HAL
open science

Contribution à la réalisation d'une Mémoire Magnétique Intégrée sur Silicium

Christophe Duluard

To cite this version:

Christophe Duluard. Contribution à la réalisation d'une Mémoire Magnétique Intégrée sur Silicium. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00153556

HAL Id: tel-00153556

https://theses.hal.science/tel-00153556

Submitted on 11 Jun 2007

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.

UNIVERSITE JOSEPH - FOURIER
- GRENOBLE I -

THESE

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

Ecole doctorale : Physique
Spécialité : Physique et Ingénieries

Par

Christophe DULUARD

Contribution à la réalisation d'une Mémoire Magnétique Intégrée sur Silicium

Directeur de Thèse : Ahmad BSIESY
Co-directeur de Thèse : Viatcheslav SAFAROV

Soutenue le 30 mars 2007 devant le jury composé de

René-Louis INGLEBERT, Professeur Université Joseph-Fourier	Président
Coriolan Viorel TIUSAN, Chargé de Recherche CNRS, LPM	Rapporteur
Abdelkader SOUIFI, Professeur INSA de Lyon	Rapporteur
Ahmad BSIESY, Professeur Université Joseph-Fourier	Directeur de Thèse
Viatcheslav SAFAROV, Professeur Université de la Méditerranée	Co-directeur de Thèse

Thèse préparée au laboratoire SPINTEC
(URA 2512, CEA/CNRS/INPG/UJF)

À Laurent et Raphaël

REMERCIEMENTS À :

Ahmad BSIESY, Claire BARADUC, Viatcheslav SAFAROV, Antoine FILIPE, Andrea FRANCINELLI, Nicolas BRUYANT, Mehdi KANOUN, Rabia BENABDERRAHMANE, Brian PANG, Hervé ACHARD, Charles LEROUX, Christelle DIEPPEDALE, René-Louis INGLEBERT, Coriolan Viorel TIUSAN, Abdelkader SOUIFI, Virgile JAVERLIAC, Fabrice BERNARD-GRANGER, EMMANUELLE ALGRE, Vincent BALTZ

INTRODUCTION GENERALE **11**

I SPINTRONIQUE DANS LES SEMICONDUCTEURS **17**

I.1 INTRODUCTION 17

I.2 INJECTION DE COURANT POLARISE A PARTIR D'UN CONTACT OHMIQUE FM/SC : PROBLEME DE « CONDUCTIVITY MISMATCH » 18

I.2.a Etude expérimentale du transistor à rotation de spin *18*

I.2.b Modèle pour le transport de spin dans les systèmes diffusifs : application au transport à travers l'interface FM/SC *19*

I.2.c Solutions au problème de « Conductivity Mismatch » *22*

I.3 TRANSPORT DE SPIN A TRAVERS UNE BARRIERE TUNNEL ISOLANTE 22

I.3.a Théorie *22*

I.3.b Cas de la barrière Schottky *24*

I.3.c Cas de la structure Métal Ferromagnétique/Isolant/ Semiconducteur (FMIS) *25*

I.4 RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS SUR L'INJECTION DE SPIN DANS LES SEMICONDUCTEURS 27

I.5 TRANSPORT DE SPIN DANS LES SEMICONDUCTEURS 28

I.5.a L'interaction spin – orbite *28*

I.5.b Le mécanisme Elliot – Yafet (EY) *30*

I.5.c Le mécanisme D'Yakonov - Perel' (DP) *30*

I.5.d Le mécanisme Bir, Aronov et Pikus (BAP) *31*

I.5.e Estimation théorique *32*

I.5.f Le couplage spin-orbite de Rashba *32*

I.6 DETECTION DES ELECTRONS POLARISES 34

I.7 REFERENCES 37

II SPINTRONIQUE DANS LE SILICIUM **43**

II.1 INTRODUCTION 43

II.2 ETUDE DU TEMPS DE RELAXATION DE SPIN DANS LE SILICIUM 43

II.2.a Introduction *43*

II.2.b Temps de vie de spin dans le silicium dopé n *44*

II.2.c Temps de vie de spin dans le silicium dopé p *45*

II.2.d Comparaison entre le Si et le GaAs *46*

II.3 INJECTION DE SPIN DANS LE SILICIUM 47

II.4 FABRICATION DE BARRIERES TUNNEL ET IMPACT SUR L'INJECTION DE SPIN DANS LE SEMICONDUCTEUR 49

II.5 REFERENCES 51

III CONCEPTION D'UN DISPOSITIF TEST POUR L'ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INJECTION DE SPIN DANS LE SILICIUM **53**

III.1 INTRODUCTION 53

III.2 ARCHITECTURE DU DISPOSITIF TEST 54

III.3 SIMULATION DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE DU DISPOSITIF TEST 57
III.4 MAGNETORESISTANCE DU DISPOSITIF TEST : DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE 60
III.5 ETAPES TECHNOLOGIQUES DE LA REALISATION DU DISPOSITIF TEST (PROCESS FLOW) 62
III.6 LES PROBLEMES POSES PAR L'INTEGRATION DU MATERIAU FERROMAGNETIQUE AU SEIN D'UNE TECHNOLOGIE CMOS POUR LA REALISATION DU DISPOSITIF TEST 65
III.6.a Encapsulation par du SiN des plots de W 66
III.6.b Ouverture des trous de l'injecteur et du collecteur 67
III.7 SCHEMA TECHNOLOGIQUE (LAYOUT) DU DISPOSITIF TEST 69
III.8 REFERENCES 71

IV DIFFUSION DES MATERIAUX MAGNETIQUES A TRAVERS L'OXYDE DANS LE SILICIUM 73

IV.1 INTRODUCTION 73
IV.2 LES PRINCIPALES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU NI, DU FE ET DU CO 75
IV.3 PREPARATION DES PLAQUES POUR ANALYSE DE LA CONTAMINATION DU SILICIUM 80
IV.4 PRESENTATION DES TECHNIQUES D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES UTILISEES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX 81
IV.4.a Décomposition de l'oxyde par VPD, collecte des contaminants et analyse de la contamination par spectrométrie de masse ICPMS 81
IV.4.b Description du TXRF et du SP-TXRF 82
IV.4.c Résultats obtenus par VPD-ICPMS et TXRF 84
IV.4.d Analyse de la contamination par TOF-SIMS 87
IV.4.e Détermination de la durée de vie des électrons par µPCD 89
IV.4.f La révélation chimique 94
IV.5 CONCLUSION 95
IV.6 ANNEXE : CARTOGRAPHIES DES PLAQUES OBTENUES PAR SP-TXRF 96
IV.7 REFERENCES 98

V ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA STRUCTURE « METAL FERROMAGNETIQUE-ISOLANT-SILICIUM » 101

V.1 LA CAPACITE DE LA STRUCTURE METAL-ISOLANT-SEMICONDUCTEUR (MIS) 101
V.1.a Structure MIS idéale 101
V.1.b Structure MIS réelle 110
V.1.c Modélisation de la capacité de structures MIS avec un oxyde ultra mince 117
V.2 LES COURANTS ELECTRIQUES DANS LA STRUCTURE METAL-ISOLANT-SEMICONDUCTEUR 125
V.2.a La conduction limitée par les électrodes 125
V.2.b La conduction limitée par le volume de l'isolant 127
V.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX : PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA STRUCTURE METAL FERROMAGNETIQUE/SIO_2/SI (FMIS) ET MECANISMES DE TRANSPORT 131
V.3.a Description des structures MIS étudiées 131
V.3.b Structures FMIS en pleine plaque 133

V.3.c Structures FMIS avec la technologie MEMIS *144*
V.4 CONCLUSION 153
V.5 REFERENCES 155

VI ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES ELECTRODES FERROMAGNETIQUES UTILISEES DANS LE DISPOSITIF TEST POUR L'INJECTION ET LA COLLECTION DE SPIN .. 161

VI.1 ETUDE DE LA COUCHE « MAGNETIQUEMENT MORTE » A L'INTERFACE MATERIAU FERROMAGNETIQUE/OXYDE 161
VI.1.a Motivation de l'étude *161*
VI.1.b Résultats et discussion *162*
VI.2 SELECTIVITE DE RETOURNEMENT DE L'AIMANTATION DES ELECTRODES FERROMAGNETIQUES 167
VI.2.a Objectif *167*
VI.2.b Anisotropie magnétique des électrodes : anisotropie de forme et anisotropie magnétocristalline *168*
VI.2.c Cycle d'hystérésis d'un réseau de plots ferromagnétiques *171*
VI.2.d Etude expérimentale de champs de retournement de l'aimantation des électrodes ferromagnétiques de dimensions micrométriques *173*
VI.2.e Etude expérimentale de champs de retournement de l'aimantation des électrodes ferromagnétiques de dimensions sub-micrométriques *178*
VI.3 ANNEXE 1 : CONVERSION DES UNITES 182
VI.4 ANNEXE 2 : CALCUL DU CHAMP RAYONNE PAR UNE SURFACE RECTANGULAIRE 183
VI.5 ANNEXE 3 : CALCUL DU CHAMP RAYONNE PAR UN PLOT RECTANGULAIRE 186
VI.6 REFERENCES 189

VII CARACTERISATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES ET DE MAGNETOTRANSPORT DU DISPOSITIF TEST 193

VII.1 INTRODUCTION 193
VII.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL 195
VII.3 CARACTERISATION ELECTRIQUE DU DISPOSITIF 196
VII.3.a Caractérisation de l'injection des électrons *196*
VII.3.b Caractérisation de la collection des électrons *199*
VII.4 CARACTERISATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT DU DISPOSITIF TEST SOUS CHAMP MAGNETIQUE EXTERIEUR 201
VII.5 ANALYSE DU BRUIT OBSERVE SUR LE COURANT DU COLLECTEUR 203
VII.6 CONCLUSION 206
VII.7 REFERENCES 207

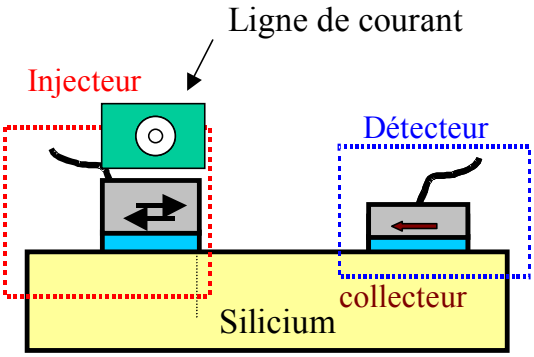
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 209

INTRODUCTION GENERALE

La technologie FLASH est actuellement le choix naturel lorsqu'un fabricant de semiconducteur souhaite « intégrer de la mémoire non-volatile dans un circuit ». Néanmoins, pour une dimension de grille inférieure à 0,1 µm, un challenge majeur apparaît au niveau de l'oxyde. En effet, cet oxyde doit être suffisamment fin pour assurer les cycles de programmation et d'effacement à des tensions raisonnables. Les lois d'échelle conduisent ainsi à des oxydes d'épaisseur de quelques nanomètres. Or, la rétention de la charge n'est plus assurée à de telles épaisseurs et la mémoire FLASH perd alors sa non-volatilité. La solution serait de développer des matériaux High-K mais il n'existe pas actuellement de solution industrielle satisfaisante en terme de stabilité, fiabilité et caractéristique d'interface.

Parmi les différentes alternatives actuellement poursuivies, les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memory) sont tout particulièrement intéressantes. Outre la non-volatilité, elles offrent en effet de nombreux avantages : rapidité (temps d'écriture et de lecture de l'ordre de la ns), portabilité (tension de fonctionnement de quelques centaines de mV) et endurance (insensibilité aux radiations, pas de fatigue à l'écriture et à la lecture). Certains experts ont vu en elle la mémoire universelle ayant la densité de la DRAM, la rapidité de la SRAM et la non-volatilité de la FLASH.

Pour des applications spécifiques à bas coût visant à utiliser des mémoires embarquées de faible densité basées sur l'électronique de spin, il serait souhaitable d'intégrer au maximum cette mémoire magnétique dans un procédé CMOS standard. Une telle intégration est théoriquement réalisable avec l'utilisation d'un dispositif innovant fondé sur le transport de spin dans le silicium dont le principe est schématisé par la figure suivante :



Représentation schématique du dispositif mémoire magnétique intégrée sur silicium. L'aimantation de l'électrode magnétique de l'injecteur peut être contrôlée à l'aide d'une ligne de courant servant à générer un champ magnétique local.

Ce dispositif comprend un injecteur d'électrons polarisés en spin associant une électrode magnétique et une barrière tunnel, un canal en silicium permettant la propagation des électrons polarisés en spin vers le collecteur et un collecteur d'électrons sélectif en spin associant une barrière tunnel et une électrode magnétique. Les états binaires du dispositif sont définis par l'orientation relative des aimantations des deux électrodes magnétiques. L'information binaire peut être écrite grâce à un champ magnétique généré par un pulse de courant à travers une ligne métallique passant au dessus d'une des deux électrodes (voir figure ci-dessus).

Le concept de base de ce dispositif repose sur l'injection des électrons polarisés en spin dans le silicium, la source de spins étant une électrode ferromagnétique en métal 3d. L'étude de l'injection et de la collection de spin dans les semiconducteurs a concentré un effort de recherche important ces dernières années. L'enjeu de ces recherches est la mise au point de nouveaux composants semiconducteurs capables de combiner les fonctions électroniques traditionnelles et des fonction innovantes qui exploitent le spin de l'électron. Cependant, ce développement s'est heurté à l'absence de semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante, d'où l'idée d'utiliser un composant hybride métal ferromagnétique/semiconducteur (non magnétique) afin de permettre l'injection et la collection de spin dans le semiconducteur. Dans ce domaine, différentes solutions ont été proposées utilisant essentiellement des structures hybrides métal ferromagnétique/semiconducteur III-V [Zhu01], [Motsnyi02], [Motsnyi03]. Or, l'utilisation des semiconducteurs III-V limite fortement les perspectives d'application de ce type de dispositifs dès lors que l'on cherche à les intégrer dans une filière technologique silicium. De plus, la durée de vie du spin dans un semiconducteur III-V est de l'ordre de 10 ps à température ambiante, d'où une perte importante de la polarisation en spin au sein de ce type de semiconducteur. L'utilisation du silicium apparaît donc très avantageuse grâce à une plus grande facilité d'intégration dans la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) et à une plus grande durée de vie de spin, de l'ordre de 10 ns [Lépine70]. Cependant, la mise en évidence d'une injection électrique de spin dans le silicium reste à ce jour à démontrer. L'objectif de ce travail de thèse est de contribuer à étudier les phénomènes de base qui peuvent influencer l'échange de spin entre un métal ferromagnétique et le silicium.

Le chapitre I de cette thèse intitulé « spintronique dans les semiconducteurs » donne une description des phénomènes physiques relatifs au spin dans les semiconducteurs. Il traitera en particulier des mécanismes d'injection de spin dans les semiconducteurs, de la conservation de la cohérence en spin des porteurs dans les semiconducteurs, ainsi que de la problématique de la collection de spin.

Le chapitre II intitulé « spintronique dans le silicium » dressera une revue des avantages du silicium par rapport aux semiconducteurs III-V pour la réalisation de dispositifs spintroniques. Nous passerons aussi en revue les premières études expérimentales concernant le silicium, en tant que matériau pour la spintronique. Nous rapporterons notamment une étude récente de dispositifs spintroniques basés sur la structure métal ferromagnétique/oxyde tunnel/silicium [Dennis03], [Dennis04], [Dennis05_1]. Enfin, nous discuterons l'impact de la fabrication de barrières tunnel sur silicium sur l'injection de spin [Dennis05_2].

Dans le chapitre III, on décrira en détail le dispositif test utilisé dans cette étude dans l'objectif de mettre en évidence l'injection et la collection de spin dans le silicium, ainsi que les différentes étapes technologiques nécessaires à la réalisation de ce dispositif.

L'intégration de métaux ferromagnétiques au niveau du silicium tels que le $Ni_{80}Fe_{20}$ et le $Co_{90}Fe_{10}$ peut représenter un risque de contamination pour le silicium. En effet, une contamination en métaux 3d (Ni, Fe et Co) peut impacter fortement le fonctionnement du dispositif en diminuant la durée de vie des porteurs dans le silicium [Bigot05] et en faisant perdre la cohérence de spin [Jansen98], [Jansen00]. Dans le chapitre IV, nous présenterons une étude de la contamination de l'oxyde et du silicium par le métal ferromagnétique.

Dans le chapitre V, on présentera une étude détaillée des propriétés électriques de la structure métal ferromagnétique/oxyde tunnel/silicium. Cette étude sera basée sur l'analyse des caractéristiques capacité-tension et courant-tension obtenues sur cette structure. Cette étude est motivée par le fait que l'injection efficace de spin dans le silicium nécessite le contrôle du mécanisme de transport électronique entre le métal ferromagnétique et le silicium. Plus précisément, ce transport doit être de type tunnel direct à travers l'oxyde et ne doit pas faire intervenir des processus de transport assistés par des défauts électriques dans l'oxyde ou à l'interface entre l'oxyde et le silicium.

Le chapitre VI sera consacré à l'étude des propriétés magnétiques des électrodes ferromagnétiques utilisées comme source d'électrons polarisés en spin. Il s'agira d'étudier les mécanismes de retournement des aimantations des électrodes sous l'effet de l'anisotropie de forme de ces électrodes. L'objectif est de faire en sorte d'avoir une sélectivité sur les champs de retournement de deux électrodes (injecteur et collecteur) au sein d'un même dispositif afin de pouvoir « croiser » leur aimantation par l'application d'un champ magnétique extérieur. Ceci permettrait de passer d'un état parallèle à un état anti-parallèle et de mettre le cas échéant en évidence l'existence d'un signal de magnétorésistance.

Dans le chapitre VII, on va présenter les caractéristiques électriques du dispositif complet. Notamment, on va déterminer le point de fonctionnement optimal qui réunit les conditions qui permettraient d'observer un maximum de magnétorésistance (MR).

Le travail réalisé dans cette thèse s'est déroulé dans le cadre du projet intitulé MEMIS (MEmoire Magnétique Intégrée sur Silicium), projet RMNT (Réseau Micro et Nano Technologie). Les différents partenaires du projet sont une société dédiée au développement de cette technologie (SPINTRON), un industriel des semiconducteurs (STMicroelectronics), un centre public de recherche en microélectronique (LETI/CEA) et trois laboratoires (SPINTEC, L2MP et CRMCN).

Références :

[Bigot05] C. Bigot, A. Danel, S. Thevenin, Influence of metal contamination in the measurement of p-type Cz silicon wafer lifetime and impact on the oxide growth, publication présentée à la conference "Gettering And Defect Engineering in Semiconductor Technology", 11th, Giens, France, 2005

[Dennis03] C. L. Dennis, C. Sirisathitkul, G. J. Ensell, J. F. Gregg, S. M. Thompson, High current gain silicon-based spin transistor, J. Phys. D : Appl. Phys. 36, 81-87 (2003)

[Dennis04] C. L. Dennis, A Silicon-Based Spin Transistor, Ph. D. Thesis, The University of Oxford, Oxford, 2004

[Dennis05_1] C. L. Dennis, C. V. Tiusan, J. F. Gregg, G. J. Ensell, S. M. Thompson, Silicon spin diffusion transistor : materials, physics and device characteristics, IEE Proc. -Circuits Devices Syst. 152 (4), 340 (2005)

[Dennis05_2] C. L. Dennis, C. V. Tiusan, R. A. Ferreira, J. F. Gregg, G. J. Ensell, S. M. Thompson, P. P. Freitas, Tunnel barrier fabrication on Si and its impact on a spin transistor , J. Magn. Magn. Mater. 290-291, 1383-1386 (2005)

[Jansen98] R. Jansen and J. S. Moodera, Influence of barrier impurities on the magnetoresistance in ferromagnetic tunnel junctions, J. Appl. Phys. 83 (11), 6682 (1998)

[Jansen00] R. Jansen and J. S. Moodera, Magnetoresistance in doped magnetic tunnel junctions : Effect of spin scattering and impurity-assisted transport, Phys. Rev. B 61 (13), 9047 (2000)

[Lépine70] D. J. Lépine, Spin Resonance of Localized and Delocalized Electrons in Phosphorus-Doped Silicon between 20 and 30 °K, Phys. Rev. B 2 (7), 2429 (1970)

[Motsnyi02] V.F. Motsnyi, J. De Boeck, J. Das, W. Van Roy, G. Borghs, E. Goovaerts and V. I. Safarov, Electrical spin injection in a ferromagnet/tunnel barrier/semiconductor heterostructure, Appl. Phys. Lett. 81, 265, 2002

[Motsnyi03] V. F. Motsnyi, P. Van Dorpe, W. Van Roy, E. Goovaerts, V. I. Safarov, G. Borghs, J. De Boeck, Optical investigation of electrical injection into semiconductors, Phys. Rev. B 68, 245319 (2003)

[Zhu01] H. J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H. P. Schönherr, K. H. Ploog, Room-Temperature Spin Injection from Fe into GaAs, Phys. Rev. Lett. 87 (1), 016601(2001)

I SPINTRONIQUE DANS LES SEMICONDUCTEURS

I.1 Introduction

Dans les semiconducteurs, le contrôle du spin des porteurs, en plus de leur charge, pourrait donner naissance à une nouvelle génération de dispositifs électroniques [Wolf01], [Kane98]. Cette idée est née d'un nouveau concept de dispositifs pouvant tirer profit de la manipulation du spin pour créer une nouvelle fonctionnalité. C'est le transistor de Datta et Das dont nous allons décrire brièvement le principe [Datta90].

Ce concept a été proposé en 1990 et baptisé SpinFET (Spin - dependent Field Effect Transistor) ou encore « transistor à rotation de spin ». Ce dispositif ressemble à première vue à un transistor à effet de champ classique, comme illustré sur la Figure I.1 ; il a une source de courant, un drain et un canal avec une conductance contrôlable via une tension de grille, V_g. Cependant, la comparaison s'arrête là. Le transistor à spin est basé sur des contacts sélectifs en spin, c'est-à-dire capables d'injecter ou de collecter une orientation donnée de spin. L'injection et la collection du courant polarisé en spin sont assurées par des électrodes ferromagnétiques (le Fe, par exemple).

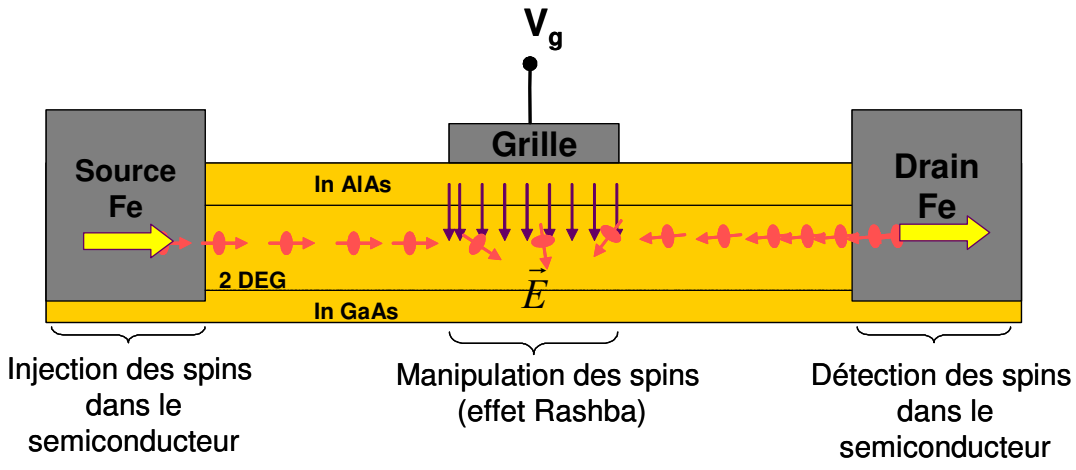


Figure I.1 : Schéma du "transistor à rotation de spin". La polarisation V_g permet de contrôler via le couplage spin-orbite de Rashba l'orientation du spin dans le canal [Datta90]. L'injection de spin a lieu dans un gaz d'électrons à deux dimensions (2 DEG) pour augmenter la mobilité des électrons.

Pour moduler le courant de drain, Datta et Das ont proposé de contrôler la rotation du « faisceau » de spin dans le canal en utilisant le couplage spin-orbite de Rashba qui doit être

fonction de la tension appliquée sur la grille [Rashba60], [Bychkov84]. Le courant de drain atteint une valeur maximale quand l'orientation des spins est parallèle à celle de l'aimantation des électrodes injectrice et collectrice. Il atteint une valeur minimale quand elles sont opposées. Ce concept de transistor suppose également une transmission cohérente, autrement dit sans perte du spin, entre l'injecteur (la source) et le collecteur (le drain). Selon cette proposition, le canal où la propagation de spin a lieu doit être un gaz d'électrons à deux dimensions (2 DEG) pour tirer profit d'une mobilité élevée permettant ainsi une propagation cohérente. Ce canal à 2 DEG peut être obtenu dans une structure de transistor à modulation de dopage (MODFET) de type InGaAs/InAlAs [Das89], [Datta90].

En résumé, ce concept de transistor à spin est basé sur :

1/ une injection de courant polarisé en spin dans un semiconducteur ;

2/ une propagation cohérente des spins ;

3/ un contrôle de la précession des spins ;

4/ une collection sélective en spin.

Nous allons traiter plus particulièrement des points 1, 2 et 4 dans les paragraphes qui suivent. Par la suite, on utilisera FM pour désigner un métal ferromagnétique et SC pour un semiconducteur.

I.2 Injection de courant polarisé à partir d'un contact ohmique FM/SC : problème de « Conductivity Mismatch »

I.2.a Etude expérimentale du transistor à rotation de spin

Suite à la proposition théorique de Datta et Das, un nombre important de tentatives de démonstration expérimentale du concept de transistor à rotation de spin a été fait. Citons par exemple les travaux de Monzon [Monzon97], [Monzon99] et ceux de Filip [Filip00] qui ont portés sur l'injection de spin à partir d'un métal ferromagnétique (Py[1], Co ou Ni) vers un canal d'InAs d'un MODFET. La mise en évidence de l'injection et de la collection sélective en spin est basée dans ces travaux sur l'observation d'un changement de la résistance dans le canal du MODFET lorsque les aimantations des deux électrodes passent de l'état parallèle à l'état anti-parallèle.

[1] On utilise Py pour désigner le Permalloy c'est-à-dire l'alliage $Ni_{80}Fe_{20}$.

Un certain nombre de groupes a ainsi rapporté l'observation de phénomènes de magnétorésistance (MR), pouvant indiquer une injection de spin dans un semiconducteur [Gardelis99], [Hammar99], [Hu01], [Lee99]. Cependant, la démonstration de phénomènes d'injection électrique de spin dans des dispositifs à partir de contacts ohmiques métal ferromagnétique/semiconducteur reste peu concluante et très controversée [Monzon00]. En effet, l'amplitude du signal de MR observée reste inférieure à 1 %, ce qui pourrait être attribuée à un effet Hall local plutôt qu'à une injection de spin [Monzon97].

I.2.b Modèle pour le transport de spin dans les systèmes diffusifs : application au transport à travers l'interface FM/SC

Face à cet échec expérimental, différents groupes de recherche se sont employés à étudier les mécanismes de transport de spin dans les systèmes FM/SC. G. Schmidt et al. [Schmidt00] ont décrit l'injection électrique de spin d'un métal ferromagnétique dans un semiconducteur, cas particulier du « métal normal », en terme de deux courants électriques, un courant de « spin up » et un courant de « spin down ». Dans la suite, le formalisme du modèle à deux courants de spin sera introduit et puis appliqué au système FM/SC.

Le modèle suppose que l'on peut définir en tout point de la structure deux potentiels chimiques $\mu_\uparrow$ et $\mu_\downarrow$ et deux courants $J_\uparrow$ et $J_\downarrow$ associés aux spins up et down (cas des systèmes diffusifs). Le courant circule dans la direction x. Les potentiels chimiques sont reliés aux courants via la conductivité σ, la coefficient de diffusion D et le temps de spin-flip τ_{sf} par la loi d'Ohm et l'équation de la diffusion :

$$\frac{\partial \mu_{\uparrow,\downarrow}}{\partial x} = -\frac{qJ_{\uparrow,\downarrow}}{\sigma_{\uparrow,\downarrow}} \text{ (loi d'Ohm) et } \frac{\mu_\uparrow - \mu_\downarrow}{\tau_{sf}} = \frac{D\partial^2(\mu_\uparrow - \mu_\downarrow)}{\partial x^2} \text{ (équation de la diffusion)}$$

avec q la valeur absolue de la charge de l'électron. $\sigma_\uparrow$ et $\sigma_\downarrow$ représentent les conductivités des spins up et down respectivement. Ces conductivités sont différentes dans le cas du métal ferromagnétique et identiques dans un métal normal. τ_{sf} est la durée moyenne pour faire changer l'orientation d'un spin up en spin down et vice-versa.

D est la moyenne pondérée des coefficients de diffusion des spins up $D_\uparrow$ et des spins down $D_\downarrow$:

$$D = \frac{D_\uparrow D_\downarrow (N_\uparrow + N_\downarrow)}{(N_\uparrow D_\uparrow + N_\downarrow D_\downarrow)}$$

avec N↑ et N↓ les densités d'états des électrons au niveau de Fermi pour les deux orientations de spin.

La solution générale aux équations précédentes pour un métal ferromagnétique ou métal normal unidimensionnel (le semiconducteur) est :

$$\mu_{\uparrow} = a + bx + \frac{c}{\sigma_{\uparrow}}\exp(-\frac{x}{\lambda_{sf}}) + \frac{d}{\sigma_{\uparrow}}\exp(\frac{x}{\lambda_{sf}}) \text{ et } \mu_{\downarrow} = a + bx + \frac{c}{\sigma_{\downarrow}}\exp(-\frac{x}{\lambda_{sf}}) + \frac{d}{\sigma_{\downarrow}}\exp(\frac{x}{\lambda_{sf}})$$

avec λ_{sf} la longueur de diffusion du spin associée à τ_{sf}. λ_{sf} s'écrit alors $\lambda_{sf} = \sqrt{D\tau_{sf}}$.

On notera λ_{fm} la longueur de diffusion dans le métal ferromagnétique et λ_{sc} la longueur de diffusion dans le semiconducteur. Dans un semiconducteur, λ_{sc} peut excéder λ_{fm} de plusieurs ordres de grandeur.

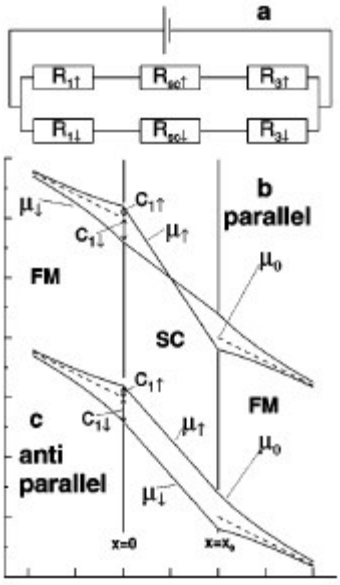


Figure I.2 : (a) Modèle de résistance simplifié pour un dispositif composé d'un semiconducteur (SC) avec deux contacts ferromagnétiques (FM), 1 et 3. Les deux canaux de spin indépendants sont représentés par des résistances $R_{1\uparrow,\downarrow}$, $R_{SC\uparrow,\downarrow}$ et $R_{3\uparrow,\downarrow}$. (b) et (c) montrent les potentiels électrochimiques dans les trois régions pour le cas où les aimantations sont parallèles (b) et anti – parallèles (c) [Schmidt00].

On applique ce modèle au système unidimensionnel dans lequel on a un métal ferromagnétique (index i = 1) qui s'étend de x = - ∞ à x = 0. Ce dernier est en contact avec un semiconducteur (index i = 2, 0< x < x_0) lequel est en contact avec un deuxième métal ferromagnétique (index i = 3, $x_0 \leq x \leq +\infty$). x_0 correspond à l'épaisseur du semiconducteur. Ce système est décrit par la Figure I.2 et peut être représenté d'un point de vue électrique par un réseau de résistances $R_{1\uparrow,\downarrow}$, $R_{SC\uparrow,\downarrow}$ et $R_{3\uparrow,\downarrow}$, représentant les deux canaux de spin indépendants pour chacune des régions.

Pour séparer les effets liés à la polarisation de spin du flux de courant normal, les potentiels chimiques dans les métaux ferromagnétiques pour les deux orientations de spin sont exprimés par :

$$\mu_{\uparrow,\downarrow} = \mu^0 + \mu^*_{\uparrow,\downarrow}$$

où μ^0 est le potentiel chimique sans effet du spin. Pour chaque partie (i = 1, 3), l'équation de la diffusion est appliquée et donne :

$\mu_{i\uparrow,\downarrow} = \mu_i^0 + \mu_{i\uparrow,\downarrow}^* = \mu_i^0 + c_{i\uparrow,\downarrow} \exp\pm((x - x_i)/\lambda_{fm})$ pour i = 1, 3 avec $x_1 = 0$, $x_3 = x_0$ et le signe +(-) se réfère à l'index 1 (3).

Dans le semiconducteur, on suppose que τ_{sf} est infini et que λ_{sc} est plusieurs ordres de grandeurs plus grand que λ_{fm} et beaucoup plus important que l'épaisseur x_0 du semiconducteur. On obtient alors pour le potentiel chimique dans le semiconducteur :

$\mu_{2\uparrow,\downarrow}(x) = \mu_{1\uparrow,\downarrow}(0) + \gamma_{\uparrow,\downarrow} x$, $\gamma\uparrow,\downarrow$ = une constante.

En l'absence de diffusion de spin aux interfaces FM/SC, les conditions aux limites aux interfaces sont : 1/ la continuité des potentiels chimiques ; 2/ la conservation des courants de spins up et down.

