est complètement atypique dans le cas d'une jonction tunnel faite de deux électrodes similaires [Fig. 8.4(a)]. En effet, alors qu'à tension positive, la TMR est positive avec un maximum de 1.3% à 40 mV [Fig. 8.4(b)], elle devient négative pour des tensions négatives avec un minimum de -0.5% à -40 mV [Fig. 8.4(c)].

Ce comportement asymétrique de la TMR en fonction de la tension appliquée a été observé pour toutes les jonctions tunnel mesurées (10 environ) du même échantillon avec une TMR inférieure en tension négative. Les résistances surfaciques des jonctions sont de 0.6-0.7  $k\Omega.\mu m^2$  pour une tension appliquée de 10 mV à 4 K. Pour la plupart des jonctions mesurées, la TMR est négative lorsque la tension appliquée est négative et elle est positive lorsque la tension appliquée est positive. L'amplitude de la TMR entre les deux extrema est d'environ 2%, le maximum variant de 1.2 à 2.3% et le minimum de -0.7 à 0%. La Figure 8.5 montre les comportements extrêmes de deux jonctions.

### 8.3 Discussion

Dans le cas de nos jonctions MnAs/GaAs/MnAs, les TMR négatives ont été observées dans un régime tunnel : étant donné que la dépendance en température de la résistance a un comportement isolant, nous pouvons exclure les effets de nanocontacts métal-métal explicités par Mukhopadhyay et Das [86].

De plus, sachant que les deux électrodes sont constituées du même matériau, MnAs, et que les interfaces semblent avoir des propriétés électroniques voisines (cf. section Interfaces MnAs/GaAs par XPS/UPS en partie III), la TMR négative

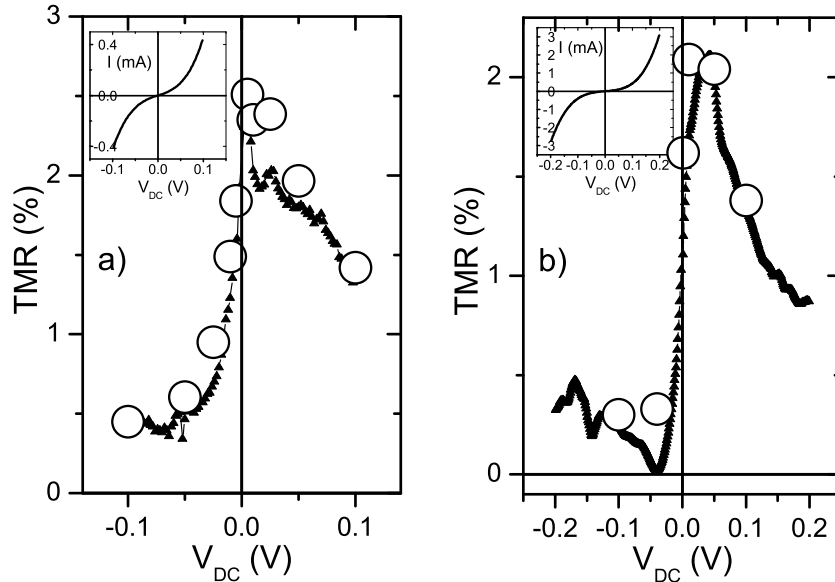


FIG. 8.3 – Dépendance en tension de la TMR à 4 K de jonctions tunnel de MnAs/AlAs (4 nm)/MnAs mesurée à partir de  $R(H)$  (cercles vides) et de  $I(V)$  (triangles pleins). Jonctions de (a)  $12 \mu\text{m}^2$  et (b)  $8 \mu\text{m}^2$  montrant de faibles amplitudes de TMR et un comportement anormal à tension négative (tension négative : les électrons vont de l'électrode supérieure à l'électrode inférieure de MnAs). En insert : variation du courant en fonction de la tension appliquée.

parfois observée dans nos jonctions MnAs/GaAs/MnAs semble difficilement attribuable à un mécanisme de tunnel direct entre deux électrodes de signes contraires de polarisation de spin (mécanisme observé par De Teresa *et al.* [126]). D'autant plus que la magnéto-résistance tunnel négative n'est pas systématiquement observée dans nos jonctions.

Enfin, comme nos barrière de GaAs et d'AlAs sont élaborées à basse température pour éviter la diffusion de Mn, des défauts vont être créés. Les défauts dans le GaAs élaboré à basse température (ou GaAs-BT) sont bien connus dans la littérature : il s'agit principalement des antisites d'As ( $10^{19}$ - $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) [55, 67]. Ces donneurs profonds vont être partiellement ionisés par les lacunes de Ga ( $\cong 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) [64], créant une bande de donneurs profonds proche du milieu de gap [30].

Etant donné que les résistances surfaciques de nos jonctions tunnel sont trop faibles ( $\cong 1 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ ) dans le cas d'un mécanisme de tunnel direct entre les deux

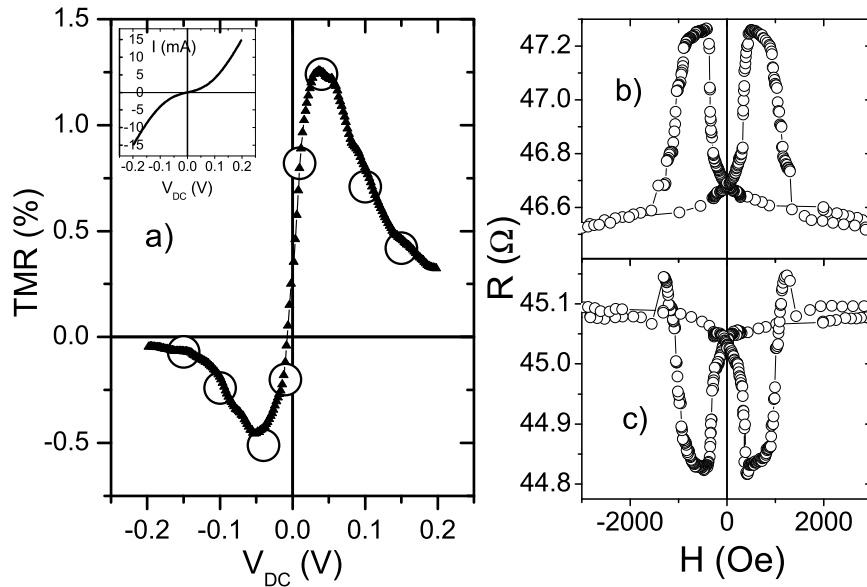


FIG. 8.4 – Propriétés de magnéto-transport à 4 K d'une jonction tunnel de  $16 \mu\text{m}^2$  de MnAs/GaAs (7.5 nm)/MnAs. (a) Dépendance en tension de la TMR à partir de  $I(V)$  (triangles pleins) et de  $R(H)$  (cercles vides). En insert,  $I(V)$  en configuration parallèle. (b)  $R(H)$  à 40 mV ( $\text{TMR} > 0$ ) et (c) à -40 mV ( $\text{TMR} < 0$ ).

électrodes de MnAs, il est fortement probable qu'un mécanisme de transport tunnel assisté par des impuretés soit prédominant. De manière analogue aux observations de Tsymal *et al.* dans les nanojonctions Ni/NiO/Co [130], nous pensons que ce mécanisme tunnel (résonant) assisté par les impuretés peut conduire à des inversions de TMR. La difficulté est de comprendre comment de tels effets résonants peuvent se produire dans le cas de jonctions tunnel de sections micrométriques (densité de défauts de  $10^4$ - $10^5 \mu\text{m}^{-2}$ ).

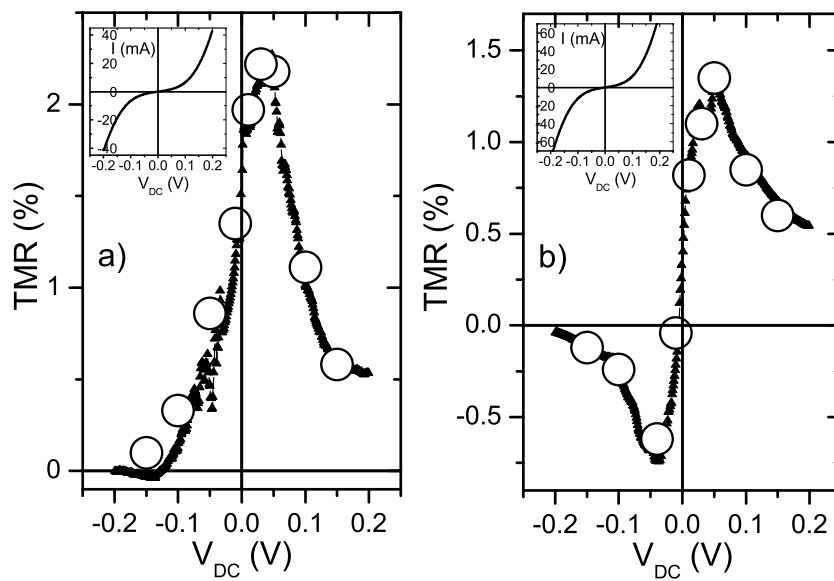


FIG. 8.5 – Dépendance en tension de la TMR à 4 K de jonctions tunnel de MnAs/GaAs (7.5 nm)/MnAs mesurée à partir de  $R(H)$  (cercles vides) et de  $I(V)$  (triangles pleins). (a) Jonction de  $16 \mu\text{m}^2$  montrant une TMR asymétrique en tension mais toujours positive. (b) Jonction de  $32 \mu\text{m}^2$  montrant le maximum de TMR négative. En insert : variation du courant en fonction de la tension appliquée en configuration parallèle.





## Chapitre 9

# Modèle de tunnel résonant : de l'état localisé au désordre tridimensionnel

Suite à nos premières observations de magnétorésistance tunnel dans les jonctions MnAs/(GaAs, AlAs)/MnAs (chapitre 8), nous pensons que le mécanisme de tunnel résonant à travers des impuretés est prédominant. La difficulté est de comprendre et de modéliser l'influence d'une assemblée de défauts dans la barrière sur le transport dépendant du spin. Ce chapitre montre de manière évolutive, les modélisations que nous avons effectuées pour mieux comprendre ces observations. La première partie traite du mécanisme de tunnel résonant à travers une impureté et son influence sur la TMR. La seconde décrit comment le passage d'une impureté à une assemblée de défauts (bande d'impureté) peut conduire à des effets résonants et dans quelles mesures. Enfin, l'influence d'une distribution tridimensionnelle de défauts (spatiale et en énergie) sur le transport tunnel polarisé en spin est traitée de manière plus réaliste dans la dernière partie.

### 9.1 Tunnel résonant à travers un état localisé

Si on considère un état localisé dans la barrière tunnel, le temps de séjour du porteur ( $\tau_n$ ) sur cet état localisé conduit à un élargissement intrinsèque du niveau ( $\Gamma$ ), selon la relation d'Heisenberg :  $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau_n}$ . L'expression de la conductance en fonction de l'énergie  $\varepsilon$  est ainsi donnée par la formule de Breit-Wigner [17] (Fig. 9.1) :

$$G_{\sigma\sigma'}(\varepsilon - \varepsilon_i) = \frac{4e^2}{h} \frac{\Gamma_{L\sigma}\Gamma_{R\sigma'}}{[2(\varepsilon - \varepsilon_i)]^2 + [\Gamma_{L\sigma} + \Gamma_{R\sigma'}]^2}, \quad (9.1)$$

où  $\varepsilon_i$  est l'énergie de l'état localisé censé être relativement proche du niveau de Fermi  $\varepsilon_F$ .  $\Gamma_{L\sigma}$  et  $\Gamma_{R\sigma'}$  sont les élargissements élastiques de l'état localisé liés à l'échappement de l'électron à gauche ( $L$ ) ou à droite ( $R$ ), respectivement. Ces

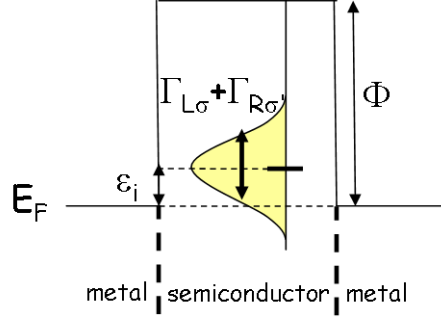


FIG. 9.1 – Représentation schématique de la densité d'état virtuelle ( $\Gamma_{L\sigma} + \Gamma_{R\sigma'}$ ) d'un état localisé situé dans la barrière tunnel.

élargissements élastiques dépendent de la densité d'état de l'électrode ainsi que de la position de l'impureté dans la barrière selon l'expression :

$$\Gamma \propto \eta \exp(-2\kappa z). \quad (9.2)$$

$\kappa$  est le vecteur d'onde imaginaire de la fonction d'onde de l'état localisé ( $1/\kappa$  est la longueur de localisation ou l'extension de l'état localisé),  $z$  est la distance entre le niveau résonant et l'électrode, et  $\eta$  est la densité d'état de cette électrode. Ainsi étant donné que les électrodes sont ferromagnétiques, leur polarisation en spin  $P_{L,R}$  va introduire une dépendance en spin des élargissements :

$$\Gamma_{L\sigma} = \Gamma_L [1 + \sigma P_L] = \tilde{\Gamma}_L [1 + \sigma P_L] \exp(-2\kappa z_L) = \tilde{\Gamma}_{L\sigma} \exp(-2\kappa z_L) \quad (9.3)$$

$$\Gamma_{R\sigma'} = \Gamma_R [1 + \sigma' P_R] = \tilde{\Gamma}_R [1 + \sigma' P_R] \exp(-2\kappa z_R) = \tilde{\Gamma}_{R\sigma'} \exp(-2\kappa z_R) \quad (9.4)$$

où  $d = z_L + z_R$  est l'épaisseur de la barrière tunnel et  $\sigma$  et  $\sigma'$  sont les indices de spin ( $\pm 1$ ) des électrons des électrodes de gauche et de droite, respectivement (+ pour les spins majoritaires et - pour les minoritaires). On peut définir la constante de couplage moyenne qui ne dépendra pas de la position spatiale du niveau résonant :

$$\lambda_{\sigma\sigma'} = \sqrt{\Gamma_{L\sigma} \Gamma_{R\sigma'}} = \lambda \sqrt{[1 + \sigma P_L][1 + \sigma' P_R]} \quad (9.5)$$

avec

$$\lambda = \sqrt{\tilde{\Gamma}_L \tilde{\Gamma}_R} \exp(-\kappa d) = \sqrt{\Gamma_L \Gamma_R} \quad (9.6)$$

L'expression du courant total est :

$$J_{\sigma\sigma'} \propto \int_{\varepsilon_F - \xi eV}^{\varepsilon_F + (1-\xi)eV} G_{\sigma\sigma'}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (9.7)$$

où

$$\xi = \frac{z_R}{d} = \frac{\ln(\Gamma_R)}{\ln(\Gamma_L) + \ln(\Gamma_R)} \quad (9.8)$$

décrit l'asymétrie spatiale de l'impureté dans la barrière. Si bien que  $\xi=1$  quand l'impureté est à l'interface métal/barrière de gauche et  $\xi=0$  quand elle est à l'interface de droite.

En introduisant l'expression 9.1 dans l'expression du courant 9.7, on arrive à une expression simple du courant [77] :

$$J_{\sigma\sigma'} \propto \frac{\Gamma_{L\sigma}\Gamma_{R\sigma'}}{\Gamma_{L\sigma} + \Gamma_{R\sigma'}} \left[ \arctan\left(\frac{2(\varepsilon - \varepsilon_i)}{\Gamma_{L\sigma} + \Gamma_{R\sigma'}}\right) \right]_{\varepsilon_F - \xi eV}^{\varepsilon_F + (1-\xi)eV} \quad (9.9)$$

La TMR est ensuite calculée selon la forme :

$$TMR = \frac{J_{++} + J_{--} - J_{+-} - J_{-+}}{J_{+-} + J_{-+}}. \quad (9.10)$$

Le signe de la TMR va dépendre très fortement de la position spatiale du niveau résonant dans la barrière. Dans le cas où le niveau résonant est situé au centre de la barrière ( $\xi = 0.5$ ), la TMR reste positive. Dès que le niveau résonant est écarté du centre de la barrière ( $\xi \neq 0.5$ ), la TMR peut devenir négative (Fig. 9.2). Ceci conduit généralement à une dépendance en tension asymétrique de la TMR. De tels résultats ont été observés par Tsymbal *et al.* [130] dans les nanojonctions Ni/NiO/Co. Afin de décrire plus quantitativement la dépendance en tension de la TMR, nous allons introduire une fonction d'atténuation. Cette fonction permet de décrire phénoménologiquement des mécanismes conduisant à une perte de TMR par certains mécanismes de relaxation (magnons, tunnel inélastique). La forme de la fonction d'atténuation est la suivante :

$$TMR_{mag} = \frac{TMR}{1 + \left| \frac{eV}{eV_{1/2}} \right|^n} \quad (9.11)$$

Les paramètres caractéristiques que nous avons utilisés par rapport à nos jonctions tunnel sont  $eV_{1/2} \cong 35$  meV et  $n \cong 1.8$ . Afin de visualiser l'influence des paramètres du niveau résonant, i.e., sa position spatiale  $\xi$  et énergétique  $\varepsilon_i$ , sur la TMR, nous allons présenter quelques TMR(V) en faisant varier l'un puis l'autre paramètre. Nous considérerons deux électrodes identiques de polarisation moyenne  $P_{L,R}=50\%$  et un couplage moyen  $\lambda=10$  meV.