En prenant en compte les conditions aux limites du système, G. Schmidt et al. [Schmidt00] déduisent une expression de la polarisation α du courant d'électrons injectés du métal ferromagnétique dans le semiconducteur :

$$\alpha = \frac{J_\uparrow - J_\downarrow}{J_\uparrow + J_\downarrow} = \beta \frac{\lambda_{fm}}{\sigma_{fm}} \frac{\sigma_{sc}}{x_0} \frac{2}{(2\frac{\lambda_{fm}\sigma_{sc}}{x_0\sigma_{fm}} + 1) - \beta^2}$$

où α est évalué à l'interface FM/SC et constant à travers le semiconducteur car il est supposé que τ_{sf} est infini. β est la polarisation du métal ferromagnétique loin de l'interface FM/SC (polarisation du massif). D'après le modèle de Jullière [Jullière75], β est définie par l'expression suivante :

$$\alpha = \frac{\sigma_\uparrow - \sigma_\downarrow}{\sigma_\uparrow + \sigma_\downarrow} = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow}$$

avec N↑ et N↓ les densités d'états des électrons au niveau de Fermi pour les deux orientations de spin. β peut atteindre plusieurs 10 % [Tedrow71], [Tedrow73], [Stearns77], [Monsma00].

Pour des valeurs typiques, β = 60 %, x_0 = 1 μm et $\sigma_{fm}=10^4\ \sigma_{sc}$, on obtient α = 0,002 % ce qui est très faible. α a une valeur maximale égale à la polarisation du métal ferromagnétique β. Cependant, cette valeur maximale de α ne peut être obtenue que pour β proche de 1, ce qui correspond à un ferromagnétique demi-métallique.

Pour un système tout métal (c'est-à-dire si le semiconducteur est remplacé par un métal normal), on a $\sigma_{fm}\approx\sigma_{sc}$ et α tend vers β à l'interface métal ferromagnétique/métal normal [Fert02], [Jedema03]. On en conclut qu'en raison de la différence de conductivité entre le métal

ferromagnétique et le semiconducteur, on réduit très fortement l'efficacité d'injection de courants polarisés en spin dans le semiconducteur. Ce phénomène est connu sous le terme de « conductivity mismatch ».

I.2.c Solutions au problème de « Conductivity Mismatch »

Deux solutions pour obtenir une injection efficace de spin dans un semiconducteur découlent directement de la théorie rappelée ci-dessus. La première consiste à utiliser un semiconducteur magnétique comme source de spin à la place du FM afin d'avoir $\sigma_{fm} \approx \sigma_{sc}$ [Oestreich99], [Ohno99], [Fiederling99]. La deuxième consiste à utiliser un ferromagnétique demi-métallique pour avoir β proche de 1 [Teresa99], [Sugahara04].

Des travaux de recherche ont en effet montré que les semiconducteurs tels que le composé paramagnétique $Be_xMn_yZn_{1-x-y}Se$ [Fiederling99] et le composé ferromagnétique GaMnAs [Ohno99] peuvent permettre d'injecter des spins dans un semiconducteur non-magnétique. Toutefois, le ferromagnétisme disparaît en dessous d'une centaine de Kelvin et l'utilisation du semiconducteur paramagnétique nécessite l'application d'un champ magnétique élevé (de l'ordre du Tesla) [Fiederling99]. Ceci rend impossible toute application pratique basée sur ces systèmes.

L'utilisation d'un métal ferromagnétique en tant que polariseur de spin reste donc à ce jour la seule possibilité pouvant conduire à l'élaboration de dispositifs fonctionnant à température ambiante. Afin de contourner l'obstacle fondamental lié à la différence de conductivité entre le métal ferromagnétique et le semiconducteur, une idée a été avancée par différents auteurs [Rashba00], [Smith01], [Fert01], [Borges02], [Gregg03]. Elle consiste à intercaler une barrière tunnel isolante entre le métal ferromagnétique et le semiconducteur.

I.3 Transport de spin à travers une barrière tunnel isolante

I.3.a Théorie

L'injection des électrons polarisés en spin par effet tunnel dans un semiconducteur avait déjà été réalisée par Alvarado et al. [Alvarado92], [Alvarado95]. Ils ont injecté un courant tunnel vers le GaAs par l'intermédiaire d'une pointe de Nickel d'un microscope à effet tunnel et mesuré le degré de polarisation circulaire de la luminescence induite. Cette polarisation de la lumière est

une preuve de la présence au sein du SC d'un excès de population de spins d'une orientation donnée et découle des règles de sélection qui régissent la recombinaison radiative vis-à-vis du spin [Meier84], [Weisbuch91], [Aronov76].

Notons que la physique de l'injection de spin à travers une barrière tunnel est assez différente de celle décrivant l'injection à travers l'interface FM/SC comme développée précédemment [Rashba00], [Smith01], [Fert01], [Borges02], [Gregg03] (voir la Figure I.3).

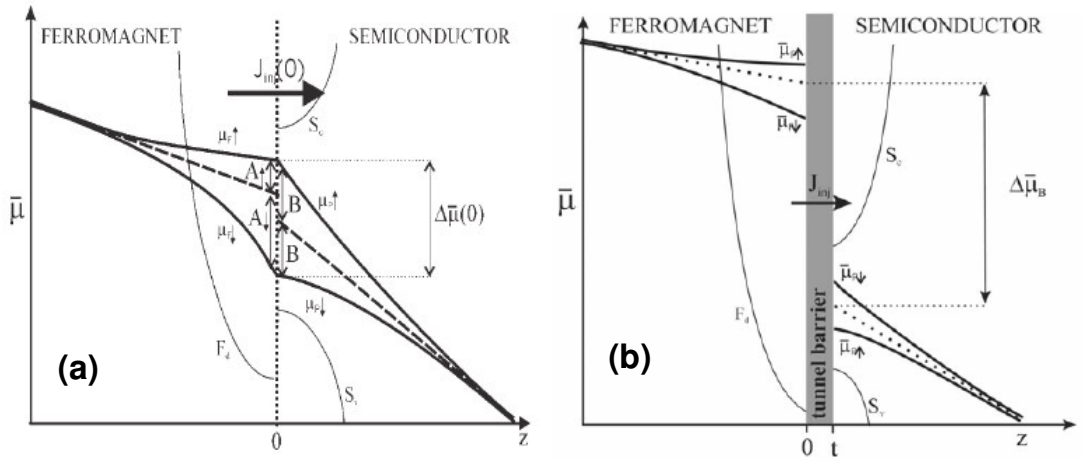


Figure I.3 : (a) Interface entre un métal ferromagnétique et un semiconducteur. Les lignes en pointillé montre les asymptotes des potentiels chimiques. F_d représente la bande d du FM. S_c et S_v représentent respectivement la bande de conduction et de valence du SC. (b) Potentiels électrochimiques pour le cas d'une barrière tunnel entre le métal ferromagnétique et le semiconducteur. La chute de potentiel électrochimique $\Delta\overline{\mu}_B$ à travers la jonction est beaucoup plus grande que la différence de potentiels électrochimiques entre les spins up et down dans le métal ferromagnétique ou le semiconducteur. Notons l'inversion de signe entre l'accumulation de spin du FM et du SC [Borges02].

En insérant une barrière tunnel entre le métal ferromagnétique et le semiconducteur, la continuité des courants de spins up $J_\uparrow$ et down $J_\downarrow$ est toujours valable mais pas celle des potentiels électrochimiques $\overline{\mu}_\uparrow$ ou $\overline{\mu}_\downarrow$ [2]. En particulier, les quantités $\Delta\overline{\mu}$ qui décrivent l'accumulation de spins pour le métal ferromagnétique $\Delta\overline{\mu}_{FM}(0) = \overline{\mu}_{FM\uparrow}(0) - \overline{\mu}_{FM\downarrow}(0)$ et pour le

[2] On considère ici que le courant est la somme d'un courant de diffusion et d'un courant assisté par le champ électrique ce qui revient à travailler sur les potentiels électrochimiques $\overline{\mu}_{\uparrow,\downarrow}$ et non plus sur les potentiels chimiques $\mu_{\uparrow,\downarrow}$ comme précédemment. $\overline{\mu}_{\uparrow,\downarrow}$ s'écrit : $\overline{\mu}_{\uparrow,\downarrow} = \mu_{\uparrow,\downarrow} + qV$, avec q la charge de l'électron et V la chute de potentiel.

semiconducteur $\Delta\overline{\mu}_{SC}(0) = \overline{\mu}_{SC\uparrow}(0) - \overline{\mu}_{SC\downarrow}(0)$ sont de signes opposés dans le cas d'une injection tunnel alors qu'ils étaient de même signe $\Delta\overline{\mu}_{FM}(0) = \Delta\overline{\mu}_{SC}(0) = \Delta\overline{\mu}(0)$ dans le cas d'une injection directe à travers l'interface FM/SC. En effet, la grande mobilité des spins up dans le métal ferromagnétique, liée à leur densité d'états d plus basse, fait qu'ils arrivent en plus grand nombre à l'interface. Or, le courant tunnel dépend directement du produit des densités d'état des deux matériaux de part et d'autre de la barrière tunnel. Par conséquent, les spins down sont préférentiellement injectés puisqu'ils ont une densité d'états d plus importante dans le métal ferromagnétique.

Dans le cas où la chute de potentiel électrochimique $\Delta\overline{\mu}_B$ à travers la barrière est de plusieurs ordres de grandeur plus importante que les quantités $\Delta\overline{\mu}_{FM}$ et $\Delta\overline{\mu}_{SC}$, il a été montré que la polarisation α du courant polarisé en spin [Borges02], [Gregg03] s'écrit :

$\alpha = \frac{J_\uparrow - J_\uparrow}{J_\uparrow + J_\downarrow} = -\beta$ où $\beta = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow}$ est la polarisation du métal ferromagnétique, avec N↑ et N↓ les densités d'états des électrons au niveau de Fermi pour les deux orientations de spin. Notons qu'il en résulte que la polarisation α correspond là encore à la polarisation du métal ferromagnétique β, avec toutefois une inversion de signe par rapport au système FM/métal normal comme vu précédemment.

Dans le cas des barrières ultra-minces ou des barrières discontinues présentant des « pinholes », la différence de potentiels électrochimiques dans le métal ferromagnétique $\Delta\overline{\mu}_{FM}$ est du même ordre de grandeur que la chute de potentiel dans la barrière $\Delta\overline{\mu}_B$. Les signes des accumulations de spin du métal ferromagnétique et du semiconducteur étant opposés, la chute de potentiel dans la barrière $\Delta\overline{\mu}_B$ et la différence de potentiels électrochimiques $\Delta\overline{\mu}_{FM}$ tendent à établir une injection de spin de signes opposés. La polarisation nette tend alors vers 0.

En résumé, l'injection de spin vers un SC nécessite une barrière tunnel entre le FM et le SC. Cette barrière peut être obtenue soit par une barrière de type Schottky soit en intercalant une couche diélectrique tunnel entre le FM et le SC.

I.3.b Cas de la barrière Schottky

Une barrière Schottky peut dans certaines conditions constituer une barrière tunnel naturelle entre le métal ferromagnétique et le semiconducteur. Les électrons peuvent alors être injectés du métal ferromagnétique dans le semiconducteur en appliquant une tension négative sur

l'électrode ferromagnétique. Dans le cas général, le courant injecté est très faible en raison de l'existence d'une zone de déplétion dans le semiconducteur de quelques 100 Å typiquement. Cependant, la largeur de la zone de déplétion peut être ajustée en utilisant un profil de dopage adapté [Albrecht03]. Hanbicki et al. [Hanbicki02], [Hanbicki03] ont utilisé une jonction Schottky réalisée par croissance d'une couche de Fe par épitaxie à jet moléculaire sur une structure à puits quantique de type AlGaAs/GaAs/AlGaAs (voir la Figure I.4).

L'étude du degré de polarisation de la lumière émise dans le puits quantique de GaAs suite à la recombinaison des électrons polarisés avec des trous non-polarisés, a permis de mettre en évidence une injection efficace de spin où la polarisation du courant était de 30 % à 4,5 K et de 4 % à 240 K [Hanbicki02].

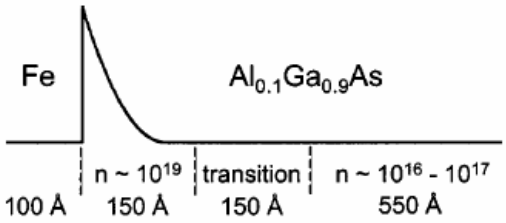


Figure I.4 : Profil du dopage à l'interface Fe/AlGaAs de la diode électroluminescente (LED) [Hanbicki03].

I.3.c Cas de la structure Métal Ferromagnétique/Isolant/ Semiconducteur (FMIS)

V.F. Motsnyi et al. [Motsnyi02] proposent en 2002 une étude d'injection électrique de spin en utilisant une barrière tunnel isolante d'AlO_x entre la couche ferromagnétique et l'hétérostructure semiconductrice (AlGa)As/GaAs. Les auteurs observent une polarisation de 9 % à 80 K en utilisant l'effet Hanle Oblique (OHE). Après optimisation de leur échantillon, une polarisation de 24 % à 80 K et de 12 % à température ambiante a été rapportée par Dorpe et al. [Dorpe03], puis de 21 % à 80 K et de 16 % à température ambiante par Motsnyi et al. [Motsnyi03].

Dans une jonction tunnel Métal/Isolant/Semiconducteur (MIS) réelle polarisée en direct, trois courants peuvent traverser la jonction tunnel : (i) les électrons tunnellent du métal ferromagnétique dans la bande de conduction du semiconducteur ; (ii) les électrons tunnellent du

métal ferromagnétique dans la bande de valence du semiconducteur (tunnel des trous) ; (iii) les électrons du métal ferromagnétique tunnellent à travers la barrière puis se recombinent avec les états de surface de l'interface oxyde/semiconducteur [Sze69].

Seule l'injection électrique des électrons dans la bande de conduction du semiconducteur peut être évaluée par des méthodes optiques.

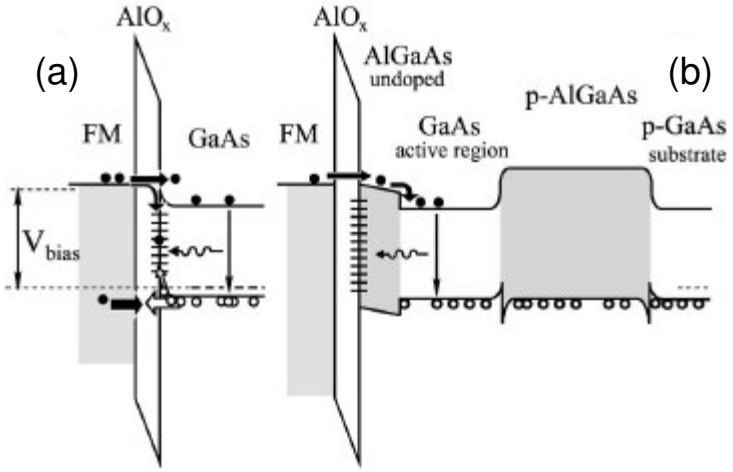


Figure I.5 : Représentation d'une jonction FMIS. Trois courants traversent la jonction : un courant du métal ferromagnétique vers la bande de conduction du semiconducteur, un courant du métal ferromagnétique vers la bande de valence du semiconducteur (tunnel des trous), et un courant de recombinaison avec les états de surface à l'interface oxyde tunnel/semiconducteur [Motsnyi03].

Les deux autres mécanismes de conduction causent un chauffage local de l'échantillon, un plus grand stress appliqué à la jonction (courant, tension), la dégradation du dispositif, et un fonctionnement peu fiable. Pour réduire ces contributions, les auteurs introduisent une couche d'AlGaAs non-dopée entre l'oxyde tunnel et le GaAs (voir la Figure I.5). Cette couche garde les trous loin de l'interface oxyde/semiconducteur et réduit ainsi le courant via les défauts de surface et le courant tunnel des trous vers le métal.

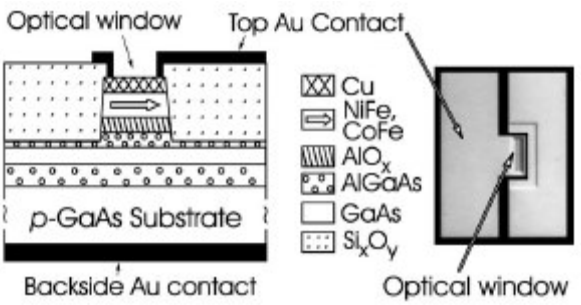


Figure I.6: Représentation de la diode électroluminescente fabriquée, et vue de dessus, montrant le contact en Or avec la fenêtre optique [Motsnyi03].

La Figure I.6 montre la structure des échantillons étudiés pour l'étude d'injection de spin.

Dans les semiconducteurs III-V, le degré de polarisation des spins injectés est généralement contrôlé en mesurant le degré de polarisation de la lumière émise par la diode électroluminescente (LED). Cette polarisation caractérise seulement la composante des spins normale à la surface.

Dans les échantillons étudiés, l'aimantation de la couche ferromagnétique est planaire et les spins injectés n'ont pas de composante hors du plan. L'idée des auteurs est de manipuler les spins dans le semiconducteur en appliquant un champ magnétique oblique (OHE) (voir la Figure I.7). Les spins précessent dans le semiconducteur autour du champ appliqué et ont ainsi une composante perpendiculaire à la surface S_z. Avant de se recombiner et ainsi d'émettre de la lumière, les spins effectuent plusieurs rotations pour s'aligner le long du champ magnétique.

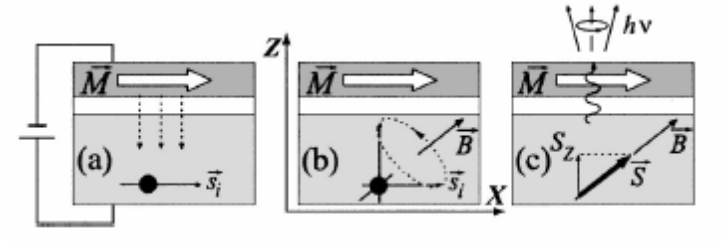


Figure I.7 : Schéma de principe de l'effet Hanle Oblique [Motsnyi02].

I.4 Résumé des principaux résultats sur l'injection de spin dans les semiconducteurs

Le tableau suivant résume les principaux résultats obtenus par des méthodes optiques sur l'injection de spin dans un semiconducteur.

Auteurs	Injecteur de spin	Détecteur de spin	Polarisation du courant (%)	Température (K)
H.J. Zhu (2001) [Zhu01]	Fe/GaAs contact Schottky	(In,Ga)As/GaAs	2	300
A.T. Hanbicki (2002) [Hanbicki02]	Fe/AlGaAs contact Schottky	(Al,Ga)As/GaAs	30	240
V.F. Motsnyi (2002) [Motsnyi02]	$CoFe/Al_2O_3/AlGaAs$ diode MIS	(Al,Ga)As/GaAs	9	80
M. Ramsteiner (2002) [Ramsteiner02]	MnAs/GaAs contact Schottky	(In,Ga)As/GaAs	6	80
V.F. Motsnyi (2003) [Motsnyi03]	$CoFe/Al_2O_3/AlGaAs$ diode MIS	(Al,Ga)As/GaAs	16	300
A. Kawaharazuka (2004)[Kawaharazuka04]	Fe_3Si/GaAs contact Schottky	(In,Ga)As/GaAs	10	25

Wang (2005) [Wang05]	CoFe/MgO/GaAs diode MIS	(Al,Ga)As/GaAs	55	100
Y. Ohno (1999) [Ohno99]	GaMnAs	(In,Ga)As/GaAs	~ 2	6
R. Fiederling (1999) [Fiederling99]	BeMnZnSe	(Al,Ga)As/GaAs	90	5

I.5 Transport de spin dans les semiconducteurs

La réalisation d'un dispositif spintronique suppose, outre une injection et une collection de spin, un transport cohérent en spin au sein du SC. Dans un régime de transport diffusif, la polarisation du courant de spin injecté décroît exponentiellement au sein du SC. La longueur caractéristique de cette décroissance est la longueur de diffusion λ_{sc}. Pour comprendre le transport des spins, il est intéressant de connaître les différents mécanismes impliqués dans la relaxation de spin dans les semiconducteurs. Commençons par introduire le concept fondamental de couplage (ou interaction) spin – orbite, nécessaire à la compréhension de ces mécanismes.

I.5.a L'interaction spin – orbite

L'interaction spin – orbite est un effet relativiste qui a lieu quand une particule possédant un spin non- nul se déplace dans une région où règne un champ électrique.

Quand un électron se déplace avec une vitesse $\vec{v}$ dans un champ électrique extérieur $\vec{E}$, il voit dans son référentiel propre un champ magnétique $\vec{B}_{eff}$ dont l'expression est :

$$\vec{B}_{eff} = -\frac{1}{c^2}\vec{v}\times\vec{E}$$

où c est la vitesse de la lumière.

La présence d'un champ magnétique effectif, que les électrons ressentent dans leur référentiel, affecte à la fois la dynamique du spin de l'électron et son énergie totale. Cette interaction est appelée interaction spin – orbite.

Il faut garder à l'esprit que la seule interaction aboutissant à une modification de l'orientation de spin est celle avec un champ magnétique. La source de ce champ magnétique peut être un champ magnétique extérieure ou un champ magnétique effectif généré par l'interaction spin – orbite. Le champ électrique statique à l'origine de l'interaction spin – orbite

peut avoir différentes origines physiques, par exemple le champ électrique des noyaux des atomes ou celui relié au cristal ou à la structure de bande du solide.

Si l'on tient compte de l'interaction spin - orbite, l'équation de Schrödinger d'un électron se déplaçant dans un cristal est donné par :

$$\left[\frac{p^2}{2m_0} - qV(r) - \frac{q\hbar}{4m_0c^2}(\vec{\nabla}V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma}\right]\Psi = E\psi$$

avec m_0 la masse de l'électron libre, V(r) le potentiel périodique, $\vec{p}$ la quantité de mouvement de l'électron et $\vec{\sigma}$ les matrices de Pauli. Le troisième terme de l'hamiltonien est le terme de l'interaction spin – orbite.

La résolution de l'équation de Schrödinger permet le calcul de la structure de bande électronique des cristaux en présence du terme de couplage spin – orbite [Elliot54].

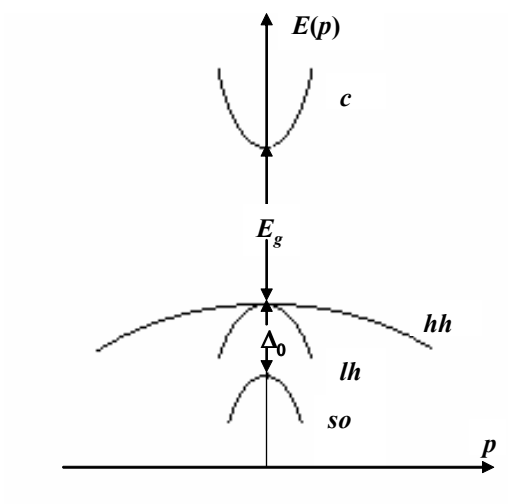


Figure I.8 : Bandes d'énergie du GaAs près de $\vec{p} = \vec{0}$. c – bande de conduction, E_g gap du semiconducteur, hh – bande des trous lourds, lh – bande des trous légers, so – bande « split – off » [D'Yakonov05].

La Figure I.8 montre l'allure simplifiée des bandes d'énergie au centre de la zone de Brillouin ($\vec{p} = \vec{0}$) d'un semiconducteur III-V à bande interdite directe comme le GaAs. L'interaction spin - orbite est responsable du clivage de la bande de valence. L'écart énergétique entre les deux bandes clivées est noté Δ_0. Typiquement, Δ_0 varie de 0,1 à 1 eV. Le GaAs présente une bande interdite directe et est caractérisé par un couplage spin-orbite de 0,34 eV, largement inférieur à la largeur de la bande interdite E_g de 1,4 eV. Par contre, le silicium présente une bande interdite indirecte et est caractérisé par un faible couplage spin-orbite : le clivage de la bande de valence Δ_0 du silicium n'est que d'environ 0,04 eV c'est-à-dire quasiment 10 fois plus faible que dans le GaAs [Bournel00]. Dans le chapitre II, nous reviendrons sur cette différence d'amplitude du couplage spin-orbite entre le GaAs et le Si et sur ces implications sur les propriétés de transport des spins dans le silicium.

Nous nous focaliserons ici sur les mécanismes de relaxation des électrons de conduction. Les trois principaux mécanismes aboutissant à une perte de l'orientation des spins dans un

semiconducteur sont le mécanisme Elliot – Yafet (EY), le mécanisme D'yakonov Perel' et le mécanisme Bir – Aronov Pikus.

I.5.b Le mécanisme Elliot – Yafet (EY)

L'origine physique du mécanisme Elliot – Yafet est le potentiel de perturbation U dû soit aux impuretés ionisées soit aux vibrations du réseau (les phonons). L'interaction spin-orbite relative à ce potentiel de perturbation U aboutit à des transitions entre états de la bande de conduction d'orientations de spins opposés.

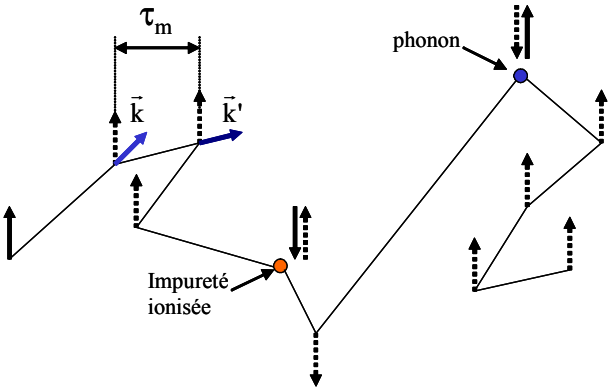


Figure I.9 : Représentation du mécanisme Elliot – Yafet. Ce mécanisme est dû à l'interaction des électrons avec les impuretés ionisées ou les phonons.

Le temps de relaxation de spin d'électrons τ_{sf} correspondant à la combinaison de ces effets est donné par [Fishman77], [Aronov83] :

$$\frac{1}{\tau_{sf}} = A\left(\frac{\Delta_0}{E_g + \Delta_0}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon_e}{E_g}\right)^2 \frac{1}{\tau_m}$$

où A est une constante, τ_m est la durée entre deux collisions aboutissant à un changement de moment $\vec{k}$ initial à $\vec{k}'$ final, ε_e l'énergie cinétique de l'électron, et E_g le gap du semiconducteur. Ce type d'interaction avec retournement simultané de l'orientation de spin a été introduit par Elliot dans le cas de l'interaction coulombienne avec les impuretés ionisées [Elliot54] et par Yafet [Yafet68] dans le cas de l'interaction porteur/phonon. La Figure I.9 illustre ce mécanisme.

I.5.c Le mécanisme D'Yakonov - Perel' (DP)

L'origine physique du mécanisme D'Yakonov - Perel' est le champ électrique cristallin $\vec{E}_{cris}$, non-nul dans les cristaux sans centre d'inversion tels que les semiconducteurs III-V comme le GaAs. Ce mécanisme n'existe donc pas dans le silicium qui est centro-symétrique ($\vec{E}_{cris} = \vec{0}$). Le champ cristallin correspond à un champ magnétique effectif $\vec{B}_{eff}$ agissant sur le spin,

l'amplitude et la direction de ce champ dépendant de l'amplitude et la direction du moment de l'électron [D'Yakonov71]. $\vec{B}_{eff}(\vec{k})$ cause une précession du spin de l'électron à la fréquence ω.

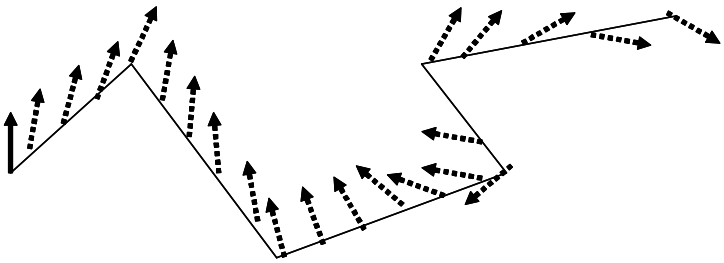


Figure I.10 : Représentation du mécanisme D'Yakonov - Perel'. Ce mécanisme est dû au champ cristallin.

Le changement du moment de l'électron suite à une diffusion mène à un changement de $\vec{B}_{eff}$ et, par la suite, de l'axe de précession. Donc, l'orientation initiale du spin change au fur et à mesure des diffusions (voir la Figure I.10). Dans le cas des électrons thermalisés, entre deux collisions, le spin de l'électron n'a pas le temps de dévier considérablement de sa direction initiale. Il est montré que le temps de relaxation de spin lié au mécanisme DP suit l'expression suivante [Aronov83] :

$$\frac{1}{\tau_{sf}} = B\frac{(k_B T)^3}{\hbar^2 E_g}\tau_m$$

où τ_m est la durée entre deux collisions aboutissant à un changement de moment de l'électron et B est une constante qui caractérise la structure de la bande de conduction du SC.

I.5.d Le mécanisme Bir, Aronov et Pikus (BAP)

Le mécanisme BAP résulte de l'existence de l'interaction d'échange entre le spin des électrons de la bande de conduction et le moment cinétique des trous [Bir75]. L'hamiltonien d'interaction d'échange électron - trou a pour expression :

$$H_{éch} = A_{éch} V \vec{J} \cdot \vec{S} \delta(\vec{r}_e - \vec{r}_h)$$

où $\vec{J}$ est le moment cinétique angulaire des trous, $\vec{r}_e$ et $\vec{r}_h$ repèrent les positions respectives des électrons et des trous, $\vec{S}$ le spin de l'électron et δ la fonction de Dirac.

Le temps de relaxation de spin τ_{sf} est inversement proportionnel à la densité N_A des accepteurs du semiconducteur dopé p [Zerrouati88] : $\tau_{sf} \propto \frac{1}{N_A}$. Le mécanisme BAP est

responsable d'une précession du spin des électrons autour d'un axe instantané, analogue au mécanisme D'yakonov Perel'.

D'autres mécanismes contribuent à la décohérence des spins tels que l'interaction hyperfine (interaction entre le spin des électrons de conduction et le spin nucléaire) [Fishman77] et l'interaction entre électrons [Kikkawa98].

I.5.e Estimation théorique

Les estimations théoriques prédisent les gammes de température et de densité d'accepteurs pour lesquelles chacun des mécanismes est dominant. Les résultats indiquent que pour une large gamme de densités d'accepteurs dans le GaAs et le GaSb, les mécanismes de DP et EY sont dominants à basses densités d'accepteurs et hautes températures tandis que le mécanisme de BAP est plus important à hautes densités d'accepteurs et à basses températures [Aronov83]. La Figure I.11 montre l'importance relative des mécanismes DP et BAP dans le GaAs.

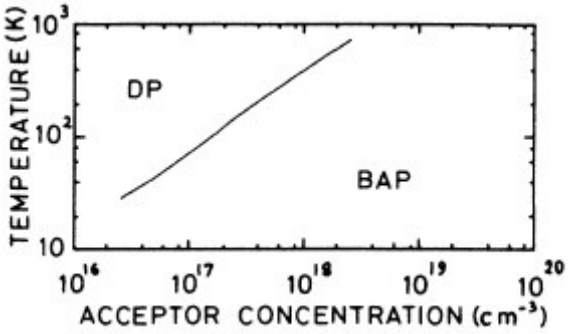


Figure I.11 : Rôle relatif joué par les mécanismes BAP et DP dans le GaAs [Aronov83]. La courbe sépare les régions pour lesquelles les mécanismes prédominent en fonction de la température et de la concentration en dopant.

I.5.f Le couplage spin-orbite de Rashba

L'interaction Rashba est un cas particulier d'interaction de type spin-orbite [Rashba60], [Bychkov84]. Elle est importante seulement dans les systèmes bidimentionnels dans lesquels un champ électrique uniforme est présent, perpendiculaire au plan dans lequel les électrons se

déplacent. Le fort champ perpendiculaire est présent dans les systèmes dans lesquels les électrons sont confinés dans un puits de potentiel asymétrique. Ce champ électrique interfacial existe par exemple à l'intérieur d'une hétérojonction à modulation de dopage comme l'hétérojonction InGaAs/InAlAs proposée et étudiée par Datta et Das [Das89], [Datta90]. La Figure I.12 présente le schéma de la bande de conduction à l'interface d'une hétérostructure constituée du semiconducteur InAlAs (large bande interdite) et du semiconducteur InGaAs (faible bande interdite).

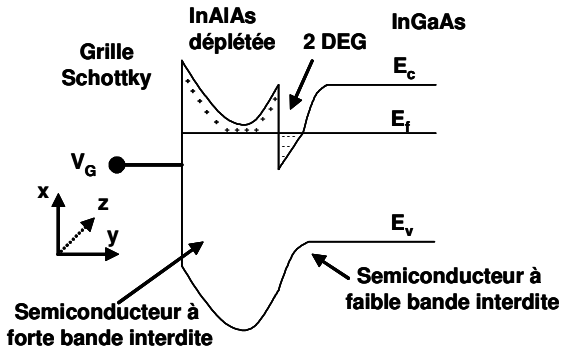


Figure I.12 : Allure de la bande de conduction à l'interface d'une hétérostructure à modulation de dopage.

Les électrons sont repoussés du contact Schottky ; il se forme une zone déplétée dans le semiconducteur. Les électrons sont alors confinés dans un puits de potentiel bidimensionnel et forment un gaz d'électrons bidimensionnel (2 DEG). La forme du puits asymétrique se rapproche de celle d'un puits triangulaire. Cette forme de potentiel V de confinement est la source d'un champ électrique $\vec{E}$ uniforme ($\vec{E} = -\vec{\nabla}V$). Tout se passe comme si les porteurs dans ce puits quantique évoluaient dans un champ magnétique $\vec{B}_R$ appelé champ de Rashba. Ce dernier peut induire une précession du spin et changer ainsi son orientation au cours de sa progression dans le canal. L'amplitude de la précession induite par le champ de Rashba est modulable via une tension appliquée sur une grille laquelle sert à modifier le potentiel de confinement préexistant.

L'hamiltonien de Rashba est habituellement écrit comme suit [Bournel00] :

$$H_R = \alpha\left[\vec{\sigma} \times \vec{k}\right] \cdot \vec{u}_y$$

où α est le paramètre de l'interaction spin - orbite qui dépend linéairement du champ électrique normal à la surface E_y et est fonction du gap du semiconducteur et de la masse effective, $\vec{\sigma}$ représente la matrice de Pauli, y la direction du champ électrique appliqué via la grille et $\vec{k}$ le vecteur d'onde de l'électron. L'hamiltonien total en supposant que l'effet Rashba domine tous les autres facteurs de couplage avec le spin est :

$H_{tot} = H_k + H_R$

où H_k est l'énergie cinétique de l'électron.

Les valeurs propres des spins up $E_\uparrow$ ou down $E_\downarrow$ sont alors :

$$E_{\uparrow,\downarrow} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \pm \alpha\left|\vec{k}\right|$$

où le signe + (-) se réfère respectivement au spin up et down et m_e^* est la masse effective de l'électron. On en déduit l'énergie de « splitting » de la bande de conduction qui est $\Delta_R = \pm\alpha k_F$ à champ nul et au niveau de Fermi.

Dans la couche d'accumulation d'une hétérojonction [Bournel00], α s'écrit $\alpha = a_{46}E_y$ où le champ électrique normal à la surface E_y dérive du potentiel appliqué V, soit : $E_y\vec{u}_y = -\vec{\nabla}V$. Lommer [Lommer88] en donne une expression théorique qui dépend des paramètres caractéristiques des bandes d'énergie des matériaux. D'après cette expression, a_{46} varie comme le rapport $\frac{\Delta_0}{E_g^3}$, avec Δ_0 l'écart énergétique du fait de l'interaction spin-orbite qui clive la bande de valence et E_g la largeur de la bande interdite. Il est donc d'autant plus grand que Δ_0 est grand et E_g faible. Pour augmenter l'intensité du couplage spin-orbite de Rashba, un semiconducteur à faible bande interdite est donc préférable.

I.6 Détection des électrons polarisés

Bien qu'un nombre important d'études ait été consacré à l'injection d'électrons polarisés dans un semiconducteur, on trouve peu d'études dans la littérature qui traitent de la collection de spin. Dans les toutes premières études, la détection de spin a été étudiée en utilisant la microscopie à effet tunnel [Suzuki99], [Sueoka93]. Cependant, un dispositif spintronique viable nécessite que l'injection et la collection soient réalisées électriquement. Il y a principalement deux papiers traitant de la collection de spin : l'un porte sur la structure Py/Al_2O_3/GaAs [Manago02] et l'autre sur Py/GaAs [Hirohata01]. Dans ces deux études, des électrons polarisés sont excités dans le GaAs par une lumière polarisée d'hélicité σ et collectés par une électrode de permalloy d'aimantation $\vec{M}$ sur laquelle une tension est appliquée. Le photo-courant qui traverse l'interface est mesuré sur des échantillons dont l'aimantation est soit dans le plan (I_0) soit le long de la normale au plan (I_n). I_0 et I_n sont une mesure de la différence en photo - courant pour une polarisation circulaire droite et gauche de la lumière pour une aimantation dans le plan ou perpendiculaire au plan.

Dans le cas de I_0, l'hélicité des photons σ (voir la Figure I.13) est perpendiculaire à l'aimantation $\vec{M}$ de la couche ferromagnétique FM, alors que dans le cas de I_n l'hélicité est soit parallèle ou anti-parallèle à l'aimantation. Une mesure de la polarisation du courant qui traverse l'interface est fournie par l'asymétrie A entre les deux courants : $A = \frac{I_n - I_0}{I_n + I_0}$. Aucun effet sur l'asymétrie A du courant photo - induit ne peut être attribué à la collection dépendante du spin sans interférence avec le dichroïsme circulaire magnétique qui peut exister dans une couche ferromagnétique. Dans le cas du permalloy, le dichroïsme circulaire magnétique est quasi-nul au voisinage de la bande interdite du GaAs (1,42 eV), où la polarisation la plus large est attendue dans le GaAs [Manago02].

Dans le travail d'Hirohata [Hirohata01] sur le permalloy déposé sur le GaAs par épitaxie moléculaire, l'asymétrie A du photo – courant a été mis en évidence à température ambiante (voir la Figure I.13). Cette différence correspond à une mesure du photo – courant dépendant du spin qui tunnelle du semiconducteur vers le métal ferromagnétique. L'asymétrie A atteint 20 % quand l'énergie des photons est proche de l'énergie de la bande interdite du GaAs, démontrant ainsi que les effets de transport de spin sont significatifs tout en excluant la possibilité d'asymétrie induite expérimentalement.

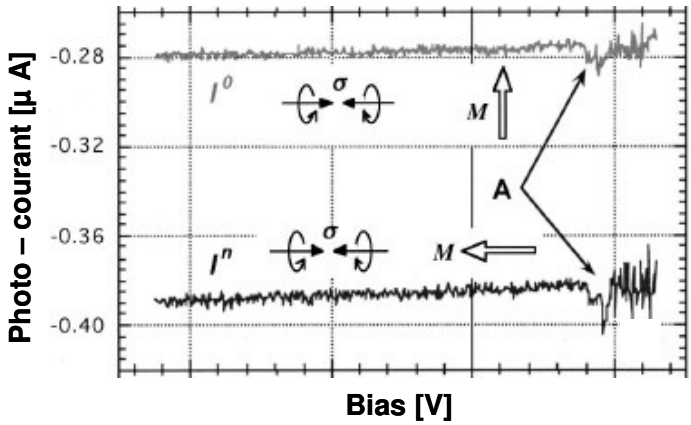


Figure I.13 : Photo - courant en fonction de la tension appliquée aux bornes de l'hétérostructure $Ni_{80}Fe_{20}$/GaAs sans champ magnétique appliqué (I_0) et avec champ magnétique appliqué (I_n) dans le cas d'un substrat dopé n (n = 10^{23} m^{-3}) et avec une longueur d'onde λ (λ = 780,0 nm) du laser excitateur.

En revanche, Manago [Manago02], qui a travaillé sur la structure Py/Al_2O_3/GaAs, a conclu à l'absence d'effet de l'hélicité sur le photo - courant observé malgré la haute qualité des barrières tunnel utilisée dans l'étude. Ce résultat négatif peut être attribué à l'existence d'états d'interface à l'interface GaAs/Isolant où les électrons polarisés peuvent être piégés avant de traverser la barrière tunnel. Si le temps du piègeage est plus long que le temps de relaxation de spin, aucun effet tunnel dépendant du spin doit être attendu. Cet effet de relaxation de spin à l'interface a été discuté par Prins [Prins95] et Jansen [Jansen98]. Il est donc nécessaire de réduire la densité de

défauts à l'interface Isolant/Semiconducteur. Notons que dans le cas d'Hirohata [Hirohata01] on n'a pas un tel effet puisque les électrons sont injectés de la bande de conduction du GaAs vers la couche ferromagnétique, sans l'intermédiaire d'états d'interface.

I.7 Références

[Albrecht03] J. D. Albrecht, D. L. Smith, Spin-polarized electron transport at ferromagnet/semiconductor Schottky contacts, Phys. Rev. B 68, 035340 (2003)

[Alvarado92] S. F. Alvarado and P. Renaud, Observation of Spin-Polarized-Electron Tunnelling from a Ferromagnet into GaAs, Phys. Rev. Lett. 68 (9), 1387 (1992)

[Alvarado95] S. F. Alvarado, Tunneling Potential Barrier Dependence of Electron Spin Polarization, Phys. Rev. Lett. 75 (3), 513 (1995)

[Aronov76] A. G. Aronov and G. E. Pikus, Spin injection into semiconductors, Sov. Phys. Semicond. 10 (6), 698 (1976)

[Aronov83] A. G. Aronov, G. E. Pikus, A. N. Titkov, Spin relaxation of conduction electrons in p-type III-V compounds, Sov. Phys. JETP 57 (3), 680 (1983)

[Bir75] G. L. Bir, A. G. Aronov, G. E. Pikus, Spin relaxation of electrons due to scattering by holes, Sov. Phys. JETP 42 (4), 705 (1975)

[Borges02] R. P. Borges, C. L. Dennis, J. F. Gregg, E. Jouguelet, K. Ounadjela, I. Petej, S. M. Thompson, M. J. Thornton, Comparative study of spin injection into metals and semiconductors, J. Phys. D : Appl. Phys. 35, 186-191 (2002)

[Bournel00] A. Bournel, Magnéto-électronique dans les dispositifs à semiconducteurs, Ann. Phys. Fr. 25 (1), 1-176 (2000)

[Bychkov84] Yu. A. Bychkov, E.I. Rashba, Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy, Sov. Phys. JETP Lett. 39, 78 (1984)

[Das89] B. Das, D. C. Miller, S. Datta, Evidence for spin splitting in $In_xGa_{1-x}As/In_{0.52}Al_{0.48}As$ heterostructures as $B \rightarrow 0$, Phys. Rev. B 39 (2), 1411(1989)

[Datta90] S. Datta and B. Das, Electronic analog of the electro - optic modulator, Appl. Phys. Lett., Vol. 56 (7), 665 (1990)

[Dorpe03] Pol Van Dorpe, Vasyl F. Motsnyi, Mayke Nijboer, Etienne Goovaerts, Viacheslav I. Safarov, Jo Das, Wim Van Roy, Gustaaf Borghs and Jo De Boeck, Highly Efficient Room Temperature Spin Injection in a Metal-Insulator-Semiconductor Light-Emitting Diode, Jpn. J. Appl. Phys. 42, L502 (2003)

[D'Yakonov71] M. I. D'Yakonov and V. I. Perel', Spin Orientation of Electrons associated with the interband absorption of light in semiconductors, Sov. Phys. JETP 33 (5), 1053 (1971)

[D'Yakonov05] M. I. D'Yakonov, Introduction to spin physics in semiconductors, Ecole thèmatique du CNRS organisé par le GDR SESAME sur "Le Spin dans les Semi-conducteurs : Physique et Applications, 2005

[Elliot54] R. J. Elliot, Theory of the Effect of Spin-Orbit Coupling on Magnetic Resonance in Some Semiconductors, Phys. Rev. 96 (2), 266 (1954)

[Fert01] A. Fert and H. Jaffrès, Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor, Phys. Rev. B 64, 184420 (2001)

[Fert02] A. Fert, J.-M. George, H. Jaffrès, G. Faini, Spin injection and experimental detection of spin accumulation, J. Phys. D : Appl. Phys. 35, 2443 (2002)

[Fiederling99] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L. W. Molenkamp, Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode, Nature 402, 787 (1999)

[Filip00] A. T. Filip, B. H. Hoving, F. J. Jedema, B. J. van Wees, Experimental search for the electrical spin injection in a semiconductor, Phys. Rev. B 62 (15), 9996 (2000)

[Fishman77] G. Fishman and G. Lampel, Spin relaxation of photoelectrons in p-type gallium arsenide, Phys. Rev. B 16 (2), 820 (1977)

[Gardelis99] S. Gardelis, C. G. Smith, C. H. W. Barnes, E. H. Linfield, D. A. Ritchie, Spin-valve effects in a semiconductor field-effect transistor : A spintronic device, Phys. Rev. B 60 (11), 7764 (1999)

[Gregg03] J. F. Gregg, R. P. Borges, E. Jouguelet, C. L. Dennis, I. Petej, S. M. Thompson, K. Ounadjela, Spin injection efficiency in spin electronic devices, J. Magn. Magn. Mater. 265, 274-289 (2003)

[Hammar99] P. R. Hammar, B. R. Bennett, M. J. Yang, Mark Johnson, Observation of Spin Injection at a Ferromagnet-Semiconductor Interface, Phys. Rev. Lett. 83 (1), 203 (1999)

[Hanbicki02] A.T. Hanbicki, B. T. Jonker, G. Itskos, G. Kioseoglou, A. Petrou, Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into a semiconductor, Appl. Phys. Lett. 80 (7), 1240 (2002)

[Hanbicki03] A.T. Hanbicki, O. M. J. van 't Erve, R. Magno, G. Kioseoglou, C. H. Li, B. T. Jonker, G. Itskos, R. Mallory, M. Mallory, M. Yasar, A. Petrou, Analysis of the transport process providing spin injection through a Fe/AlGaAs Schottky barrier, Appl. Phys. Lett. 82 (23), 4092 (2003)

[Hirohata01] A. Hirohata, Y. B. Xu, C. M. Guertler, J. A. C. Bland, S. N. Holmes, Spin-polarized electron transport in ferromagnet/semiconductor hybrid structures induced by photon excitation, Phys. Rev. B 63, 104425 (2001)

[Hu01] C.-M. Hu, Junsaku Nitta, A. Jensen, J. B. Hansen, Hideaki Takayanagi, Spin-polarized transport in a two-dimentional electron gas with interdigital-ferromagnetic contacts, Phys. Rev. B 63, 125333 (2001)

[Jansen98] R. Jansen, M. W. J. Prins, H. van Kempen, Theory of spin-polarized transport in photoexcited semiconductor/ferromagnet tunnel junctions, Phys. Rev. B 57 (7), 4033 (1998)

[Jedema03] F. J. Jedema, M. S. Nijboer, A. T. Filip, B. J. van Wees, Spin injection and spin accumulation in all-metal mesoscopic spin valves, Phys. Rev. B 67, 085319 (2003)

[Jullière75] M. Jullière, Tunneling between ferromagnetic films, Phys. Lett. 54A, 225 (1975)

[Kane98] B. E. Kane, A silicon-based nuclear spin quantum computer, Nature 393, 133 (1998)

[Kawaharazuka04] A. Kawaharazuka, M. Ramsteiner, J. Herfort, H.-P. Schönherr, H. Kostial, K. H. Ploog, Spin injection from Fe_3Si into GaAs, Appl. Phys. Lett. 85 (16), 3492 (2004)

[Kikkawa98] J. M. Kikkawa, D.D. Awschalom, Resonant Spin Amplification in n-Type GaAs, Phys. Rev. Lett. 80 (19), 4313 (1998)

[Lee99] W. Y. Lee, S. Gardelis, B.-C. Choi, Y. B. Xu, C. G. Smith, C. H. W. Barnes, D. A. Ritchie, E. H. Linfield, J. A. C. Bland, Magnetization reversal and magnetoresistance in a lateral spin-injection device, J. Appl. Phys. 85 (9), 6682 (1999)

[Lommer88] G. Lommer, F. Malcher, U. Rössler, Reduced g factor of subband Landau levels in AlGaAs/GaAs heterostructures for $B \rightarrow 0$, Phys. Rev. Lett. 60, 728 (1988)

[Manago02] T. Manago, Y. Suzuki, E. Tamura, Transport properties of ferromagnet/insulator/semiconductor tunnel junctions, J. Appl. Phys. 91 (12), 10130 (2002)

[Meier84] F. Meier, B. P. Zachachrenya, Optical Orientation, North-Holland, Amsterdam, 1984

[Monsma00] D. J. Monsma, S. S. P. Parkin, Spin polarization of tunneling current from ferromagnet/Al_2O_3 interfaces using copper-doped aluminum superconducting films, App. Phys. Lett. 77 (5), 720 (2000)

[Monzon97] F. G. Monzon, Mark Johnson, M. L. Roukes, Strong Hall voltage modulation in hybrid ferromagnet/semiconductor microstructures, Appl. Phys. Lett. 71 (21), 3087 (1997)

[Monzon99] F. G. Monzon, M. L. Roukes, Spin injection and the local Hall effect in InAs quantum wells, J. Magn. Magn. Mater. 198-199, 632-635 (1999)

[Monzon00] F. G. Monzon, H. X. Tang, M. L. Roukes, Magnetoelectronic Phenomena at a Ferromagnet-Semiconductor Interface, Phys. Rev. Lett. 84 (21), 5022 (2000)

[Motsnyi02] V.F. Motsnyi, J. De Boeck, J. Das, W. Van Roy, G. Borghs, E. Goovaerts, V.I. Safarov, Electrical spin injection in a ferromagnet/tunnel barrier/semiconductor heterostructure, Appl. Phys. Lett. 81 (2), 265 (2002)

[Motsnyi03] V. F. Motsnyi, P. Van Dorpe, W. Van Roy, E. Goovaerts, V. I. Safarov, G. Borghs, J. De Boeck, Optical investigation of electrical injection into semiconductors, Phys. Rev. B 68, 245319 (2003)

[Ohno99] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure, Nature 402, 790 (1999)

[Oestreich99] M. Oestreich, J. Hübner, D. Hägele, P. J. Klar, W. Heimbrodt, W. W. Rühle, D. E. Ashenford, B. Lunn, Spin injection into semiconductors, Appl. Phys. Lett. 74 (9), 1251 (1999)

[Prins95] M. W. J. Prins, H. van Kempen, H. van Leuken, R. A. de Groot, W. Van Roy, and J. De Boeck, Spin-dependent transport in metal/semiconductor tunnel junctions, J. Phys.: Condens. Matter 7, 9447 (1995)

[Ramsteiner02] M. Ramsteiner, H. Y. Hao, A. Kawaharazuka, H. J. Zhu, M. Kästner, R. Hey, L. Däweritz, H. T. Grahn, K. H. Ploog, Electrical spin injection from ferromagnetic MnAs metal layers into GaAs, Phys. Rev. B 66, 081304(R) (2002)

[Rashba60] E.I. Rashba, Properties of semiconductors with an extremum loop, I/ Cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop, Sov. Phys. Solid State 2, 1109 (1960)

[Rashba00] E.I. Rashba, Theory of electrical spin injection : Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem, Phys. Rev. B 62 (24), R16 267 (2000)

[Schmidt00] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, B. J. van Wees, Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor, Phys. Rev. B 8 (62), R4790 (2000)

[Smith01] D. L. Smith and R. N. Silver, Electrical spin injection into semiconductors, Phys. Rev. B 64, 045323 (2001)

[Stearns77] M. B. Stearns, Simple explanation of tunneling spin-polarization of Fe, Co, Ni and its alloys, J. Magn. Magn. Mater. 5, 167-171 (1977)

[Sueoka93] K. Sueoka, K. Mukasa, K. Hayakawa, Possibility of Observing Spin-Polarized Tunneling Current Using Scanning Tunneling Microscope with Optically Pumped GaAs, Jpn. J. Appl. Phys. 32, Part. 1 (6B), 2989 (1993)

[Sugahara04] S. Sugahara and M. Tanaka, A spin metal-oxide-semiconductor field-effect transistor using half-metallic-ferromagnet contacts for the source and drain, Appl. Phys. Lett. 84 (13), 2307 (2004)

[Suzuki99] Y. Suzuki, W. Nabhan, R. Shinohara, K. Yamaguchi, T. Katayama, Spin- sensitive scanning tunnelling microscope using GaAs optically pumped tips, J. Magn. Magn. Mater. 198-199, 540 (1999)

[Sze69] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Device, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969

[Tedrow71] P. M. Tedrow and R. Meservey, Spin-Dependent Tunneling into Ferromagnetic Nickel, Phys. Rev. Lett. 26 (4), 192 (1971)

[Tedrow73] P. M. Tedrow and R. Meservey, Spin Polarization of Electrons Tunneling from Films of Fe, Co, Ni, and Gd, Phys. Rev. B 7 (1), 318 (1973)

[Teresa99] J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, A. Vaurès, Inverse Tunnel Magnetoresistance in $Co/SrTiO_3/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$: New Ideas on Spin-Polarized Tunneling, Phys. Rev. Lett. 82 (21), 4288 (1999)

[Wang05] R. Wang, X. Jiang, R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, S. S. P. Parkin, S. R. Bank, J. S. Harris, Increase in spin injection efficiency of a CoFe/MgO(100) tunnel spin injector with thermal annealing, Appl. Phys. Lett. 86, 052901 (2005)

[Weisbuch91] C. Weisbuch, B. Vinter, Quantum Semiconductor Structures-Fundamentals and Applications, Academic, Boston, 1991

[Wolf01] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, Spintronics : A Spin-Based Electronics Vision for the future, Science 294, 1488 (2001)

[Yafet68] Y. Yafet, Conduction - electron spin relaxation by transition - element impurities in copper, Journal of Applied Physics 39, 853 (1968)

[Zerrouati88] K. Zerrouati, F. Fabre, G. Bacquet, J. Bandet, J. Frandon, Spin-lattice relaxation in p-type gallium arsenide single crystals, Phys. Rev. B 37 (3), 1334 (1988)

[Zhu01] H. J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H. P. Schönherr, K. H. Ploog, Room-Temperature Spin Injection from Fe into GaAs, Phys. Rev. Lett. 87 (1), 016601(2001)

II SPINTRONIQUE DANS LE SILICIUM

II.1 Introduction

Au cours du chapitre I, nous avons vu qu'un dispositif spintronique à base de semiconducteur est opérationnel si nous avons une injection efficace de spins polarisés dans le semiconducteur, une conservation du spin des porteurs lors du transport dans le canal semiconducteur, et une collection sélective en spin. On a vu notamment que l'injection électrique de spin d'un métal ferromagnétique dans un semiconducteur nécessite l'utilisation d'une barrière tunnel (barrière d'oxyde ou barrière Schottky). Le silicium a déjà été employé dans des dispositifs spintroniques expérimentaux comme le « transistor à vanne de spin » [Monsma95]. Toutefois, le transport des courants polarisés en spin dans le silicium n'a pas été exploité. Etant donné que la technologie du silicium représente plus de 90 % du marché du semiconducteur, l'exploitation des phénomènes de transport dépendant du spin dans le silicium pourrait introduire de nouvelles fonctionnalités au sein des dispositifs électroniques. Cela passe notamment par l'étude des propriétés de transport de spin dans le silicium et dans des barrières tunnel obtenues sur silicium.

II.2 Etude du temps de relaxation de spin dans le silicium

II.2.a Introduction

Les mécanismes de relaxation de spin dans un semiconducteur dépendent largement de la structure de bande d'énergie. La Figure II.1 rappelle la structure de bande du Si et du GaAs. La bande de conduction est constituée de sous-bandes. Le bas de la bande de conduction se situe le long des axes <100> (Δ ou X) pour le Si, ou à $\vec{k} = \vec{0}$ (Γ) pour le GaAs. Comme vu précédemment, les bandes de valence pour le Si et le GaAs se composent de plusieurs sous-bandes et leur extrémité se situe à $\vec{k} = \vec{0}$.

Le clivage Δ_0 de la bande « split-off » (dû au couplage spin-orbite) est important dans le cas du GaAs (Δ_0 = 0,34 eV) et quasiment négligeable dans le cas du Si (Δ_0 = 0,04 eV) [Bournel00], [Cavassilas01].

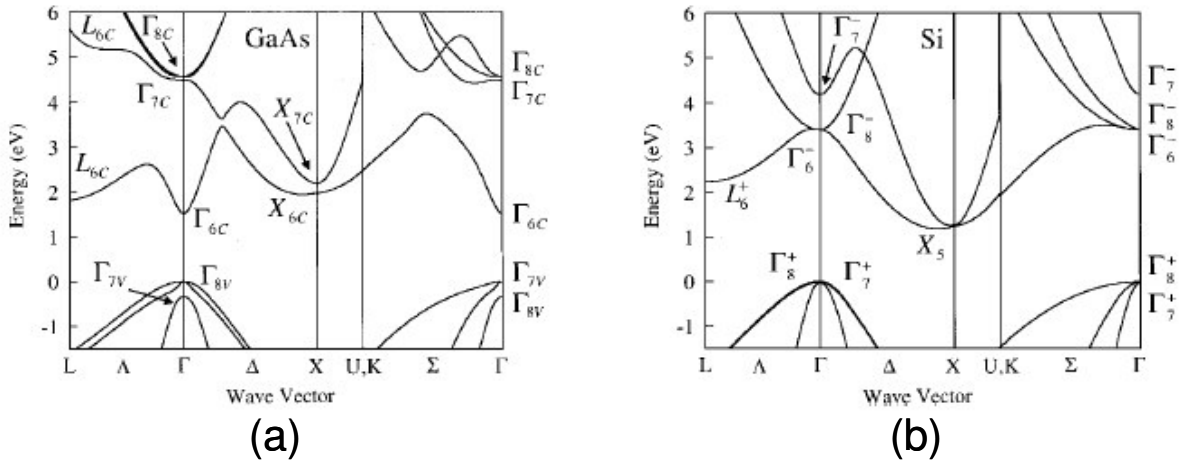


Figure II.1 : Structure de bandes d'énergie pour le GaAs (a) et le Si (b) [Cavassilas01].

Le faible écart énergétique Δ_0 du Si indique que le couplage spin-orbite est faible dans ce semiconducteur et que l'on peut s'attendre à des durées de vie des spins dans ce dernier plus importantes que dans le GaAs.

II.2.b Temps de vie de spin dans le silicium dopé n

Le mécanisme D'Yakonov Perel' de relaxation de spin ne peut pas s'appliquer au silicium étant donné que ce dernier est centro-symétrique (voir le paragraphe I.5.c). Deux autres mécanismes peuvent être considérés : le mécanisme Elliot-Yafet (EY) et Bir, Aronov et Pikus (BAP). Or, le mécanisme BAP est important à basse température et à haute concentration d'accepteurs (voir la Figure I.11). A température ambiante, on peut donc s'attendre à ce qu'un mécanisme de type EY puisse rendre compte des durées de vie des spins dans le silicium dopé n.

L'étude du temps de relaxation de spin dans le silicium dopé n a été effectuée par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) [Lépine1970] sur une large gamme de températures, allant de 20 à 300 K. Dans le domaine des hautes températures (150 K≤ T ≤300 K), où la plupart des électrons sont excités dans la bande de conduction, la valeur et la dépendance en température de la largeur de la raie de RPE sont bien décrites par le mécanisme de relaxation de Elliot-Yafet. Le mécanisme prédominant est la diffusion sur des phonons, la perte de cohérence due à la collision des électrons avec les impuretés ionisées étant négligeable. En effet, les auteurs observent qu'à la même température, la largeur de raie varie seulement de 10 % entre un échantillon non-dopé (échantillon intrinsèque) et un échantillon dopé à 8.10^{16} cm^{-3} au phosphore.

La largeur de la raie Δ_{Ph} à température ambiante est de 8 Gauss et est indépendante de la concentration en dopant. La relation liant la largeur de la raie Δ_{Ph} et le temps de relaxation de spin τ_{sf} est $\Delta_{Ph} = \frac{2}{\tau_{sf}\gamma_e}$, avec γ_e le facteur gyromagnétique de l'électron. γ_e est défini par $\gamma_e = \frac{g\mu_b}{\hbar}$, où g est le facteur de Landé de l'électron (g≈2). Dans ces conditions, on trouve que τ_{sf} = 1,4.10^{-8} s, à température ambiante. On en déduit la longueur de diffusion λ_{sf} du spin dans le silicium à température ambiante à partir de la relation de la diffusion :

$$\lambda_{sf} = \sqrt{D\tau_{sf}}$$

où D est le coefficient de diffusion. On rappelle que D est fonction de la mobilité des électrons μ_e d'après la relation d'Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{q}\mu_e$$

avec q la valeur absolue de la charge de l'électron et k_B la constante de Boltzmann.

La mobilité des électrons dans le silicium à température ambiante est d'environ 1500 cm^2/volt*sec pour une concentration en dopant autour de 1.10^{15} cm^{-3} [Sze69]. On trouve alors une longueur de diffusion des spins d'environ 7 microns, à température ambiante.

La largeur de la raie de RPE varie très peu en fonction du dopage (10 % entre 7,5.10^{14} cm^{-3} et 8.10^{16} cm^{-3}). Par ailleurs, la mobilité des électrons μ_e diminue d'un facteur 2 sur cette gamme de dopage [Sze69] ce qui donne une longueur de diffusion du spin dans le silicium de plusieurs microns jusqu'au moins une concentration de 1.10^{17} cm^{-3}.

II.2.c Temps de vie de spin dans le silicium dopé p

Dans un semiconducteur dopé p, les électrons polarisés en spin interagissent avec les trous. Le mécanisme BAP devrait être significatif, et on s'attend à une diminution de la longueur de diffusion de spin. On trouve dans la littérature beaucoup d'études de RPE effectuées sur du silicium dopé n mais très peu, à notre connaissance, sur du silicium dopé p. On peut citer les travaux de Willenbrock en 1953 [Willenbrock1953], toujours par RPE, sur du silicium dopé p ou n, avec une concentration en dopant variant de 5.10^{17} à 5.10^{18} cm^{-3}. Dans cette étude, une largeur de raie d'absorption d'environ 4 à 5 Gauss a été trouvée à 78 K pour les deux types de dopage. Ceci indique qu'à 78 K nous avons une longueur de diffusion de spin comparable quelque soit le type de dopage.

II.2.d Comparaison entre le Si et le GaAs

Si le mécanisme DP domine dans le GaAs, nous pouvons alors écrire la longueur de diffusion des spins λ_{sf} (voir le paragraphe I.5.c) :

$$\lambda_{sf} = \sqrt{D\tau_{sf}} = \sqrt{\left(\frac{k_B T}{q}\right)\mu_e \tau_{sf}} = \sqrt{\frac{k_B T \hbar E_g}{B(k_B T)^3 m_e^*}}$$

avec B une constante caractéristique de la structure de la bande de conduction du SC, m_e^* la masse effective de l'électron et E_g le gap du semiconducteur.

Notons que, dans ce cas, la longueur de diffusion λ_{sf} ne dépend pas de la mobilité des électrons μ_e et que la perte de cohérence de spin est due à l'absence de centre de symétrie dans le cristal. Dans le cas du Si de type n, on s'attend à ce que le mécanisme EY décrive les longueurs de diffusion de spin, le mécanisme DP étant inexistant (cristal centro-symétrique) et le mécanisme BAP n'étant important qu'à hautes concentrations d'accepteurs.

Si le mécanisme EY domine dans le GaAs et le Si, on s'attend à ce que le mécanisme EY soit moins efficace dans le silicium et donc à des longueurs de diffusion plus importantes. En effet, le temps de vie du spin τ_{sf} s'écrit, quand EY domine (voir le paragraphe I.5.b) :

$$\frac{1}{\tau_{sf}} = A\left(\frac{\Delta_0}{E_g + \Delta_0}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon_e}{E_g}\right)^2 \frac{1}{\tau_m}$$

avec A une constante, τ_m la durée entre deux collisions aboutissant à un changement de moment $\vec{k}$ initial à $\vec{k}'$ final, et ε_e l'énergie cinétique de l'électron. En utilisant la loi de la diffusion et la relation d'Einstein, on en déduit que :

$$\lambda_{sf} = \frac{\mu_e}{q}\left(\frac{\Delta_0 + E_g}{\Delta_0}\right)\left(\frac{E_g}{\varepsilon_e}\right)\sqrt{\frac{k_B T m_e^*}{A}}$$

Malgré la plus haute mobilité des électrons dans le GaAs comparée au silicium (μ_e = 8000 cm^2/volt*sec pour le GaAs) [Mathieu98], une plus basse valeur du couplage spin-orbite (Δ_0 = 0,04 eV pour Si et Δ_0 = 0,34 eV pour GaAs) combinée à un gap relativement plus faible pour le silicium (E_g = 1,12 eV pour Si et E_g=1,43 eV pour GaAs) mène à des longueurs de diffusion plus importantes pour le silicium que le GaAs.

Bien que tous les mécanismes contrôlant la relaxation des spins en fonction de la température et du dopage ne soient pas parfaitement compris dans les semiconducteurs, les études expérimentales montrent des longueurs de cohérence de spin bien plus importantes que dans les métaux. En effet, le GaAs et le Si peuvent avoir des longueurs de diffusion du spin de

plusieurs microns à basses températures [Lépine1970], [Hägele98], [Kikkawa98], [Kikkawa99]. Cependant, à température ambiante, seul le silicium conserve des longueurs de diffusion de l'ordre du micron [Lépine1970]. Ce résultat fait du silicium un bon candidat pour l'obtention de composants spintroniques à base de semiconducteur pouvant fonctionner à température ambiante. En revanche, dans un dispositif spintronique basé sur le silicium, il ne sera pas envisageable d'utiliser l'effet Rashba pour manipuler le spin en raison du faible couplage spin-orbite de Rashba [Wilamowski02]. La manipulation reste toutefois possible dans le silicium en utilisant un champ magnétique extérieur produit, par exemple, par un pulse de courant induisant une précession de Larmor.

Contrairement aux semiconducteurs III-V, le silicium n'a fait l'objet, à ce jour, que de peu de travaux de recherche visant à étudier l'injection de spin. Nous citerons ici les résultats d'une étude récente sur le silicium, qui représente à nos yeux une percée significative dans ce domaine.

II.3 Injection de spin dans le silicium

Dans cette étude, Dennis et al. ont utilisé un dispositif test appelé « transistor à diffusion de spin » [Gregg97], [Dennis03], [Dennis04], [Dennis05_1], [Dennis05_2].