La Figure 9.3(a) montre l'influence de la position spatiale du niveau résonant sur la TMR. La dépendance en tension de la TMR est symétrique quelle que soit la position spatiale du niveau résonant considérée, étant donné que  $\varepsilon_i=0$ . Lorsque le niveau est placé au centre de la barrière ( $\xi = 0.50$ ), la TMR est positive et son amplitude (33%) est égale à la moitié de celle donnée par Jullière. Dès que la

<sup>1</sup>Dans l'approximation  $\widetilde{\Gamma}_L = \widetilde{\Gamma}_R$

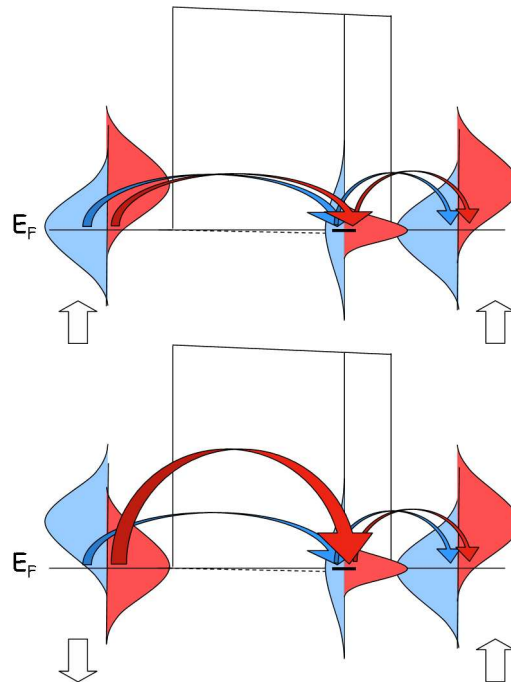


FIG. 9.2 – Représentation schématique de la conductance dépendante du spin à travers un état localisé situé en position asymétrique dans la barrière ( $\Gamma_L \ll \Gamma_R$ ). Deux électrodes ferromagnétiques de même polarisation en spin sont considérées. Du fait du couplage entre le niveau résonant et l'électrode de droite, la conductance est plus forte lorsque les aimantations des électrodes sont dans la configuration antiparallèle : mise en évidence de la TMR négative.

position spatiale du niveau s'écarte du centre de la barrière, on observe une forte atténuation de la TMR (2% pour  $\xi = 0.43$ ) puis celle-ci devient très fortement négative (-22% pour  $\xi = 0.37$ ). Par symétrie, on retrouve le même comportement lorsque  $\xi$  varie de 0.5 à 1.

Ainsi, la TMR est maximale lorsque le niveau résonant est placé au centre de la barrière tunnel. Un léger déplacement du niveau résonant par rapport au centre introduit une contribution négative dans la TMR qui va diminuer son amplitude voire inverser son signe.

En considérant un niveau résonant en position excentrée,  $\xi = 0.25$ , les caractéristiques de la TMR vont dépendre fortement de la position en énergie de ce niveau,  $\varepsilon_i$  (Fig. 9.3(b)). Lorsque  $\varepsilon_i = 0$ , la TMR est symétrique en tension et l'asymétrie spatiale du niveau ( $\xi = 0.25$ ) conduit à une forte TMR négative (-38%). Dès que  $\varepsilon_i$  s'écarte de 0, la dépendance en tension de la TMR devient asymétrique. La position du minimum de TMR s'écarte de 0 et l'amplitude de TMR négative dimi-

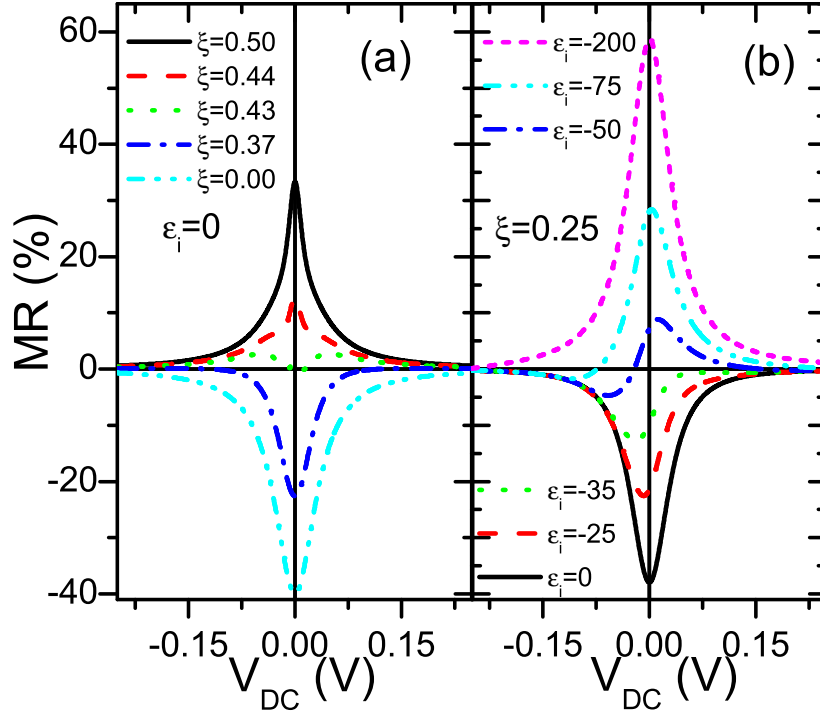


FIG. 9.3 – (a) Influence de la position spatiale du niveau résonant  $\xi$  sur la TMR(V) en considérant un niveau résonant d'énergie  $\epsilon_i = 0$  meV. (b) Influence de la position en énergie du niveau résonant ( $\epsilon_i$  en meV) sur la TMR(V) en considérant une position spatiale  $\xi = 0.25$ . Calculs effectués avec  $P_{L,R} = 50\%$  et  $\lambda = 10$  meV.

nue lorsque  $|\epsilon_i|$  augmente. Pour une valeur de  $\epsilon_i$  de -50 meV, la TMR est minimale et négative à -50 mV (-5%) et maximale et positive à 10 mV (9%). Lorsque  $\epsilon_i$  devient grand (200 meV), les effets de résonance sur la TMR ne sont quasiment plus visibles et la TMR devient positive et symétrique en tension avec l'amplitude décrite selon l'expression de Jullière (67% pour  $P_{L,R} = 50\%$ ).

En résumé, les paramètres du niveau résonant ( $\xi$ ,  $\epsilon_i$ ) ont une très forte influence sur l'amplitude et la dépendance en tension de la TMR. Alors que la position spatiale du niveau résonant  $\xi$  déterminera le signe et l'amplitude de la TMR, sa position en énergie  $\epsilon_i$  ajoutera une dépendance en tension plus ou moins symétrique de la TMR.

## 9.2 Tunnel résonant à travers une bande d'impureté : désordre 2D

A la fin du chapitre 8, nous avons émis l'hypothèse que le tunnel résonant à travers la bande de donneurs profonds du GaAs-BT est probablement responsable des inversions de TMR observées. Afin de modéliser la bande d'impureté, nous avons considéré une distribution de type lorentzienne de position moyenne  $\epsilon_c$  par rapport au niveau de Fermi et de largeur à mi-hauteur  $W$ . Cette bande représente la distribution statistique des états résonants. L'expression du courant est obtenue en intégrant la distribution statistique du courant correspondant à un seul état localisé selon :

$$J_{\sigma\sigma'} \propto \int \frac{1}{\pi} \frac{W}{[2(\epsilon_i - \epsilon_c)]^2 + W^2} d\epsilon_i \int \frac{\Gamma_{L\sigma}\Gamma_{R\sigma'}}{[2(\epsilon - \epsilon_i)]^2 + [\Gamma_{L\sigma} + \Gamma_{R\sigma'}]^2} d\epsilon \quad (9.12)$$

La convolution de ces deux intégrales donne lieu à une nouvelle expression du courant [36] :

$$J_{\sigma\sigma'} \propto \int_{\epsilon_F - \xi eV}^{\epsilon_F + (1-\xi)eV} G_{\sigma\sigma'}^{2D}(\epsilon) d\epsilon \quad (9.13)$$

avec,

$$G_{\sigma\sigma'}^{2D}(\epsilon - \epsilon_c) = \frac{4e^2}{h} \frac{\Gamma_{L\sigma}\Gamma_{R\sigma'}}{\Gamma_{L\sigma} + \Gamma_{R\sigma'}} \times \frac{\Gamma_{L\sigma} + \Gamma_{R\sigma'} + W}{[2(\epsilon - \epsilon_c)]^2 + [\Gamma_{L\sigma} + \Gamma_{R\sigma'} + W]^2}. \quad (9.14)$$

Le calcul du courant et de la magnétorésistance tunnel sont effectués de la

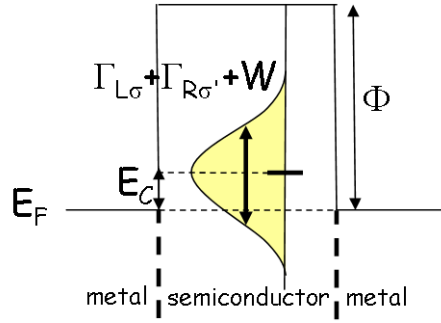


FIG. 9.4 – Représentation schématique de la densité d'état virtuelle d'une bande d'impureté dans la barrière tunnel : les effets dépendants du spin ( $\Gamma_{L\sigma} + \Gamma_{R\sigma'}$ ) vont être atténués par largeur de bande ( $W$ ).

même manière que précédemment (Eq. 9.9-9.11). D'après l'expression 9.14, on remarque que les effets de résonance vont être graduellement atténués dès lors que la largeur de bande  $W$  devient comparable aux élargissements élastiques  $\Gamma_{L\sigma, R\sigma'}$  (Fig. 9.4). Deux cas peuvent alors se présenter :

(a)  $W \gg \Gamma_{L,R}$ . Dans la limite d'une bande de largeur infinie, les effets de résonance sont complètement annihilés. La TMR, déterminée par le premier terme de l'expression 9.14, sera positive et équivalente à la TMR séquentielle d'une double jonction tunnel avec une électrode centrale non magnétique [32]. Ce mécanisme a été observé expérimentalement dans les jonctions tunnel de GaMnAs/AlAs/GaAs/AlAs/GaMnAs de type  $p$  [74]. Dans le cas de polarisations  $P_{L,R}$  identiques, l'expression de la TMR est :

$$TMR = \frac{4\Gamma_L\Gamma_R}{[\Gamma_L + \Gamma_R]^2} \times \frac{P^2}{1 - P^2} \quad (9.15)$$

L'amplitude de la TMR dépend très fortement de la position spatiale du niveau résonant à travers  $\Gamma_{L,R}$ .

(b)  $W \sim \Gamma_{L,R}$ . Dans le cas où la largeur de bande  $W$  est du même ordre de grandeur que les élargissements intrinsèques  $\Gamma_{L,R}$ , la contribution liée aux mécanismes de résonance est en compétition avec le préfacteur de l'expression 9.14. Même si la polarisation en spin des électrodes est forte, la TMR est généralement faible. Toutefois, des dépendances asymétriques en tension de la TMR peuvent être observées.

Reprenons les calculs de TMR(V) effectués sur un niveau résonant mais en ajoutant cette fois la largeur de bande  $W$ . On considère les mêmes paramètres que précédemment : deux électrodes de même polarisation  $P_{L,R}=50\%$  et un couplage moyen  $\lambda=10$  meV. La Figure 9.5 montre l'influence de la largeur de bande  $W$  sur la dépendance en tension de la TMR, en considérant une position excentrée de la bande ( $\xi=0.37$ ) et un niveau d'énergie aligné sur le niveau de Fermi ( $\epsilon_c=0$  meV). A largeur nulle ( $W=0$ ), l'asymétrie induit une TMR fortement négative (-23%). En augmentant très légèrement  $W$ , la TMR décroît très rapidement : pour  $W=100$  meV, l'amplitude de la TMR est de -1%. Le signe de la TMR s'inverse en augmentant la largeur de bande : pour  $W=125$  meV, l'amplitude de la TMR est presque nulle (0.4%) alors que la polarisation des électrodes est de 50%. Lorsque  $W$  augmente encore, la TMR positive augmente pour tendre vers sa valeur donnée dans l'expression 9.15 (10% dans le cas présent).

En résumé, la largeur de bande a un impact important sur les caractéristiques de la TMR. Pour de faibles largeurs  $W$ , les effets résonants sont préservés mais l'amplitude des effets peut être totalement diminuée. Lorsque la largeur  $W$  est très grande, les effets de résonance sont détruits, le mécanisme est équivalent à du tunnel séquentiel à travers une bande métallique.

Nous avons utilisé ce modèle de tunnel résonant à travers un désordre 2D pour reproduire les dépendances en tension de la TMR obtenues dans les jonctions MnAs/(GaAs, AlAs)/MnAs (chapitre 8). La Figure 9.6(a), (b) montre les ajustements obtenus avec différentes polarisations sur deux jonctions tunnel



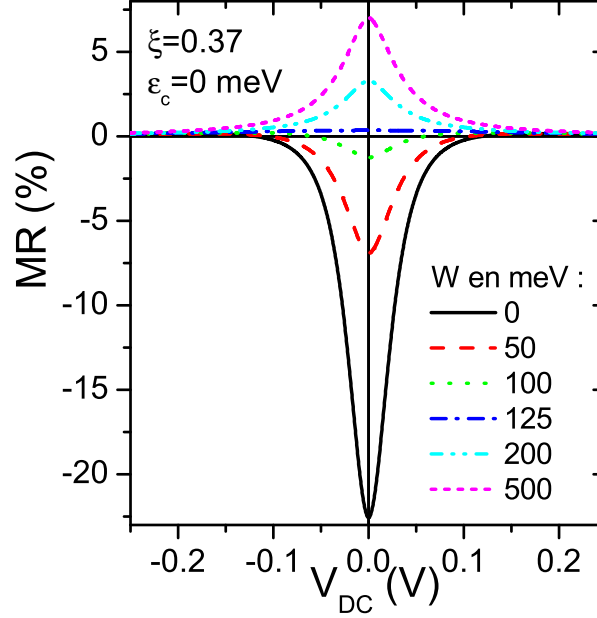


FIG. 9.5 – Influence de la largeur de bande  $W$  sur la TMR(V). Calculs effectués avec  $P_{L,R}=50\%$ ,  $\lambda=10$  meV,  $\xi=0.37$ , et  $\epsilon_c=0$  meV.

MnAs/GaAs (7.5 nm)/MnAs. De fortes polarisations ( $P_{L,R} \geq 60\%$ ) sont nécessaires pour reproduire les dépendances en tension des TMR expérimentales avec ce modèle de tunnel résonant à travers un désordre 2D [36]. Dans les cas où  $P_{L,R} \geq 60\%$ , les ajustements donnent des largeurs de bandes  $W$  de 135-195 meV et des positions en énergie  $\epsilon_c$  de -46 meV à -41 meV. Les paramètres de bandes déduits du modèle sont en accord avec ceux de la bande de donneurs profonds dans le GaAs-BT. Etant donné que les antisites d'As sont partiellement compensés par les lacunes de gallium, le niveau de Fermi se situe dans la partie haute de la bande de donneurs profonds ( $\epsilon_c < \epsilon_F$ ) [64]. De plus, la largeur de bande déduite du modèle est du même ordre que celle extraite de mesures spectroscopiques sur des couches épaisses de GaAs-BT ( $W=150-250$  meV) [19, 65]. Le couplage moyen  $\lambda$  est de 24-28 meV pour une asymétrie  $\xi$  de 0.31-0.34. Sur l'ensemble des ajustements où les courbes expérimentales sont assez bien reproduites par le modèle ( $P_{L,R} \geq 60\%$ ), les paramètres  $\lambda$ ,  $\xi$  et  $\epsilon_c$  varient très peu et la largeur de bande  $W$  augmente pour compenser l'augmentation de la polarisation  $P_{L,R}$ . Les ajustements effectués sur les TMR(V) des jonctions tunnel MnAs/AlAs (4 nm)/MnAs

conduisent aux mêmes résultats avec des paramètres similaires [Fig. 9.6(c), (d)].