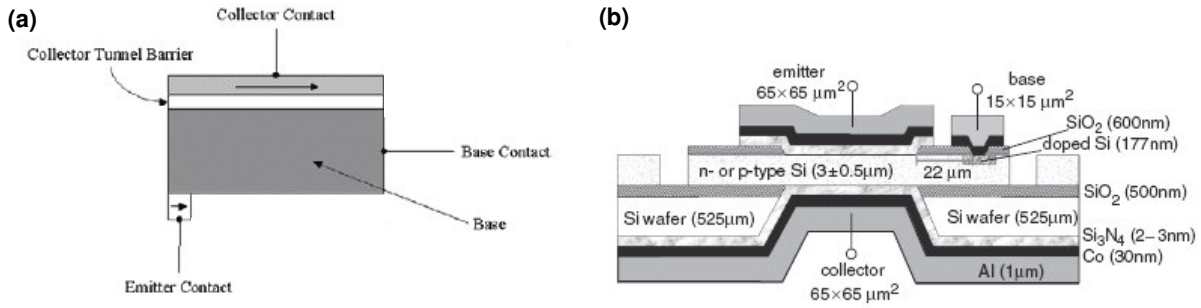


Figure II.2 : (a) Schéma de principe du transistor à diffusion de spin. (b) Schéma du transistor tel que fabriqué avec sa base en silicium. L'émetteur et le collecteur sont des jonctions métal ferromagnétique-isolant-semiconducteur. Le contact de la base est ohmique (jonction métal ferromagnétique-semiconducteur). La séparation collecteur-émetteur est de 2,2 μm et la séparation émetteur-base est de 22 μm [Dennis03].

Ce transistor, similaire à un transistor à jonction bipolaire, comporte un émetteur ferromagnétique capable d'injecter des électrons polarisés en spin via une barrière tunnel dans le silicium. Ces électrons traversent ensuite la base par diffusion et sont collectés par une seconde

électrode ferromagnétique via une barrière tunnel. Le schéma du transistor est représenté par la Figure II.2.

La structure de test est réalisée dans un substrat SOI (Silicon-On-Insulator) avec une couche de silicium actif de type p ou n faiblement dopé (la résistivité est de 17-33 Ω.cm ce qui correspond à un dopage de 10^{14} à 10^{15} cm^{-3}) [Dennis04]. Les électrodes ferromagnétiques (émetteur et collecteur) sont déposées par pulvérisation cathodique et se trouvent de part et d'autre de la couche de silicium actif. Il s'agit donc d'une structure verticale avec un des contacts du transistor à l'arrière du substrat. Une barrière tunnel de Si_3N_4 est insérée entre les électrodes et le silicium par épitaxie à basse pression. Ainsi, l'émetteur et le collecteur sont des jonctions FM/Si_3N_4/Si. La base est un contact ohmique entre le métal ferromagnétique et une zone de silicium fortement dopée (FM/Si dopé à ≈ 1.10^{20} cm^{-3}).

Le transistor fonctionne en mode émetteur commun avec un champ magnétique appliqué dans le plan du transistor (perpendiculaire au courant). Les électrodes ferromagnétiques du collecteur et de l'émetteur ont été conçues de manière à ce que le champ coercitif (ou champ de retournement de l'aimantation) du collecteur soit plus bas que celui de l'émetteur. Ainsi, l'application d'un champ magnétique permet d'avoir les aimantations de l'émetteur et du collecteur dans un état parallèle ou antiparallèle, donnant la possibilité d'observer un effet de magnétorésistance tunnel (TMR) décelable via une modulation du courant du collecteur. En effet, si l'injection et la collection sont sélectives en spin, ce dispositif devrait montrer un gain en courant du collecteur dépendant du champ magnétique. Cette modulation du gain a été constatée expérimentalement [Dennis03], [Dennis04], [Dennis05_1]. En appliquant le modèle de Jullière [Jullière75], Dennis et al. [Dennis04], [Dennis05_1] ont déduit une polarisation en spin de 2,5 % environ pour le silicium dopé p et de 10 % environ pour le silicium dopé n, à température ambiante. La valeur expérimentale de la polarisation en spin est plus basse que la valeur théorique qui est d'environ 40 % pour un métal ferromagnétique tel que le Co. Ceci peut s'expliquer par les mécanismes de transport à travers la barrière de Si_3N_4. En effet, le transport procède par un mécanisme de « saut » (« hopping ») sur des défauts dans la barrière pour les faibles valeurs de tension appliquée et par une conduction tunnel (de type Fowler-Nordheim) à plus hautes tensions. Le premier régime de conduction assisté par défaut est connu pour détruire la polarisation en spin [Manoharan98]. D'ailleurs, aucun signal de TMR n'est observé dans ce régime. A plus hautes tensions, on peut s'attendre à ce que ce régime de conduction, bien que non-dominant, entraîne une dégradation du signal de TMR.

Ces résultats sont encourageants car ils semblent montrer : 1/ que des électrons polarisés peuvent être injectés et collectés à travers une barrière tunnel dans le silicium ; 2/ qu'il est

possible de maintenir la cohérence de ces derniers dans du silicium dopé p ou n sur une distance de quelques microns (égale à la séparation émetteur-collecteur). Cependant, ce travail souligne la nécessité d'avoir des barrières tunnel de bonne qualité (absence de mécanismes de conduction via des défauts).

II.4 Fabrication de barrières tunnel et impact sur l'injection de spin dans le semiconducteur

Afin d'injecter efficacement des électrons polarisés en spin dans un semiconducteur, l'injection tunnel de spin est préférable à une injection directe dans le semiconducteur [Rashba00], [Smith01], [Fert01]. Cependant, ceci nécessite la fabrication de barrières tunnel de bonne qualité qui ne présentent pas, dans le cas des barrières très minces, de « pinholes » [Borges02], [Gregg03].

Nous allons discuter de l'efficacité de l'injection tunnel et de la fabrication de deux barrières tunnel, SiO_2 et Al_2O_3, que nous avons choisi d'utiliser pour notre dispositif test.

Cas du SiO_2 :

Dieny et al. [Dieny98] rapportent une étude des propriétés de transport, magnétique et structural de multicouches de (Co/SiO_2).

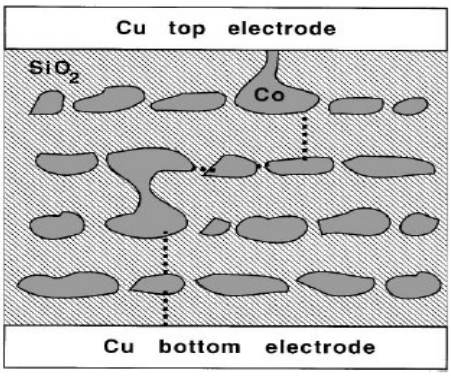


Figure II.3 : Représentation schématique d'une section transversale d'une multicouche de (Co/SiO_2). Les lignes en pointillé représentent un chemin de conduction à travers la structure [Dieny98].

Ces multicouches sont constituées de couches de particules de Co noyées dans une matrice de SiO_2 amorphe déposée par pulvérisation cathodique (voir la Figure II.3).

L'épaisseur des couches de Co varie de 15 à 25 Å et celle du SiO_2 de 35 à 50 Å. Les propriétés de conduction dans le plan (CIP) ou perpendiculaire au plan (CPP) sont étudiées. Un signal de magnétorésistance est détecté dans les deux configurations, CIP et CPP.

Ce signal est interprété en terme de courant tunnel dépendant du spin entre les particules de Co à travers le SiO_2 amorphe. Notons que des recuits compris entre 250 et 350 °C ne semblent pas créer

d'oxydation sévère aux interfaces Co/SiO_2. Le signal de magnétorésistance (MR) est de quelques % à température ambiante.

Ceci est un résultat encourageant qui motive l'étude de l'injection d'électrons polarisés d'une électrode ferromagnétique à travers un oxyde tunnel de SiO_2 dans le silicium.

Pour nos dispositifs test, on a opté pour une barrière de SiO_2 thermique, dont la croissance se fait à partir du silicium dans une atmosphère contenant de l'oxygène. Cet oxyde est connu pour être de très bonne qualité, étant utilisé de façon standard dans la technologie CMOS actuelle.

Cas du Al_2O_3 :

Les barrières tunnel d'Al_2O_3 sont utilisées de façon standard dans les jonctions tunnel magnétiques (MTJ). Ces barrières permettent d'injecter des spins d'une électrode ferromagnétique vers une autre électrode ferromagnétique et d'obtenir des magnétorésistances tunnel (TMR) de plus de 50 % à température ambiante [Tsunoda02]. La méthode générale pour fabriquer ces barrières consiste à déposer une couche d'aluminium puis à l'oxyder. Cependant, il est difficile de transférer une telle méthode pour fabriquer des barrières d'Al_2O_3 sur silicium. En effet, l'Al diffuse dans le silicium. La preuve expérimentale d'une telle diffusion a été apportée par des études de Microscopie Electronique à Transmission (TEM) comme illustré par la Figure II.4 [Dennis05_2]. On voit clairement une diffusion de l'Al et de l'O dans le silicium.

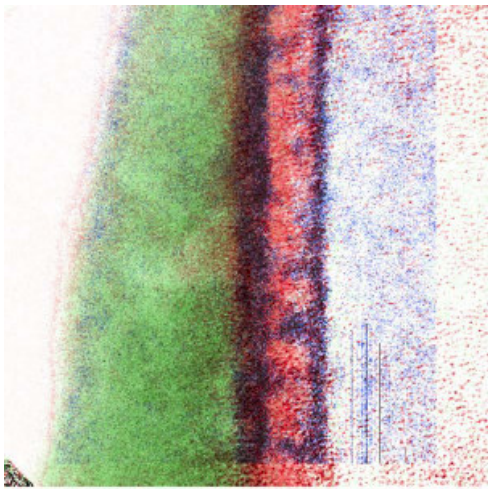


Figure II.4 : Image obtenue par TEM avec EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) d'une couche d'Al_2O_3 sur Si. Le vert est pour le Si, le rouge pour l'Al, et le bleu pour l'O [Dennis05_2].

Une solution possible pour surmonter ce problème est d'utiliser les oxydes Medium-K d'Al_2O_3 déposés par Atomic Layer Deposition (ALD) avec une interface de SiO_2 élaborée chimiquement sur silicium [Chang03]. Pour des épaisseurs de 4 nm d'Al_2O_3 ALD sur 0,7 nm de SiO_2, il a été montré que les électrons traversent la barrière par un mécanisme de tunnel Fowler-Nordheim ce qui indique que la barrière est de bonne qualité.

Pour quelques lots de test, on a opté pour l'utilisation de telles barrières tunnel.

II.5 Références

[Borges02] R. P. Borges, C. L. Dennis, J. F. Gregg, E. Jouguelet, K. Ounadjela, I. Petej, S. M. Thompson, M. J. Thornton, Comparative study of spin injection into metals and semiconductors, J. Phys. D : Appl. Phys. 35, 186-191 (2002)

[Bournel00] A. Bournel, Magnéto-électronique dans les dispositifs à semiconducteurs, Ann. Phys. Fr. 25 (1), 1-176 (2000)

[Cavassilas01] N. Cavassilas, F. Aniel, K. Boujdaria, G. Fishman, Energy-band structure of GaAs and Si : A sps* $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ method, Phys. Rev. B 64, 115207 (2001)

[Chang03] Y. Chang, Etude de caractérisation de matériaux diélectriques de grille à forte permittivité pour les technologies CMOS ultimes, thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003

[Dennis03] C. L. Dennis, C. Sirisathitkul, G. J. Ensell, J. F. Gregg, S. M. Thompson, High current gain silicon-based spin transistor, J. Phys. D : Appl. Phys. 36, 81-87 (2003)

[Dennis04] C. L. Dennis, A Silicon-Based Spin Transistor, Ph. D. Thesis, The University of Oxford, Oxford, 2004

[Dennis05_1] C. L. Dennis, C. V. Tiusan, J. F. Gregg, G. J. Ensell, S. M. Thompson, Silicon spin diffusion transistor : materials, physics and device characteristics, IEE Proc. -Circuits Devices Syst. 152 (4), 340 (2005)

[Dennis05_2] C. L. Dennis, C. V. Tiusan, R. A. Ferreira, J. F. Gregg, G. J. Ensell, S. M. Thompson, P. P. Freitas, Tunnel barrier fabrication on Si and its impact on a spin transistor , J. Magn. Magn. Mater. 290-291, 1383-1386 (2005)

[Dieny98] B. Dieny, S. Sankar, M. R. McCartney, D. J. Smith, P. Bayle-Guillemaud, A. E. Berkowitz, Spin-dependent tunneling in discoutinuous metal/insulator multilayers, J. Magn. Magn. Mater. 185, 283-292 (1998)

[Fert01] A. Fert and H. Jaffrès, Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor, Phys. Rev. B 64, 184420 (2001)

[Gregg97] J. Gregg, W. Allen, N. Viart, R. Kirschman, C. Sirisathitkul, J. - P. Schille, M. Gester, S. Thompson, P. Sparks, V. Da Costa, K. Ounadjela, M. Skvarla, The art of spin electronics, J. Magn. Magn. Mater. 175, 1-9 (1997)

[Gregg03] J. F. Gregg, R. P. Borges, E. Jouguelet, C. L. Dennis, I. Petej, S. M. Thompson, K. Ounadjela, Spin injection efficiency in spin electronic devices, J. Magn. Magn. Mater. 265, 274-289 (2003)

[Hägele98] D. Hägele, M. Oestreich, W. W. Rühle, Spin transport in GaAs, Appl. Phys. Lett. 73 (11), 1580 (1998)

[Jullière75] M. Jullière, Tunneling between ferromagnetic films, Phys. Lett. 54A, 225 (1975)

[Kikkawa98] J. M. Kikkawa, D.D. Awschalom, Resonant Spin Amplification in n-Type GaAs, Phys. Rev. Lett. 80 (19), 4313 (1998)

[Kikkawa99] J.M. Kikkawa and D.D. Awschalom, Lateral drag of spin coherence in gallium arsenide, Nature 397, 139 (1999)

[Lépine70] D. J. Lépine, Spin Resonance of Localized and Delocalized Electrons in Phosphorus-Doped Silicon between 20 and 30 °K, Phys. Rev. B 2 (7), 2429 (1970)

[Manoharan98] S. Sundar Manoharan, D. Elefant, G. Reiss, J. B. Goodenough, Extrinsec giant magnetoresistance in chromium (IV) oxide, CrO_2, Appl. Phys. Lett. 72 (8), 984 (1998)

[Mathieu98] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 4ème édition, Masson, Paris, 1998

[Monsma95] D. J. Monsma, J. C. Lodder, Th. J. A. Popma and B. Dieny, Perpendicular Hot Electron Spin-Valve Effect in a New Magnetic Field Sensor : The spin-valve transistor, Phys. Rev. Lett. 74 (26), 5260 (1995)

[Rashba00] E.I. Rashba, Theory of electrical spin injection : Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem, Phys. Rev. B 62 (24), R16 267 (2000)

[Smith01] D. L. Smith and R. N. Silver, Electrical spin injection into semiconductors, Phys. Rev. B 64, 045323 (2001)

[Sze69] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Device, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969

[Tsunoda02] M. Tsunoda, K. Nishikawa, S. Ogata, M. Takahashi, 60 % magnetoresistance at room temperature in Co-Fe/Al-O/Co-Fe tunnel junctions oxidized with Kr-O_2 plasma, Appl. Phys. Lett. 80 (17), 3135 (2002)

[Wilamowski02] Z. Wilamowski, W. Jantsch, H. Malissa, U. Rössler, Evidence and evaluation of the Bychkov-Rashba effect in SiGe/Si/SiGe quantum wells, Phys. Rev. B 66, 195315 (2002)

[Willenbrock1953] F. K. Willenbrock and N. Bloembergen, Paramagnetic Resonance in N- and P-Type Silicon, Phys. Rev. 91, 1281 (1953)

III CONCEPTION D'UN DISPOSITIF TEST POUR L'ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INJECTION DE SPIN DANS LE SILICIUM

III.1 Introduction

Contrairement au GaAs, le silicium ne présente pas un gap direct. Par conséquent, les méthodes optiques qui ont été développées pour les semiconducteurs III-V ne peuvent pas être utilisées pour étudier les phénomènes reliés au spin dans le silicium. En effet, l'orientation optique dans le silicium (phénomène qui consiste à créer des électrons polarisés dans la bande de conduction par une lumière polarisée circulairement) comparée aux semiconducteurs III-V est très peu efficace. Les polarisations de spin obtenues sont inférieures à 1 % [Lampel68]. Seule la résonance paramagnétique électronique (RPE) a permis d'étudier les durées de vie des spins dans le silicium. Cependant, cette dernière ne permet pas de démontrer le phénomène d'injection de spin dans le silicium. Actuellement, seul le dispositif test de Dennis et al. [Dennis03], [Dennis04], [Dennis05] semble avoir montré une injection et une collection efficaces de spin dans le silicium, mises en évidence par la variation de résistance obtenue lorsque l'aimantation des électrodes ferromagnétiques passe d'une configuration parallèle à une configuration antiparallèle.

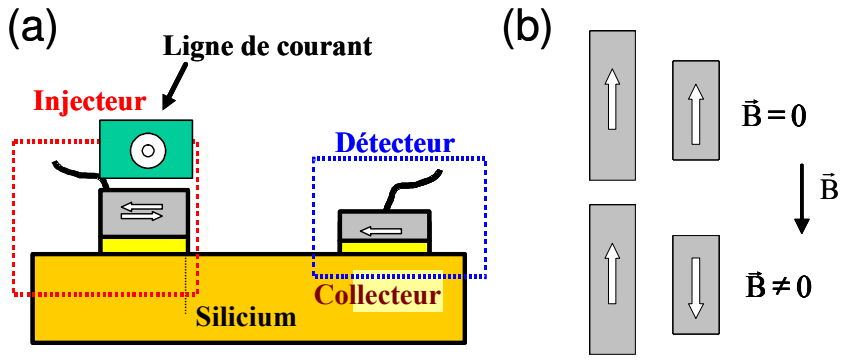


Figure III.1 : (a) Schéma de principe du dispositif test. (b) Schéma représentant les électrodes ferromagnétiques de l'injecteur et du collecteur avec deux formes différentes. L'aimantation des électrodes ferromagnétiques peut être contrôlée soit à l'aide d'une ligne de courant servant à générer un champ magnétique local (a) soit à l'aide d'un champ magnétique extérieur si les électrodes ferromagnétiques ont des champs de retournement différents grâce à l'anisotropie de forme (b).

La Figure III.1(a) montre le schéma de principe du dispositif test que nous avons fabriqué et étudié pour l'étude de l'injection et de la collection d'électrons polarisés en spin dans le silicium. Il est dérivé du transistor à rotation de spin proposé par Datta et Das [Datta90]. Il comprend un injecteur d'électrons polarisés en spin, un canal en silicium permettant la propagation des électrons polarisés en spin vers le collecteur et un collecteur d'électrons sélectif en spin. Le collecteur et l'injecteur sont des jonctions tunnel de type Métal Ferromagnétique/Isolant/Si (FMIS). Les deux états sont définis par l'orientation relative des aimantations des deux électrodes ferromagnétiques. L'aimantation de l'électrode ferromagnétique de l'injecteur et du collecteur peut être contrôlée soit à l'aide d'une ligne de courant servant à générer un champ magnétique local (voir la Figure III.1(a)) soit à l'aide d'un champ magnétique extérieur si les électrodes ferromagnétiques de l'injecteur et du collecteur ont des champs coercitifs (de retournement) différents obtenus grâce à l'anisotropie de forme (voir la Figure III.1(b)).

Par la suite, nous allons présenter l'architecture du dispositif, l'enchaînement technologique permettant sa réalisation, ainsi que les problèmes technologiques rencontrés lors de sa fabrication.

III.2 Architecture du dispositif test

La structure simple de la Figure III.1 présente deux diodes tête-bêche. Par conséquent, le courant ne peut pas passer entre l'injecteur et le collecteur. Nous avons besoin d'une structure de type transistor bipolaire pour tester électriquement l'injection et la collection de spin dans le silicium.

La Figure III.2 donne le schéma détaillé de notre dispositif test. L'introduction de contacts ohmiques (la base et le drain) permet de régler séparément le courant d'injection et de détection. La profondeur des zones implantées P^+ et N^+ est de plusieurs 100 nm (environ 300 nm). La profondeur de la zone implantée N sous le collecteur est d'environ 30 nm. Pour simplifier, on nommera « caisson » les implantations de surface P^+ et N^+.

L'application d'une tension négative sur l'injecteur permet d'injecter des électrons polarisés en spin dans le silicium dopé p. La tension appliquée sur le collecteur est positive afin de collecter les électrons à partir du silicium dopé n.

La base (caisson P^+) permet de mettre à la masse le substrat de silicium dopé p. Le drain (caisson N^+) permet d'évacuer les électrons avec le spin opposé à l'aimantation du collecteur. Sans drain, les électrons avec le « mauvais » spin s'accumuleraient sous le collecteur. Après un

certain temps sous le collecteur, les « mauvais » spins finiraient par changer d'orientation pour finalement traverser la barrière tunnel. Ceci justifie la présence de la base et du drain et, par conséquent, un dispositif à 4 contacts.

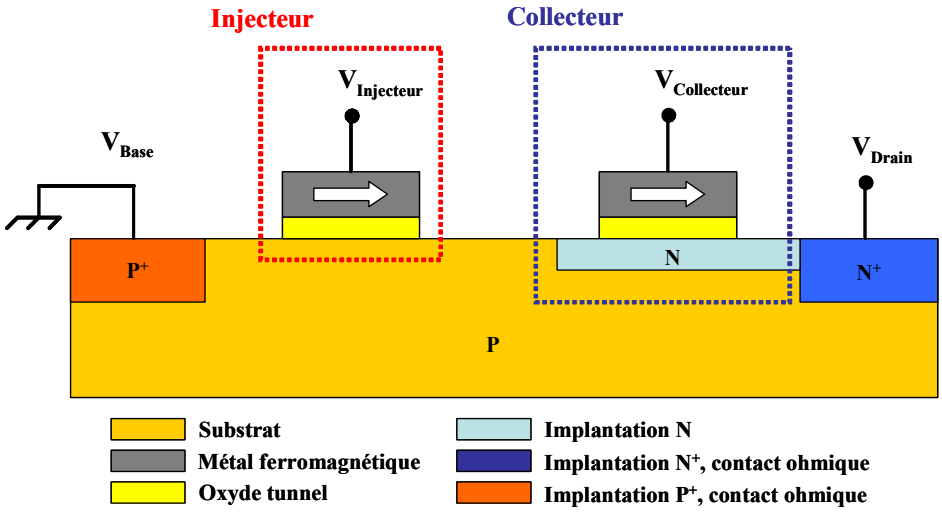


Figure III.2 : Schéma détaillé du dispositif test.

Pour injecter des électrons d'une électrode ferromagnétique dans le silicium, on a deux possibilités : (i) utiliser un substrat de silicium dopé p ; (ii) utiliser un substrat de silicium dopé n. Pour la collection des électrons du substrat vers l'électrode ferromagnétique, on peut aussi utiliser l'un ou l'autre type de dopage. Par la suite, on va justifier le choix du dopage dans notre dispositif pour l'injection et la collection.

Jonction FM/Oxyde/Si dopé p : injection d'électrons dans Si-p pour $V_G<0$

On s'attend aux caractéristiques courant-tension I-V de la Figure III.3 pour une jonction FM/Oxyde/Si dopé p (le substrat est à la masse et la polarisation V_G est appliquée sur le métal ferromagnétique FM). La branche ($V_G<0$) correspond à l'injection d'électrons du métal ferromagnétique vers la bande de conduction du semiconducteur dopé p. On est dans le régime d'accumulation des trous et on a « rapidement » du courant pour de faibles valeurs de $V_G<0$. Pour collecter des électrons à partir du silicium dopé p, il faut appliquer des $V_G>>0$ de façon à se placer dans le régime d'inversion. Cette situation correspond à la collection d'électrons très chauds et on est en limite de claquage de la jonction tunnel.

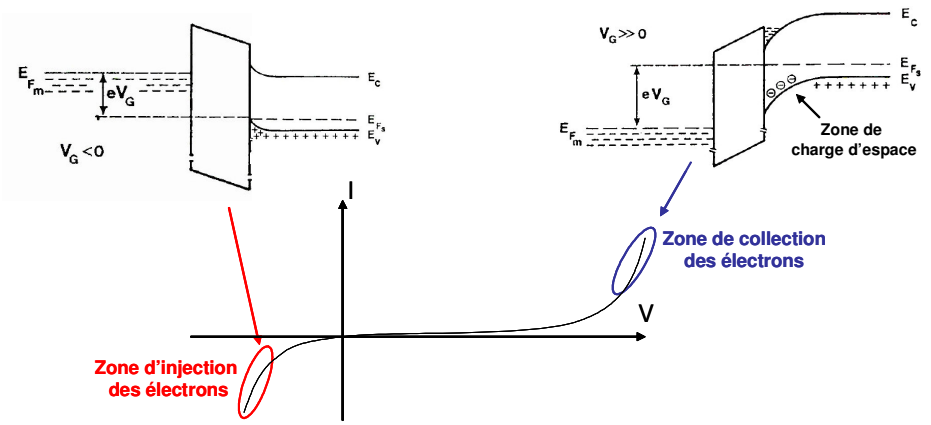


Figure III.3 : Caractéristiques courant-tension I-V d'une jonction FM/Oxyde/Si dopé p. La tension à appliquer pour collecter des électrons à partir du Si faiblement dopé p est V_G>>0.

Jonction FM/Oxyde/Si dopé n : collection d'électrons à partir de Si-n pour V_G>0

On s'attend aux caractéristiques courant-tension I-V de la Figure III.4. La branche (V_G>0) correspond à la collection d'électrons de la bande de conduction du semiconducteur dopé n vers le métal ferromagnétique. On est dans le régime d'accumulation des électrons et on a « rapidement » du courant pour de faibles valeurs de V_G>0. Pour injecter des électrons à partir du métal ferromagnétique vers le silicium dopé n, il faut appliquer des V_G<<0 de façon à se placer dans le régime d'inversion (pour des valeurs de dopage usuelles de 1.10^{15} à 1.10^{16} cm^{-3}). Cette situation correspond à l'injection d'électrons très chauds et on est en limite de claquage de la jonction tunnel. La situation est meilleure pour de plus forts dopages typiquement de 10^{18} à 10^{19} cm^{-3} mais la présence d'une grande concentration d'électrons n'est pas intéressante pour les effets de spin, la durée de vie de l'électron diminuant quand la concentration des porteurs augmente.

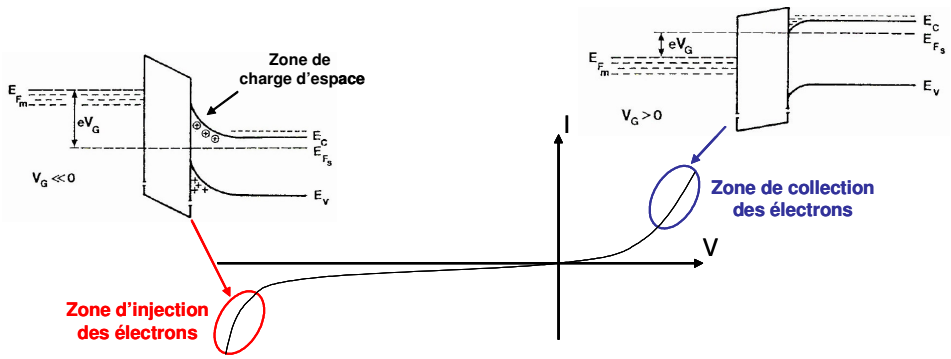


Figure III.4 : Caractéristiques courant-tension I-V d'une jonction FM/Oxyde/Si dopé n. La tension à appliquer pour injecter des électrons dans du Si faiblement dopé n est V_G<<0.

Les considérations précédentes nous ont amené aux choix des dopages suivants pour l'injection et la collection des électrons polarisés en spin : 1/ pour l'injection, le substrat de silicium est faiblement dopé p à 2.10^{15} cm^{-3} ; 2/ pour la collection, le silicium sous le collecteur est faiblement dopé n soit à environ 1.10^{16} soit à 2.10^{17} cm^{-3}. Ceci permet d'appliquer des tensions raisonnables sur les différentes électrodes et d'éviter de travailler proche du claquage.

III.3 Simulation du comportement électrique du dispositif test

Nous présentons dans ce paragraphe les simulations électriques du dispositif test[3]. Nous avons utilisé les outils ATHENA (simulation de process) et ATLAS (simulation du comportement électrique de dispositif) du logiciel SILVACO. Dans les simulations 2D, nous ne prenons pas en compte le spin de l'électron et on utilise seulement la théorie classique du transport des électrons dans les semiconducteurs. Comme le modèle de tunnel direct n'est pas disponible dans le simulateur ATLAS, nous utilisons le modèle de courant tunnel Fowler-Nordheim pour l'injection, modifié de manière à ce que les niveaux de courant correspondent à ceux observés typiquement dans les oxydes tunnel [Pettersson98].

La structure proposée est micrométrique ; la distance bord à bord séparant l'injecteur et le collecteur est de 2 μm et la distance bord à bord séparant d'une part l'injecteur et la base et d'autre part le collecteur et le drain est de 1 μm (voir la Figure III.7). Dans les simulations, la zone implantée N sous le collecteur est de 50 nm de profondeur.

Le travail de simulation a permis d'éclairer différents points :

- dans la structure proposée, il n'y a pas de fuite d'électrons injectés vers la base : pratiquement tout le courant injecté circule vers le drain et le collecteur. Nous pouvons contrôler la fraction de courant circulant dans le collecteur avec la tension appliquée sur ce dernier (voir la Figure III.5) ; la tension appliquée sur l'émetteur est de -2,5 V ; le drain et la base sont mis à la masse.

[3] Ces simulations électriques ont été effectuées par Andrea Francinelli de la start-up SPINTRON.

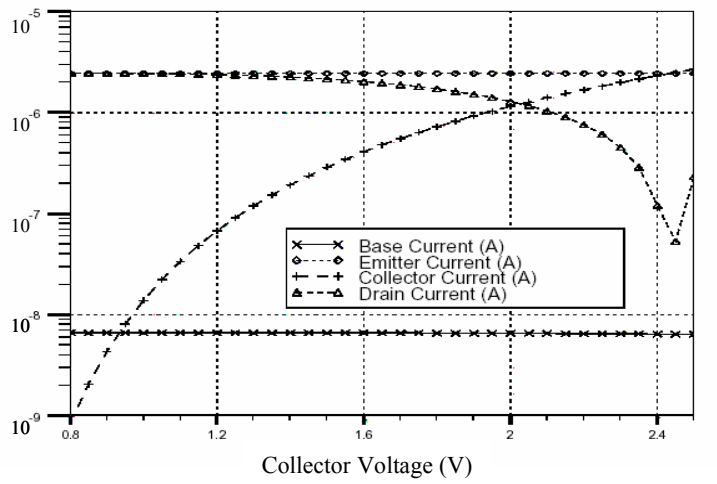


Figure III.5 : Niveaux de courant dans les 4 électrodes du dispositif test. Le niveau de courant dans la base est environ trois ordres de grandeur plus petit que le niveau de courant injecté.

Cette répartition des courants se comprend bien lorsque l'on considère le diagramme de bandes d'énergie en coupe transverse du dispositif test de la Figure III.6.

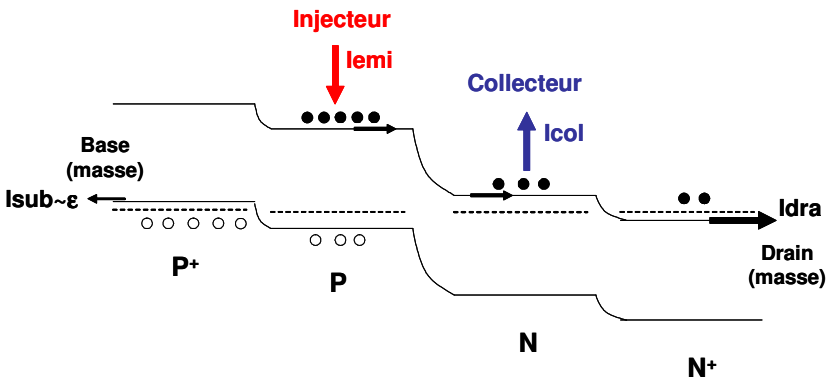


Figure III.6 : Schéma représentant le diagramme de bandes d'énergie en coupe transverse du dispositif test. Iemi = courant injecté ; Icol = courant collecté ; Isub = courant de la base (substrat) ; Idra = courant du drain.

La jonction PN contraint les électrons à se déplacer vers le collecteur et le drain (énergie des électrons décroissante dans cette direction). Le courant de la base (substrat), Isub est négligeable. Ceci vient du fait que les électrons doivent franchir une barrière d'énergie pour être collectés par la base (jonction P^+/P).

- le changement de la nature du dopage du silicium avec l'ajout d'une zone implantée N sous le collecteur aide à la canalisation des électrons près du collecteur (voir la Figure III.7).

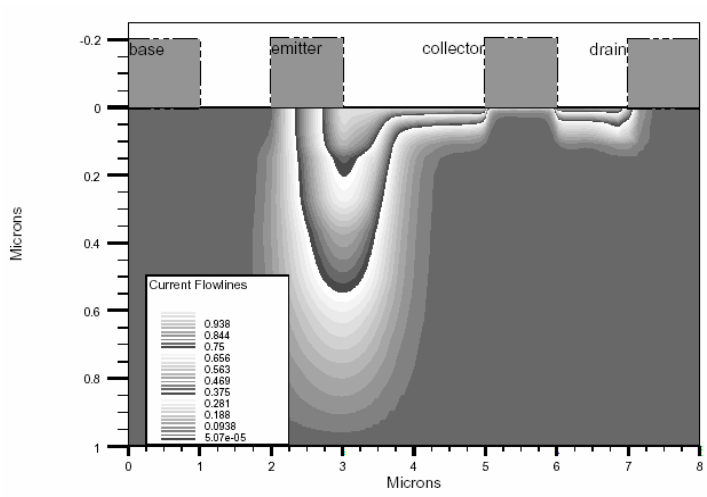


Figure III.7 : Distribution du courant dans le dispositif test avec une implantation N sous le collecteur.

Le courant d'électrons est canalisé dans une couche d'épaisseur de 10-20 nm, sous le collecteur. La tension appliquée sur l'émetteur est de -2,5 V ; la tension appliquée sur le collecteur est de 1,5 V de façon à ce que le courant circulant dans le collecteur soit 1/10 du courant injecté (voir la Figure III.5). On s'attend à avoir, pour cette répartition des courants, un maximum de sensibilité du dispositif test (voir le paragraphe suivant) ; le drain et la base sont mis à la masse.

- à partir des simulations, nous estimons que le temps que prend l'électron pour aller de l'injecteur au collecteur est moins de 10^{-9} s même pour une structure micrométrique. Cette valeur est un ordre de grandeur inférieur au temps de relaxation de spin dans le silicium d'environ 10^{-8} s [Lépine70]. Elle est obtenue en calculant la charge Q comprise dans le volume V de 1μm*1μm*10 nm, 1μm étant la distance entre l'injecteur et le collecteur et 10 nm étant l'épaisseur de la couche de confinement des électrons sous le collecteur. Le temps τ que prend l'électron pour aller de l'injecteur au collecteur s'écrit : $\tau = \frac{Q}{I} = \frac{qN}{I}$, avec q la valeur absolue de la charge de l'électron, N le nombre d'électrons dans V et I le courant d'environ 1μA. On obtient que la valeur de τ est inférieure à 10^{-9} s pour N = $5{,}4.10^{3}$ électrons.

En résumé, même pour une structure relativement large, l'information portée par le spin devrait être conservée jusqu'à la détection. Dans nos dispositifs test, les distances typiques injecteur-collecteur (distance bord à bord) sont de 2 μm.

III.4 Magnétorésistance du dispositif test : description phénoménologique

Le courant injecté I a deux composantes G^+ et G^-, chacune représentant le courant d'électrons respectivement de « spin up » et de « spin down ». Au niveau de la deuxième électrode, le collecteur, le courant injecté est subdivisé en un courant de détection capté par la couche magnétique (le collecteur) et un courant de fuite capté par le contact ohmique, le drain. Le courant de détection et le courant de fuite dépendent de l'orientation relative de l'aimantation des deux couches magnétiques. On note i_p, respectivement i_{ap}, le courant de détection lorsque les aimantations des deux couches magnétiques sont parallèles et antiparallèles. On note de même j_p, respectivement j_{ap}, le courant de fuite lorsque les aimantations sont parallèles et antiparallèles. Les probabilités de transmission des électrons de « spin up » et de «spin down » dans la deuxième couche magnétique (le collecteur) sont caractérisées par les coefficients α^+ et α^-, la probabilité de passer par le contact ohmique étant caractérisée par le coefficient β qui lui est indépendant de la polarisation de spin.

En configuration parallèle, les différents courants sont reliés aux concentrations n^+ et n^- d'électrons respectivement de « spin up » et de « spin down » comme suit :

$$I = G_+ + G_- \ ; \ i_p = \alpha_+ n_+ + \alpha_- n_- \ ; \ j_p = \beta(n_+ + n_-)$$

En régime stationnaire et toujours pour une configuration parallèle des aimantations des injecteurs et détecteurs nous avons :

$$G_+ = \alpha_+ n_+ + \beta n_+ \ ; \ G_- = \alpha_- n_- + \beta n_-$$

$$n_+ = \frac{G_+}{\alpha_+ + \beta} \ ; \ n_- = \frac{G_-}{\alpha_- + \beta}$$

$$i_p = \alpha_+ n_+ + \alpha_- n_- = \frac{\alpha_+}{\alpha_+ + \beta} G_+ + \frac{\alpha_-}{\alpha_- + \beta} G_-$$

Lorsque les aimantations de l'injecteur et du détecteur sont en configuration antiparallèle, le courant détecté est modifié par rapport à la configuration parallèle :

$$G_- = \alpha_+ n_+ + \beta n_+ \ ; \ G_+ = \alpha_- n_- + \beta n_-$$

$$n_- = \frac{G_+}{\alpha_+ + \beta} \ ; \ n_+ = \frac{G_-}{\alpha_- + \beta}$$

$$i_{ap} = \alpha_+ n_+ + \alpha_- n_- = \frac{\alpha_+}{\alpha_+ + \beta} G_- + \frac{\alpha_-}{\alpha_- + \beta} G_+$$

Il s'ensuit que :

$$i_p - i_{ap} = \frac{\alpha_+}{\alpha_+ + \beta}(G_+ - G_-) - \frac{\alpha_-}{\alpha_- + \beta}(G_+ - G_-)$$

$$i_p - i_{ap} = (G_+ - G_-)\frac{\beta(\alpha_+ - \alpha_-)}{(\alpha_+ + \beta)(\alpha_- + \beta)}$$

$$i_p + i_{ap} = \frac{\alpha_+}{\alpha_+ + \beta}(G_+ + G_-) + \frac{\alpha_-}{\alpha_- + \beta}(G_+ + G_-)$$

$$i_p + i_{ap} = (G_+ + G_-)\frac{2\alpha_+\alpha_- + \beta(\alpha_+ + \alpha_-)}{(\alpha_+ + \beta)(\alpha_- + \beta)}$$

Nous introduisons les notations suivantes pour quantifier les asymétries du courant injecté et du courant détecté :

$$G_+ = G + \Delta G \ ; \ G_- = G - \Delta G \ \text{ avec } G = \frac{(G_+ + G_-)}{2} \ \text{ et } \Delta G = \frac{(G_+ - G_-)}{2}$$

$$\alpha_+ = \alpha + \Delta\alpha \ ; \ \alpha_- = \alpha - \Delta\alpha \ \text{ avec } \alpha = \frac{(\alpha_+ + \alpha_-)}{2} \ \text{ et } \Delta\alpha = \frac{(\alpha_+ - \alpha_-)}{2}$$

$$i = \frac{i_p + i_{ap}}{2} \ \text{ et } \Delta i = \frac{i_p - i_{ap}}{2}$$

La quantité qui caractérise la sensibilité du détecteur est $\frac{\Delta i}{i}$, variation relative du courant de détection pour les deux configurations d'aimantation :

$$\frac{\Delta i}{i} = \frac{\Delta G}{G} \times \frac{2\beta\Delta\alpha}{2\left[\alpha^2 - (\Delta\alpha)^2\right] + 2\beta\alpha} = \frac{\Delta G}{G} \times \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \frac{\beta}{\alpha\left[1 - (\frac{\Delta\alpha}{\alpha})^2 + \frac{\beta}{\alpha}\right]}$$

En faisant l'hypothèse que $(\Delta\alpha)^2$ est sensiblement inférieur à α^2, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{\Delta i}{i} = \frac{\Delta G}{G} \times \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \times \frac{\beta}{\alpha + \beta} \ ;$$

$\frac{\Delta G}{G}$ caractérise la polarisation de spin des électrons injectés.

$\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$ caractérise l'anisotropie de transmission du détecteur.

Les rapports $\frac{\Delta G}{G}$ et $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$ valent quelques dixièmes d'unité, 0,4 environ pour un alliage de Fer et de Cobalt [Tedrow71], [Tedrow73], [Stearns77], [Monsma00].

En résumé, la limite de sensibilité dépend donc uniquement des propriétés des couches ferromagnétiques. La valeur maximale est atteinte pour $\alpha << \beta$ ou encore $i << j$ c'est-à-dire quand le détecteur présente un courant plus faible par rapport au courant injecté [Safarov04]. On suppose ici que le courant de base est nul, d'après les simulations électriques du dispositif test. La sensibilité maximale à la polarisation est comprise entre 10 et 15 % pour un courant collecté égal à 10 % du courant injecté.

III.5 Etapes technologiques de la réalisation du dispositif test (Process Flow)

Nous allons décrire les principales étapes technologiques qui ont été développées pour réaliser le dispositif test. La réalisation du dispositif test a été effectuée au CEA/LETI et nécessite près de 50 étapes. Le procédé utilisé pour le dépôt de contacts métalliques sur l'injecteur et le collecteur est un procédé « damascène » qui permet d'éviter les étapes hautes températures (>400° C) après le dépôt de la couche ferromagnétique [Pan03]. En effet, le budget thermique que subit le métal ferromagnétique est critique vis-à-vis de ses propriétés magnétiques et vis-à-vis d'une diffusion éventuelle à travers les oxydes d'ions métalliques venant du métal [Kar72].

Les substrats utilisés sont des plaques 200 mm, Czochralski <100> de type p dopé au bore, 7 à 10 Ω.cm. Les premières étapes technologiques consistent à définir les différentes implantations de surface : la zone implantée N (silicium dopé n sous le collecteur), le caisson N^+ (contact ohmique) et le caisson P^+ (contact ohmique) (voir la Figure III.8).

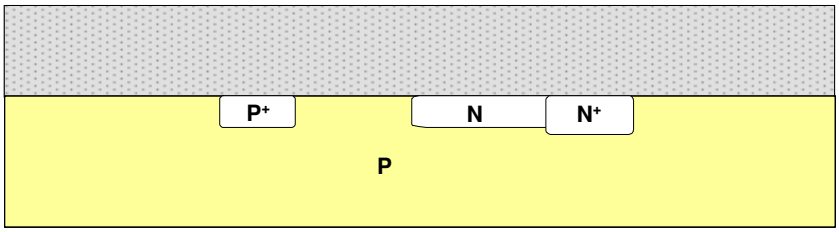


Figure III.8 : Schéma décrivant la première étape technologique qui consiste à définir le profil de dopage du silicium. La partie supérieure grisée est l'oxyde PECVD de 0,5 µm. Il y a un oxyde thermique écran de 25 nm entre l'oxyde PECVD et le silicium.

Les différentes zones sont réalisées par implantation ionique à travers une couche écran d'oxyde thermique de 25 nm. Les ions implantés sont les ions phosphore pour la zone implantée N sous le collecteur, les ions arsenic pour le caisson N^+, et les ions bore pour le caisson P^+.

Une fois que le profil de dopage du silicium est défini, une couche d'oxyde de 0,5 µm est déposée par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à basse température (350 °C). Les oxydes « plasma » ne sont pas stoechiométriques et présentent des liaisons Si-OH et Si-H en proportion importante (quelques %) [Mondon92]. Cela se traduit par une charge parasite importante dans l'oxyde. Cette dernière ne devrait pas influencer notre silicium actif électriquement en surface compte tenu de la présence d'un oxyde thermique de bonne qualité de 25 nm entre le silicium et l'oxyde PECVD.

Les contacts ohmiques de tungstène sont ensuite réalisés (voir la Figure III.9). Les contacts sont définis par une étape de photolithographie suivie d'une gravure RIE (Reactive Ion Etching). La RIE s'arrête dans les caissons N^+ et P^+. Après un nettoyage BOE (Buffered Oxide Etch), qui consiste à graver chimiquement l'oxyde SiO_2 formé en fond de trou par une solution contenant de l'acide fluorhydrique (HF), on dépose une bicouche de Ti (10 nm)/TiN (60 nm) par pulvérisation cathodique PVD (Physical Vapor Deposition). Les trous de contact sont ensuite remplis par du tungstène (600 nm) déposé par CVD. La couche de TiN sert de barrière à la diffusion du tungstène dans le silicium. Le tungstène est encapsulé par du SiN (100 nm) PECVD. Cette encapsulation a un double objectif : (i) éviter l'oxydation du tungstène durant l'étape de réalisation de l'oxyde tunnel ; (ii) autoriser l'introduction de plaques comportant du tungstène dans le four d'oxydation sans risque de polluer ce dernier.

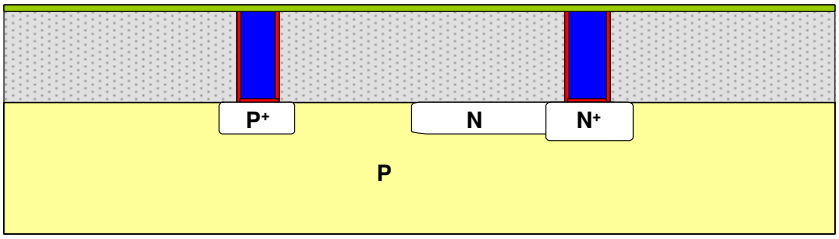


Figure III.9 : Schéma montrant la réalisation des contacts ohmiques en W. Les zones en rouge sont le dépôt de la bicouche de Ti/TiN PVD (10/60 nm). Les zones en bleu sont le dépôt de W CVD (600 nm). La zone verte est le dépôt de SiN PECVD (100 nm).

Une étape de photolithographie permet de définir les trous de contact injecteur et collecteur (voir la Figure III.10). Ils sont réalisés en deux étapes : une gravure RIE du SiN et de l'oxyde PECVD arrêtée en laissant une couche d'oxyde en fond de contact, suivie d'une gravure

humide de la couche d'oxyde résiduelle. Ceci permet d'éviter les défauts induits dans le silicium par une gravure RIE. Un oxyde thermique SiO_2 est ensuite réalisé en fond de trous de contact par oxydation à 700°C dans une atmosphère de O_2 + HCl suivi d'un recuit de densification à 800°C sous N_2 pendant 10 min. Sur quelques lots de test, nous avons remplacé le SiO_2 par un dépôt d'Al_2O_3 ALD (Atomic Layer Deposition) réalisé sur une couche de SiO_2 chimique à 350°C, pouvant être suivi d'un recuit de densification à 700°C sous N_2 pendant 15 min [Chang03], [Dillon95], [Gusev00], [Buckley05], [Ericsson97].

Le métal ferromagnétique est ensuite déposé par PVD. Deux alliages ferromagnétiques ont été principalement utilisés. Il s'agit du permalloy ($Ni_{80}Fe_{20}$) et de l'alliage Co-Fe ($Co_{90}Fe_{10}$).

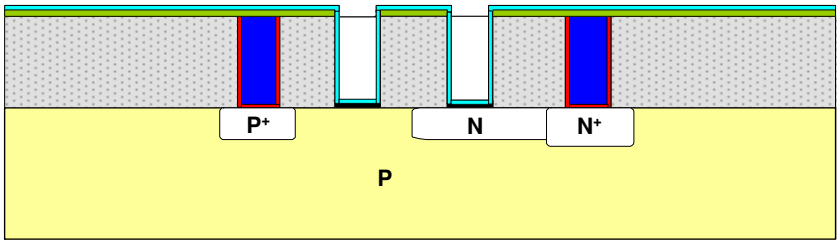


Figure III.10 : Schéma illustrant les premières étapes de réalisation des injecteurs et des collecteurs. Les zones noires en fond de trou représentent l'oxyde tunnel de SiO_2 thermique ou d'Al_2O_3 ALD. Les zones bleu clair représentent le dépôt du métal ferromagnétique.

On dépose après le métal ferromagnétique une barrière à la diffusion de 20 nm de TiN (ou TaN) ou 25 nm de Ta selon la disponibilité dans la machine du matériau de barrière. On dépose ensuite une couche de cuivre PVD (100 nm) qui constitue une couche d'accroche pour le dépôt de cuivre électrolytique qui viendra par la suite remplir les trous (voir la Figure III.11).

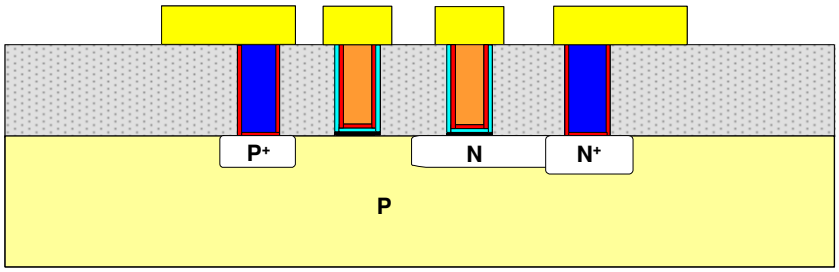


Figure III.11 : Schéma illustrant les dernières étapes technologiques du dispositif test. Les zones rouges représentent la barrière à la diffusion et le cuivre PVD (100 nm). Les zones en orange sont le cuivre électrolytique. Les zones en jaune représentent les plots de contact réalisés en aluminium.

L'ensemble matériau ferromagnétique/barrière à la diffusion/cuivre PVD est ainsi déposé dans la même machine ce qui permet d'éviter l'oxydation de la couche ferromagnétique. Cette étape est suivie par une planarisation par CMP (Chemical Mechanical Polishing) qui consiste à polir la surface pour enlever le cuivre, la barrière à la diffusion et le métal ferromagnétique se trouvant en surface. Ce polissage s'arrête au niveau de la couche de SiN.

Une gravure sèche du SiN permet ensuite de « désencapsuler » les contacts de tungstène. Une bicouche métallique de TiN/AlCu (20/500 nm) est ensuite déposée par PVD à T <250°C. Une étape de photolithographie permet enfin de définir les plots de contact électriques ainsi que les interconnexions.

Notons que toutes les étapes postérieures au dépôt du métal ferromagnétique ont été réalisées de façon à limiter le budget thermique vu par la couche ferromagnétique. Ainsi le recuit dit « forming gas » sous N_2/H_2 à 425°C, qui intervient classiquement en fin de process CMOS pour améliorer la qualité électrique des dispositifs [Cartier93], a été effectué préférentiellement après la réalisation de l'oxyde tunnel.

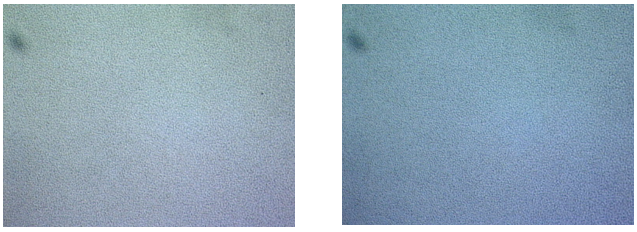
III.6 Les problèmes posés par l'intégration du matériau ferromagnétique au sein d'une technologie CMOS pour la réalisation du dispositif test

La réalisation technologique du dispositif test pour l'étude de l'injection de spin dans le silicium a fait appel, comme l'a montré le paragraphe précédent, à un nombre important d'étapes technologiques. Parmi ces dernières, certaines peuvent être qualifiées de classiques, car éprouvées par la technologie CMOS, alors que d'autres ont dû être spécifiquement développées pour notre étude. Ce développement a été rendu nécessaire pour l'intégration du métal ferromagnétique au sein d'une technologie CMOS. Ainsi, il y a eu principalement deux « briques » technologiques nouvelles à mettre au point. La première est liée à la réalisation de l'oxyde tunnel sur silicium en présence de trous de contact voisins remplis de tungstène. Un procédé d'encapsulation du tungstène a été développé afin d'une part, d'empêcher son oxydation et d'autre part, d'éviter la contamination du four d'oxydation (voir la Figure III.9). La deuxième « brique technologique » concerne l'ouverture de trous de contact injecteur et collecteur. Le défi consiste à utiliser un procédé de gravure qui soit à la fois anisotrope, donc à priori peu sélectif, et permettant de s'arrêter sur la surface du silicium mais sans l'endommager. Nous donnons par la suite un résumé du travail de développement de ces deux « briques technologiques ».

III.6.a Encapsulation par du SiN des plots de W

La solution retenue pour la protection des plots de W est l'utilisation d'une couche de nitrure de silicium Si_3N_4 (100 nm) déposée par PECVD à 400°C. Cette couche sert à protéger les plots de W durant l'opération d'oxydation. Rappelons que l'oxyde tunnel SiO_2 est réalisé à 700°C sous une atmosphère de O_2 (+ HCl). Une étude préalable a ainsi été effectuée sur une couche de tungstène de 500 nm déposée sur un substrat de silicium et recouverte d'une couche de SiN de 100 nm d'épaisseur.

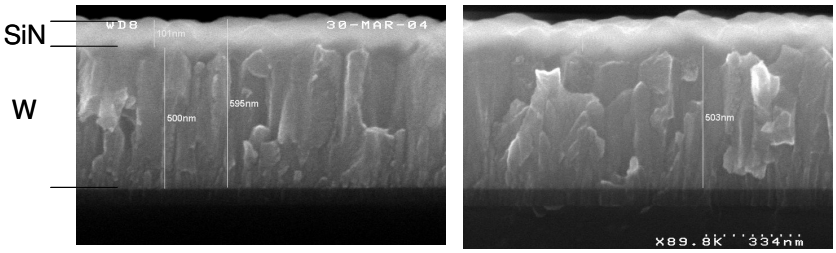
La Figure III.12 montre la surface de la couche de SiN avant recuit (a) et après recuit à 800°C (b). Aucun changement notable n'est observé.



(a) (b)

Figure III.12 : Surface du SiN observée au microscope optique (*100) pour (a) avant recuit et pour (b) après un recuit à 800°C.

La Figure III.13(a) et la Figure III.13(b) sont des vues en coupe de l'empilement obtenues par MEB. On ne note aucun changement de la texture et du volume du tungstène après un recuit à 800°C en atmosphère oxydante. Même si aucune analyse physico-chimique n'a été réalisée, on peut raisonnablement conclure que les plots de tungstène peuvent être protégés contre l'oxydation par une couche de 100 nm de SiN.



(a) (b)

Figure III.13 : Coupes MEB de l'empilement sans recuit (a) et de l'empilement avec un recuit à 800°C (b).

III.6.b Ouverture des trous de l'injecteur et du collecteur

La nécessité d'employer un procédé de gravure anisotrope pour réaliser les trous de l'injecteur et du collecteur nous a orienté sur l'utilisation d'une gravure sèche de type RIE. Ce procédé d'ouverture de zones actives n'étant pas habituel, des essais d'étalonnage ont été préalablement conduits afin de déterminer le temps de gravure nominal permettant une gravure complète de la couche d'oxyde avec un minimum de surgravure dans le silicium. Cependant, cet étalonnage de la vitesse n'a pas permis, comme le montre les résultats ci-dessous, d'éviter une surgravure du silicium actif. En effet, la Figure III.14 illustre le type de résultats obtenus avec ce procédé de gravure.

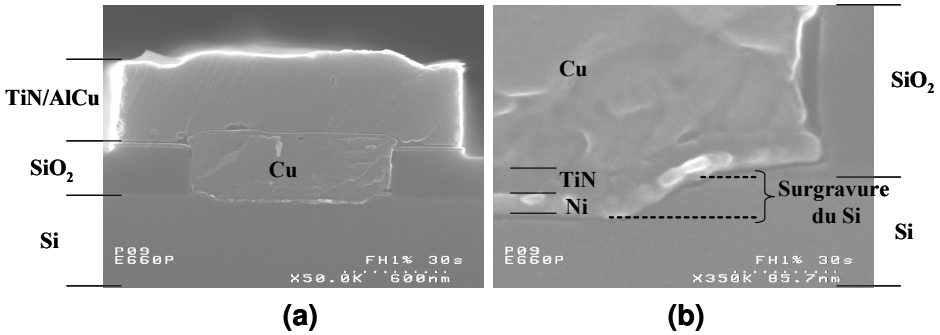


Figure III.14 : (a) Coupe MEB d'un contact injecteur (ou collecteur) ayant été ouvert par RIE. (b) Observation avec un fort grossissement de la surgravure du silicium en fond de trou de contact.

La surgravure observée est de l'ordre de 20 à 30 nm. On s'attend à ce que la surface du silicium actif électriquement ainsi obtenue comporte des défauts liés au procédé de gravure RIE. Les résultats de tests électriques ont confirmé l'existence de défauts comme le montre la large dispersion des caractéristiques courant-tension I-V de la Figure III.15.

Cette surgravure et les défauts qu'elle peut induire dans le silicium peuvent être largement minimisés si l'étape de gravure est composée d'une gravure RIE laissant 100 nm environ en fond de trous et d'une gravure humide permettant de s'arrêter sur la surface de silicium sans induire de défauts.

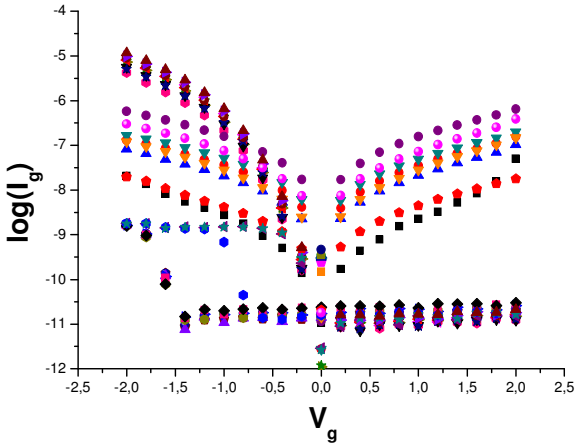


Figure III.15 : Caractéristiques courant-tension I-V de jonctions tunnel FM/SiO_2 (2nm)/Si-p.

La Figure III.16 représente un contact injecteur (ou collecteur) obtenu en combinant une gravure RIE et une gravure chimique. On constate que la surgravure a été fortement diminuée. En revanche, une irrégularité de la surface de silicium sous forme de rugosité d'interface subsiste comme le montre la Figure III.16(a) et la Figure III.16(b).

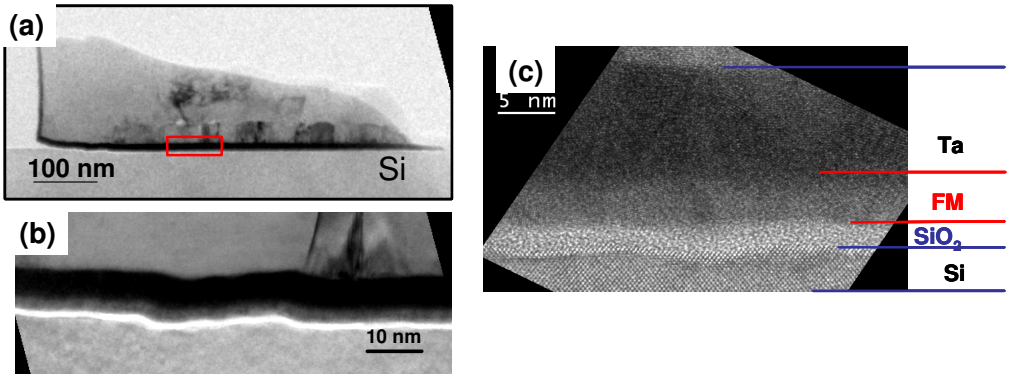


Figure III.16 : (a) Coupe TEM d'un contact (injecteur ou collecteur). (b) et (c) Observations TEM permettant de voir l'empilement Ta(25 nm)/NiFe(10 nm)/SiO_2(2 nm)/Si. Le silicium est surgravé par la RIE : l'interface Si/SiO_2 est rugueuse. Le SiO_2 est homogène en fond de contact et ne présente pas de pinholes.

Ceci tend à montrer que, dans le cas de la structure analysée par TEM, une surgravure limitée s'est produite et ceci malgré une étude d'étalonnage préalable. Nous pensons que cette surgravure est de type « pire cas » observé sur des motifs prédisposés à cette dernière. En effet, la cinétique de gravure varie selon l'environnement des motifs concernés. En particulier, on a

constaté que sur un réseau de plots de contact, comme celui dédié aux motifs pour l'analyse TEM (voir la Figure III.15), la cinétique de polissage est renforcée.

III.7 Schéma technologique (layout) du dispositif test

La Figure III.17 représente le schéma technologique (layout) d'un dispositif type conçu dans le cadre de l'étude de l'injection et de la collection de spin dans le silicium. Dans les dispositifs étudiés, les électrodes ferromagnétiques ont une largeur constante de 1 µm. Leur longueur (We pour l'émetteur et Wc pour le collecteur) varie de 1,5 à 5 µm. Notons que les deux électrodes ferromagnétiques sont de même nature mais n'ont pas le même rapport d'aspect (rapport longueur/largeur). On s'attend, ainsi, à avoir une différence de champ de retournement des aimantations des deux électrodes. Ceci rend possible le retournement sélectif de l'aimantation d'une des deux électrodes par l'intermédiaire d'un champ magnétique extérieur en utilisant cet effet d'anisotropie de forme sur le champ coercitif. Il sera ainsi possible d'avoir les aimantations dans les deux états, parallèle et antiparallèle, ce qui se traduira par une variation de la résistance électrique entre les deux électrodes si l'injection et la collection de courant sont sélectives en spin.

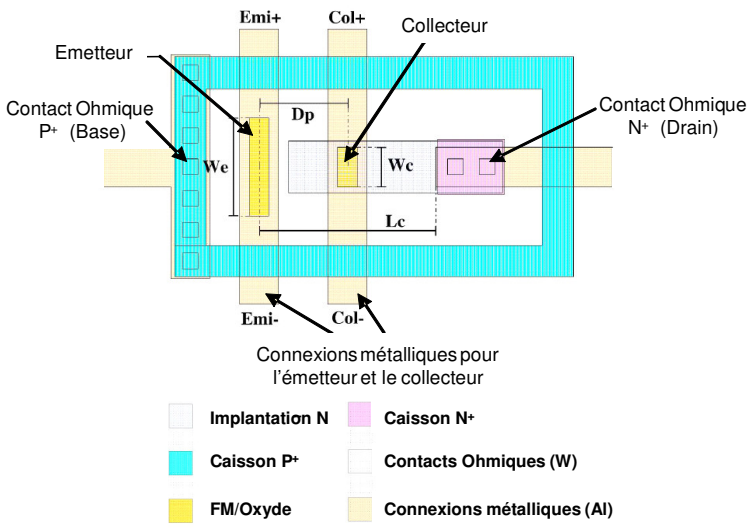


Figure III.17 : Représentation (layout) du dispositif étudié avec les différents paramètres variables : We et Wc (longueur de l'émetteur et du collecteur), Lc (distance séparant l'émetteur du drain), Dp la distance émetteur-collecteur.

Par ailleurs, la distance entre l'émetteur et le collecteur Dp varie typiquement de 3 µm à 5 µm. La distance entre l'émetteur et le drain Lc varie de 6 µm à 14 µm de façon à étudier l'influence de la position du drain (caisson N^+) par rapport au collecteur.

La Figure III.18(a) est une image optique de la structure vue de dessus. On voit les connexions métalliques reliées à l'émetteur, le collecteur, la base et le drain. Sur la Figure III.18 (b), on voit l'émetteur et le collecteur avec deux rapports d'aspect différents.

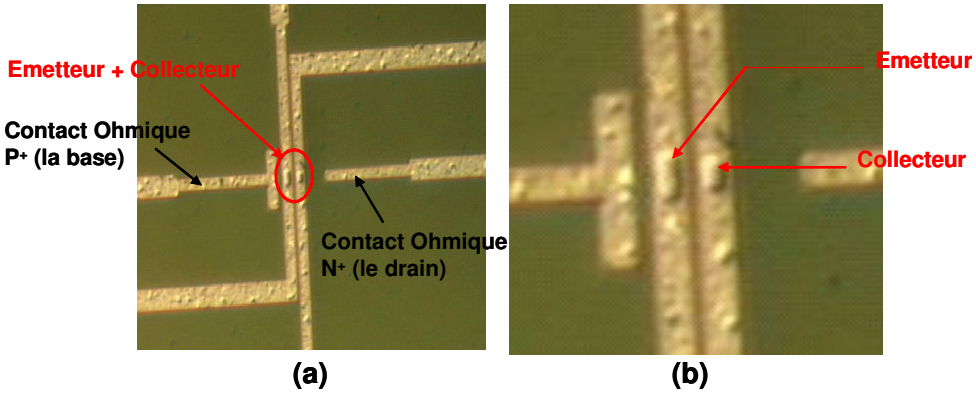


Figure III.18 : (a) et (b) Images optiques d'un dispositif vu de dessus. On voit l'émetteur et le collecteur avec deux longueurs différentes. Leur largeur est de 1 µm.

Les structures mises au point pour tester les propriétés électriques des jonctions FM/Oxyde/Si et celles pour étudier les propriétés magnétiques des électrodes ferromagnétiques seront décrites en détail dans les chapitres V et VI respectivement.