Le modèle de tunnel résonant à travers un désordre 2D permet de reproduire relativement bien les formes de  $TMR(V)$  obtenues dans les jonctions MnAs/(AlAs, GaAs)/MnAs. Des polarisations significatives sont déduites malgré les résultats de TMR relativement modestes, et les paramètres de bandes semblent s'accorder avec la bande de donneurs profonds dans le GaAs-BT.

La signification physique de ce modèle pose tout de même quelques problèmes : comment une distribution supposée aléatoire de défauts dans la barrière semiconductrice peut-elle être reproduite par le passage à travers un puits quantique (2D) de défauts situé à une certaine position  $\xi$  dans la barrière ? Nous pensons que ce modèle 2D ne permet pas d'analyser quantitativement les  $TMR(V)$ , c'est pourquoi nous allons considérer la distribution spatiale de défauts dans la section suivante.

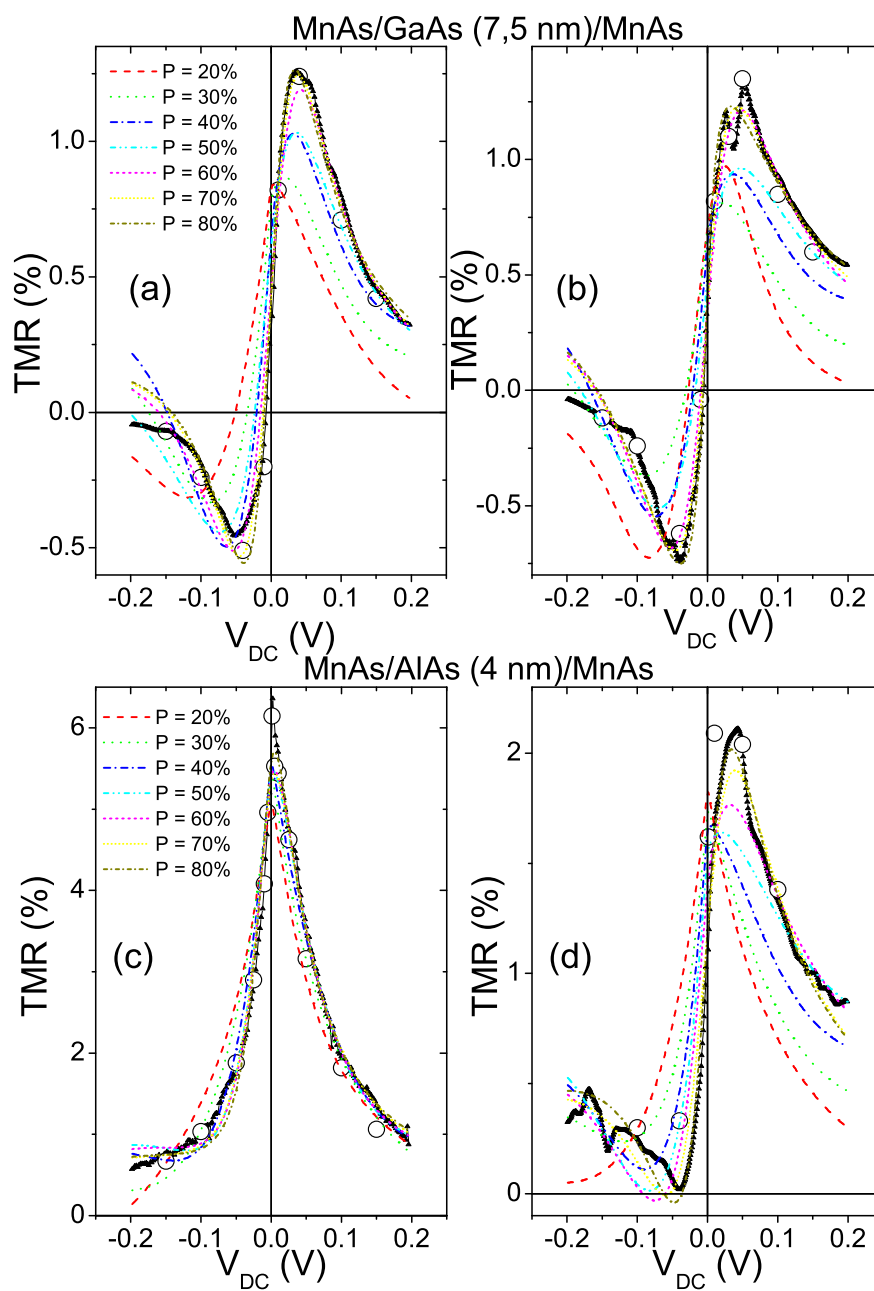


FIG. 9.6 – Ajustements des TMR( $V$ ) (a),(b) de deux jonctions tunnel MnAs/GaAs (7.5 nm)/MnAs et (c), (d) de deux jonctions tunnel MnAs/AlAs (4 nm)/MnAs, en utilisant différentes polarisations  $P_{L,R}$ .

### 9.3 Tunnel résonant à travers un désordre 3D

Dans la section précédente, nous avons considéré un mécanisme de tunnel résonant à travers un plan bidimensionnel (2D) de défauts. En réalité, si on considère une distribution de défauts dans la barrière, des effets résonants vont pouvoir se produire à différents  $z$ . On doit alors considérer la conductance intégrée sur l'épaisseur de la barrière :

$$G_{\sigma\sigma'}^{3D} = \int G_{\sigma\sigma'}^{2D}(\varepsilon - \varepsilon_c, \Gamma_{L\sigma}(z_L), \Gamma_{R\sigma'}(z_R), W) \rho^D(z_R) dz_R \quad (9.16)$$

L'expression 9.16 représente la convolution de la conductance  $G_{\sigma\sigma'}^{2D}$  (Eq. 9.14), centrée au milieu de barrière et de largeur à mi-hauteur  $1/\kappa$ , avec la distribution de défauts  $\rho^D$ . La résonance aura lieu à une position moyenne donnée par :

$$\langle z_R \rangle = \frac{\int G_{\sigma\sigma'}^{2D}(z_R) \rho^D(z_R) z_R dz_R}{\int G_{\sigma\sigma'}^{2D}(z_R) \rho^D(z_R) dz_R} \quad (9.17)$$

Nous allons maintenant considérer une distribution exponentielle de défauts de la forme :

$$\rho^D = \rho_R^D \exp[-z_R/z_C]. \quad (9.18)$$

Cette distribution décrit un gradient de concentration de défauts le long de  $z$  avec un maximum le long de l'interface métal/barrière de droite  $\rho_R^D$  qui s'étend vers le centre de la barrière sur une longueur caractéristique  $z_C$  (Fig. 9.7). Nous devons alors considérer deux limites :

(a)  $z_C < 1/\kappa$ . Dans le cas où  $z_C$  devient inférieure à  $1/\kappa$ , le pic de résonance va être déplacé du centre de la barrière de  $-\Delta z_R$  vers le réservoir de droite (Fig. 9.7).

En utilisant le lien entre  $z_R$  et  $\Gamma_{R\sigma'}$  dans l'expression 9.4, on peut réécrire  $\rho^D$  sous la forme :

$$\rho^D = \rho_R^D \left( \frac{\Gamma_{R\sigma'}}{\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}} \right)^{1-\beta} \quad (9.19)$$

avec le paramètre réduit  $\beta$  tel que :

$$1 - \beta = \frac{1}{2\kappa z_C} \quad (9.20)$$

L'expression 9.16 peut s'écrire sous la forme :

$$G_{\sigma\sigma'}^{3D} = \int \frac{4e^2}{h} \frac{\lambda_{\sigma\sigma'}^2}{\frac{\lambda_{\sigma\sigma'}^2}{\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}} + \Gamma_{R\sigma'}} \frac{\Gamma_{L\sigma} + \Gamma_{R\sigma'} + W}{[2(\varepsilon - \varepsilon_c)]^2 + (\Gamma_{L\sigma} + \Gamma_{R\sigma'} + W)^2} \rho_R^D \left( \frac{\Gamma_{R\sigma'}}{\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}} \right)^{1-\beta} \frac{1}{2\kappa} \frac{d\Gamma_{R\sigma'}}{\Gamma_{R\sigma'}} \quad (9.21)$$

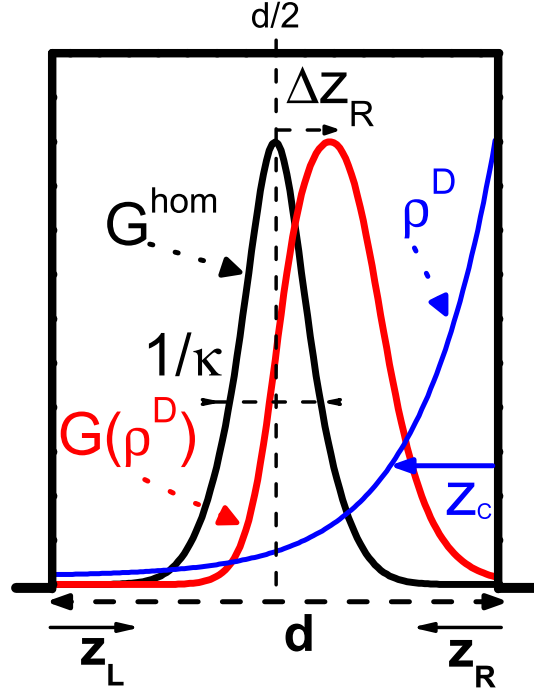


FIG. 9.7 – Distribution de la conductance le long de l'épaisseur de barrière  $z$ .  $G^{hom}$  est la conductance pour une distribution homogène de défauts.  $G(\rho^D)$  est déplacée du centre de  $-\Delta z_R$  du fait de la distribution inhomogène de défauts  $\rho^D(z)$ .

Soit en considérant  $\Gamma_{R\sigma'} = x\lambda_{\sigma\sigma'}$  et  $\Gamma_L \ll \Gamma_R$  :

$$G_{\sigma\sigma'}^{3D} = \frac{4e^2}{h} \frac{\rho_R^D}{2\kappa} \frac{\lambda_{\sigma\sigma'}^{2-\beta}}{\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}^{1-\beta}} \int \frac{x^{1-\beta}}{1+x^2} \frac{x\lambda_{\sigma\sigma'} + W}{[2(\epsilon - \epsilon_C)]^2 + (x\lambda_{\sigma\sigma'} + W)^2} dx \quad (9.22)$$

En utilisant des développements limités pour  $\beta \rightarrow 0$ , la conductance 3D s'écrit plus simplement sous la forme :

$$G_{\sigma\sigma'}^{3D} \cong \frac{e^2}{h} \frac{\rho_C^D}{\kappa} \left\{ \frac{\tilde{\Gamma}_{L\sigma'}}{\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}} \right\}^{\frac{1-\beta}{2}} \text{Im} \left\{ \frac{\ln(2i\epsilon_{\sigma\sigma'})}{2\epsilon_{\sigma\sigma'}} - \frac{\beta}{2} \frac{[\ln(2i\epsilon_{\sigma\sigma'})]^2}{2\epsilon_{\sigma\sigma'}} \right\} \quad (9.23)$$

avec  $\rho_D^C$ , représentant la distribution de défauts au centre de la barrière et

$$\epsilon_{\sigma\sigma'} = \frac{[(\epsilon - \epsilon_C) - \frac{i}{2}W]}{\lambda_{\sigma\sigma'}}. \quad (9.24)$$

De manière similaire, le déplacement pic de résonance en dimension réduite,  $\delta = \frac{-\Delta z_R}{[d/2]}$ , donne à partir de l'expression 9.17 :

$$\delta \cong \frac{1}{2\kappa d} \ln \left\{ \frac{\tilde{\Gamma}_{L\sigma}}{\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}} \right\} + \frac{1}{2\kappa d} \text{Re} \left\{ \ln(2i\varepsilon_{\sigma\sigma'}) - \frac{\beta}{6} [\ln(2i\varepsilon_{\sigma\sigma'})]^2 \right\}. \quad (9.25)$$

Le courant  $J_{\sigma\sigma'}$  est obtenu par intégration de  $G_{\sigma\sigma'}^{3D}$ , selon l'expression :

$$J_{\sigma\sigma'} = \int_{\varepsilon_-}^{\varepsilon_+} \lambda_{\sigma\sigma'} G_{\sigma\sigma'}^{3D}(\varepsilon) d\varepsilon / e \quad (9.26)$$

avec  $\varepsilon_- = -(1 + \delta)eV / (2\lambda_{\sigma\sigma'})$  et  $\varepsilon_+ = (1 - \delta)eV / (2\lambda_{\sigma\sigma'})$ . Cette expression du courant est une extension analytique du courant tunnel calculé par Y. Meir *et al.* pour un seul niveau résonant [77]. La TMR est calculée comme dans les cas 1D et 2D (Eq. 9.9-9.11). En remarquant que  $\rho_D^C$  varie exponentiellement avec  $d$  selon  $\exp[-\kappa(1 - \beta)d]$ , la fonction enveloppe du courant varie comme :

$$\exp[-\kappa(1 - \beta)d] \times \lambda_{\sigma\sigma'} \left\{ \frac{\tilde{\Gamma}_{L\sigma}}{\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}} \right\}^{\frac{1-\beta}{2}} = \exp[-\kappa(2 - \beta)d] \times \tilde{\Gamma}_{L\sigma}^{1-\beta/2} \tilde{\Gamma}_{R\sigma'}^{\beta/2}. \quad (9.27)$$

En conséquence, la TMR tend vers 0 quand  $\beta$  est très petit. De plus, l'existence d'un déplacement  $\delta$  entraîne généralement une dépendance asymétrique de la TMR en tension ( $\varepsilon_- \neq \varepsilon_+$ ).

(b)  $z_C \gg 1/\kappa$ . Dans le cas où les niveaux résonants sont concentrés vers le centre de la barrière et de manière analogue lorsque la distribution de défauts est homogène le long de  $z$ , on a  $1 - \beta \cong 0$  dans la fonction enveloppe du courant (Eq. 9.27). Le courant devient symétrique en tension et dépend de la constante de couplage moyenne  $\lambda_{\sigma\sigma'}$ , ce qui donne le maximum de TMR :

$$TMR = \frac{\lambda_{++} + \lambda_{--} - \lambda_{+-} - \lambda_{-+}}{\lambda_{+-} + \lambda_{-+}} = \frac{1 - \sqrt{1 - P^2}}{\sqrt{1 - P^2}} \approx \frac{P^2}{2} \quad (9.28)$$

On peut remarquer cependant que l'amplitude de la TMR est environ 4 fois plus faible que dans le cas d'un tunnel direct,  $2P^2/[1 - P^2]$  selon Jullière [52], et 2 fois plus faible que dans le cas d'un tunnel résonant ou séquentiel à travers un désordre 2D en milieu de barrière qui donne  $P^2/[1 - P^2]$  [32, 36]. Cette réduction de la TMR provient de la possibilité pour les porteurs d'augmenter leur probabilité de transfert en configuration antiparallèle en tunnelant vers des niveaux légèrement décalés du centre de la barrière dans une échelle de  $1/\kappa$ .

## 9.4 Annexe A : Expression du courant dans le cas 3D d'une distribution quasi-homogène de défauts

Dans le cas où la distribution de défauts est presque mais pas complètement homogène dans la barrière  $z_C > 1/\kappa$  ( $\beta \rightarrow 1$ ), le calcul du courant effectué (Eq. 9.23-9.26) dans la section précédente n'est plus valable. Afin de simuler la TMR(V) dans le cas où  $z_C > 1/\kappa$  et dans le cas d'une largeur de bande importante ( $W \gg \Gamma_{L,R}$ ), nous avons défini une nouvelle expression du courant.