III.8 Références

[Buckley05] J. Buckley, B. De Salvo, D. Deleruyelle, M. Gely, G. Nicotra, S. Lombardo, J. F. Damlencourt, Ph. Hollinger, F. Martin, S. Deleonibus, Reduction of fixed charges in atomic layer deposited Al_2O_3 dielectrics, Microelectronic Engineering 80, 210-213 (2005)

[Cartier93] E. Cartier, J. H. Stathis, D. A. Buchanan, Passivation and depassivation of silicon dangling bonds at the Si/SiO_2 interface by atomic hydrogen, Appl. Phys. Lett. 63 (11), 1510 (1993)

[Chang03] Y. Chang, Etude de caractérisation de matériaux diélectriques de grille à forte permittivité pour les technologies CMOS ultimes, thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003

[Datta90] S. Datta and B. Das, Electronic analog of the electro - optic modulator, Appl. Phys. Lett., Vol. 56 (7), 665 (1990)

[Dennis03] C. L. Dennis, C. Sirisathitkul, G. J. Ensell, J. F. Gregg, S. M. Thompson, High current gain silicon-based spin transistor, J. Phys. D : Appl. Phys. 36, 81-87 (2003)

[Dennis04] C. L. Dennis, A Silicon-Based Spin Transistor, Ph. D. Thesis, The University of Oxford, Oxford, 2004

[Dennis05] C. L. Dennis, C. V. Tiusan, J. F. Gregg, G. J. Ensell, S. M. Thompson, Silicon spin diffusion transistor : materials, physics and device characteristics, IEE Proc. -Circuits Devices Syst. 152 (4), 340 (2005)

[Dillon95] A. C. Dillon, A. W. Ott, J. D. Way, S. M. George, Surface chemistry of Al_2O_3 deposition using $Al(CH_3)_3$ and H_2O in a binary reaction sequence, Surf. Sci. 322, 230-242 (1995)

[Ericsson97] P. Ericsson, S. Bengtsson, J. Skarp, Properties of Al_2O_3-films deposited on silicon by atomic layer epitaxy, Microelectronic Engineering 36, 91-94 (1997)

[Gusev00] E. P. Gusev, M. Copel, E. Cartier, High-resolution depth profiling in ultrathin Al_2O_3 films on Si, Appl. Phys. Lett. 76 (2), 176 (2000)

[Kar72] S. Kar and W. E. Dahlke, Interface States in MOS Structures with 20-40 Å Thick SiO_2 Films on Nondegenerate Si, Solid-State Electronics 15, 221-237 (1972)

[Lampel68] G. Lampel, Nuclear Dynamic Polarization by Optical Electronic Saturation and Optical Pumping in Semiconductors, Phys. Rev. Lett. 20 (10), 491 (1968)

[Lépine70] D. J. Lépine, Spin Resonance of Localized and Delocalized Electrons in Phosphorus-Doped Silicon between 20 and 30 °K, Phys. Rev. B 2 (7), 2429 (1970)

[Mondon92] F. Mondon, Cours de Microélectronique de l'IUT1 de Grenoble, département de Mesures Physiques, 1992

[Monsma00] D. J. Monsma, S. S. P. Parkin, Spin polarization of tunneling current from ferromagnet/Al_2O_3 interfaces using copper-doped aluminum superconducting films, App. Phys. Lett. 77 (5), 720 (2000)

[Pan03] J. Pan, C. Woo, M.-V. Ngo, C.-Y. Yang, P. Besser, P. King, J. Bernard, E. Adem, B. Tracy, J. Pellerin, Q. Xiang, M.-R. Lin, Self-Aligned Nickel, Cobalt/Tantalum Nitride Stacked-Gate pMOSFETs Fabricated With a Low Temperature Process After Metal Electrode Deposition, IEEE Transactions On Electron Devices 50 (12), 2456 (2003)

[Pettersson98] P. O. Pettersson, A. Zur, E. S. Daniel, H. J. Levy, O. J. Marsh, T. C. McGill, Dependence of the I-V Curve of a Metal Insulator Semiconductor Switch on Insulator Thickness – An Experimental and Theoretical Investigation, IEEE Trans. Elect. Dev. 45 (1), 286 (1998)

[Safarov04] V. Safarov, Patent FR2849526 (2004)

[Stearns77] M. B. Stearns, Simple explanation of tunneling spin-polarization of Fe, Co, Ni and its alloys, J. Magn. Magn. Mater. 5, 167-171 (1977)

[Tedrow71] P. M. Tedrow and R. Meservey, Spin-Dependent Tunneling into Ferromagnetic Nickel, Phys. Rev. Lett. 26 (4), 192 (1971)

[Tedrow73] P. M. Tedrow and R. Meservey, Spin Polarization of Electrons Tunneling from Films of Fe, Co, Ni, and Gd, Phys. Rev. B 7 (1), 318 (1973)

IV DIFFUSION DES MATERIAUX MAGNETIQUES A TRAVERS L'OXYDE DANS LE SILICIUM

IV.1 Introduction

L'étude de l'injection de spin dans le silicium à partir d'une électrode ferromagnétique en métal 3d pose le problème de la diffusion de ce dernier dans la barrière d'oxyde et dans le silicium. En effet, une contamination en métaux 3d peut influencer fortement l'efficacité d'injection de spin en diminuant la durée de vie des porteurs minoritaires dans le silicium [Bigot05_1], et en entraînant une dépolarisation de spin dans la barrière tunnel [Jansen98], [Jansen00]. Tous ces éléments justifient une étude de la contamination de l'oxyde et du silicium par des métaux 3d tels que le Ni, le Co et le Fe. Cette étude sera à rapprocher des résultats électriques du chapitre V qui montreront l'influence d'une telle contamination sur les mécanismes de transport de porteurs dans la structure FM/Oxyde/Si.

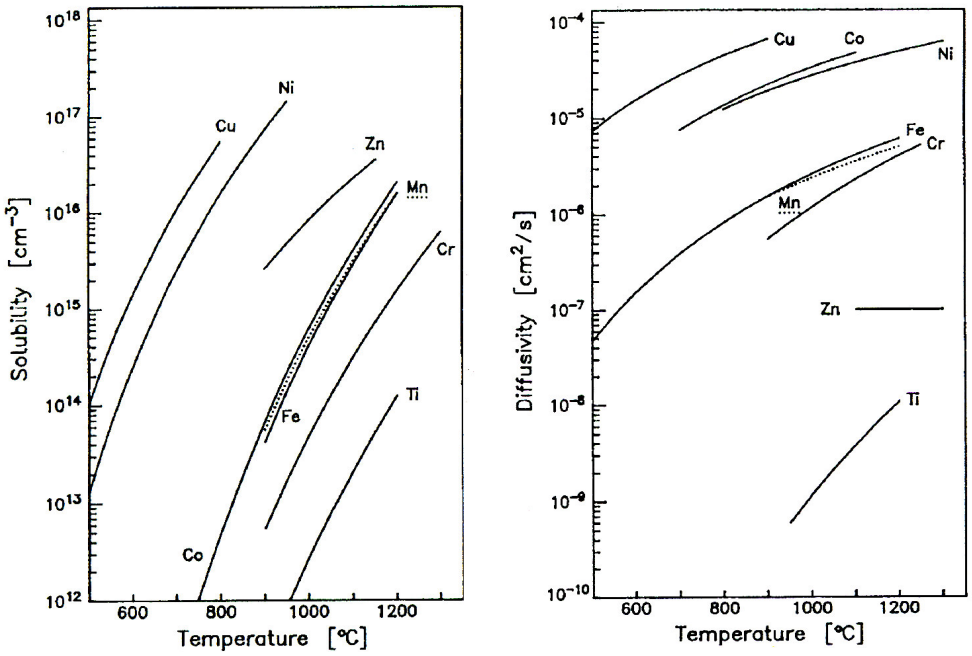


Figure IV.1 : Courbes de solubilité et de diffusivité des principaux contaminants dans le silicium intrinsèque en fonction de la température [Graff95].

Les propriétés principales qui déterminent le comportement des métaux de transition dans le silicium et leur impact sur les propriétés de transport de porteurs dans le silicium sont la solubilité et la diffusivité en fonction de la température. Ces derniers déterminent leur activité

électrique (centre recombinant, effet sur la durée de vie des porteurs, …), et leur tendance à précipiter ou à se dissoudre dans le volume du silicium. La solubilité d'une impureté dans le silicium est définie comme la concentration maximale d'impureté qui peut être dissoute à l'équilibre thermodynamique dans le silicium à une température donnée. La diffusivité d'une impureté dans le silicium détermine l'étendue de la zone contaminée après diffusion à une température donnée pour une période de temps donnée. La Figure IV.1 montre les courbes de diffusivité et de solubilité des principaux contaminants dans le silicium.

Les métaux peuvent se retrouver sous forme dissoute dans le silicium (forme interstitielle ou substitutionnelle), former des complexes (paires FeB, paires CoB, par exemple) ou former des précipités sous forme de siliciures ($NiSi_2$, $CoSi_2$, par exemple) avec une tendance à se former près de l'interface Si/SiO_2, au niveau de défauts tels que les dislocations, là où l'énergie de nucléation est la plus faible. Toutes ces formes participent (à différents niveaux) à la détérioration de la durée de vie des porteurs dans le silicium [Istratov98], [Bigot05_1].

Les métaux en solution génèrent des centres de recombinaison dans le gap du silicium et aboutissent ainsi à une diminution de la durée de vie des porteurs minoritaires. Selon la statistique de Shockley Read et Hall [Shockley52], [Hall52], la durée de vie des porteurs minoritaires τ_i est reliée à la concentration d'impureté N_i et à leur section efficace de capture σ_i :

$\tau_i = \dfrac{1}{\sigma_i \upsilon_{th} N_i}$ avec υ_{th} la vitesse thermique des porteurs. Plus leur concentration est importante dans le volume du silicium, plus la durée de vie des porteurs minoritaires sera faible.

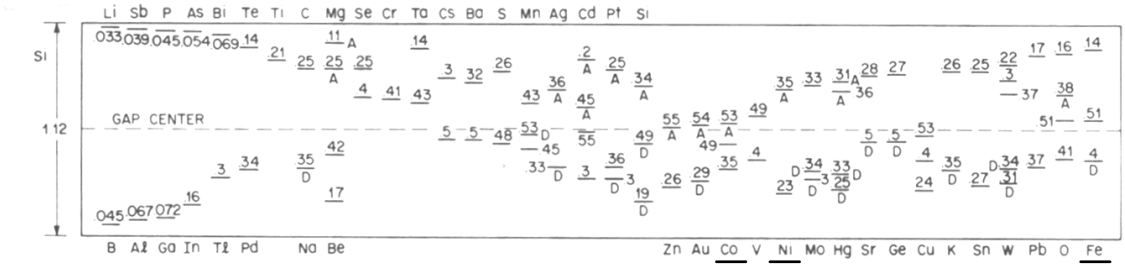


Figure IV.2 : Energies d'ionisation pour différentes impuretés dans le silicium (en eV par rapport au niveau intrinsèque). Les niveaux de la moitié inférieure de la bande interdite sont des niveaux accepteurs sauf ceux notés par un D, pour niveau donneur. Les niveaux de la moitié supérieure de la bande interdite sont des niveaux donneurs sauf ceux notés par un A, pour accepteur [Sze69].

La Figure IV.2 donne les niveaux énergétiques des contaminants dans le silicium. L'aptitude d'un contaminant à générer des centres de recombinaison dépend de sa section efficace de capture (aptitude à capter des porteurs) et de son niveau énergétique par rapport au niveau intrinsèque du silicium (noté gap center sur la Figure IV.2).

Par ailleurs, les propriétés électriques de l'oxyde de silicium sont connues pour être affectées par la présence d'impuretés. En effet, ces impuretés peuvent précipiter à l'interface silicium/oxyde de silicium (en particulier les métaux tels que le Ni et le Co qui ont une forte diffusivité et solubilité). Les précipités réduisent ainsi l'épaisseur de l'oxyde barrière conduisant à la réduction de la tension de claquage de l'oxyde, et à une augmentation du courant de fuite [Burte97].

IV.2 Les principales propriétés physico-chimiques du Ni, du Fe et du Co

Dans notre étude, nous avons utilisé des électrodes magnétiques, obtenues à partir du Ni, du Fe, du Co ou de leurs alliages. Avant d'aborder les résultats expérimentaux sur l'étude de la contamination du silicium par ces métaux 3d, nous allons décrire les principales propriétés physico-chimiques du Ni, du Co et du Fe dans le silicium. Les propriétés du Fe, en tant que centre de recombinaison, qui peut être aisément mis sous forme de sites interstitiels dans le silicium, sont bien connues [Istratov00]. En revanche, celles du Ni et du Co, qui ont plutôt tendance à former des précipités, sont moins bien connues [Istratov98].

Le fer :

Le fer appartient au groupe à diffusivité modérément rapide ; il ne diffuse pas aussi rapidement que le Co, le Ni et le Cu mais n'est pas aussi lent que le Sc, le Ti et le V (voir la Figure IV.1). Son cœfficient de diffusion est donné sur une large gamme de température par [Weber83] : $D = 1{,}3.10^{-3} \exp(-0{,}68/k_B T)$ [cm^2/s] (20°C< T < 1250°C).

- **Le fer sous forme interstitielle**

D'après Graff et al. [Graff95], s'il est en concentration inférieure à sa limite de solubilité, le fer se trouve sous forme dissoute dans le silicium et diffuse sous forme interstitielle (Fe_i). Le fer sous forme substitutionnelle n'est pas stable. Suite à une trempe après un traitement haute température, le fer est sous forme interstitielle et forme un niveau profond dans le silicium à E_v + 0,38 eV (état donneur). La durée de vie des porteurs dans le silicium est alors réduite de façon importante (voir la Figure IV.5(a)).

- **Les paires Fer-Bore**

Le fer interstitiel (Fe_i) dissous dans le silicium est toujours mobile à température ambiante et peut diffuser sur des distances courtes avec un coefficient de diffusion $D \approx 10^{-5}$ cm^2/s. La force motrice de ce déplacement est l'attraction électrostatique entre les charges positives (fer en interstitiel) et les charges négatives (B^- dans le silicium de type p). Dans un substrat de type p dopé au bore, le Fe_i réagit avec le bore pour former des paires Fer-Bore à température ambiante [Zoth90]. Les paires FeB forment un état donneur à Ev + 0,1 eV et un état accepteur à Ec -0,26 eV. L'équilibre de la réaction de formation de FeB $Fe_i^+ + B^- \Leftrightarrow FeB$ dépend de la température et de la concentration en bore. La Figure IV.3 montre la fraction de fer interstitiel en fonction de la température et de la concentration en bore. On voit que pour une concentration en bore $[B]>10^{15}$ at./cm^{-3} tout le fer est sous forme de paires FeB à température ambiante.

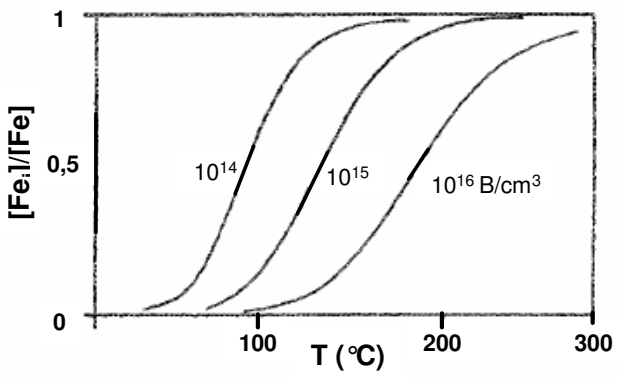


Figure IV.3 : Fraction de fer interstitiel [Fe_i] du fer dissous ([Fe_i]/[Fe]=[Fe_i]/([Fe_i] + [FeB]) en fonction de la température et de la concentration en bore (10^{14}, 10^{15} et 10^{16} B/cm^3) [Zoth90].

Le fer interstitiel est environ 10 fois plus efficace en tant que centre recombinant que la paire FeB mais cette dernière reste néfaste pour la durée de vie des porteurs [Zoth90].

- **Les précipités**

Le fer forme un certain nombre de précipités de siliciures de différentes phases, comme le cubique ε-FeSi, le tétragonal α-$FeSi_2$, l'orthorhombique β-$FeSi_2$, l'hexagonal Fe_5Si_3 et le cubique Fe_3Si, au cours d'une trempe après un traitement haute température. Il est beaucoup plus

difficile de trouver des précipités de siliciures de Fe dans un substrat de silicium, après une diffusion thermique et une trempe, que pour le Cu et le Ni. Ceci est dû à la solubilité du Fe qui est beaucoup plus faible que celle du Cu et du Ni. De plus, le mécanisme de formation de paires FeB est un excellent piège pour le fer qui réduit ainsi considérablement la force motrice de précipitation du fer dans le silicium.

La décoration des dislocations et d'autres défauts cristallins par le fer est une cause bien connue des fuites dans les jonctions p-n, du claquage des oxydes et de la diminution du temps de rétention dans les DRAMs (Dynamic Random Access Memory) [Istratov00].

Le nickel :

Le Ni est un diffuseur très rapide dans le groupe des métaux 3d et montre une haute solubilité dans le silicium. Par conséquent, il précipite très facilement au cours d'une trempe après un traitement en température, formant des siliciures. Les siliciures formés sont d'autant plus riches en silicium que la température de formation augmente (Ni_2Si pour T = 200-350°C ; NiSi pour T = 350-750°C et $NiSi_2$ pour ≥750°C).

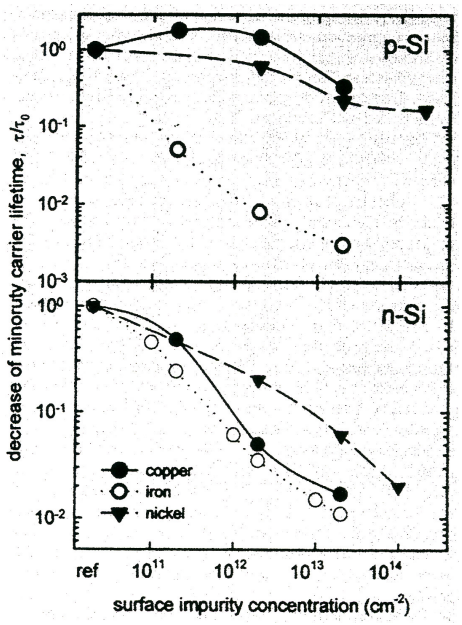


Figure IV.4 : Temps de vie mesuré (normalisé) dans du Si Czochralski (Cz) en fonction de la concentration de surface en Cu, Ni et Fe [Istratov98].

Ces précipités ont lieu surtout là où la barrière de nucléation est plus faible, soit aux surfaces ou dans le volume du silicium sur des défauts déjà présents. Le nickel sous forme de solution solide est très peu présent dans le silicium à température ambiante [Walz95_1], [Graff95], [Hourai88].

En raison de la précipitation en grande quantité du Ni après une trempe, seulement une quantité résiduelle du Ni est actif électriquement entre 10^{-3} et 10^{-4} de la solubilité, formant des niveaux profonds d'énergie variable. A l'inverse du Fe, qui forme seulement des défauts interstitiels, le Ni peut être situé sur des sites interstitiels et substitutionnels [Graff95], [Istratov98].

Le nickel dans le silicium dopé p présente peu d'influence sur la durée de vie des porteurs en comparaison avec le fer et ces précipités forment des niveaux profonds dans le silicium entre E_c-0,63 et E_c-0,52 eV qui ont une faible activité

recombinante dans le silicium dopé p. Cependant, dans le silicium dopé n, la durée de vie décroît avec la concentration en nickel comme illustré par la Figure IV.4. Les mécanismes de recombinaison des porteurs sur les précipités ne sont pas encore bien connus. Certains mécanismes dus à l'existence de bandes de défauts liés aux précipités, aux régions de charge d'espace autour des précipités, à une recombinaison de surface à l'interface précipités de siliciures/silicium matriciel, sont souvent évoqués pour expliquer ces résultats [Istratov98].

Remarquons également sur la Figure IV.4 la différence entre l'activité recombinante du Fe dans le silicium dopé p et n. Elle est attribuée à une différence de section efficace de capture des électrons et des trous.

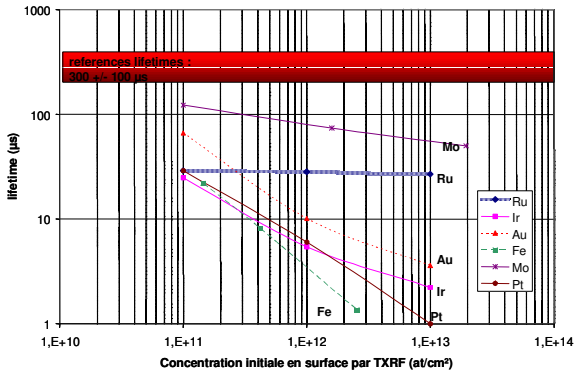
Le cobalt :

Le cobalt est un diffuseur rapide comme le nickel avec une solubilité modérément haute. Il est connu pour former comme le nickel des siliciures durant une trempe après un traitement à haute température. Il a une tendance naturelle à ségréger à la surface des plaques de silicium, là où l'énergie de nucléation est plus faible. Le cobalt forme des siliciures, d'autant plus riches en silicium que la température de formation augmente (Co_2Si pour T = 350-500°C ; CoSi pour T = 375-500°C et $CoSi_2$ pour ≥550°C) [Graff95]. Comme le nickel, en raison de la précipitation en grande quantité du Co après une trempe, seulement une quantité résiduelle du Co est actif électriquement entre 10^{-3} et 10^{-4} de sa solubilité. En effet, 10^{16} cm^{-3} atomes de cobalt créent moins de 10^{14} cm^{-3} niveaux profonds [Istratov98]. Le cobalt peut former des paires CoB dans du silicium dopé p après une trempe rapide (RTP Rapid Thermal Process). Du fait de la différence de diffusivité entre le Fe et le Co dans le silicium à température ambiante, et de l'énergie d'activation E_a des paires CoB et des paires FeB, la température à partir de laquelle on dissocie les paires CoB (75°C) est plus faible que celle des paires FeB (200°C) [Pic05].

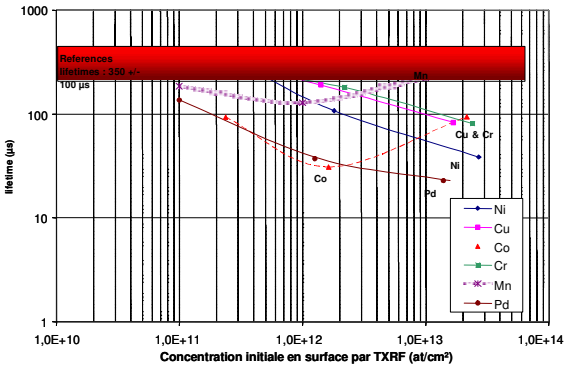
Comparaison entre les différents contaminants : effet sur la durée de vie des porteurs minoritaires :

C. Bigot a étudié l'influence de la contamination métallique dans du silicium dopé p Czochralski (Cz) orienté <100> de différents contaminants sur la durée de vie des électrons [Bigot05_1]. On rapporte ici les principaux résultats concernant le Fe, le Ni et le Co. Les plaques ont été intentionnellement contaminées en déposant une solution contenant les impuretés métalliques sur la plaque. La technique de « spin-drying » est utilisée. Elle consiste à faire tourner

la plaque sur elle-même afin de répartir la solution contaminante de façon homogène sur toute la plaque. La concentration de contaminant en surface est contrôlée par TXRF (Total X-Ray Fluorescence : voir le paragraphe IV.4.b pour la description du principe de la technique) avant d'oxyder les plaques à 950°C. Ce traitement thermique permet d'une part la formation d'un oxyde de 20 nm d'épaisseur et d'autre part de faire diffuser les espèces dans le volume du silicium. Ensuite, un recuit sous hydrogène est réalisé pour passiver l'interface Si/SiO_2. La technique µPCD (Microwave PhotoConductance Decay : voir le paragraphe IV.4.e pour la description du principe de la technique) peut être ainsi utilisée afin de remonter à la durée de vie des électrons dans le volume du silicium.



(a)



(b)

Figure IV.5 : Influence des contaminants dissous dans le silicium (a) et des métaux sous forme de précipités (b) sur la durée de vie des électrons mesurée par µPCD [Bigot05_1].

La Figure IV.5(a) montre la variation de la durée de vie en fonction de la concentration des impuretés telles que le Fe qui se retrouvent sous forme de solution solide dans le silicium. On voit que ces contaminants entraînent une très forte diminution de la durée de vie. En effet, elle passe de quelques 100 µs sans contamination à quelques µs avec une contamination initiale de la surface de 1.10^{12} at./cm^2.

La Figure IV.5(b) montre la variation de la durée de vie en fonction de la concentration des impuretés telles que le Ni et le Co qui sont connues pour former des précipités avec le silicium après une trempe. On voit que ces contaminants ont moins d'influence sur la durée de vie des porteurs en comparaison avec le Fe. En effet, elle passe de quelques 100 µs sans contamination à 50 µs au minimum avec une contamination initiale de surface de 1.10^{13} at./cm^2.

IV.3 Préparation des plaques pour analyse de la contamination du silicium

Les plaques de silicium utilisées sont de 200 mm de diamètre, de type Czochralski (Cz) orientées <100> et dopées au bore avec une résistivité variant de 7 à 10 Ω.cm.

Les plaques analysées comportent soit un oxyde thermique SiO_2 de 2 nm d'épaisseur soit un oxyde Al_2O_3 obtenu par ALD (Atomic Layer Deposition) de 1,5 nm d'épaisseur et réalisé sur une couche de 0,7 nm de SiO_2 chimique. Des couches de $Ni_{80}Fe_{20}$ ou de $Co_{90}Fe_{10}$ de 20 nm d'épaisseur sont déposées par pulvérisation cathodique (PVD). Afin d'étudier l'influence du recuit « curatif » sous hydrogène qui intervient habituellement en fin du « process » dans la technologie silicium, certaines plaques ont subi un recuit sous un mélange de N_2/H_2 (3% de H_2) à 425°C (30 min) après le dépôt du matériau ferromagnétique (FM).

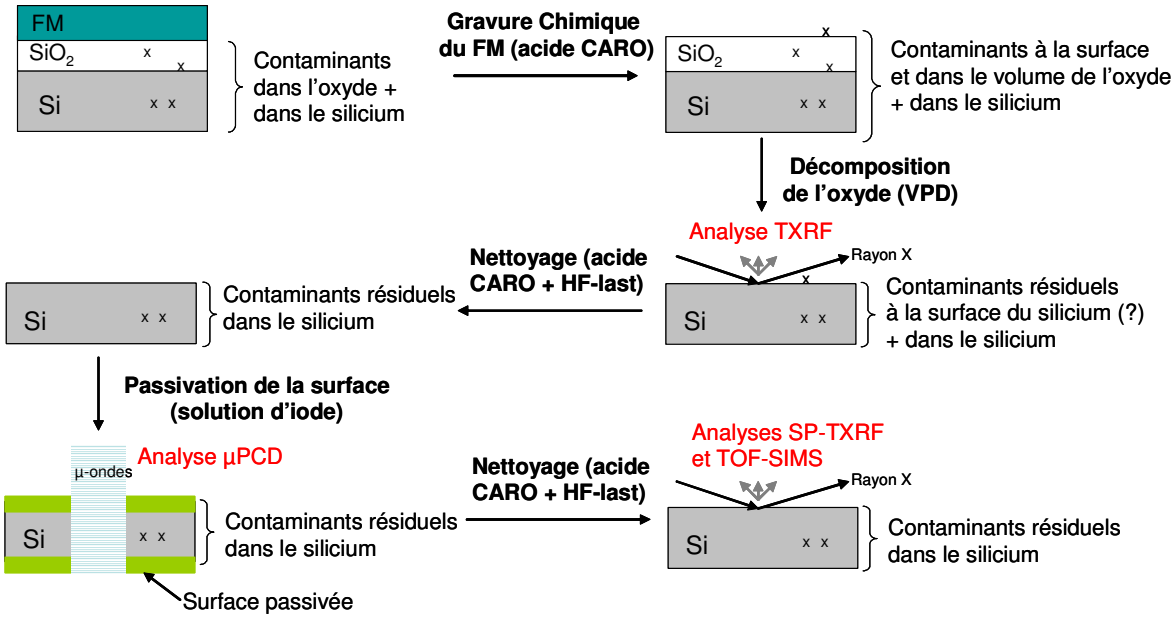


Figure IV.6 : Représentation schématique décrivant la préparation des échantillons. Le matériau magnétique (FM) est déposé sur l'oxyde par PVD. Après gravure chimique du FM et de l'oxyde, différentes analyses (TXRF, µPCD, TOF-SIMS) ont été réalisées pour étudier la contamination de l'oxyde et du silicium par FM.

Afin d'étudier la contamination éventuelle de la couche d'oxyde ainsi que le substrat de silicium suite à la diffusion d'espèces métalliques à partir de la couche ferromagnétique (FM), l'oxyde est mis à nu en gravant le matériau magnétique dans une solution de H_2O_2 + H_2SO_4 dilué

dans de l'eau désionisée (acide CARO) à 150°C pendant 3 minutes (voir la Figure IV.6). Après gravure chimique du FM, les plaques sont rincées à l'eau désionisée.

Différentes analyses ont été réalisées pour mesurer la contamination dans l'oxyde et dans le silicium par VPD-ICPMS (Vapor Phase Decomposition – Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) et par TXRF (Total X-Ray Fluorescence). De plus, l'évaluation de l'effet de ces contaminants sur la durée de vie des porteurs minoritaires a été réalisée par µPCD (Microwave Photo-Conductivity Decay). Des mesures TOF-SIMS ont complété ces analyses. Nous allons par la suite rappeler les principes des techniques utilisées et présenter les résultats des différentes analyses effectuées.

IV.4 Présentation des techniques d'analyses physico-chimiques utilisées et résultats expérimentaux

IV.4.a Décomposition de l'oxyde par VPD, collecte des contaminants et analyse de la contamination par spectrométrie de masse ICPMS

La Décomposition en Phase Vapeur (VPD) sert à collecter les contaminants présents dans le volume et à la surface de l'oxyde en effectuant une dissolution de l'oxyde et par la suite une mise en solution de ces derniers (voir la Figure IV.6).

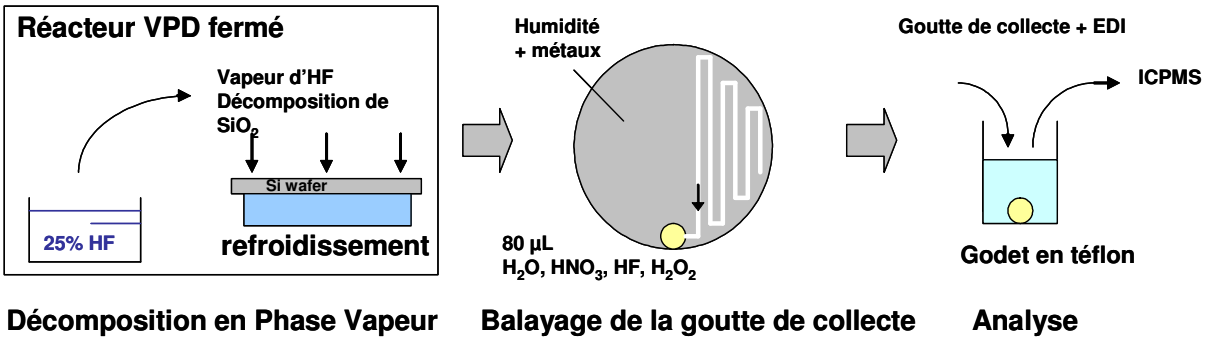


Figure IV.7 : Schéma descriptif du procédé VPD. La goutte de collecte qui se forme est mélangée à de l'eau désionisée (EDI) puis analyser par spectroscopie de masse ICPMS [Bigot05_2].

Après VPD, le substrat nu (non-oxydé) ne doit pas présenter de contaminants en surface (les conditions d'une bonne collecte sont décrites dans [Danel03]). La Figure IV.7 illustre la

protocole de collecte par VPD : la décomposition en phase vapeur consiste à dissoudre l'oxyde présent en surface à l'aide de vapeurs HF pures confinées à l'intérieur d'une enceinte. Les vapeurs HF viennent se condenser sur le substrat. L'acide réagit avec le SiO_2 selon la réaction suivante :

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$$

H_2SiF_6 se volatilise en grande partie. Quand tout l'oxyde a réagi, la surface de silicium devient hydrophobe et l'eau forme alors un brouillard de micro-goutelettes à la surface. Les contaminants sont alors collectés manuellement (dans notre cas mais cela peut être fait automatiquement) au moyen d'une goutte de liquide (solution HNO_3 0,1 %) que l'on déplace sur l'ensemble de la plaque. La durée du balayage de la surface par la goutte de liquide sur la plaque est de 2 à 3 min. La goutte est mélangée à de l'eau désionisée EDI pour analyse des éléments présents (à la surface et dans le volume de l'oxyde) par spectroscopie de masse ICPMS.

IV.4.b Description du TXRF et du SP-TXRF

La méthode de fluorescence X par réflexion totale (TXRF : Total X-Ray Fluorescence) consiste à exciter les atomes métalliques présents à la surface d'une plaquette de silicium par des photons X sous incidence rasante. La Figure IV.8 représente schématiquement la technique TXRF.

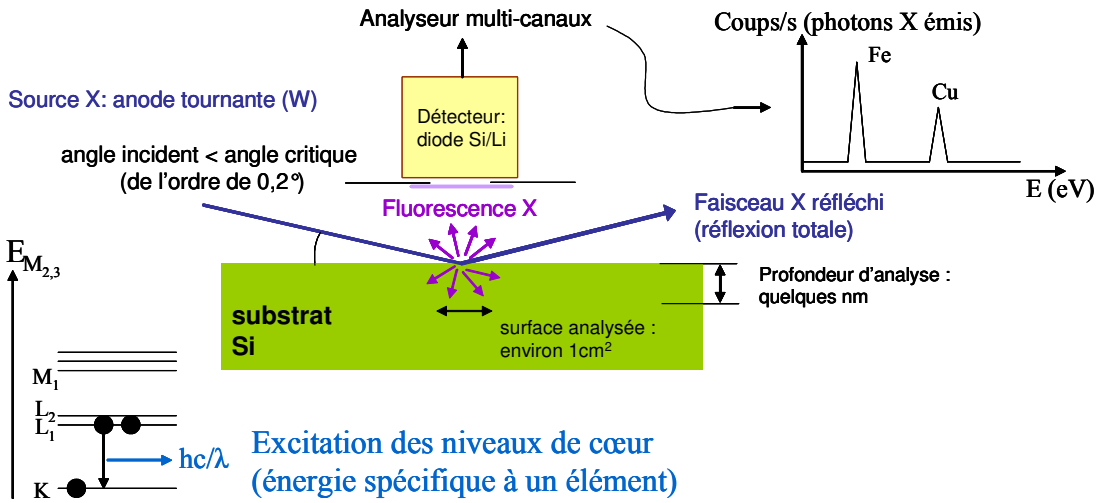


Figure IV.8 : Représentation schématique de la technique TXRF [Bigot05_2].

L'angle d'incidence est inférieur à l'angle critique ce qui conduit à une réflexion totale du faisceau et à une faible pénétration du faisceau dans le substrat de silicium (quelques nanomètres). Les atomes soumis aux photons X se désexcitent en émettant des photons dont l'énergie est caractéristique de ces atomes. Une analyse spectrale des photons émis permet après étalonnage d'accéder à la concentration de chaque type d'atomes présents à la surface.

Le TXRF mesure la contamination sur une zone de 1 cm^2 environ. Le Tableau 1 donne les limites de détection (LLD) et de quantification (LOQ) pour 100 et 500 s de temps de mesure. LLD est la limite à partir de laquelle l'appareil de mesure peut détecter l'élément. Cependant, une valeur donnée par l'appareil de mesure inférieure à LOQ n'est pas fiable en terme de quantification. La quantification devient fiable quand la valeur indiquée est supérieure à LOQ.