Reprenons l'expression 9.21 de la conductance  $G_{\sigma\sigma'}^{3D}$ . Dans l'approximation d'une bande relativement large ( $W \gg \Gamma_{L,R}$ ) et pour  $1 - \beta = a$ , le préfacteur de la conductance s'écrit :

$$G_{\sigma\sigma'}^{3D} \cong \frac{2e^2 \rho_R^D}{h\kappa \tilde{\Gamma}_{R\sigma'}^a} \times \frac{1}{W} \int \frac{\lambda_{\sigma\sigma'}^2}{\frac{\lambda_{\sigma\sigma'}^2}{\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}} + \Gamma_{R\sigma'}} \Gamma_{R\sigma'}^{a-1} d\Gamma_{R\sigma'} \quad (9.29)$$

Dans la limite où  $a \rightarrow 0$ , on a :

$$G_{\sigma\sigma'}^{3D} \cong \frac{2e^2 \rho_R^D}{h\kappa} \times \frac{1}{W} \times \frac{\lambda_{\sigma\sigma'}^{1+a} \pi}{\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}^a 2} \quad (9.30)$$

Donc, en utilisant l'expression 9.6, la conductance s'écrit :

$$G_{\sigma\sigma'}^{3D} \cong \frac{\pi e^2 \rho_R^D}{h\kappa \exp(2a\kappa d)} \times \lambda_{\sigma\sigma'}^{1-a} \tilde{\Gamma}_{L\sigma}^a \times \frac{1}{W} \quad (9.31)$$

A partir de l'expression 9.21, le courant peut s'écrire :

$$J_{\sigma\sigma'} \cong \frac{\pi e^2 \rho_R^D}{h\kappa \exp(2a\kappa d)} \times \lambda_{\sigma\sigma'}^{1-a} \tilde{\Gamma}_{L\sigma}^a \times \left[ \arctan \left( \frac{2(\varepsilon - \varepsilon_C)}{\Gamma_{L\sigma}^* + \Gamma_{R\sigma'}^* + W} \right) \right]_{\varepsilon_F - \xi eV}^{\varepsilon_F + (1-\xi)eV} \quad (9.32)$$

où le dernier terme rend compte des effets résonants dans le cas 2D.  $\Gamma_{L\sigma}^*$  et  $\Gamma_{R\sigma'}^*$  représentent les constantes de couplage au maximum de la conductance  $G_{\sigma\sigma'}^{3D}$  ( $z_R^* = d/2 - \Delta z_R$ , Fig. 9.7). D'après l'expression 9.21, la conductance maximale varie comme :

$$G_{\sigma\sigma'}^{3D,max} \propto \frac{\lambda_{\sigma\sigma'}^2}{\frac{\lambda_{\sigma\sigma'}^2}{\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}} + \Gamma_{R\sigma'}} \Gamma_{R\sigma'}^a \quad (9.33)$$

La relation  $\partial G_{\sigma\sigma'}^{3D,max} / \partial \Gamma_{R\sigma'}^* = 0$  nous donne :

$$\Gamma_{R\sigma'}^* = \lambda_{\sigma\sigma'} \sqrt{\frac{1+a}{1-a}} \cong \lambda \exp(a) \quad (9.34)$$

et

$$\Gamma_{L\sigma}^* = \lambda_{\sigma\sigma'} \sqrt{\frac{1-a}{1+a}} \cong \lambda \exp(-a) \quad (9.35)$$

On peut maintenant calculer la position du maximum de conductance nécessaire pour définir les bornes d'intégration dans l'expression 9.39 ( $\xi = z_R^*/d$ ). D'après l'expression 9.4, on a :

$$\Gamma_{R\sigma'}^* = \tilde{\Gamma}_{R\sigma'} \exp(-2\kappa z_R^*) \quad (9.36)$$

D'autre part, en combinant les expressions 9.5 et 9.34, on a :

$$\Gamma_{R\sigma'}^* = \sqrt{(\tilde{\Gamma}_{L\sigma} \tilde{\Gamma}_{R\sigma'})} \exp(a - \kappa d) \quad (9.37)$$

On déduit alors le coefficient d'asymétrie des expressions 9.36-9.37 :

$$\xi = \frac{z_R^*}{d} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2\kappa d} \left[ a + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\Gamma_{L\sigma}^*}{\Gamma_{R\sigma'}^*}\right) \right] \quad (9.38)$$

En conclusion, dans le cas d'une distribution presque symétrique de défauts, le courant peut s'écrire selon la forme :

$$J_{\sigma\sigma'} \propto \lambda_{\sigma\sigma'}^{1-a} \tilde{\Gamma}_{L\sigma}^a \times \left[ \arctan\left(\frac{2(\varepsilon - \varepsilon_C)}{\lambda_{\sigma\sigma'} (\exp(a) + \exp(-a)) + W}\right) \right]_{\varepsilon_F - \xi eV}^{\varepsilon_F + (1-\xi)eV} \quad (9.39)$$

On retrouve une variation du courant  $J_{\sigma\sigma'} \propto \lambda_{\sigma\sigma'}$  dans le cas d'une distribution homogène de défauts ( $a = 1 - \beta = 0$ ) qui donne le maximum de TMR (Eq. 9.28).





## Chapitre 10

# Contrôle des défauts et impact sur la magnétorésistance tunnel

Nous avons précédemment identifié le mécanisme de transport dans nos échantillons MnAs/GaAs/MnAs et modélisé l'influence d'une distribution tridimensionnelle de défauts dans les barrières sur la magnétorésistance tunnel. Ce chapitre décrit les dernières expériences faites afin de vérifier ce mécanisme. Nous avons pour cela effectué deux types d'expériences : une première pour voir l'influence de l'épaisseur de barrière de GaAs et une seconde pour voir l'influence de la distribution de défauts sur les effets de magnétorésistance tunnel.

### 10.1 Influence de l'épaisseur de barrière sur la TMR : confrontation au modèle, conclusions

Une série d'échantillons MnAs/GaAs/MnAs a été élaborée en essayant de conserver scrupuleusement les mêmes conditions de croissance. Seule l'épaisseur de la barrière de GaAs a été modifiée d'un échantillon à l'autre. Les conditions de croissance de MnAs ont été optimisées et sont celles présentées dans les parties II et III du manuscrit. Nous disposons donc de trois échantillons avec des épaisseurs de GaAs de 7 nm, 8.5 nm et 10 nm.

Pour l'ensemble des jonctions mesurées, les dépendances en température des résistances ont un comportement isolant. Les propriétés électriques à 4 K sont présentées sur la Figure 10.1. On peut noter une augmentation logarithmique des résistances surfaciques (RS) des jonctions MnAs/GaAs/MnAs, de 0.5 à 5.6  $k\Omega \cdot \mu m^2$ , quand l'épaisseur de barrière augmente de 7 à 10 nm.

La Figure 10.2 montre les propriétés de magnétotransport d'une jonction MnAs/GaAs (7 nm)/MnAs. La dépendance complètement asymétrique de la TMR en tension confirme les observations précédentes (chapitre 8). La TMR est maximale (1.1%) à 40 mV et minimale (-1.9%) à -30 mV (inserts Fig. 10.2). On peut

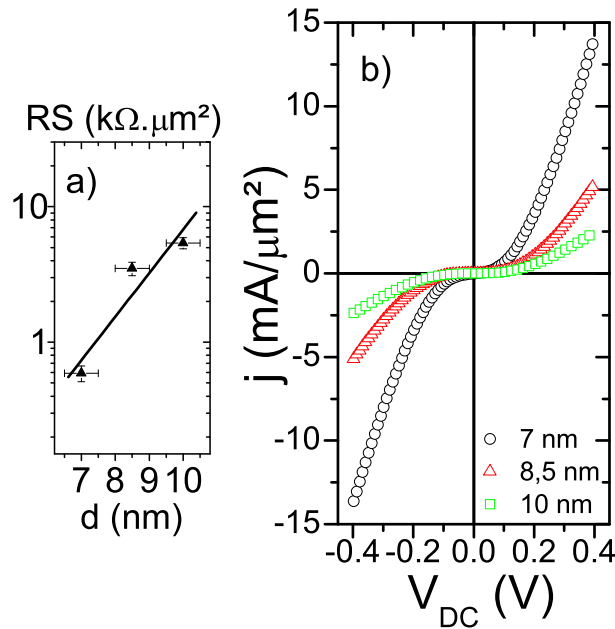


FIG. 10.1 – (a) Evolution des résistances surfaciques ( $RS$ ), mesurées à 4 K et 10 mV, en fonction de l'épaisseur de barrière. La dépendance est linéaire :  $\ln(RS) \propto 2\kappa d$  selon l'expression 9.27 (dans le cas où  $\beta$  est petit) avec  $\kappa=0.3 \text{ nm}^{-1}$ . (b) Dépendance non linéaire des densités de courants en fonction de la tension appliquée, pour les 3 épaisseurs de barrière. Diminution de la densité de courant avec l'épaisseur de barrière.

noter que l'optimisation des conditions de croissance de la tricouche donne des renversements plus abruptes des aimantations (inserts Fig. 10.2) que ceux observés pour les résultats préliminaires. La parfaite reproductibilité des dépendances en tension des TMR sur toutes les jonctions mesurées (10 environ) nous indique une bonne homogénéité des échantillons étudiés.

Pour les deux échantillons dont les épaisseurs de GaAs sont de 8.5 nm et 10 nm, la dépendance en tension est toujours asymétrique avec une  $TMR > 0$  à tension positive et une  $TMR < 0$  à tension négative. L'amplitude de la TMR entre les deux extrema est d'environ 3% pour les trois épaisseurs de barrière avec seulement de faibles changements entre les contributions positives et négatives.

La faible variation des dépendances en tension des TMR suivant l'épaisseur de GaAs indique une distribution inhomogène des défauts le long de l'épaisseur de barrière.

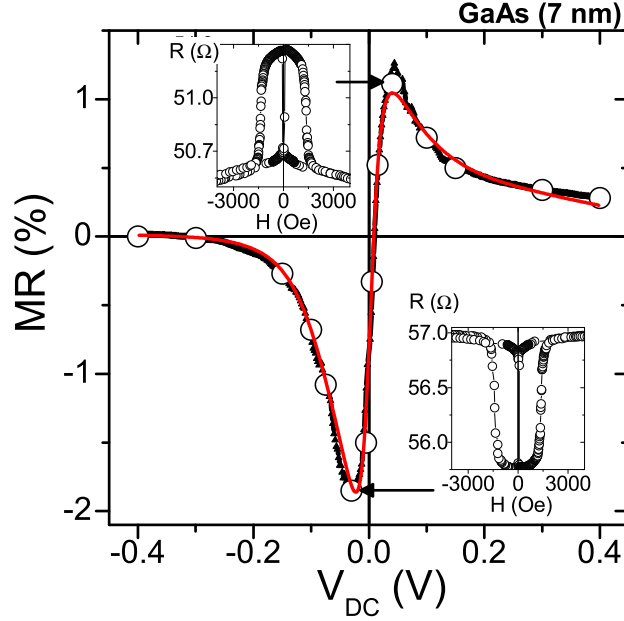


FIG. 10.2 – Dépendance en tension de la TMR à 4 K d'une jonction tunnel de  $8 \mu\text{m}^2$  de MnAs/GaAs (7 nm)/MnAs mesurée à partir de  $R(H)$  (cercles vides) et de  $I(V)$  (triangles pleins). La courbe simulée (en rouge) a pour paramètres :  $P_{L,R}=50(\pm 1)\%$ ,  $\lambda=9.0$  meV,  $W=115(\pm 2)$  meV,  $\epsilon_c=-80.3$  meV,  $\beta=0.10(\pm 0.01)$  et  $\kappa=0.35$  nm $^{-1}$ . En insert : dépendances en champ de la résistance montrant une TMR $>0$  à 40 mV et une TMR $<0$  à -30 mV.

Les courbes simulées (en rouge) avec le modèle de tunnel résonant à travers un désordre tridimensionnel (dans le cas  $z_C < 1/\kappa$ , Eq. 9.26) reproduisent bien les dépendances en tension des TMR expérimentales (Fig. 10.2 et 10.3), en utilisant un seul jeu de paramètres :  $P_{L,R}=50\%$ ,  $W=115$  meV,  $\beta = 0.10$  et  $1/\kappa \cong 2.9$  nm. Une fonction d'atténuation avec un paramètre caractéristique  $V_{1/2} \cong 30$  meV a été utilisée pour reproduire les courbes expérimentales. L'augmentation de la barrière de 7 à 10 nm est associée à une diminution de l'élargissement moyen  $\lambda$  de 9.0 meV à 3.0 meV, dans les mêmes proportions que la racine carrée du rapport des conductances<sup>1</sup>.

La largeur  $W$  et la position  $\epsilon_c$  de la bande d'impureté sont en accord avec les paramètres de la bande de donneurs profonds dans le GaAs-BT. Sachant que les

<sup>1</sup>En effet, dans l'approximation  $\beta \rightarrow 0$ , la conductance varie avec l'épaisseur de barrière ( $d$ ) comme  $\exp(-2\kappa d)$  (Eq. 9.27) et  $\lambda$  varie comme  $\exp(-\kappa d)$  (Eq. 9.6), d'où  $\lambda(d_1)/\lambda(d_2) = \sqrt{[(RS(d_2))/RS(d_1)]}$ .

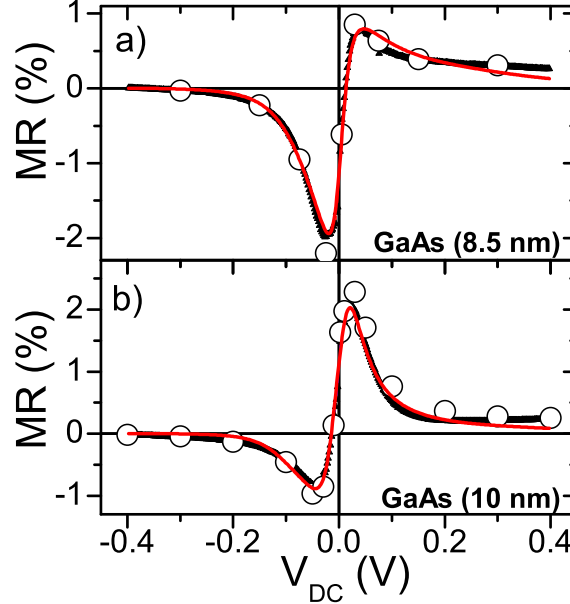


FIG. 10.3 – Dépendances en tension de la TMR à 4 K de jonctions tunnel de  $16 \mu\text{m}^2$  de (a) MnAs/GaAs (8.5 nm)/MnAs et (b) MnAs/GaAs (10 nm)/MnAs, mesurées à partir de  $R(H)$  (cercles vides) et de  $I(V)$  (triangles pleins). Les courbes simulées (en rouge) ont pour paramètres :  $P_{L,R}=50(\pm 1)\%$ ,  $W=115(\pm 2)$  meV,  $\beta=0.10(\pm 0.01)$ ,  $\kappa=0.35 \text{ nm}^{-1}$  et (a)  $\lambda=5.1$  meV,  $\epsilon_c=-71.1$  meV (b)  $\lambda=3.0$  meV,  $\epsilon_c=-96.0$  meV.

antisites d'As (donneurs profonds) sont partiellement compensés par les lacunes de gallium (accepteurs), le niveau de Fermi se situe dans la partie haute de la bande de donneurs profonds ( $\epsilon_c < \epsilon_F$ ) [64]. La largeur de bande déduite du modèle est du même ordre que celle extraite de mesures spectroscopiques ( $W=150\text{-}250$  meV) [19, 65].

L'extension des états localisés ( $1/\kappa \cong 3$  nm) extraite est voisine de celle dérivée de la dépendance en épaisseur des résistances surfaciques [Fig. 10.1(a)]. Cette extension de 3 nm est environ deux fois celle d'un antisite d'As visualisée par STM [30] et correspondrait plus à celle de complexes d'As.

Enfin, le paramètre de dimension réduite ( $\beta = 0.10$ ) nous permet de déduire la longueur de diffusion des défauts  $z_c = 1/[2(1 - \beta)\kappa] \cong 1.6$  nm à partir de l'interface supérieure MnAs/GaAs. Les conditions de croissance pourraient expliquer cette surconcentration d'As le long de l'interface supérieure MnAs/GaAs. Pour

diminuer la densité d'antisites d'As dans la barrière, nous avons minimisé le ratio de flux As/Ga [79]. Cependant, la reprise de croissance de la couche supérieure de MnAs a été initiée sous forte pression d'As, ce qui pourrait introduire une incorporation supplémentaire d'antisite d'As le long de l'interface supérieure MnAs/GaAs.

En conclusion, nous attribuons les dépendances très asymétriques des TMR en tension des échantillons MnAs/GaAs (7-10 nm)/MnAs à un mécanisme de tunnel résonant à travers une distribution inhomogène (le long de l'épaisseur de barrière) d'antisites d'As.

Nous avons repris les ajustements des TMR(V) du premier échantillon MnAs/GaAs (7.5 nm)/MnAs étudié au chapitre 8 avec ce modèle 3D. Les résultats de dépendances en tension des magnétorésistances tunnel étaient différents de ceux obtenus dans cette section (cf. chapitre 8). L'amplitude de la TMR était globalement plus faible, et les dépendances en tension étaient beaucoup plus dispersées d'une jonction tunnel à l'autre du même échantillon. Les conditions de croissance n'étaient pas optimisées et des modulations d'épaisseur de barrière peuvent être considérées. De plus, aucune attention particulière n'était portée au rapport de flux As/Ga pendant la croissance de la barrière de GaAs-BT, d'où sûrement une plus grande quantité de défauts dans la barrière. En considérant les paramètres  $P_{L,R}=50\%$ , et  $\kappa = 0.35 \text{ nm}^{-1}$  déterminés par la dernière série d'échantillons MnAs/GaAs (7-10 nm)/MnAs, nous avons effectué les ajustements des TMR(V) de dix échantillons de ce premier échantillon MnAs/GaAs (7.5 nm)/MnAs. La Figure 10.4 résume l'ensemble des résultats obtenus. Le couplage moyen a une valeur moyenne de  $\lambda_{moy}=7.0 \text{ meV}$  sur l'ensemble des jonctions qui coïncide avec celles obtenues dans la deuxième série pour  $d = 7 \text{ nm}$  (9.0 meV) et  $d = 8.5 \text{ nm}$  (5.1 meV). Le paramètre d'asymétrie moyen ( $\beta_{moy} = 0.19$ ) indique une longueur de diffusion moyenne  $z_{c,moy} = 1.8 \text{ nm}$  proche de celle déduite de la deuxième série d'expériences. Les différences majeures avec les paramètres de la deuxième série sont les paramètres de la bande d'impureté : la largeur de bande est nettement plus grande ( $W_{moy} = 205 \text{ meV}$  au lieu de 115 meV dans la deuxième série). Cette largeur de bande plus grande pour l'échantillon MnAs/GaAs/MnAs de la première série peut s'expliquer par une plus grande densité de défauts incorporées pendant la croissance de GaAs. Cette plus grande densité de défauts dans la couche de GaAs a pour effet de diminuer légèrement le gradient de concentration ( $z_c$  plus grand).

En conclusion, les paramètres obtenus entre les deux séries d'échantillons sont cohérents. La plus faible magnétorésistance tunnel obtenue pour le premier échantillon MnAs/GaAs (7.5 nm)/MnAs s'explique en partie par une plus grande densité de défauts dans la barrière ( $W$  plus grand).

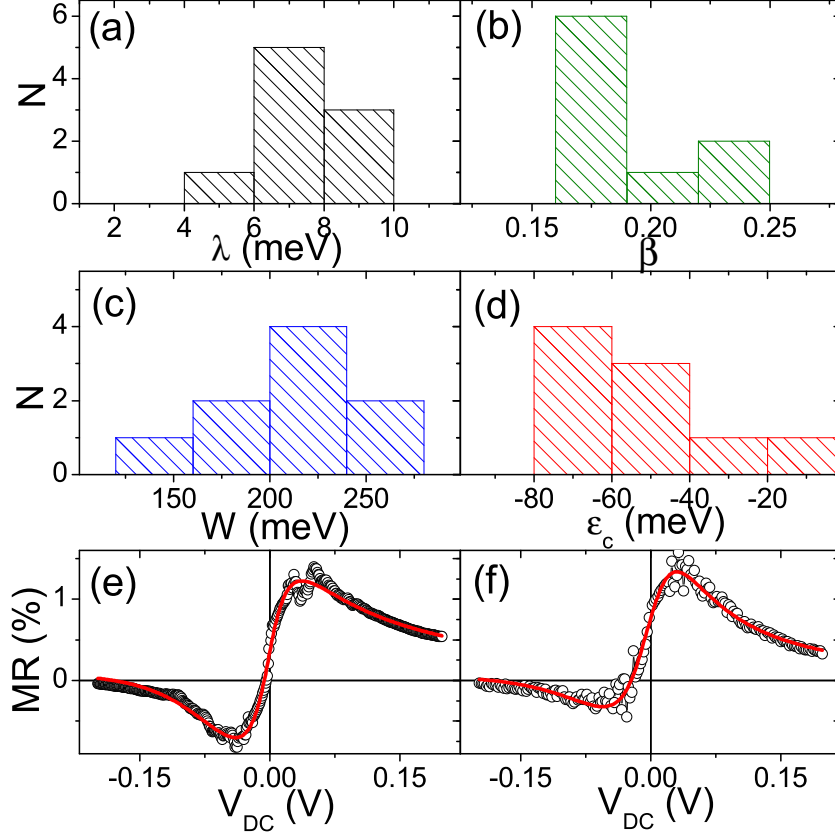


FIG. 10.4 – Ajustements effectués sur les TMR(V) de neuf jonctions tunnel MnAs/GaAs (7.5 nm)/MnAs en considérant  $P_{L,R}=50\%$  et  $\kappa = 0.35 \text{ nm}^{-1}$ . Dispersion des paramètres (a)  $\lambda$ , (b)  $\beta$ , (c)  $\epsilon_c$ , (d)  $W$ . (e), (f) TMR(V) de deux jonctions caractéristiques (ronds noirs) avec les ajustements obtenus (courbe rouge).

## 10.2 Influence de la distribution de défauts sur la TMR

En utilisant le modèle de tunnel résonant à travers un désordre tridimensionnel, nous avons conclu que les jonctions tunnel MnAs/GaAs/MnAs préparées avaient un gradient de concentration de défauts le long de l'épaisseur de GaAs. Afin de modifier le profil de concentration de défauts (liés à l'excès d'As), nous avons élaboré une nouvelle tricouche dans laquelle une fine couche de GaAs (1 nm) a été faite à une très basse température (GaAs-TBT) d'environ 180°C et avec un plus fort ratio de flux As/Ga pour incorporer le maximum d'excès d'As [79,64].

Cette fine couche de GaAs-TBT a été intercalée entre deux couches de GaAs de 4 nm élaborées dans les mêmes conditions que précédemment pour former une structure MnAs/GaAs (4 nm)/GaAs-TBT (1 nm)/GaAs (4 nm)/MnAs. Dans cette hétérostructure, du fait de la concentration des défauts en milieu de barrière de GaAs, la dépendance en tension de la TMR doit devenir symétrique si nous avons bien identifié le mécanisme de transport.

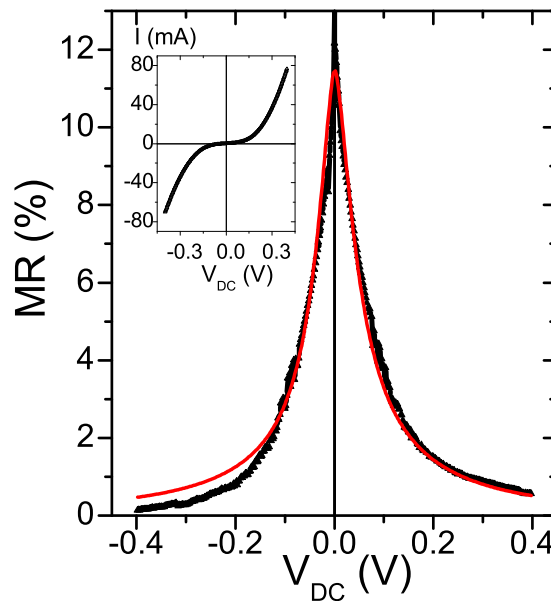


FIG. 10.5 – Dépendance en tension de la TMR à 4 K d'une jonction de  $16 \mu\text{m}^2$  de MnAs/GaAs (4 nm)/GaAs-TBT (1 nm)/GaAs (4 nm)/MnAs mesurée à partir de  $I(V)$  (triangles pleins). La courbe simulée (en rouge) a pour paramètres :  $P_{L,R}=50(\pm 1)\%$ ,  $\lambda=6.2 \text{ meV}$ ,  $W=180.0 \text{ meV}$ ,  $\epsilon_c=-30.0 \text{ meV}$ ,  $\beta=0.70$ , et  $\kappa=0.34 \text{ nm}^{-1}$ . En insert,  $I(V)$  en configuration parallèle.

La Figure 10.5 montre un changement complet des propriétés de TMR dans ce nouvel échantillon. La dépendance en tension de la TMR devient symétrique et l'amplitude de la TMR est d'environ 12% à faible tension (Fig. 10.6), soit un ordre de grandeur supérieur à celle des échantillons précédents. Ce comportement a été observé sur l'ensemble des jonctions tunnel mesurées ( $>10$ ) du même échantillon avec des amplitudes de TMR variant de 8.5% à 12.5% et des résistances surfaciques de l'ordre de  $1.6 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ . Ces caractéristiques de transport sont obtenues en déplaçant la distribution spatiale des défauts vers le centre de la barrière et en



gardant la même polarisation en spin pour les électrodes.

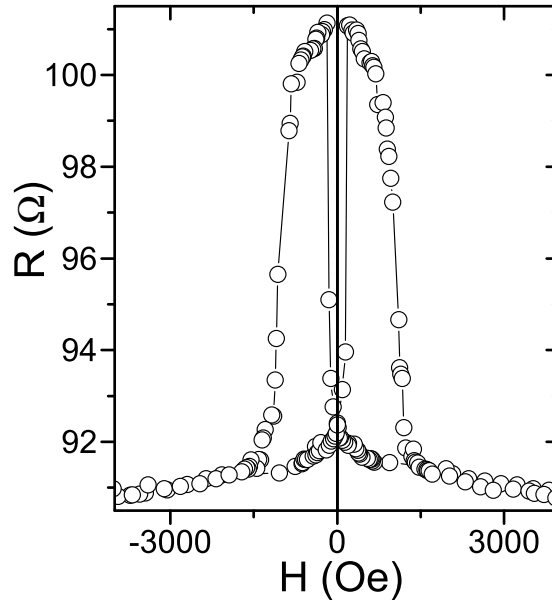


FIG. 10.6 – Dépendance en champ de la résistance d'une jonction de  $16 \mu\text{m}^2$  de MnAs/GaAs (4 nm)/GaAs-TBT (1 nm)/GaAs (4 nm)/MnAs, montrant une magnétorésistance tunnel de 11.5% pour une tension appliquée de 5 mV à 4 K.

Le modèle de tunnel résonant à travers un désordre  $3D^2$  reproduit plutôt bien la dépendance en tension de la TMR expérimentale (courbe rouge Fig. 10.5) en conservant des paramètres proches de ceux utilisés précédemment. Les polarisations  $P_{L,R}=50\%$ , le couplage moyen  $\lambda=6.2$  meV, et l'extension des défauts  $1/\kappa \cong 2.9$  nm sont conservés. Les paramètres de la bande de défauts ( $W=180$  meV et  $\epsilon_c=-30.0$  meV) sont légèrement modifiés mais peuvent s'expliquer du fait de l'augmentation de la densité de défauts avec ces conditions de croissance [64]. Le point clé est la distribution de défauts ( $\beta = 0.70 \rightarrow 1$ ) qui est fortement modifiée par rapport aux résultats précédents. Si on calcule cette fois-ci  $z_c = 1/[2(1-\beta)\kappa] \cong 4.9$  nm, on observe que cette longueur critique de diffusion est supérieure à l'extension des défauts  $1/\kappa \cong 2.9$  nm. Ceci est équivalent à obtenir une distribution homogène de défauts le long de la barrière. Le maximum de TMR attendu dans le cas d'une distribution homogène de défauts est de 15%

<sup>2</sup>Les calculs sont développés en Annexe A (9.4) pour  $z_c > 1/\kappa$ .

environ et nous voyons que la valeur expérimentale obtenue (12%) est très proche de cette limite.

Ainsi, en contrôlant la distribution de défauts dans les barrières tunnel de GaAs, nous avons pu modifier très nettement le signal et le comportement en tension de la TMR des jonctions MnAs/GaAs/MnAs. Le très bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle indique que le mécanisme de tunnel résonant à travers la bande de donneurs profonds de GaAs-BT est prédominant dans nos jonctions tunnel. Nous concluons que la polarisation d'interface MnAs/GaAs est significative (50%) et que la limitation des effets de TMR est liée à la croissance à basse température du semiconducteur [36].

### 10.3 Dépendance en température de la TMR

L'observation d'effets significatifs de TMR dans les jonctions tunnel MnAs/GaAs (4 nm)/GaAs-TBT (1 nm)/GaAs (4 nm)/MnAs nous a permis d'effectuer une étude en température. La Figure 10.7 montre l'évolution en température de la TMR. La TMR décroît assez rapidement avec la température jusqu'à environ 200 K où elle devient trop faible (<0.1%) pour être décrite sans ambiguïté.

La forte décroissance de la TMR avec la température ne semble pas liée à l'évolution de l'aimantation (ou du carré de l'aimantation) des électrodes qui varie très peu dans cette gamme de température (Fig. 10.7).

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer cette décroissance significative de TMR avec la température :

1. Une réduction de l'aimantation à l'interface MnAs/GaAs associée à une diminution de la température de Curie
2. Une activation thermique de sauts à travers plusieurs états localisés dans la barrière
3. Des processus de spin-flip par diffusion inélastique dans la barrière.

La première hypothèse ne peut pas être totalement exclue mais nous allons nous focaliser sur les mécanismes 2) et 3).

Le transport inélastique des porteurs polarisés en spin à travers une chaîne de  $N$  états localisés dans une barrière tunnel peut être modélisé dans le cadre de la théorie de Glazman et Matveev<sup>3</sup> [39]. Une fois que les effets de résonance disparaissent, la conductance dépendante du spin,  $G_{\sigma\sigma}^{3D}$ , varie comme  $\frac{e^2}{h} \frac{\kappa^{-1} \rho^D}{W} \left[ \frac{\kappa^{-2} \rho^D k_B T}{Wd} \right]^{N-1} [\tilde{\Gamma}_{L\sigma} \gamma^{N-1} \tilde{\Gamma}_{R\sigma}]^{\frac{1}{N+1}} \exp\left[-\frac{2\kappa d}{N+1}\right]$  où  $\gamma \sim k_B T$  est l'élargissement inélastique dans la barrière lié au couplage avec les phonons [139, 127]. On

<sup>3</sup>Les détails des calculs sont fournis en Annexe B 10.8.

peut alors écrire une expression analytique de la  $TMR^{(N)}$  à travers  $N$  états localisés qui s'écrit  $[\frac{1}{N+1}][\frac{2P^2}{N+1-P^2}]$  dans la limite de faibles polarisations  $P$ . La TMR va alors décroître sensiblement sans spin-flip comme  $1/[N+1]^2$  quand les sauts à travers plusieurs états localisés seront activés thermiquement. Ce mécanisme peut être imagé en terme de désaccord d'impédance entre le réservoir et la bande d'impureté [32], dès que la résistance dans le canal semiconducteur,  $r_{SC}^{(N)} \propto [N-1] \exp[\frac{2\kappa d}{N+1}]$ , atteint voire dépasse celle de l'interface,  $r_b^{*(N)} \propto \exp[\frac{2\kappa d}{N+1}]$ . Ceci a déjà été mis en évidence par des calculs ab initio modélisant le transport dépendant du spin à travers le silicium amorphe [127]. Cependant, nous pensons que ce mécanisme, très efficace dans le cas d'une distribution homogène de défauts, ne joue pas un rôle majeur ici comme les défauts sont concentrés au centre de la barrière ( $r_b^{*(N)} \gg r_{SC}^{(N)}$ ).

De plus, l'évidence expérimentale de corrélation entre la TMR(T) et la résistance de la jonction en configuration antiparallèle  $R_{AP}(T)$  (Fig. 10.7) indique que des procédés de spin-flip [mécanisme 3]) sont impliqués dans la décroissance de la TMR en température. En effet, une telle corrélation entre la TMR et  $R_{AP}$  a lieu quand, parmi tous les canaux de conduction, seulement les canaux  $N=0$  et  $N=1$  sont polarisés en spin [73]. Ceci suggère une diffusion inélastique des porteurs activée thermiquement dans la bande d'impureté associée à un mécanisme très efficace de relaxation de spin dans des temps caractéristiques de  $\hbar/\lambda_{\sigma\sigma'} \cong 1$  ps. Une telle dépolarisation avec la température pourrait être attribuée à un fort "spin mixing tunnel exchange" avec les états localisés de complexes d'As (orbitales p) dans le milieu de gap de GaAs [58].

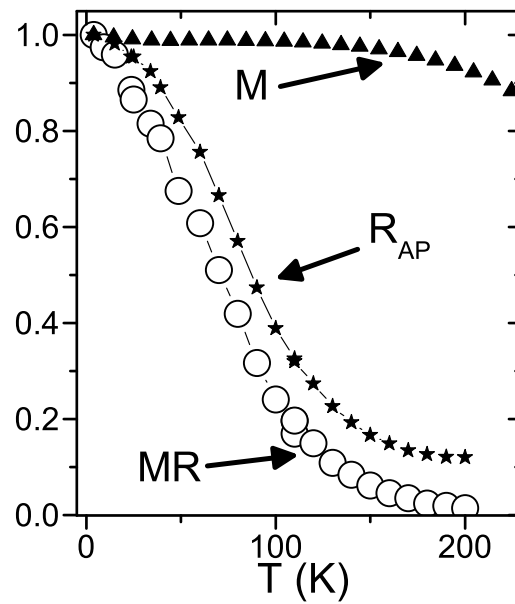


FIG. 10.7 – Dépendance en température de la TMR normalisée (cercles vides) et de la résistance en configuration antiparallèle  $R_{AP}$  (étoiles pleines) d'une jonction de  $16 \mu\text{m}^2$  de MnAs/GaAs (4 nm)/GaAs-TBT (1 nm)/GaAs (4 nm)/MnAs, déduites de  $R(H)$  effectuées à 5 mV. La dépendance en température de l'aimantation rémanente,  $M$ , de l'échantillon est ajoutée (triangles pleins).