Elements	Fe at./cm²	Co at./cm²	Ni at./cm²
LLD* 100 s	$5,0.10^{10}$	$3,5.10^{10}$	$4,0.10^{10}$
LOQ** 100 s	$1,5.10^{11}$	$1,1.10^{11}$	$1,2.10^{11}$
LLD* 500 s	$1,8.10^{10}$	$1,5.10^{10}$	$1,5.10^{10}$
LOQ** 500 s	$5,4.10^{10}$	$4,5.10^{10}$	$4,5.10^{10}$

Tableau 1 : Limites de détection (LLD) et de quantification (LOQ).
***LLD = Low Limit Detection et **LOQ = Low limit Of Quantification.**

L'analyse TXRF peut se faire sur toute la surface de la plaque (balayage de la plaque tout entière). On parle alors de SP-TXRF (Surface Profile TXRF). Une telle mesure permet d'avoir une cartographie en niveau de contaminants.

On a effectué une analyse TXRF des substrats de silicium après la décomposition en phase vapeur (VPD) de l'oxyde SiO_2 ou Al_2O_3 (voir la Figure IV.6). Cette analyse s'est faite en 17 points répartis sur toute la surface de la plaque avec un temps de mesure de 100 s. L'analyse SP-TXRF a été réalisée après deux nettoyages des plaques de silicium avec une solution d'acide CARO (solution oxydante) et une solution de HF pour graver l'oxyde ainsi formé (voir la Figure IV.6). On dit que les plaques sont HF-last.

IV.4.c Résultats obtenus par VPD-ICPMS et TXRF

Le Tableau 2 présente les résultats de l'analyse VPD-ICPMS. La quantité de contaminants retrouvés par analyse de spectrométrie de masse après décomposition de l'oxyde est importante, de l'ordre de quelques 10^{11} à quelques 10^{13} at./cm^2 de contaminants. Ces résultats peuvent s'expliquer d'une part, par la présence de contaminants résiduels à la surface de l'oxyde et d'autre part, par la présence de contaminants dans le volume de l'oxyde. Les analyses VPD-ICPMS ne nous permettent donc pas de conclure avec certitude à la présence de contaminants dans le volume de l'oxyde.

N° des plaques	Nature de l'oxyde	Epaisseur de l'oxyde	Nature de la couche magnétique	Recuit sous N_2/H_2	Co en 10^{10} at/cm² moyenne (déviation en %)	Ni en 10^{10} at/cm² moyenne (déviation en %)	Fe en 10^{10} at/cm² moyenne (déviation en %)
P01	SiO_2	2 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Oui	**1500 (0,2 %)**	-	**380 (0,2 %)**
P02	SiO_2	2 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Non	**1400 (0,9 %)**	-	**290 (1,0 %)**
P03	Al_2O_3	1,5 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Oui	**600 (0,4 %)**	-	**180 (0,4 %)**
P04	Al_2O_3	1,5 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Non	**80 (0,4 %)**	-	**7,5 (0,5 %)**
P05	SiO_2	2 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Oui	-	**1300 (0,6 %)**	**860 (0,6 %)**
P06	SiO_2	2 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Non	-	**400 (0,4 %)**	**590 (0,4 %)**
P07	Al_2O_3	1,5 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Oui	-	**7000 (0,2 %)**	**150 (0,2 %)**
P08	Al_2O_3	1,5 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Non	-	**8,6 (1,3 %)**	**42 (1,2 %)**

Tableau 2 : Résultats des analyses VPD-ICPMS (décomposition de l'oxyde puis collection des contaminants). - = contaminant non mesuré.

Après décomposition de l'oxyde par VPD, le TXRF sonde la nature chimique des atomes sur la surface du silicium (17 points de mesure) et jusqu'à une profondeur de 3 à 5 nm dans le silicium. L'analyse TXRF permet de remonter à la présence de contaminants, de l'ordre de quelques 10^{11} à 10^{13} at/cm^2 (voir le Tableau 3). Si la récupération des contaminants lors de la décomposition de l'oxyde est complète, on peut conclure que les premiers nanomètres de silicium sont fortement contaminés par le Ni, le Co et le Fe.

N° des plaques	Nature de l'oxyde	Epaisseur de l'oxyde	Nature de la couche magnétique	Recuit sous N_2/H_2	Co en 10^{10} at/cm² moyenne (écart-type)	Ni en 10^{10} at/cm² moyenne (écart-type)	Fe en 10^{10} at/cm² moyenne (écart-type)
P01	SiO_2	2 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Oui	**857 (221)**	*3 (4)*	**51 (77)**
P02	SiO_2	2 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Non	**1519 (987)**	*5 (6)*	**139 (217)**
P03	Al_2O_3	1,5 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Oui	**316 (154)**	*0,3 (0,8)*	**44 (68)**
P04	Al_2O_3	1,5 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Non	**188 (71)**	*0,5 (1,6)*	**8 (6)**
P05	SiO_2	2 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Oui	*3 (6)*	**559 (791)**	**337 (560)**
P06	SiO_2	2 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Non	*2 (2)*	**1046 (297)**	**473 (417)**
P07	Al_2O_3	1,5 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Oui	*0,3 (0,5)*	**994 (1517)**	**24 (36)**
P08	Al_2O_3	1,5 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Non	*2 (2)*	**552 (67)**	**33 (29)**

Tableau 3 : Résultats des analyses TXRF après retrait de l'oxyde (la profondeur sondée dans le silicium est de quelques nm).

Cependant, Danel et al. [Danel03] ont montré que l'efficacité de la récupération des contaminants peut décroître pour certains métaux après un certain niveau de contamination de la surface en raison de la saturation de la solution de collecte. Cela peut aboutir à un redépôt des contaminants sur la surface du silicium lors de la collecte par la goutte. Pour des impuretés métalliques présentes sous forme de cations métalliques, il est démontré que dans nos conditions de collecte (2-3 min de balayage d'une goutte de HNO_3 0,1 %) l'efficacité de collecte du Fe et du Co commence à diminuer à partir d'une contamination initiale de la surface de 10^{12} at./cm^2 mesurée par TXRF. Par contre, elle est de quasiment 100 % pour le Ni jusqu'à quelques 10^{13} at/cm^2. La Figure IV.9 montre l'évolution de l'efficacité de collecte des cations métalliques présents en surface en fonction du niveau de contamination de différentes impuretés métalliques.

Compte tenu des niveaux élevés de contaminations mesurés par VPD-ICPMS et TXRF, on peut se demander si la contamination mesurée par TXRF est effectivement celle présente dans les premiers nanomètres dans le silicium. En effet, il est possible qu'une partie de la contamination mesurée par TXRF soit liée à un redépôt des métaux 3d dû à une récupération incomplète lors de la décomposition de l'oxyde.

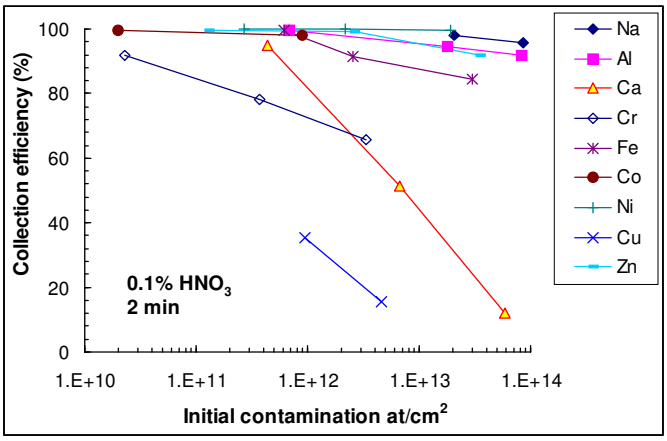


Figure IV.9 : Efficacité de collecte CE par une solution de HNO_3 0,1 % pour différents contaminants [Danel03].

Deux nettoyages successifs de la surface du silicium avec une solution d'acide CARO (solution oxydante) et une solution de HF pour graver l'oxyde ainsi formé ont été réalisés. Ainsi, on s'assure d'enlever l'éventuel redépôt de contaminants sur la surface des plaques après VPD. On évalue à plusieurs nm la quantité de silicium consommée par les deux nettoyages. Des mesures SP-TXRF (Surface Profile TXRF) ont été ensuite réalisées afin d'avoir une cartographie complète de la plaque en niveau de contamination. Elle consiste à faire un balayage de la plaque tout entière avec le TXRF. Le nombre de points est de 93 dans notre cas. La surface d'analyse reste de 1 cm^2 environ. Une première mesure (temps de mesure de 500 s) est réalisée au centre de la plaque. Le Tableau 4 donne les valeurs obtenues pour la contamination en Fe, Co et Ni au centre des plaques (un point de mesure). Les cartographies des plaques obtenues par SP-TXRF sont présentées à titre indicatif dans l'annexe de ce chapitre. On retrouve le même ordre de grandeur pour les niveaux de contamination en Co et en Ni que ce soit pour le TXRF après VPD ou pour le TXRF après les deux nettoyages successifs. Ces niveaux de contamination varient de quelques 10^{11} à quelques 10^{12} at./cm^2. Cependant, on a systématiquement moins de contamination après nettoyage de la surface des plaques. Deux hypothèses peuvent alors expliquer cette diminution en niveau de contaminants : 1/ les nettoyages successifs ont permis d'enlever une contamination résiduelle de surface présente lors de la première mesure TXRF (après VPD) ce qui indiquerait que la VPD était incomplète ; 2/ on a un gradient de concentration en contaminant à partir de la surface. Les nettoyages successifs ayant consommés quelques nm de silicium, on retrouve moins de contaminants dans les 3-5 nm sondés par le TXRF.

Après nettoyage des plaques, le niveau de contamination en Fe devient inférieur ou égal à quelques 10^{10} at./cm^2 ce qui correspond à la limite de détection du TXRF (voir le Tableau 1).

En résumé, on peut conclure que les niveaux de contamination en Co et Ni dans le silicium sont de l'ordre de quelques 10^{11} à quelques 10^{12} at./cm^2 alors que le Fe ne semble présent qu'à l'état de « traces » à quelques nanomètres de l'interface Si/Oxyde (on est à la limite de détection du TXRF).

N° des plaques	Nature de l'oxyde	Epaisseur de l'oxyde	Nature de la couche magnétique	Recuit sous N_2/H_2	Co en 10^{10} at/cm²	Ni en 10^{10} at/cm²	Fe en 10^{10} at/cm²
P01	SiO_2	2 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Oui	**488**	*4*	**3**
P02	SiO_2	2 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Non	**445**	*4*	**2**
P03	Al_2O_3	1,5 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Oui	**159**	*2*	**0,5**
P04	Al_2O_3	1,5 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Non	**26**	*0,6*	**0,4**
P05	SiO_2	2 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Oui	*ND*	**129**	**0,4**
P06	SiO_2	2 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Non	*1,6*	**612**	**1,5**
P07	Al_2O_3	1,5 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Oui	*ND*	**142**	**0,6**
P08	Al_2O_3	1,5 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Non	*ND*	**425**	**1,4**

Tableau 4 : Analyse TXRF de la contamination au centre des plaques après nettoyage de la surface. *ND* = Non Détecté par l'appareil de mesure.

IV.4.d Analyse de la contamination par TOF-SIMS

Le TOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy) est un analyseur à temps de vol. Le principe des spectromètres à temps de vol est la mesure du temps de vol des ions secondaires entre l'échantillon et le détecteur. La séparation en masse est obtenue par l'enregistrement, pour un événement donné, de la succession des arrivées des ions secondaires. La très grande sensibilité du TOF-SIMS permet de détecter la présence d'ions métalliques pour des concentrations surfaciques supérieures à 10^8 at.cm^{-2}. La quantification de la concentration n'est cependant pas aisée. En effet, le rendement de pulvérisation dépend de l'élément pulvérisé. Le TOF-SIMS est donc plutôt utilisé pour réaliser des études comparatives. Notons que la surface analysée est de 100*100 μm^2.

L'analyse TOF-SIMS est réalisée sur le silicium mis à nu c'est-à-dire après gravure du métal ferromagnétique et de l'oxyde, et après nettoyage de la surface des plaques au CARO et au

HF (voir la Figure IV.6). La Figure IV.10(a) et la Figure IV.10(b) présentent les profils de contamination obtenus pour un échantillon ayant initialement une couche ferromagnétique de $Co_{90}Fe_{10}$ (plaque P02) et un échantillon ayant initialement une couche ferromagnétique de $Ni_{80}Fe_{20}$ (plaque P06).

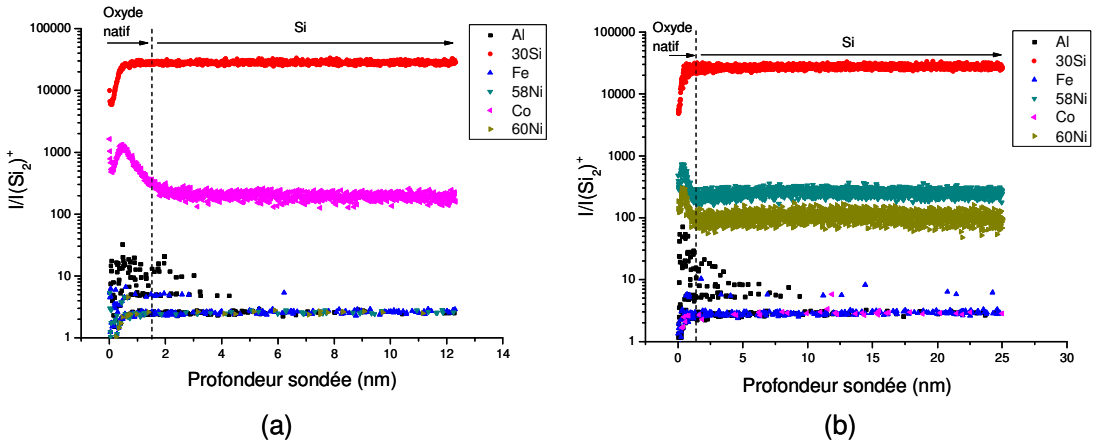


Figure IV.10 : Profils de la contamination obtenus au TOF-SIMS pour un échantillon ayant initialement une couche de $Co_{90}Fe_{10}$ (plaque P02) (a) et pour un échantillon ayant initialement une couche de $Ni_{80}Fe_{20}$ (plaque P06) (b). L'interface Si/Oxyde natif est représentée par une ligne en pointillé.

I représente le nombre de coups par seconde détecté pour chacun des éléments. Afin de réaliser une étude comparative entre les différents échantillons, les différentes intensités ont été normalisées par rapport à l'intensité $I(Si_2)^+$ des ions $(Si_2)^+$. La ligne en pointillé représente l'interface Si/Oxyde natif[4]. Quelle que soit la nature de l'oxyde et du matériau ferromagnétique, l'intensité mesurée après la pulvérisation de l'oxyde natif est un plateau sur une profondeur variant de 10 nm à quelques 10 nm[5]. On détecte systématiquement du Co pour les échantillons ayant initialement une couche de $Co_{90}Fe_{10}$ et du Ni pour les échantillons ayant initialement une couche de $Ni_{80}Fe_{20}$. En revanche, très peu de Fe est pulvérisé (même niveau que l'Al). Ceci vient conforter les résultats du SP-TXRF selon lequel la contamination en Fe est peu significative en comparaison avec le Ni et le Co[6] à quelques nanomètres de l'interface Si/Oxyde. I ne varie pas

[4] A l'air libre, il se forme entre un et deux nanomètres d'oxyde SiO_2 à partir du silicium mis à nu.

[5] On normalise les intensités I par $I(Si_2)^+$ qui varie dans l'oxyde natif alors que $I(Si_2)^+$ est constant dans le silicium. Ceci explique la « bosse » que l'on observe lors de la traversée de l'oxyde natif.

[6] On ne peut pas quantifier le niveau de Fe, de Co et de Ni par TOF-SIMS : il nous manque un « étalon » c'est-à-dire une plaque de silicium avec une implantation de Fe, de Co ou de Ni dont on connaît le profil de dopage et cela pour

de façon significative entre un échantillon ayant subi un recuit N_2/H_2 ou non. On en conclut que ce recuit n'a pas d'effet significatif sur la quantité de contamination présente dans les premiers 10 nm du silicium à quelques nanomètres de l'interface Si/Oxyde.

IV.4.e Détermination de la durée de vie des électrons par µPCD

IV.4.e.i Description de la technique µPCD

La technique de la µPCD (Microwave PhotoConductance Decay) permet de remonter à la durée de vie des porteurs minoritaires dans le silicium (des électrons dans le cas d'un substrat dopé p). Cette mesure de la décroissance de photoconductivité s'effectue en plusieurs étapes. Un faisceau micro-onde est dirigé en permanence sur l'échantillon et est partiellement réfléchi par le semiconducteur. L'intensité réfléchie est fonction de la conductivité du semiconducteur et par conséquent de la densité de porteurs dans la plaque.

La première étape d'une mesure consiste à envoyer une impulsion de lumière Laser. Cette impulsion Laser avec une énergie de photons supérieure à l'énergie du gap du silicium engendre un nuage de paires électron-trou relativement proche de la face avant de l'échantillon (voir la Figure IV.11 1)). Cette première étape est suivie d'une homogénéisation des porteurs dans l'échantillon (voir la Figure IV.11 2)). On détermine la durée de vie des porteurs minoritaires en mesurant la réflexion des micro-ondes à la surface de la plaque en fonction du temps (voir la Figure IV.11 3)). La constante de temps de la décroissance de la réflexion des micro-ondes $\tau_{\mu PCD}$ est déterminée par le temps de recombinaison des porteurs minoritaires <u>en volume</u> et la vitesse de recombinaison <u>en surface</u> de la plaque face avant et face arrière (voir le paragraphe IV.4.e.ii). En effet, la fréquence des micro-ondes utilisée est de 10 GHz environ. La longueur de peau δ (profondeur de pénétration des micro-ondes dans la plaque de silicium) est définie en fonction de la fréquence f des ondes et de la conductivité σ de la plaque par la formule suivante :

$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \mu_0 f \sigma}}$ avec μ_0 la perméabilité du vide. δ est d'environ 16 cm pour $\rho = \frac{1}{\sigma}$ de 10 Ω.cm. Les micro-ondes pénètrent donc la plaque dans son intégralité. Notons que cette méthode ne peut pas être employée pour des substrats très dopés car la conductivité est telle que la

---

en déduire le rendement de pulvérisation de chaque élément. Le rendement de pulvérisation est le facteur reliant l'intensité I en nombre de coups par seconde à la concentration de l'élément détecté. Ce dernier est différent pour chaque élément.

photogénération des porteurs ne modifie pas le coefficient de réflexion du faisceau micro-onde. Nos substrats sont peu dopés avec une valeur d'environ 1.10^{15} at./cm^{-3} ce qui permet d'employer cette technique.

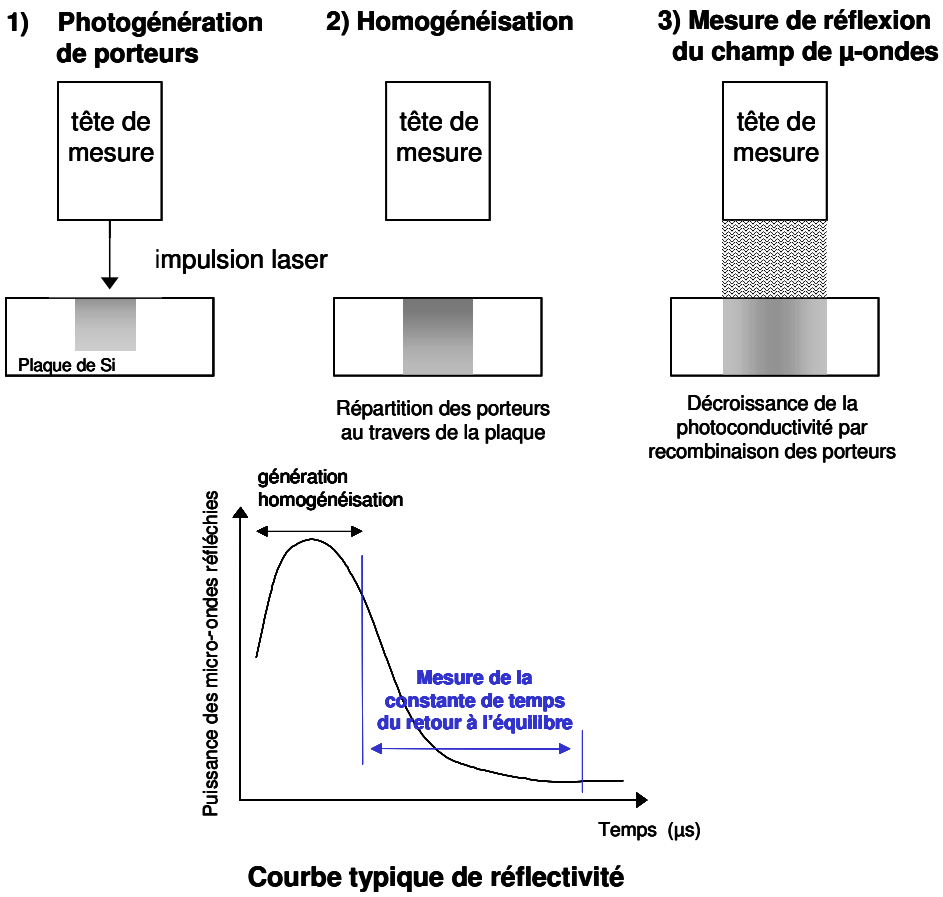


Figure IV.11 : Schéma de principe de la µPCD [Bigot05_2].

Deux limitations de la µPCD sont à prendre en compte dans notre application :

1/ la mesure prend en compte la recombinaison de surface liée à la présence de centres recombinants à la surface (tels que les liaisons pendantes à l'interface Si/SiO_2 natif) selon la formule $\frac{1}{\tau_{\mu PCD}} = \frac{1}{\tau_{s(FAV)}} + \frac{1}{\tau_{s(FAR)}} + \sum_i \frac{1}{\tau_i}$ avec $\tau_{\mu PCD}$ la durée de vie des porteurs mesurée, $\tau_{s(FAV)}$ et $\tau_{s(FAR)}$ les temps de recombinaison sur les surfaces avant ou arrière et τ_i la durée de vie des porteurs en volume due à la contribution de chaque impureté i présente dans le volume du silicium. Une préparation appropriée de la surface permet de limiter la contribution de la surface à $\tau_{\mu PCD}$ (voir le paragraphe IV.4.e.ii).

2/ la mesure est effectuée dans tout le volume du substrat alors que les éléments contaminants ne sont pas nécessairement distribués de façon homogène dans ce dernier. Rappelons en effet que nos plaques ne subissent pas de traitement à haute température (Tmax ≤ 450°C). La mesure peut donc intégrer une partie contaminée du substrat côté face avant où on a déposé la couche de matériau magnétique et une partie du substrat côté face arrière qui ne présente pas d'éléments contaminants. La durée de vie effective des porteurs dans le substrat côté face avant peut donc être significativement plus faible que la valeur mesurée par μPCD qui intègre tout le volume du substrat. On discutera de ce point plus en détail au paragraphe IV.4.e.iv.

IV.4.e.ii Contribution de la surface et préparation des échantillons

La surface d'un semiconducteur, qui est une imperfection cristalline, peut être le lieu de recombinaison. En effet, la surface est constituée par des atomes de silicium avec des liaisons non saturées à cause de la rupture du réseau cristallin. Ces liaisons pendantes peuvent capturer un électron et constituent des centres de recombinaisons.

La contribution de la surface à $\tau_{\mu PCD}$ est fonction de la vitesse de recombinaison de la surface S_0, de l'épaisseur d de la plaque (750 μm pour les plaques 200 mm) et de D le coefficient de diffusion des porteurs minoritaires [Walz95_2], [Bigot05_3]. Son expression dans deux cas limites est :

$$\tau_s \approx \frac{d}{2S_0} \text{ quand } S_0 \to 0 \text{ et } \tau_s \approx \frac{d^2}{\pi^2 D} \text{ quand } S_0 \to +\infty$$

Les deux surfaces face avant et face arrière sont considérées comme équivalentes. Les valeurs typiques de la vitesse de recombinaison varient de 10^3 à 10^5 cm/s sans préparation de surface [Tiedje83]. La durée de vie mesurée par μPCD est alors dominée par les surfaces (face avant ou face arrière). Afin de déterminer la durée de vie des électrons dans le silicium, on va réduire significativement la contribution de la surface par une préparation adéquate des plaques. Pour ce faire, on passive chimiquement les faces avant et arrière des plaques avec une solution d'iode.

La passivation chimique à l'iode de la surface des plaques se compose de plusieurs étapes :

1/ La première étape consiste à retirer l'oxyde natif qui se forme quand les plaques désoxydées par la VPD sont mises à l'air. Afin d'enlever la contamination organique

présente en surface, une solution de CARO (bain d'acide sulfurique et d'eau oxygénée) est utilisée. Ensuite, l'oxyde est gravé par une solution de HF (on dit que les plaques sont HF-last).

2/ Une fois la plaque désoxydée, la seconde étape consiste à passiver la surface avec une solution d'iode dans du méthanol (concentration supérieure ou égale à 5.10^{-4} mol/L). On crée ainsi des liaisons Si-I (plus énergétiques que Si-H). On peut atteindre des vitesses de recombinaison de la surface d'environ 1 cm/s avec une passivation à l'iode [M'Saad94].

La mesure μPCD est effectuée sur nos plaques aussitôt après l'étape de passivation de manière à ce que cette dernière ne perde pas en qualité. Plusieurs mesures μPCD ont été réalisées à différents moments (durée séparant deux mesures de plusieurs minutes à une dizaine de minutes) et ces dernières donnent sensiblement les mêmes valeurs de durée de vie des porteurs.

IV.4.e.iii Résultats obtenus

Afin d'évaluer l'impact de la contamination sur la durée de vie des électrons dans le silicium, on a utilisé des plaques vierges de contamination. Ces dernières ont été préparées de façon similaire aux plaques contaminées avec un bain de HF pour enlever l'oxyde natif et une préparation de la surface avec une solution d'iode. Les mesures de μPCD sont résumées dans le Tableau 5. Les résultats de l'analyse SP-TXRF y sont rappelés.

Les deux plaques de référence non-contaminées notées REF1 et REF2 donnent une durée de vie des électrons de 315 μs environ alors que la durée de vie obtenue pour les plaques contaminées varie de 130 à 30 μs. On observe donc un effet de la contamination des plaques sur la durée de vie des électrons dans le silicium.

Dans la plupart des cas étudiés, la durée de vie des électrons est d'environ 60 μs. Le pire des cas est obtenu pour l'empilement $Ni_{80}Fe_{20}/Al_2O_3/Si$, recuit N_2/H_2, avec une durée de vie de 30 μs. Le meilleur des cas est obtenu pour l'empilement $Co_{90}Fe_{10}/Al_2O_3/Si$, non recuit N_2/H_2, avec une durée de vie de 130 μs. Ce dernier cas correspond à celui où l'on trouve le moins de contamination par TXRF (quelques 10^{11} at./cm^2 au lieu de quelques 10^{12} at./cm^2 pour les autres cas étudiés).

Notons que la mesure de durée de vie par μPCD se fait dans tout le volume du silicium, intégrant peut-être une partie non-contaminée face arrière. Dans le paragraphe suivant, on va montrer que la durée de vie des électrons proches de la face avant, là où on peut s'attendre à une plus grande concentration de contaminants, peut être significativement plus faible.

N° des plaques	Nature de l'oxyde	Epaisseur de l'oxyde	Nature de la couche magnétique	Recuit sous N_2/H_2	Co en 10^{10} at/cm²	Ni en 10^{10} at/cm²	Fe en 10^{10} at/cm²	Temps de vie en µs moyenne (déviation en %)
P01	SiO_2	2 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Oui	**488**	*4*	**3**	**62 (8 %)**
P02	SiO_2	2 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Non	**445**	*4*	**2**	**60 (6 %)**
P03	Al_2O_3	1,5 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Oui	**159**	*2*	**0,5**	**63 (6 %)**
P04	Al_2O_3	1,5 nm	$Co_{90}Fe_{10}$	Non	**26**	*0,6*	**0,4**	**130 (30 %)**
P05	SiO_2	2 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Oui	*ND*	**129**	**0,4**	**58 (6 %)**
P06	SiO_2	2 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Non	*1,6*	**612**	**1,5**	**62 (6 %)**
P07	Al_2O_3	1,5 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Oui	*ND*	**142**	**0,6**	**30 (13 %)**
P08	Al_2O_3	1,5 nm	$Ni_{80}Fe_{20}$	Non	*ND*	**425**	**1,4**	**56 (6 %)**
REF1	-	-	-	-	*ND*	*0,2*	*ND*	**315 (14 %)**
REF2	-	-	-	-	-	-	-	**314 (12 %)**

Tableau 5 : Analyse TXRF donnant le niveau de contamination au centre des plaques et analyse µPCD donnant la durée de vie des électrons dans le silicium. *ND* = Non Détecté par l'appareil de mesure. - = contaminant non mesuré.

IV.4.e.iv Contribution du volume non-contaminé

Le modèle développé par la suite n'a pas la prétention d'être rigoureux. Il est développé dans le but de montrer comment la valeur mesurée par µPCD (qui est une mesure de volume) peut sur-estimer la durée de vie des porteurs proches de la face avant (silicium actif pour le dispositif test), là où la contamination peut être significativement plus importante que dans tout le volume du silicium.

En faisant l'hypothèse que la contamination se trouve sur une longueur caractéristique de W_{cont} à partir de la face avant qui a vu le dépôt de matériau ferromagnétique (voir la Figure IV.12), la durée de vie totale $\tau_{\mu PCD}$ peut s'écrire :

$$\frac{1}{\tau_{\mu PCD}} = \frac{1}{\tau_{cont}} \times \frac{W_{cont}}{W_{sub}} + \frac{1}{\tau_{sub}} \times \frac{(W_{sub} - W_{cont})}{W_{sub}} + \frac{2S_0}{W_{sub}}$$

avec τ_{cont} la durée de vie des porteurs dans la partie contaminée de la plaque, W_{cont} l'épaisseur du silicium contaminé, W_{sub} l'épaisseur totale de la plaque (750 µm pour une plaque 200 mm), τ_{sub} la durée de vie des porteurs dans le volume du silicium non-contaminé et S_0 la vitesse de recombinaison en surface.

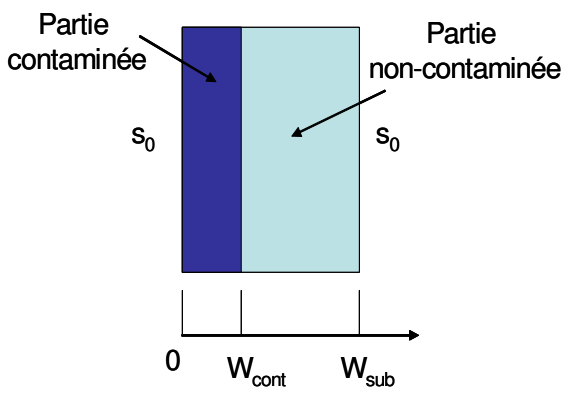


Figure IV.12 : Modèle d'une plaque présentant de la contamination sur une longueur caractéristique de W_{cont}. S_0 est la vitesse de recombinaison à la surface face avant et face arrière. W_{sub} est l'épaisseur du substrat.

On néglige S_0 puisque les surfaces des plaques sont passivées à l'iode. De plus, on suppose que la durée de vie des porteurs τ_{sub} dans la partie non-contaminée du silicium est celle mesurée sur les plaques de référence non-contaminées (REF1 et REF2) c'est-à-dire 315 µs. On fixe la valeur de la durée de vie $\tau_{\mu PCD}$ qui intègre les deux parties (contaminée ou non contaminée) à 60 µs.

Faisons l'hypothèse que les éléments contaminants se situent principalement dans la partie active du silicium c'est-à-dire dans les premiers 10 nm (voir les simulations électriques du chapitre III). Un calcul direct mène à une durée de vie effective des électrons d'environ 5.10^{-3} µs pour une épaisseur contaminée de 50 nm. Sachant que les simulations électriques montrent que le temps moyen que prend un électron pour voyager de l'émetteur au collecteur est d'environ 10^{-3} µs, on atteint des valeurs de durée de vie critiques pour le fonctionnement du dispositif. On ne tient pas compte ici du fait que la présence d'impuretés métalliques aboutit à une diminution de la mobilité des porteurs dans le silicium et donc à une augmentation du temps nécessaire pour voyager de l'émetteur au collecteur.

IV.4.f La révélation chimique

Les plaques contaminées pourraient présenter des précipités de contaminants en leur sein. Il est en effet possible que des siliciures de Co ou de Ni se forment après le recuit N_2/H_2 à 425°C. Par exemple, le Ni_2Si se forme à T = 200-350°C (voir le paragraphe IV.2). La présence de ces précipités, s'ils existent, pourrait être détectée par révélation chimique.

Cette technique consiste à utiliser une solution composée d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique. L'acide nitrique sert à oxyder le silicium et l'acide fluorhydrique à dissoudre l'oxyde ainsi formé et à attaquer les siliciures métalliques.

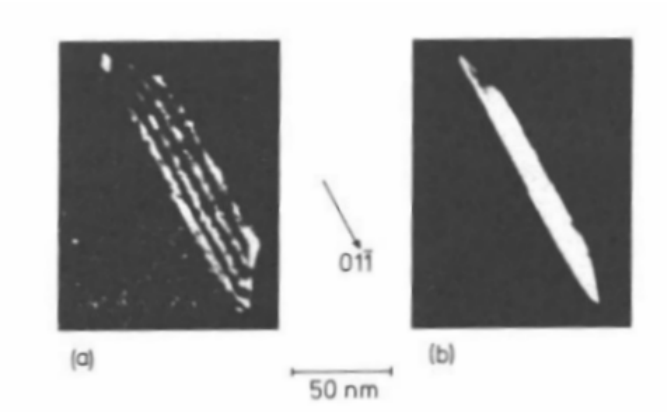


Figure IV.13 : Photos obtenues au microscope optique : plaquettes de $CoSi_2$ obtenue après gravure préférentielle [Bigot05_2].