### 10.4 Annexe B : Calcul de la $TMR^{(N)}$ dans le cas d'un transport tunnel à N sauts thermiquement activé

Le mécanisme de transport tunnel inélastique thermiquement activé (non dépendant du spin) a été traité par Xu *et al.* [139] dans le cadre de la théorie de Glazman et Matveev [39]. Nous avons élargi ce modèle au cas de transport tunnel inélastique dépendant du spin.

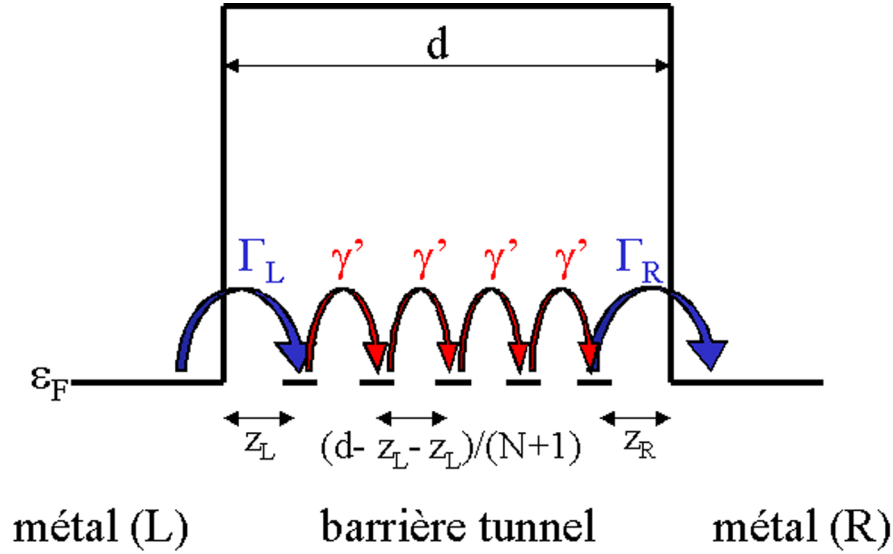


FIG. 10.8 – Représentation schématique du mécanisme de transport tunnel à N sauts où  $\gamma'$  représente le terme inélastique.

D'après la Figure 10.8, la conductance tunnel à travers  $N$  états localisés peut s'écrire :

$$G_{\sigma\sigma'}^{3D} \propto \left[ \frac{1}{\Gamma_{L\sigma}} + \frac{N-1}{\gamma'} + \frac{1}{\Gamma_{R\sigma'}} \right]^{-1} \quad (10.1)$$

La résistance totale s'écrit :

$$R_{\sigma\sigma'} \propto \left[ \frac{1}{\Gamma_{L\sigma}} + \frac{N-1}{\gamma'} + \frac{1}{\Gamma_{R\sigma'}} \right] \quad (10.2)$$

En utilisant, les expressions 9.3-9.4, et une expression analogue pour le terme inélastique :

$$\gamma' = \gamma \exp\left[ \frac{-2\kappa(d - z_L - z_R)}{N+1} \right], \quad (10.3)$$

où  $\gamma \sim k_B T$ , la résistance totale peut s'écrire :

$$R_{\sigma\sigma'} \propto \frac{1}{\tilde{\Gamma}_{L\sigma}} \exp(2\kappa z_L) + \frac{N-1}{\gamma} \exp\left[ \frac{2\kappa(d - z_L - z_R)}{N+1} \right] + \frac{1}{\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}} \exp(2\kappa z_R) \quad (10.4)$$

La minimisation de la résistance ( $\partial R/\partial z_L = \partial R/\partial z_R = 0$ ) dans l'expression 10.5 conduit aux expressions suivantes :

$$z_L - z_R = \frac{1}{2\kappa} \ln\left(\frac{\tilde{\Gamma}_{L\sigma}}{\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}}\right) \quad (10.5)$$

et

$$\frac{1}{\tilde{\Gamma}_{L\sigma}} \exp(2\kappa z_L) = \frac{1}{\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}} \exp(2\kappa z_R) = \frac{1}{\gamma} \exp\left[\frac{2\kappa(d - z_L - z_R)}{N+1}\right] \quad (10.6)$$

$$= (\tilde{\Gamma}_{L\sigma}\gamma^{N-1}\tilde{\Gamma}_{R\sigma'})^{\frac{1}{N+1}} \exp\left(\frac{2\kappa d}{N+1}\right) \quad (10.7)$$

La conductance totale s'écrit alors :

$$G_{\sigma\sigma'}^{3D} \propto [\tilde{\Gamma}_{L\sigma}\gamma^{N-1}\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}]^{\frac{1}{N+1}} \exp\left[-\frac{2\kappa d}{N+1}\right] \quad (10.8)$$

L'expression de la conductance a été déterminée en utilisant un préfacteur (non dépendant du spin) analogue aux expressions de Xu *et al.* [139] :

$$G_{\sigma\sigma'}^{3D} \cong \frac{e^2}{\hbar} \frac{\kappa^{-1}\rho^D}{W} \left[\frac{\kappa^{-2}\rho^D k_B T}{Wd}\right]^{N-1} [\tilde{\Gamma}_{L\sigma}\gamma^{N-1}\tilde{\Gamma}_{R\sigma'}]^{\frac{1}{N+1}} \exp\left[-\frac{2\kappa d}{N+1}\right] \quad (10.9)$$

La magnétorésistance tunnel peut être déterminée à partir de l'expression 10.8 dans la limite de faibles polarisations :

$$TMR^{(N)} = \left[\frac{1}{N+1}\right] \left[\frac{2P^2}{N+1-P^2}\right] \quad (10.10)$$

On peut attendre alors une décroissance très rapide de la TMR en  $1/[N+1]^2$  dans le cas d'un mécanisme de transport à  $N$  défauts thermiquement activé.



## Conclusion et perspectives

Cette thèse se situe dans le cadre de l'électronique de spin dans les systèmes hybrides métal ferromagnétique/semiconducteur, qui fait suite à des études sur d'autres systèmes tels que Fe/ZnSe et CrAs/GaAs étudiés dans l'équipe. Elle est le fruit d'une collaboration très étroite entre une équipe de croissance, surfaces et interfaces à l'*Institut des NanoSciences de Paris* et une équipe spécialisée dans les propriétés de transport dépendant du spin à l'*Unité Mixte de Physique CNRS/THALES*. Elle a été consacrée à l'étude des mécanismes de transport dépendant du spin dans les jonctions tunnel MnAs/GaAs/MnAs.

L'ensemble des moyens de caractérisations utilisés [diffraction de surface (RHEED), microscopie à effet tunnel (STM), diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique en transmission de haute résolution (HRTEM), magnéto-métrie (SQUID, AGFM, VSM)] nous a permis de définir les conditions nécessaires pour obtenir des couches minces de MnAs continues et entièrement épitaxiées, avec des surfaces lisses (0.2 nm rms), et de fortes aimantation rémanentes, adaptées pour la réalisation de jonctions tunnel. Les mesures complémentaires de diffraction de neutrons ont permis de montrer que la couche mince était contrainte par le substrat de GaAs, induisant une coexistence de phases dans une large gamme de température et la persistance de la phase ferromagnétique jusqu'à 350 K.

L'élaboration d'une couche ultrafine de GaAs sur cette surface de MnAs est limitée par la faible température de croissance qui détériore la morphologie de surface. Ainsi, nous avons montré qu'une épaisseur de GaAs d'environ 7 nm est nécessaire pour obtenir une barrière semiconductrice complètement continue. La croissance de la couche supérieure de MnAs est perturbée par la qualité de surface de la couche ultrafine de GaAs conduisant à un ensemble de grains cristallins dont la taille est de l'ordre de 10 à 100 nm. Les caractérisations d'interface en microscopie électronique en transmission ont montré une interface inférieure GaAs/MnAs très abrupte (un plan atomique) et très plane alors que l'interface supérieure MnAs/GaAs est légèrement rugueuse (variations de l'ordre de 1 nm). Les propriétés électroniques d'interface ont été examinées par spectroscopie de photoémission indiquant l'absence de réactivité (dans la limite de détection) aux



deux interfaces MnAs/GaAs et une hauteur de barrière tunnel de 0.7 eV.

La lithographie optique des hétérostructures MnAs/GaAs/MnAs a permis de définir des jonctions tunnel de sections transverses micrométriques. Les jonctions tunnel ont montré des effets de magnétorésistance tunnel à basse température, signature d'un courant tunnel polarisé en spin. Cependant, les dépendances en tension de cette magnétorésistance tunnel étaient tout à fait atypiques avec parfois même des inversions de signe de l'effet. Nous avons expliqué ce comportement par un mécanisme de transport tunnel résonant à travers une distribution inhomogène d'impuretés dans la barrière. Nous avons établi un modèle de tunnel résonant à travers une distribution tridimensionnelle de défauts dans la barrière. La confrontation de ce modèle aux dépendances en tension de la magnétorésistance tunnel expérimentales nous a permis de faire des mesures spectroscopiques des impuretés dans la barrière tunnel. Ces impuretés ont été imputées à la croissance à basse température de la barrière de GaAs qui introduit un excès d'As sous la forme d'antisites, créant une bande de donneurs profonds dans la barrière tunnel.

Finalement, en mesurant les propriétés de transport d'une série de jonctions tunnel avec des épaisseurs de barrière de GaAs variant de 7 à 10 nm, nous avons conclu que la distribution d'impuretés était très inhomogène le long de l'épaisseur de barrière, avec un excès d'impuretés proche de l'interface MnAs/GaAs supérieure. Cette distribution inhomogène de défauts conduit à une dépendance en tension très asymétrique de la magnétorésistance tunnel qui atténue très fortement son amplitude. Nous avons pu expliquer ce gradient de concentration d'As le long de l'épaisseur de barrière par les conditions de croissance de la couche de MnAs qui nécessitent une forte pression d'As en démarrage de croissance conduisant à une diffusion d'As dans les premiers plans de la barrière de GaAs. Afin de valider le mécanisme de transport, nous avons contrôlé la distribution de défauts dans la barrière en incorporant une forte quantité d'impuretés au centre de la couche de GaAs. Nous avons pu ainsi obtenir un changement radical de la magnétorésistance tunnel avec une amplitude significative et un comportement en tension symétrique.

De la confrontation de l'ensemble des résultats expérimentaux de magnéto-transport au modèle de tunnel résonant, nous déduisons une forte polarisation de spin pour le système MnAs/GaAs. La limitation des effets de magnétorésistance est liée au mécanisme résonant à travers une assemblée de défauts dans le semi-conducteur.

Une manière de tester cette forte polarisation de spin du système MnAs/GaAs serait d'étudier une spin-LED où la couche ferromagnétique est déposée sur une structure semiconductrice élaborée dans des conditions optimales limitant les effets de défauts. L'efficacité d'injection de spin dans le semi-conducteur est alors mesurée par la polarisation des photons émis par la diode. La forte polarisation

de spin du système MnAs/GaAs peut être utilisée dans des structures semiconductrices latérales où l'on pourrait détecter électriquement par des mesures de magnétorésistance les effets d'accumulation de spin dans le canal semiconducteur. L'intérêt des structures latérales est qu'elles ne nécessitent qu'une interface métal ferromagnétique/semiconducteur et permettent ainsi d'élaborer des matériaux semiconducteurs dans des conditions optimales. Du côté des structures verticales métal ferromagnétique/semiconducteur/métal ferromagnétique, comme nous l'avons montré dans ce travail de thèse, la limitation des températures de croissance due à l'interdiffusion nécessite un effort important sur le choix des matériaux. On peut imaginer par exemple intercaler des barrières tunnel d'oxydes à l'interface métal/semiconducteur qui pourraient agir comme des barrières de diffusion. Un travail important d'étude d'hétérostructures oxyde/semiconducteur est nécessaire pour y parvenir.

L'autre volet abordé au cours de cette thèse concerne les effets cohérents dépendant du spin. Une caractérisation plus spectaculaire de ces effets nécessite certainement de ne venir sonder qu'un seul niveau. Dans le cas de nos structures deux voies semblent alors possibles pour parvenir à ne sonder qu'un seul défaut : utiliser les techniques de nanoindentation développées à l'*Unité Mixte de Physique CNRS/THALES* où utiliser un microscope à effet tunnel à basse température et fort champ magnétique tel que celui développé par l'*équipe de D. Rodichev à l'Institut des NanoSciences de Paris*. Enfin de manière plus générale, d'autres systèmes mieux contrôlés, comme par exemple les très médiatiques nanotubes de carbone, devraient permettre de faire progresser ce domaine émergent des effets cohérents dépendant du spin.



# Bibliographie

- [1] S. ADACHI, Journal of Applied Physics, **58**, pp. R1–R29, (1985). **GaAs, AlAs, and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As@B : Material parameters for use in research and device applications.**
- [2] C. ADELMANN, X. LOU, J. STRAND, C. J. PALMSTROM, AND P. A. CROWELL, Physical Review B, **71**, p. 121301, (2005). **Spin injection and relaxation in ferromagnet-semiconductor heterostructures.**
- [3] C. ADRIANO, C. GILES, O. D. D. COUTO, M. J. S. P. BRASIL, F. IKAWA, AND L. DAWERITZ, Applied Physics Letters, **88**, p. 151906, (2006). **Strain redistribution at the phase transition of MnAs/GaAs(001) films.**
- [4] K. AKEURA, M. TANAKA, M. UEKI, AND T. NISHINAGA, Appl. Phys. Lett., **67**, p. 3349, (1995). **Epitaxial ferromagnetic MnAs thin films grown by molecular beam epitaxy on Si (001) substrates.**
- [5] K. AKEURA, M. TANAKA, M. UEKI, T. NISHINAGA, AND J. D. BOECK, J. Appl. Phys., **79**, p. 4957, (1996). **Epitaxial ferromagnetic MnAs thin films grown on Si (001) : The effect of substrate annealing.**
- [6] M. N. BAIBICH, J. M. BROTO, A. FERT, F. N. VAN DAU, F. PETROFF, P. EITENNE, G. CREUZET, A. FRIEDERICH, AND J. CHAZELAS, Phys. Rev. Lett., **61**, pp. 2472–2475, (1988). **Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices.**
- [7] J. BARDEEN, Phys. Rev. Lett., **6**, pp. 57–59, (1961). **Tunnelling from a Many-Particle Point of View.**
- [8] L. F. BATES, Proc. Roy. Soc. (London), **A117**, p. 680, (1928).
- [9] C. P. BEAN AND D. S. RODBELL, Physical Review, **126**, p. 104, (1962). **Magnetic Disorder as a First Order Phase Transformation.**
- [10] J. J. BERRY, S. H. CHUN, K. C. KU, N. SAMARTH, I. MALAJOVICH, AND D. D. AWSCHALOM, Appl. Phys. Lett., **77**, p. 3812, (2000). **Molecular beam epitaxy of MnAs/ZnSe hybrid ferromagnetic/semiconductor heterostructures.**

- [11] D. K. BIEGELSEN, R. D. BRINGANS, J. E. NORTHRUP, AND L. SWARTZ, Phys. Rev. Lett., **65**, p. 452, (1990). **Reconstructions of GaAs(1-bar 1-bar 1-bar) surfaces observed by scanning tunneling microscopy.**
- [12] G. BINASCH, P. GRÜNBERG, F. SAURENBACH, AND W. ZINN, Phys. Rev. B, **39**, pp. 4828–4830, (1989). **Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange.**
- [13] M. BOWEN, **Experimental Insights into Spin-Polarized Solid State Tunneling**, PhD thesis, Université Paris XI - Orsay, 2003.
- [14] M. BOWEN, M. BIBES, A. BARTHÉLÉMY, J.-P. CONTOUR, A. ANANE, Y. LEMAÎTRE, AND A. FERT, Appl. Phys. Lett., **82**, p. 233, (2003). **Nearly total spin polarization in  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  from tunneling experiments.**
- [15] W. F. BRINKMAN, R. C. DYNES, AND J. M. ROWELL, J. Appl. Phys., **41(5)**, p. 1915, (1970). **Tunneling conductance of asymmetrical barriers.**
- [16] W. H. BUTLER, X.-G. ZHANG, T. C. SCHULTHESS, AND J. M. MACCLAREN, Phys. Rev. B, **63**, p. 054416, (2001). **Spin-dependent tunneling conductance of  $Fe|MgO|Fe$  sandwiches.**
- [17] M. BUTTIKER, IBM J. Res. Dev., **32**, p. 306, (1988). **Coherent and sequential tunneling in series barriers.**
- [18] I. CAMPBELL AND A. FERT, Ferromagnetic Materials : A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances North-Holland, **3**, p. 747, (1982). **Transport properties of ferromagnets.**
- [19] Y. H. CHEN, Z. YANG, Z. G. WANG, AND R. G. LI, Appl. Phys. Lett., **72**, p. 1866, (1998). **Temperature dependence of the Fermi level in low-temperature-grown GaAs.**
- [20] V. A. CHERNENKO, L. WEE, P. G. MCCORMICK, AND R. STREET, J. Appl. Phys., **85**, p. 7833, (1999). **Giant magnetoelastic response in MnAs.**
- [21] S. H. CHUN, S. J. POTASHNIK, K. C. KU, P. SCHIFFER, AND N. SAMARTH, Phys. Rev. B, **66**, p. 100408, (2002). **Spin-polarized tunneling in hybrid metal-semiconductor magnetic tunnel junctions.**
- [22] S. A. CROOKER, M. FURIS, X. LOU, C. ADELMANN, D. L. SMITH, C. J. PALMSTRM, AND P. A. CROWELL, Nature Physics, **309**, pp. 2191–2195, (2005). **Imaging Spin Transport in Lateral Ferromagnet/Semiconductor Structures.**
- [23] A. K. DAS, C. PAMPUCH, A. NEY, T. HESJEDAL, L. DÄWERITZ, R. KOCH, AND K. H. PLOOG, Phys. Rev. Lett., **91**, p. 087203, (2003). **Ferromagnetism of MnAs Studied by Heteroepitaxial Films on GaAs(001).**

- [24] S. DATTA AND B. DAS, Applied Physics Letters, **56**, pp. 665–667, (1990). **Electronic analog of the electro-optic modulator.**
- [25] L. DÄWERITZ, C. HERRMANN, J. MOHANTY, T. HESJEDAL, K. H. PLOOG, E. BAUER, A. LOCATELLI, S. CHERIFI, R. BELKHOUB, A. PAVLOVSKA, AND S. HEUN, J. Vac. Sci. Technol. B, **23(4)**, p. 1759, (2005). **Tailoring of the structural and magnetic properties of MnAs films grown on GaAs - Strain and annealing effects.**
- [26] R. W. DEBLOIS AND D. S. RODBELL, Physical Review, **130**, p. 1347, (1963). **Magnetic First-Order Phase Transition in Single Crystal MnAs.**
- [27] M. EDDRIEF, M. MARANGOLO, S. CORLEVI, G.-M. GUICHAR, V. H. ETGENS, R. MATTANA, D. H. MOSCA, AND F. SIROTTI, Appl. Phys. Lett., **81**, p. 4553, (2002). **Fe/ZnSe(001) Schottky-barrier height evaluated by photoemission.**
- [28] V. H. ETGENS, M. EDDRIEF, D. DEMAILLE, Y. L. ZHENG, AND A. OUERGI, J. Crystal Growth, **240**, pp. 64–72, (2002). **Growth Morphology of MnAs epilayers on GaAs(111)-B substrates by molecular beam epitaxy.**
- [29] V. H. ETGENS, M. EDDRIEF, D. H. MOSCA, M. MARANGOLO, AND J.-M. GEORGE, J. Magn. Magn. Mater., **226-230**, p. 1577, (2001). **Growth morphology and magnetism of MnAs/GaAs(001) epilayers.**
- [30] R. M. FEENSTRA, J. M. WOODALL, AND G. D. PETTIT, Physical Review Letters, **71**, pp. 1176–1179, (1993). **Observation of bulk defects by scanning tunneling microscopy and spectroscopy : Arsenic antisite defects in GaAs.**
- [31] A. FERT, J.-M. GEORGE, H. JAFFRÈS, AND R. MATTANA, unpublished, (2006). **Semiconductor between ferromagnetic source and drain.**
- [32] A. FERT AND H. JAFFRÈS, Phys. Rev. B, **64**, p. 184420, (2001). **Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor.**
- [33] R. FIEDERLING, M. KEIM, G. REUSCHER, W. OSSAU, G. SCHMIDT, A. WAAG, AND L. W. MOLENKAMP, Nature, **402**, pp. 787–790, (1999). **Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode.**
- [34] A. FILIPE, A. SCHUHL, AND P. GALTIER, Applied Physics Letters, **70**, pp. 129–131, (1997). **Structure and magnetism of the Fe/GaAs interface.**
- [35] V. GARCIA, M. BIBES, J.-L. MAURICE, E. JACQUET, K. BOUZEHOUE, J.-P. CONTOUR, AND A. BARTHELEMY, Applied Physics Let-

- ters, **87**, p. 212501, (2005). **Spin-dependent tunneling through high-k LaAlO<sub>3</sub>**.
- [36] V. GARCIA, H. JAFFRÈS, M. EDDRIEF, M. MARANGOLO, V. H. ETGENS, AND J.-M. GEORGE, Phys. Rev. B, **72**, p. 081303(R), (2005). **Resonant tunneling magnetoresistance in MnAs / III-V / MnAs junctions.**
- [37] V. GARCIA, M. MARANGOLO, M. EDDRIEF, H. JAFFRÈS, J.-M. GEORGE, AND V. H. ETGENS, Phys. Rev. B, **73**, p. 035308, (2006). **MnAs/GaAs/MnAs : Morphology and interfacial properties.**
- [38] J.-M. GEORGE, H. JAFFRÈS, R. MATTANA, M. ELSEN, F. N. V. DAU, A. FERT, B. LÉPINE, A. GUIVARC'H, AND G. JÉZÉQUEL, Molecular Physics Reports, **40**, pp. 23–33, (2004). **Electrical Spin Detection in GaMnAs-based tunnel junctions : Theory and Experiments.**
- [39] L. I. GLAZMAN AND K. A. MATVEEV, Zh. Eksp. Teor. Fiz., **94**, pp. 332–343, (1988). **Inelastic tunneling across thin amorphous films.**
- [40] J. B. GOODENOUGH AND J. A. KAFALAS, Phys. Rev., **157**, p. 389, (1967). **High-Pressure Study of the First-Order Phase Transition in MnAs.**
- [41] C. GUILLAUD, J. Phys. Radium, **12**, p. 223, (1951).
- [42] F. GUSTAVSSON, J.-M. GEORGE, V. H. ETGENS, AND M. EDDRIEF, Physical Review B, **64**, p. 184422, (2001). **Structural and transport properties of epitaxial Fe/ZnSe/FeCo magnetic tunnel junctions.**
- [43] A. T. HANBICKI, B. T. JONKER, G. ITSKOS, G. KIOSEOGLU, AND A. PETROU, Applied Physics Letters, **80**, pp. 1240–1242, (2002). **Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into a semiconductor.**
- [44] A. T. HANBICKI, O. M. J. VAN 'T ERVE, R. MAGNO, G. KIOSEOGLU, C. H. LI, B. T. JONKER, G. ITSKOS, R. MALLORY, M. YASAR, AND A. PETROU, Applied Physics Letters, **82**, pp. 4092–4094, (2003). **Analysis of the transport process providing spin injection through an Fe/AlGaAs Schottky barrier.**
- [45] F. HEUSLER, Z. angew. Chem., **1**, p. 260, (1904).
- [46] S. HILPERT AND T. DIECKMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. A, **44**, p. 2378, (1911).
- [47] L. E. HUESO, J. M. PRUNEDA, V. FERRARI, G. BURNELL, J. P. VALDÉS-HERRERA, B. D. SIMMONS, P. B. LITTLEWOOD, E. ARTACHO, A. FERT, AND N. D. MATHUR, condmat, p. 0511697, (2006). **Transformation of spin information into large electrical signals via carbon nanotubes.**
- [48] B. JENICHEN, V. M. KAGANERA, M. KÄSTNER, C. HERRMANN, L. DÄWERITZ, K. H. PLOOG, N. DAROWSKI, AND I. ZIZAK, Phys. Rev.

- B, **68**, p. 132301, (2003). **Structural and magnetic phase transition in MnAs(0001)/GaAs(111) epitaxial films.**
- [49] X. JIANG, A. F. PANCHULA, AND S. S. P. PARKIN, *Applied Physics Letters*, **83**, pp. 5244–5246, (2003). **Magnetic tunnel junctions with ZnSe barriers.**
- [50] X. JIANG, R. WANG, R. M. SHELBY, R. M. MACFARLANE, S. R. BANK, J. S. HARRIS, AND S. S. P. PARKIN, *Physical Review Letters*, **94**, p. 056601, (2005). **Highly Spin-Polarized Room-Temperature Tunnel Injector for Semiconductor Spintronics using MgO(100).**
- [51] X. JIN, M. ZHANG, G. S. DONG, Y. CHEN, M. XU, X. G. ZHU, AND X. WANG, *Phys. Rev. B*, **50**, p. 9585, (1994). **Magnetic ordering of Mn overlayers on GaAs(100).**
- [52] M. JULLIÈRE, *Phys. Lett.*, **54A**, p. 225, (1975). **Tunneling between ferromagnetic films.**
- [53] V. M. KAGANER, B. JENICHEN, F. SCHIPPAN, W. BRAUN, L. DÄWERITZ, AND K. H. PLOOG, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, p. 341, (2000). **Strain-Mediated Phase Coexistence in Heteroepitaxial Films.**
- [54] ———, *Phys. Rev. B*, **66**, p. 045305, (2002). **Strain-mediated phase coexistence in MnAs heteroepitaxial films on GaAs : An x-ray diffraction study.**
- [55] M. KAMINSKA, Z. LILIENTAL-WEBER, E. R. WEBER, T. GEORGE, J. B. KORTRIGHT, F. W. SMITH, B. Y. TSAUR, AND A. R. CALAWA, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, p. 1881, (1989). **Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures.**
- [56] M. KÄSTNER, L. DÄWERITZ, AND K. H. PLOOG, *Surf. Sci.*, **511**, p. 323, (2002). **Surface reconstruction, screw dislocations and anisotropic step flow growth of MnAs on GaAs(111)B substrates.**
- [57] M. KÄSTNER, C. HERRMANN, L. DÄWERITZ, AND K. H. PLOOG, *J. Appl. Phys.*, **92**, p. 5711, (2002). **Atomic scale morphology of self-organized periodic elastic domains in epitaxial ferromagnetic MnAs films.**
- [58] K. V. KAVOKIN, *Phys. Rev. B*, **64**, p. 075305, (2001). **Anisotropic exchange interaction of localized conduction-band electrons in semiconductors.**
- [59] J. M. KIKKAWA AND D. D. AWSCHALOM, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, p. 4313, (1998).
- [60] R. KOCH, C. PAMPUCH, H. YAMAGUSHI, A. K. DAS, A. NEY, L. DÄWERITZ, AND K. H. PLOOG, *Phys. Rev. B*, **70**, p. 092406, (2004). **Magnetoelastic coupling of MnAs/GaAs(001) close to the phase transition.**



- [61] S. KREUZER, J. MOSER, W. WEGSCHEIDER, D. WEISS, M. BICHLER, AND D. SCHUH, *Applied Physics Letters*, **80**, pp. 4582–4584, (2002). **Spin polarized tunneling through single-crystal GaAs(001) barriers.**
- [62] S. KREUZER, W. WEGSCHEIDER, AND D. WEISS, **Fabrication of single crystal GaAs(001) barriers for magnetic tunnel junctions**, **89**, 2001, pp. 6751–6753.
- [63] P. LECLAIR, J. T. KOHLHEPP, H. J. M. SWAGTEN, AND W. J. M. DE JONGE, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, p. 1066, (2001). **Interfacial Density of States in Magnetic Tunnel Junctions.**
- [64] X. LIU, A. PRASAD, J. NISHIO, E. R. WEBER, Z. LILIENTAL-WEBER, AND W. WALUKIEWICZ, *Applied Physics Letters*, **67**, pp. 279–281, (1995). **Native point defects in low-temperature-grown GaAs.**
- [65] S. LODHA, D. B. JANES, AND N.-P. CHEN, *J. Appl. Phys.*, **93**, p. 2772, (2003). **Unpinned interface Fermi-level in Schottky contacts to n-GaAs capped with low-temperature-grown GaAs; experiments and modeling using defect state distributions.**
- [66] D. C. LOOK, D. C. WALTERS, M. O. MANASREH, J. R. SIZELOVE, C. E. STYTZ, AND K. R. EVANS, *Phys. Rev. B*, **42**, p. 3578, (1990). **Anomalous Hall effect results in low temperature molecular beam epitaxial GaAs : Hopping in a dense EL2-like band.**
- [67] D. C. LOOK, D. C. WALTERS, M. MIER, C. E. STUTZ, AND S. K. BRIERLEY, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, p. 2900, (1992). **Native donors and acceptors in molecular beam epitaxy GaAs grown at 200 C.**
- [68] X. LOU, C. ADELMANN, M. FURIS, S. A. CROOKER, C. J. PALMSTROM, AND P. A. CROWELL, *Physical Review Letters*, **96**, p. 176603, (2006). **Electrical Detection of Spin Accumulation at a Ferromagnet-Semiconductor Interface.**
- [69] J. M. MACLAREN, X.-G. ZHANG, W. H. BUTLER, AND X. WANG, *Phys. Rev. B*, **59**, pp. 5470–5478, (1999). **Layer KKR approach to Bloch-wave transmission and reflection : Application to spin-dependent tunneling.**
- [70] M. MARANGOLO, F. GUSTAVSSON, M. EDDRIEF, P. SAINCTAVIT, V. H. ETGENS, V. CROS, F. PETROFF, J. M. GEORGE, P. BENCOK, AND N. B. BROOKES, *Physical Review Letters*, **88**, p. 217202, (2002). **Magnetism of the Fe/ZnSe(001) Interface.**
- [71] X. MARCADET, **Etude physique et réalisation d'hétérostructures GaInAs/GaAs/GaAlAs sur substrats GaAs(111)B pour les applications optoélectroniques**, PhD thesis, Université Paris XI, Orsay, France, 1996.
- [72] R. MATTANA, **Transport dépendant du spin dans les nanostructures semiconductrices**, PhD thesis, Université Paris XI - Orsay, 2003.

- [73] R. MATTANA, M. ELSÉN, J.-M. GEORGE, H. JAFFRÈS, F. N. V. DAU, A. FERT, M. F. WYCZISK, J. OLIVIER, P. GALTIER, B. LÉPINE, A. GUIVARC'H, AND G. JÉZÉQUEL, *Phys. Rev. B*, **71**, p. 075206, (2005). **Chemical profile and magnetoresistance of Ga<sub>1-x</sub>MnxAs/GaAs/AlAs/GaAs/Ga<sub>1-x</sub>MnxAs tunnel junctions.**
- [74] R. MATTANA, J.-M. GEORGE, H. JAFFRÈS, F. N. V. DAU, A. FERT, B. LÉPINE, A. GUIVARC'H, AND G. JÉZÉQUEL, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, p. 166601, (2003). **Electrical Detection of Spin Accumulation in a p-Type GaAs Quantum Well.**
- [75] N. MATTOSO, M. EDDRIEF, J. VARALDA, A. OUERGHI, D. DEMAILLE, V. H. ETGENS, AND Y. GARREAU, *Phys. Rev. B*, **70**, p. 115324, (2004). **Enhancement of critical temperature and phases coexistence mediated by strain in MnAs epilayers grown on GaAs(111)B.**
- [76] P. MAVROPOULOS, N. PAPANIKOLAOU, AND P. H. DEDERICHS, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, pp. 1088–1091, (2000). **Complex Band Structure and Tunneling through Ferromagnet /Insulator /Ferromagnet Junctions.**
- [77] Y. MEIR AND N. S. WINGREEN, *Physical Review Letters*, **68**, pp. 2512–2515, (1992). **Landauer formula for the current through an interacting electron region.**
- [78] N. MENYUK, J. A. KAFALAS, K. DWIGHT, AND J. B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.*, **177**, p. 942, (1969). **Effect of Pressure on the Magnetic Properties of MnAs.**
- [79] M. MISSOUS, *Microelectronics J.*, **27**, pp. 393–409, (1996). **Stoichiometric Low Temperature (SLT) GaAs and AlGaAs grown by molecular beam epitaxy.**
- [80] J. S. MOODERA, L. R. KINDER, T. M. WONG, AND R. MESERVEY, *Physical Review Letters*, **74**, pp. 3273–3276, (1995). **Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions.**
- [81] Y. MORISHITA, K. IIDA, J. ABE, AND K. SATO, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, p. L1100, (1997). **Substrate-Orientation Dependence on Structure and Magnetic Properties of MnAs Epitaxial Layers.**
- [82] J. MOSER, M. ZENGER, C. GERL, D. SCHUH, R. MEIER, P. CHEN, G. BAYREUTHER, W. WEGSCHEIDER, D. W. C.-H. LAI, R.-T. HUANG, M. KOSUTH, AND H. EBERT, *condmat*, p. 0607670, (2006). **Bias dependent inversion of tunneling magnetoresistance in Fe/GaAs/Fe tunnel junctions.**
- [83] V. F. MOTSNYI, P. V. DORPE, W. V. ROY, E. GOOVAERTS, V. I. SAFAROV, G. BORGHS, AND J. D. BOECK, *Physical Review B*, **68**, p. 245319, (2003). **Optical investigation of electrical spin injection into semiconductors.**

- [84] N. F. MOTT, Proc. R. Soc. London Ser. A, **153**, pp. 368–382, (1936).
- [85] ———, Proc. R. Soc. London Ser. A, **153**, p. 699–717, (1936).
- [86] S. MUKHOPADHYAY AND I. DAS, Physical Review Letters, **96**, p. 026601, (2006). **Inversion of Magnetoresistance in Magnetic Tunnel Junctions : Effect of Pinhole Nanocontacts.**
- [87] M. NAKAMURA, M. SHUZO, K. ONO, H. FUJIOKA, M. TANAKA, T. NISHINAGA, Y. WATANABE, AND M. OSHIMA, Appl. Surf. Sci., **130–132**, p. 128–132, (1998). **The evidence for a preferential growth of a MnAs thin film on an as-preadsorbed Si(001) surface.**
- [88] A. M. NAZMUL, A. G. BANSHCHIKOV, H. SHIMIZU, AND M. TANAKA, J. Cryst. Growth, **227–228**, p. 874–881, (2001). **MBE growth process of ferromagnetic MnAs on Si(111) substrates.**
- [89] A. M. NAZMUL, H. SHIMIZU, AND M. TANAKA, J. Appl. Phys., **87**, p. 6791, (2000). **Magneto-optical spectra of epitaxial ferromagnetic MnAs films grown on Si and GaAs substrates.**
- [90] Y. OHNO, D. K. YOUNG, B. BESCHOTEN, F. MATSUKURA, H. OHNO, AND D. D. AWSCHALOM, Nature, **402**, pp. 790–792, (1999). **Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure.**
- [91] K. ONO, J. OKABAYASHI, M. MIZUGUSHI, M. OSHIMA, A. FUJIMORI, AND H. AKINAGA, J. Appl. Phys., **91**, p. 8088, (2002). **Fabrication, magnetic properties, and electronic structures of nanoscale zinc-blende MnAs dots.**
- [92] A. OUERGHI, **Croissance épitaxiale de MnAs sur GaAs(111)B et étude des reconstructions de la surface de MnAs**, PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004.
- [93] A. OUERGHI, M. MARANGOLO, M. EDDRIEF, S. GUYARD, V. H. ETGENS, AND Y. GARREAU, Phys. Rev. B, **68**, p. 115309, (2003). **Surface structures of MnAs grown on GaAs(111)B substrates.**
- [94] J. H. PARK, E. VESCOVO, H.-J. KIM, C. KWON, R. RAMESH, AND T. VENKATESAN, Nature, **392**, pp. 794–796, (1998). **Direct evidence for a half-metallic ferromagnet.**
- [95] S. S. P. PARKIN, C. KAISER, A. PANCHULA, P. M. RICE, B. HUGHES, M. SAMANT, AND S.-H. YANG, Nature Materials, **3**, pp. 862–867, (2004). **Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers.**
- [96] T. PLAKE, M. RAMSTEINER, V. M. KAGANER, B. JENICHEN, M. KÄSTNER, L. DÄWERITZ, AND K. H. PLOOG, Appl. Phys. Lett., **80**, p. 2523, (2002). **Periodic elastic domains of coexisting phases in epitaxial MnAs films on GaAs.**

- [97] M. RAMSTEINER, H. Y. HAO, A. KAWAHARAZUKA, H. J. ZHU, M. KÄSTNER, R. HEY, L. DÄWERITZ, H. T. GRAHN, AND K. H. PLOOG, *Phys. Rev. B*, **66**, p. 081304, (2002). **Electrical spin injection from ferromagnetic MnAs metal layers into GaAs.**
- [98] E. I. RASHBA, *Sov. Phys. Solid State*, **2**, p. 1224, (1960).
- [99] —, *Phys. Rev. B*, **62**, p. R16267, (2000). **Theory of electrical spin injection : Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem.**
- [100] M. W. RUCKMAN, J. J. JOYCE, AND J. H. WEAVER, *Phys. Rev. B*, **33**, p. 7029, (1986). **Interdiffusion and reaction at the Fe/GaAs(110).**
- [101] I. RUNGGER AND S. SANVITO, *Physical Review B*, **74**, p. 024429, (2006). **Ab initio study of the magnetostructural properties of MnAs.**
- [102] S. SAHOO, T. KONTOS, J. FURER, C. HOFFMANN, M. GRÄBER, A. COTTET, AND C. SCHÖNENBERGER, *Nature Physics*, **1**, pp. 99–102, (2005). **Electric field control of spin transport.**
- [103] G. SALIS, R. WANG, X. JIANG, R. M. SHELBY, S. S. P. PARKIN, S. R. BANK, AND J. S. HARRIS, *Applied Physics Letters*, **87**, p. 262503, (2005). **Temperature independence of the spin-injection efficiency of a MgO-based tunnel spin injector.**
- [104] F. SCHIPPAN, G. BEHME, L. DÄWERITZ, K. H. PLOOG, B. DENNIS, K.-U. NEUMANN, AND K. R. A. ZIEBECK, *J. Appl. Phys.*, **88**, p. 2766, (2000). **Magnetic structure of epitaxially grown MnAs on GaAs(001).**
- [105] F. SCHIPPAN, A. TRAMPERT, L. DÄWERITZ, AND K. H. PLOOG, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17**, p. 1716, (1999). **Kinetics of MnAs growth on GaAs(001) and interface structure.**
- [106] G. SCHMIDT, D. FERRAND, L. W. MOLENKAMP, A. T. FILIP, AND B. J. VAN WEES, *Phys. Rev. B*, **62**, p. R4790, (2000). **Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor.**
- [107] A. SERRES, *J. Phys. Radium*, **8**, p. 146, (1947).
- [108] K. SHIMADA, O. RADER, A. FUJIMORI, A. KIMURA, K. ONO, N. KAMAKURA, A. KAKIZAKI, M. TANAKA, AND M. SHIRAI, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomen.*, **88-91**, pp. 207–212, (1998). **Spin and angle resolved photoemission spectroscopy of ferromagnetic MnAs.**
- [109] J. C. SLONCZEWSKI, *Physical Review B*, **39**, pp. 6995–7002, (1989). **Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier.**
- [110] A. SMITS, H. GERDING, AND F. V. MAST, *Z. Physik. Chem. Bodenst. Festland (Leipzig)*, p. 357, (1931).

- [111] M. STELLMACHER, R. BISARO, P. GALTIER, J. NAGLE, K. KHIROUNI, AND J. C. BOURGOIN, *Semicond. Sci. Technol.*, **16**, p. 440, (2001). **Defects and defect behaviour in GaAs grown at low temperature.**
- [112] J. STEPHENS, J. BEREZOVSKY, J. P. MCGUIRE, L. J. SHAM, A. C. GOSARD, AND D. D. AWSCHALOM, *Physical Review Letters*, **93**, p. 097602, (2004). **Spin Accumulation in Forward-Biased MnAs/GaAs Schottky Diodes.**
- [113] L. B. STEREN, J. MILANO, V. GARCIA, M. MARANGOLO, M. EDDRIEF, AND V. H. ETGENS, *Phys. Rev. B*, **74**, p. 144402, (2006). **Magnetization reversal and anomalous dependence of the coercive field with temperature in MnAs epilayers grown on GaAs.**
- [114] A. M. STOFFEL AND J. SCHNEIDER, *J. Appl. Phys.*, **41**, p. 1405, (1970). **Magneto-Optic Properties of MnAs Films.**
- [115] S. SUGAHARA AND M. TANAKA, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, p. 1969, (2002). **Tunneling magnetoresistance in fully epitaxial MnAs/AlAs/MnAs ferromagnetic tunnel junctions grown on vicinal GaAs(111)B substrates.**
- [116] ———, *J Cryst. Growth*, **251**, p. 317, (2003). **Epitaxial growth and magnetic properties of single-crystal MnAs/AlAs/MnAs magnetic tunnel junctions on exact (111)B GaAs substrates : the effect of ultrathin GaAs buffer layers.**
- [117] T. SUZUKI AND H. IDO, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, p. 3149, (1982). **Relation Between Structural and Magnetic-Properties of Compound MnAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.275).**
- [118] M. TANAKA, *Physica E*, **2**, p. 372, (1998). **Epitaxial ferromagnetic thin films and heterostructures of Mn-based metallic and semiconducting compounds on GaAs.**
- [119] ———, *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, pp. 327–341, (2002). **Ferromagnet (MnAs)/III-V semiconductor hybrid structures.**
- [120] M. TANAKA, J. P. HARBISON, M. C. PARK, Y. S. PARK, T. SHIN, AND G. M. ROTHBERG, *J. Appl. Phys.*, **76**, p. 6278, (1994). **Epitaxial ferromagnetic MnAs thin films grown by molecular-beam epitaxy on GaAs : Structure and magnetic properties.**
- [121] ———, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, p. 1964, (1994). **Epitaxial orientation and magnetic properties of MnAs thin films grown on (001) GaAs : Template effects.**
- [122] M. TANAKA, J. P. HARBISON, AND G. M. ROTHBERG, *J. Cryst. Growth*, **150**, p. 1132, (1995). **Heteroepitaxy of ferromagnetic MnAs thin films on (001) GaAs : template effects and epitaxial orientations.**

- [123] M. TANAKA, J. P. HARBISON, T. SANDS, T. L. CHEEKS, V. G. KERAMIDAS, AND G. M. ROTHBERG, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**, p. 1091, (1994). **Molecular Beam Epitaxy of MnAs thin films on GaAs.**
- [124] M. TANAKA, K. SAITO, AND T. NISHINAGA, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, p. 64, (1999). **Epitaxial MnAs/GaAs/MnAs trilayer magnetic heterostructures.**
- [125] J. M. D. TERESA, A. BARTHELEMY, A. FERT, J. P. CONTOUR, R. LYONNET, F. MONTAIGNE, P. SENEOR, AND A. VAURES, *Physical Review Letters*, **82**, pp. 4288–4291, (1999). **Inverse Tunnel Magnetoresistance in Co/SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> : New Ideas on Spin-Polarized Tunneling.**
- [126] J. M. D. TERESA, A. BARTHÉLÉMY, A. FERT, J.-P. CONTOUR, F. MONTAIGNE, AND P. SENEOR, *Science*, **286**, p. 507, (1999). **Role of metal/oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions.**
- [127] E. Y. TSYMBAL, V. M. BURLAKOV, AND I. I. OLEINIK, *Phys. Rev. B*, **66**, p. 073201, (2002). **Spin injection into amorphous semiconductors.**
- [128] E. Y. TSYMBAL, O. N. MRYASOV, AND P. R. LECLAIR, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **15**, pp. R109–R142, (2003). **Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions.**
- [129] E. Y. TSYMBAL AND D. G. PETTIFOR, *Physical Review B*, **58**, pp. 432–437, (1998). **Spin-polarized electron tunneling across a disordered insulator.**
- [130] E. Y. TSYMBAL, A. SOKOLOV, I. F. SABIRIANOV, AND B. DOUDIN, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, p. 186602, (2003). **Resonant Inversion of Tunneling Magnetoresistance.**
- [131] T. VALET AND A. FERT, *Phys. Rev. B*, **48**, pp. 7099–7113, (1993). **Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers.**
- [132] O. M. J. VAN 'T ERVE, G. KIOSEOGLU, A. T. HANBICKI, C. H. LI, B. T. JONKER, R. MALLORY, M. YASAR, AND A. PETROU, *Applied Physics Letters*, **84**, pp. 4334–4336, (2004). **Comparison of Fe/Schottky and Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tunnel barrier contacts for electrical spin injection into GaAs.**
- [133] J. VARALDA, A. J. A. DE OLIVEIRA, D. H. MOSCA, J.-M. GEORGE, M. EDDRIEF, M. MARANGOLO, AND V. H. ETGENS, *Physical Review B*, **72**, p. 081302, (2005). **Resonant tunnel magnetoresistance in epitaxial metal-semiconductor heterostructures.**
- [134] F. VIDAL, O. PLUCHERY, N. WITKOWSKI, V. GARCIA, M. MARANGOLO, V. ETGENS, AND Y. BORENSZTEIN, *Phys. Rev. B*, **74**, p. 115330,

- (2006).  **$\alpha$ - $\beta$  phase transition in MnAs/GaAs(001)thin films : an optical spectroscopic investigation.**
- [135] D. WANG, C. NORDMAN, J. M. DAUGHTON, Z. QIAN, AND J. FINK, *IEEE Trans. Magn.*, **40**, p. 2269–2271, (2004). **70% TMR at room temperature for SDT sandwich junctions with CoFeB as free and reference layers.**
- [136] B. T. M. WILLIS AND H. P. ROOKSBY, *Proc. Phys. Soc. London Sect. B*, **67**, p. 290, (1954). **Magnetic Transitions and Structural Changes in Hexagonal Manganese Compounds.**
- [137] R. H. WILSON AND J. S. KASPER, *Acta Crystallogr.*, **17**, p. 95, (1964). **The crystal structure of MnAs above 40°C.**
- [138] S. A. WOLF, D. D. AWSCHALOM, R. A. BUHRMAN, J. M. DAUGHTON, S. VON MOLNÀR, M. L. ROUKES, A. Y. CHTCHELKANOVA, AND D. M. TREGER, *Science*, **294**, p. 1488, (2001). **A Spin-Based Electronics Vision for the Future.**
- [139] Y. XU, D. EPHRON, AND M. R. BEASLEY, *Phys. Rev. B*, **52**, pp. 2843–2859, (1995). **Directed inelastic hopping of electrons through metal-insulator-metal tunnel junctions.**
- [140] Y. B. XU, E. T. M. KERNOHAN, D. J. FREELAND, A. ERCOLE, M. TSELEPI, AND J. A. C. BLAND, *Phys. Rev. B*, **58**, p. 890, (1998). **Evolution of the ferromagnetic phase of ultrathin Fe films grown on GaAs(100)-4 x 6.**
- [141] K. YANG AND L. J. SCHOWALTER, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, p. 1851, (1992). **Surface reconstruction phase diagram and growth on GaAs(111)B substrates by molecular beam epitaxy.**
- [142] S. YUASA, A. FUKUSHIMA, H. KUBOTA, Y. SUZUKI, AND K. ANDO, *Applied Physics Letters*, **89**, p. 042505, (2006). **Giant tunneling magnetoresistance up to 410% at room temperature in fully epitaxial Co/MgO/Co magnetic tunnel junctions with bcc Co(001) electrodes.**
- [143] S. YUASA, T. NAGAHAMA, A. FUKUSHIMA, , Y. SUZUKI, AND K. ANDO, *Nature Materials*, **3**, pp. 868–871, (2004). **Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions.**
- [144] M. ZENGER, J. MOSER, W. WEGSCHEIDER, D. WEISS, AND T. DIETL, *Journal of Applied Physics*, **96**, pp. 2400–2402, (2004). **High-field magnetoresistance of Fe/GaAs/Fe tunnel junctions.**
- [145] S. ZHANG, P. M. LEVY, A. C. MARLEY, AND S. S. P. PARKIN, *Physical Review Letters*, **79**, pp. 3744–3747, (1997). **Quenching of Magnetoresistance by Hot Electrons in Magnetic Tunnel Junctions.**

- 
- [146] X.-G. ZHANG AND W. H. BUTLER, *Physical Review B*, **70**, p. 172407, (2004). **Large magnetoresistance in bcc Co/MgO/Co and FeCo/MgO/FeCo tunnel junctions.**
- [147] H. J. ZHU, M. RAMSTEINER, H. KOSTIAL, M. WASSERMEIER, H.-P. SCHÖNHERR, AND K. H. PLOOG, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, p. 016601, (2001). **Room-Temperature Spin Injection from Fe into GaAs.**