L'ajout d'acide acétique CH_3COOH permet de contrôler la cinétique de la réaction, en limitant l'oxydation du silicium tout en conservant une attaque rapide des siliciures M_xSi_y [Graff94], [Bigot05_3]. Chaque précipité forme ainsi un trou superficiel, détectable par inspection optique. La Figure IV.13 montre des exemples de précipités de siliciures de Co après gravure préférentielle [Bigot05_2].

Des études de révélation chimique sont à envisager pour détecter la présence éventuelle de précipités dans les plaques contaminées.

IV.5 Conclusion

Les analyses TXRF et TOF-SIMS réalisées pour différentes compositions de matériaux ferromagnétiques ($Ni_{80}Fe_{20}$ et $Co_{90}Fe_{10}$) et différents oxydes (SiO_2 et Al_2O_3) indiquent que le Ni et le Co diffusent massivement à travers l'oxyde dans le silicium. La contamination de surface mesurée par TXRF est de quelques 10^{11} à quelques 10^{12} at./cm^2 ce qui correspond à une contamination de volume d'environ 10^{18} at./cm^3. En revanche, la contamination en Fe est peu significative en comparaison avec le Ni et le Co à quelques nm de l'interface Si/Oxyde. En effet, le niveau de contamination en Fe est inférieur ou égal à la limite de détection du TXRF (quelques 10^{10} at./cm^2) et peu de Fe est pulvérisé par TOF-SIMS en comparaison avec le Ni et le Co. Le Fe n'est donc présent qu'à l'état de « traces » à quelques nm de l'interface Si/Oxyde.

La technique μPCD montre que la présence de contaminants dans le silicium diminue significativement la durée de vie des électrons. Si cette contamination se situe principalement près de l'interface Si/Oxyde (dans les premiers 10 nm), la durée de vie des électrons est telle que le dispositif test ne pourra pas fonctionner.

Dans le chapitre V, on va relier la présence de ces contaminants dans l'oxyde avec le mode de conduction des électrons à travers cet oxyde.

IV.6 Annexe : Cartographies des plaques obtenues par SP-TXRF

La Figure IV.14 présente les profils de contamination obtenus par SP-TXRF sur le silicium mis à nu c'est-à-dire après gravure du métal ferromagnétique et de l'oxyde, et après nettoyage de la surface des plaques au CARO et au HF (voir la Figure IV.6) pour les empilements $Co_{90}Fe_{10}/Al_2O_3/Si$ (plaques P03 et P04) et $Ni_{80}Fe_{20}/Al_2O_3/Si$ (plaques P07 et P08). La plaque référence (REF1) est une plaque n'ayant pas vu de dépôt de métal ferromagnétique. Elle présente quelques « traces » de contamination en Fe, comme pour les plaques ayant vu un dépôt de $Co_{90}Fe_{10}$ ou de $Ni_{80}Fe_{20}$. Ceci indique que les « traces » de contamination en Fe mesurées par TXRF pour les plaques ayant vu un dépôt de métal ferromagnétique ne sont pas significatives.

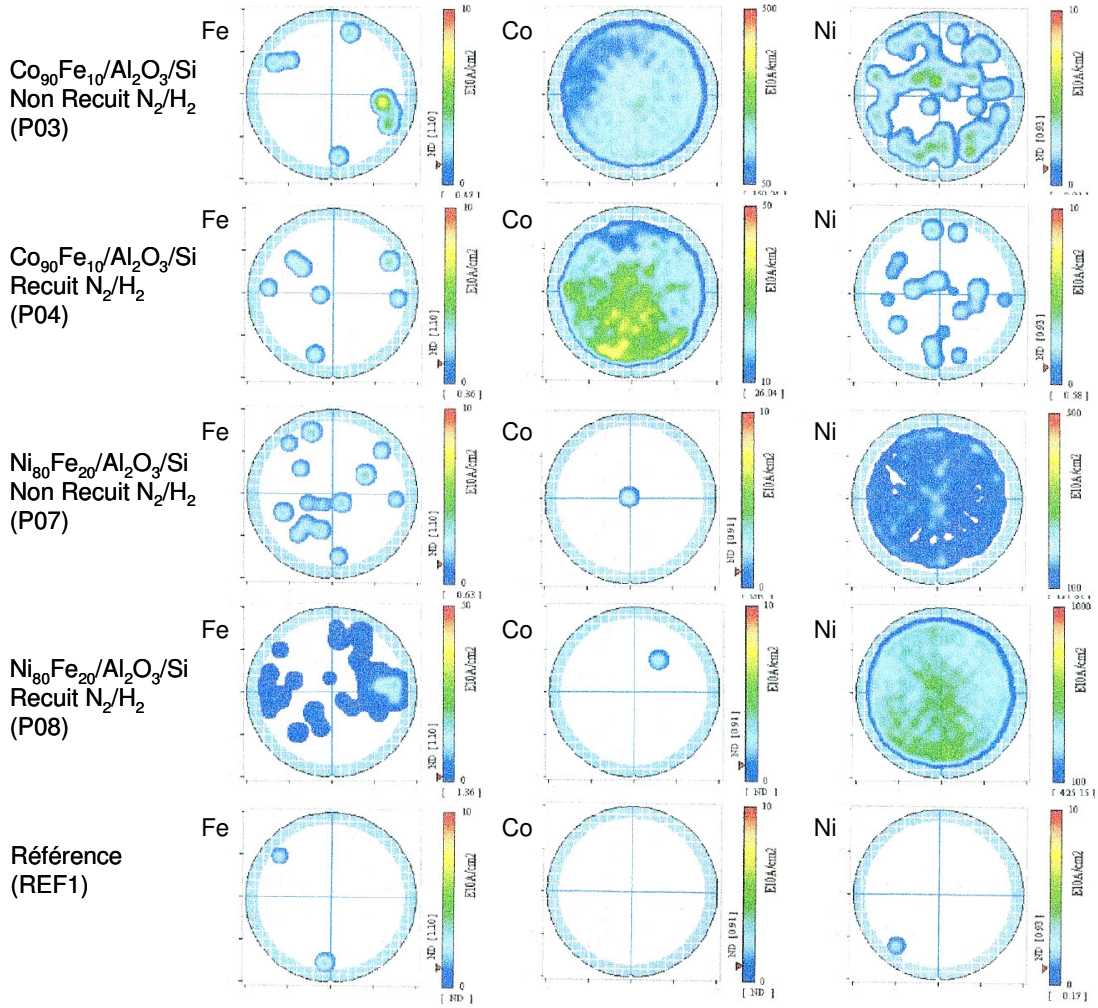


Figure IV.14 : Profils de contamination des plaques P03, P04, P07, P08 et REF1 (la référence) réalisés par SP-TXRF. La bande bleue à l'extrémité de la plaque définit la surface en bord de plaque qui n'est pas mesurée par SP-TXRF.

IV.7 Références

[Bigot05_1] C. Bigot, A. Danel, S. Thevenin, Influence of metal contamination in the measurement of p-type Cz silicon wafer lifetime and impact on the oxide growth, publication présentée à la conference "Gettering And Defect Engineering in Semiconductor Technology", 11th, Giens, France, 2005

[Bigot05_2] C. Bigot, La contamination métallique dans le silicium, cours, 2005

[Bigot05_3] C. Bigot, Caractérisation et obtention de surfaces ultra-propres pour l'épitaxie, thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 2005

[Burte97] E. P. Burte and W. Aderhold, The Impact of Iron, Copper, and Calcium Contamination of Silicon Surfaces on the Yield of a MOS DRAM Test Process, Solid-State Electronics 41 (7), 1021-1025 (1997)

[Danel03] A. Danel, T. Lardin, C. Giroud, F. Tardif, Contribution for the optimization of the vapour phase decomposition technique, Mater. Sci. Engin. B102, 213-217 (2003)

[Graff94] K. Graff, P. Heim, Chromium-free etch for revealing and distinguishing Metal Contamination Defects in Silicon, Journal of the Electrochemical Society 141 (10), (1994)

[Graff95] K. Graff, Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication, Springer, Heidelberg, Germany, 1995

[Hall52] R. N. Hall, Electron-Hole Recombination in Germanium, Phys. Rev. 87, 387 (1952)

[Hourai88] M. Hourai, K. Murakami, T. Shigematsu, Behavior of Defects Induced by Metallic Impurities on Si (100) Surfaces, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (12), 2413-2420 (1989)

[Istratov98] A. A. Istratov, E. R. Weber, Electrical properties and recombination activity of copper, nickel and cobalt in silicon, Appl. Phys. A 66, 123-136 (1998)

[Istratov00] A. A. Istratov, H. Hieslmair, E. R. Weber, Iron contamination in silicon technology, Appl. Phys. A 70, 489-534 (2000)

[Jansen98] R. Jansen and J. S. Moodera, Influence of barrier impurities on the magnetoresistance in ferromagnetic tunnel junctions, J. Appl. Phys. 83 (11), 6682 (1998)

[Jansen00] R. Jansen and J. S. Moodera, Magnetoresistance in doped magnetic tunnel junctions : Effect of spin scattering and impurity-assisted transport, Phys. Rev. B 61 (13), 9047 (2000)

[M'Saad94] H. M'Saad, J. Michel, J. J. Lappe, L. C. Kimerling, Electronic Passivation of Silicon Surfaces by Halogens, J. Electron. Mater. 23 (5), 487 (1994)

[Pic05] N. Pic, A. Danel, M.-L. Polignano, G. Salvà, M. Sardo, S. Rey, Influence of Cobalt Contamination in the Measurement of Diffusion Length of Silicon Wafers, publication présentée à la conference "Gettering And Defect Engineering in Semiconductor Technology", 10th, Zeuthen, Allemagne, 2003

[Shockley52] W. Shockley and W. T. Read, Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons, Phys. Rev. 87 (5), 835 (1952)

[Sze69] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Device, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969

[Tiedje83] T. Tiedje, J. I. Haberman, R. W. Francis, A. K. Ghosh, An rf bridge technique for contactless measurement of the carrier lifetime in silicon wafers, J. Appl. Phys. 54 (5), 2499 (1983)

[Walz95_1] D. Walz, J. P. Joly, M. Suarez, J. Palleau, G. Kamarinos, Characterization of Copper and Nickel Contamination using Combination Lifetime Techniques, Electrochemical Society Proceedings 95-30, 64 (1995)

[Walz95_2] D. Walz, Caractérisation de la contamination métallique dans le silicium par des méthodes de durée de vie – Application au cas du Fer dans le silicium de type p, thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble, 1995

[Weber83] E. R. Weber, Transition Metals in Silicon, Appl. Phys. A 30, 1-22 (1983)

[Zoth90] G. Zoth and W. Bergholz, A fast, preparation-free method to detect iron in silicon, J. Appl. Phys. 67 (11), 6764 (1990)

V ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA STRUCTURE « METAL FERROMAGNETIQUE-ISOLANT-SILICIUM »

Nous avons vu au chapitre I que l'injection de spin à partir d'un métal ferromagnétique (FM) vers un semiconducteur nécessite l'insertion d'une barrière isolante « tunnel » entre les deux matériaux. Les électrons polarisés par le FM sont ainsi injectés à travers la barrière isolante par un mécanisme tunnel direct, mécanisme conservant le spin de l'électron. Pour ce faire, on a besoin de barrières tunnel de bonne qualité (absence de pièges dans l'oxyde, de défauts d'interface, d'impuretés métalliques dans le silicium,…). Par conséquent, une analyse approfondie des propriétés électriques de la structure est indispensable pour vérifier si les conditions préalables pour la conservation du spin du point de vue des mécanismes de transport électriques sont remplies. Ainsi, nous avons employé des techniques de caractérisation électrique de type courant-tension (I-V) et capacité-tension (C-V) pour étudier cette structure. Ces techniques de caractérisation ont permises d'étudier les mécanismes de conduction à travers la barrière (caractéristiques I-V à température ambiante et aux basses températures) et de remonter à des paramètres caractérisant la structure MIS tels que le travail de sortie du métal de grille, le dopage du substrat et la quantité de défauts à l'interface Si/SiO_2 (caractéristiques C-V). Notons qu'à notre connaissance il existe peu d'études électriques de structures de type MIS avec une grille ferromagnétique. Par la suite, nous présenterons les bases théoriques qui traitent des mécanismes de conduction à travers les oxydes, ainsi que les techniques d'analyses de type capacité-tension. Nos résultats expérimentaux de I-V et C-V obtenus sur nos structures FM/I/Si-p (Métal Ferromagnétique/Isolant/Si-p) seront ensuite présentés.

V.1 La capacité de la structure Métal-Isolant-Semiconducteur (MIS)

V.1.a Structure MIS idéale

Une structure MIS est dite idéale si elle vérifie les hypothèses suivantes [Nicollian82], [Mathieu98], [Nadji90] :

- Le métal et le semiconducteur ont le même travail de sortie ;
- Aucune charge n'existe dans l'oxyde et l'interface Si/SiO_2 est exempte d'états d'interface ;
- Aucun courant ne traverse l'oxyde (pas de courant de fuite) ;

- La structure atomique et cristalline du silicium à l'interface Si/SiO_2 n'est pas perturbée par la présence de l'oxyde.

Dans la pratique, il existe toujours des défauts (en particulier à l'interface Si/SiO_2) : nous les étudierons en détail plus loin après l'étude de la capacité MIS idéale. Nous verrons notamment l'impact de ces défauts sur les caractéristiques I-V et C-V.

V.1.a.i Diagramme de bandes de la structure MIS idéale à polarisation nulle

La Figure V.1 présente le diagramme de bandes d'énergie d'une structure MIS idéale à l'équilibre thermodynamique (pour une polarisation V_g égale à zéro) dans le cas d'un semiconducteur dopé p.

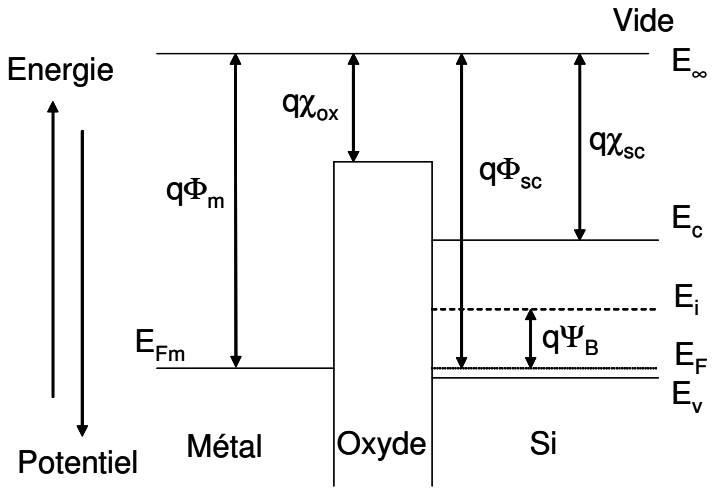


Figure V.1 : Diagramme de bandes de la structure MIS idéale à l'équilibre thermodynamique (V_g = 0 et Φ_m=Φ_{sc}) faisant apparaître l'échelle d'énergie des électrons.

On définit les grandeurs suivantes :

- q est la valeur absolue de la charge de l'électron ;
- $q\Phi_m$ et $q\Phi_{sc}$ sont les travaux de sortie du métal et du semiconducteur ;
- $q\chi_{ox}$ et $q\chi_{sc}$ sont les affinités électroniques de l'oxyde et du semiconducteur ;
- E_i est la position en énergie du niveau intrinsèque du semiconducteur ;
- E_{Fm} et E_F sont les niveaux de Fermi du métal et du semiconducteur ;

- E_c et E_v sont les énergies correspondant respectivement au bas de la bande de conduction et au sommet de la bande de valence ;
- $q\Psi_B$ est la différence entre le niveau de Fermi du semiconducteur et l'énergie de son niveau intrinsèque. Ψ_B est le potentiel de Fermi ;
- E_∞ est le niveau énergétique du vide (niveau d'énergie d'un électron isolé à l'infini).

De façon conventionnelle, on associe à l'axe des énergies des électrons un axe des potentiels électrostatiques qui est dirigé en sens inverse.

V.1.a.ii Courbure de bandes d'énergie à polarisation non-nulle

Lorsque l'on applique une polarisation V_g entre la grille métallique et le semiconducteur SC, un transfert de charge a lieu entre ces deux matériaux. La différence de potentiel V_g se répartit aux bornes de l'isolant et du semiconducteur. Au niveau de la grille, la charge est localisée à la surface du métal près de l'interface avec l'oxyde, alors que dans le semiconducteur, la charge s'étend sur des dimensions macroscopiques. Ces charges modifient le potentiel électrique Ψ dans la zone de charge d'espace du semiconducteur et par conséquent l'énergie des porteurs au niveau des bandes de valence et de conduction. Il en résulte une courbure des bandes dans le diagramme E(x). A l'intérieur du semiconducteur, un point sera caractérisé par sa distance à la surface, représentée par son abscisse x et le potentiel $\Psi(x)$ en ce point (l'origine des $\Psi(x)$ étant prise dans le volume du semiconducteur, loin de la surface). On appellera Ψ_s la valeur de Ψ à la surface du semiconducteur. La Figure V.2 présente un diagramme détaillé des bandes d'énergie d'un semiconducteur dopé p en condition dite de déplétion du substrat. Par la suite, nous utiliserons le cas d'un semiconducteur dopé p pour illustrer la physique de la structure MIS.

Le système est considéré en équilibre thermodynamique. En l'absence de charges piégées dans l'oxyde (modèle idéal), cet équilibre impose une égalité des charges de part et d'autre de la grille et du semiconducteur :

$$Q_M + Q_{SC} = 0 \qquad (1)$$

où Q_M est la charge dans la grille et Q_{SC} la charge dans le semiconducteur.

La répartition des potentiels dans la structure MIS idéale s'écrit :

$$V_g = V_{ox} + \psi_s \qquad (2)$$

La charge dans la grille s'exprimant simplement en fonction de V_{ox} selon $Q_M=C_{ox}V_{ox}$, on en déduit la relation liant la tension V_g au potentiel de surface Ψ_s pour une capacité MIS idéale :

$$V_g = \psi_s - \frac{Q_{SC}(\psi_s)}{C_{ox}} \qquad (3)$$

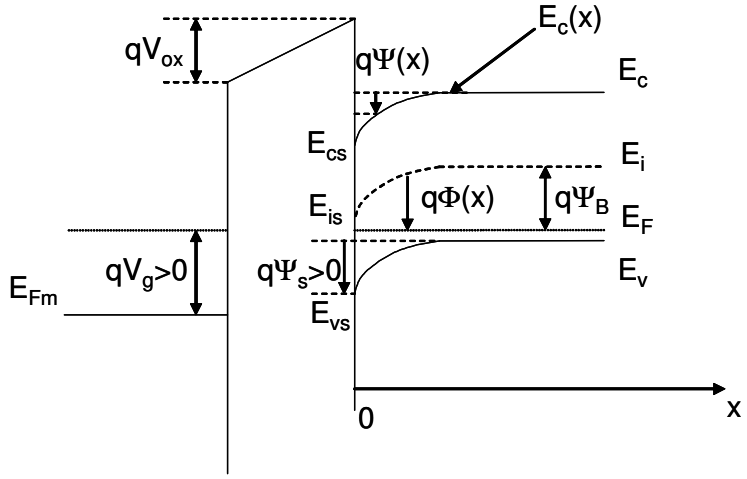


Figure V.2 : Diagramme de bandes d'une structure MIS idéale en condition de déplétion du substrat dopé p. L'indice (s) se réfère à la position des niveaux d'énergie en surface.

Différents cas peuvent être distingués suivant le signe de la polarisation appliquée :

- Lorsque la polarisation appliquée à la grille est négative ($V_g<0$), les porteurs majoritaires du semiconducteur (trous dans le cas du semiconducteur dopé p) s'accumulent au voisinage de la surface du semiconducteur. Il se forme alors une zone dite d'*accumulation* (voir la Figure V.3(a)).
- Lorsque la polarisation est nulle, les bandes du semiconducteur sont plates car par définition d'une structure MIS idéale, on a $\Phi_M=\Phi_{SC}$. C'est le *régime de bandes plates* (voir la Figure V.3(b)).
- Lorsque la polarisation appliquée est positive ($V_g>0$), les trous sont au contraire repoussés loin de la surface. L'équilibre thermodynamique étant supposé être constamment réalisé, le produit $n \cdot p$ (n étant la concentration d'électrons dans la bande de conduction et p la concentration de trous dans la bande de valence) reste constant et la diminution de la densité de trous au voisinage de la surface s'accompagne d'une augmentation de la concentration en électrons. Deux cas sont alors à envisager selon l'amplitude de la polarisation positive appliquée :

1. Lorsque l'amplitude de la polarisation n'est pas trop grande ($\Psi_s<\Psi_B$), la concentration en électrons reste constamment inférieure à la concentration en trous et on parle de zone de *déplétion* (voir la Figure V.3(c)).
2. Lorsque l'amplitude de la polarisation est plus importante ($\Psi_s>2\Psi_B$), la concentration en trous au voisinage de la surface devient négligeable devant la concentration en électrons ; on parle de zone d'*inversion* forte (voir la Figure V.3(d)).

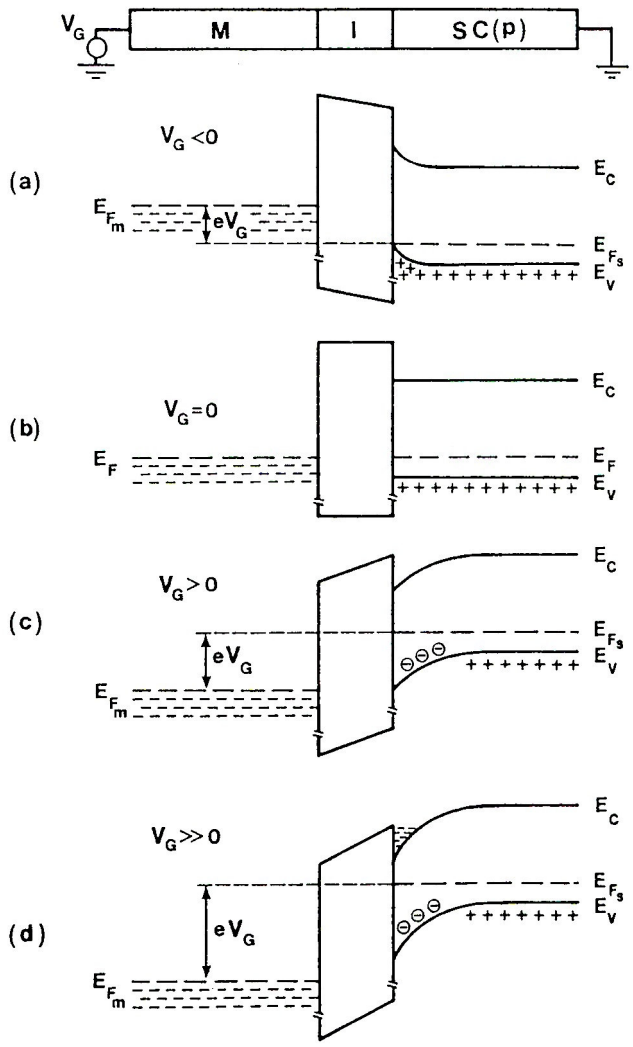


Figure V.3 : Diagramme de bandes de la structure MIS idéale ($\Phi_m=\Phi_{SC}$) avec le silicium dopé p pour (a) le régime d'accumulation, (b) le régime de bandes plates, (c) le régime de déplétion et (d) le régime d'inversion forte [Mathieu98].

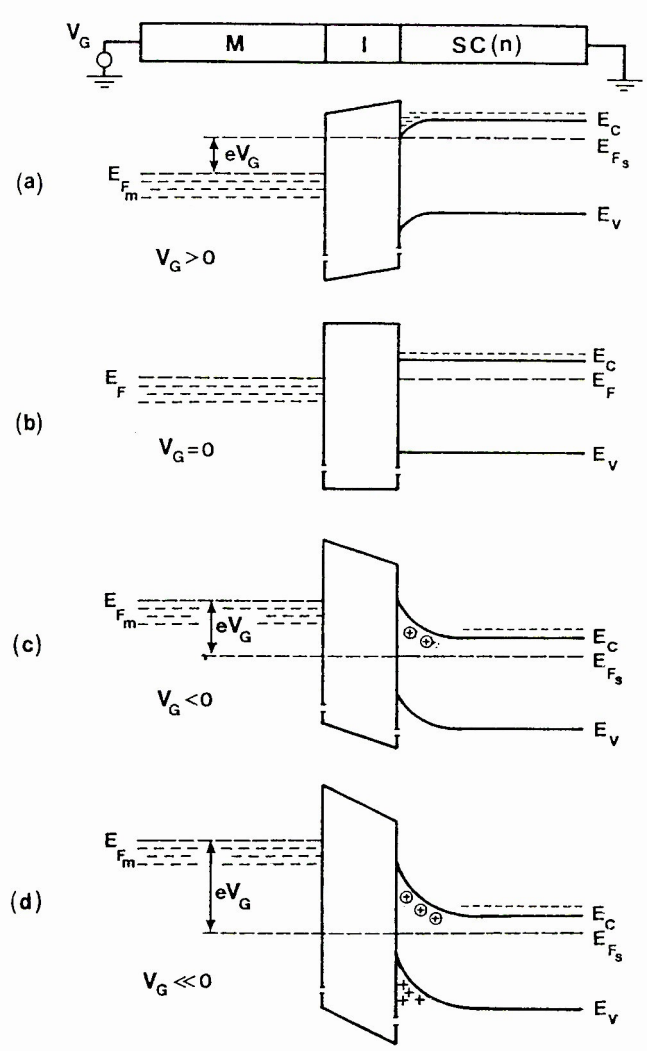


Figure V.4: Diagramme de bandes de la structure MIS idéale ($\Phi_m=\Phi_{SC}$) avec le silicium dopé n pour (a) le régime d'accumulation, (b) le régime de bandes plates, (c) le régime de déplétion et (d) le régime d'inversion forte [Mathieu98].

La Figure V.4 montre le cas du semiconducteur dopé n. Les porteurs majoritaires sont les électrons et on obtient les différents régimes (accumulation, déplétion et inversion forte) pour des polarisations de signe opposé.

V.1.a.iii Caractéristique C-V d'une structure MIS idéale

V.1.a.iii.1 Définition de la capacité de la structure MIS

On définit la capacité différentielle de la structure MIS (par unité de surface) par la relation suivante :

$$C = -\frac{dQ_M}{dV_g} \qquad (4)$$

En pratique, elle est mesurée, en superposant à chaque polarisation V_g, un petit signal sinusoïdal d'amplitude δV_g (de l'ordre de k_BT/q) et de fréquence f.

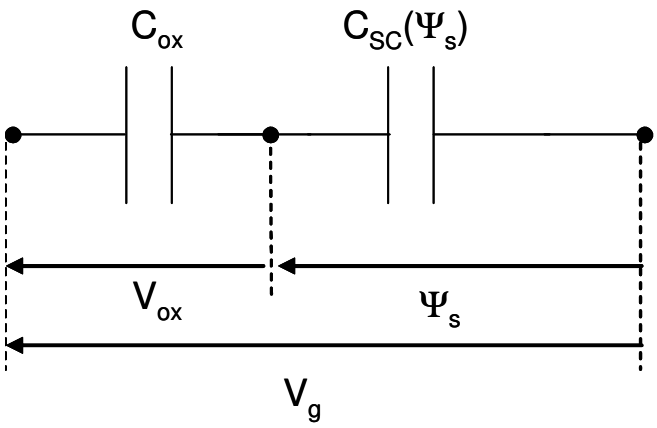


Figure V.5 : Schéma électrique équivalent de la structure MIS.

D'un point de vue électrique, la structure MIS est équivalente à l'association en série de la capacité d'oxyde C_{ox} et de la capacité différentielle de la zone de charge d'espace du semiconducteur C_{SC} (voir la Figure V.5). On définit la capacité différentielle de la zone de charge d'espace du semiconducteur par :

$$C_{SC} = -\frac{dQ_{SC}}{d\psi_s} \qquad (5)$$

La capacité totale s'écrit :

$$\frac{1}{C(V_g)} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_{ox}} \qquad (6)$$

D'autre part, rappelons que la tension de polarisation V_g appliquée aux bornes de la structure s'écrit comme suit :

$$V_g = V_{ox} + \psi_s \qquad (7)$$

Le champ électrique F_{ox} dans l'oxyde d'épaisseur t_{ox} étant uniforme (l'oxyde est exempt de charges dans le cas de la capacité MIS idéale), nous avons :

$$V_{ox} = -F_{ox} t_{ox} \qquad (8)$$

et comme $\varepsilon_{SC} F_s = \varepsilon_{ox} F_{ox}$ (9)

avec ε_{SC} et ε_{ox} les permittivités électriques du SC et de l'oxyde,

et que $F_s = -\dfrac{Q_{SC}}{\varepsilon_{SC}}$ (10), on en déduit que $V_{ox} = \dfrac{Q_{SC} t_{ox}}{\varepsilon_{ox}}$ (11).

Au final, la caractéristique C-V expérimentale peut être simulée après avoir calculé la relation $Q_{SC}(\Psi_s)$ pour un type et un niveau de dopage donné dans le substrat [Mathieu98].

V.1.a.iii.2 Allure générale de la capacité de la structure MIS

Structure en accumulation forte

L'application d'une tension négative entraîne la courbure des bandes d'énergie vers le haut. Les porteurs majoritaires (les trous) sont attirés vers la grille. Les trous s'accumulent à l'interface oxyde/semiconducteur. Dans ces conditions, l'interface oxyde/semiconducteur a un comportement métallique. La capacité mesurée est réduite à celle de l'oxyde (voir la Figure V.6(a)).

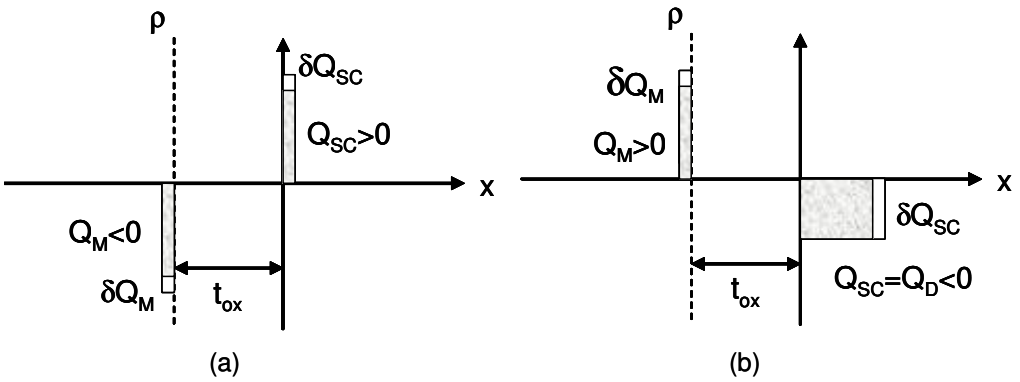


Figure V.6: Densité volumique ρ de charge et son évolution en régime transitoire lorsque le semiconducteur est en accumulation forte (a) ou en déplétion (b).

Structure en déplétion

Les porteurs majoritaires (les trous) sont repoussés de l'interface vers le volume : une zone négative de charge d'espace due à la présence des atomes dopants ionisés et non compensés, se forme prés de l'interface. Cette zone de charge induit une capacité C_{SC} en série avec la capacité d'oxyde. La capacité mesurée dans ces conditions correspond à l'existence de la région désertée (voir la Figure V.6(b)).

Structure en inversion forte

A l'état d'équilibre, le régime d'inversion amène une augmentation de la concentration des porteurs en surface : la charge d'espace ($Q_D<0$ pour un semiconducteur dopé p) existant pour la déplétion se trouve augmentée par l'apport de porteurs du même signe (électrons pour le semiconducteur dopé p). La capacité différentielle C_{SC} augmente pour devenir très grande lorsqu'il y a inversion forte. On obtient à nouveau $C = C_{ox}$.

En pratique, les résultats sont plus complexes. L'établissement du régime d'inversion demande la génération d'une concentration importante de porteurs minoritaires (électrons dans le cas du semiconducteur dopé p). A température ambiante, la génération thermique de paires électron-trou est assez lente. Un changement rapide de la polarisation appliquée entraîne donc un état de déplétion profonde hors équilibre qui évolue en un certain temps vers l'état d'inversion à l'équilibre. Par ailleurs, si la mesure de capacité se fait avec un signal alternatif de haute fréquence (typiquement de 1 kHz à 1 MHz), le signal de mesure représente une petite perturbation très rapide de l'état d'inversion. Les processus de génération et de recombinaison des porteurs sont trop lents pour que la concentration des électrons ou des trous dans la couche d'inversion puisse « suivre » le signal de mesure. Tout se passe alors pour la mesure de capacité comme si la couche d'inversion n'existait pas. La capacité mesurée dans ces conditions correspond à l'existence de la région désertée qui accompagne la couche inversée (voir la Figure V.7). Cette couche désertée a une profondeur constante W_{max}, atteinte pour l'inversion forte. On mesure donc une capacité C_{min} constante de faible valeur. Cette valeur mesurée à hautes fréquences est intéressante car elle permet de remonter au niveau de dopage du semiconducteur. En effet, en première approximation, on peut écrire que [Mathieu98] :

$$C_{min} = \frac{C_{ox}}{\left[1 + \frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_{SC}} \frac{W_{max}}{t_{ox}}\right]} \qquad (12)$$

$$\text{avec } W_{max} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{SC}(2\psi_B)}{qN_A}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{SC}(2\frac{k_B T}{q}\ln(\frac{N_A}{N_i}))}{qN_A}} = \sqrt{\frac{4\varepsilon_{SC}(k_B T\ln(\frac{N_A}{N_i}))}{q^2 N_A}} \qquad (13)$$

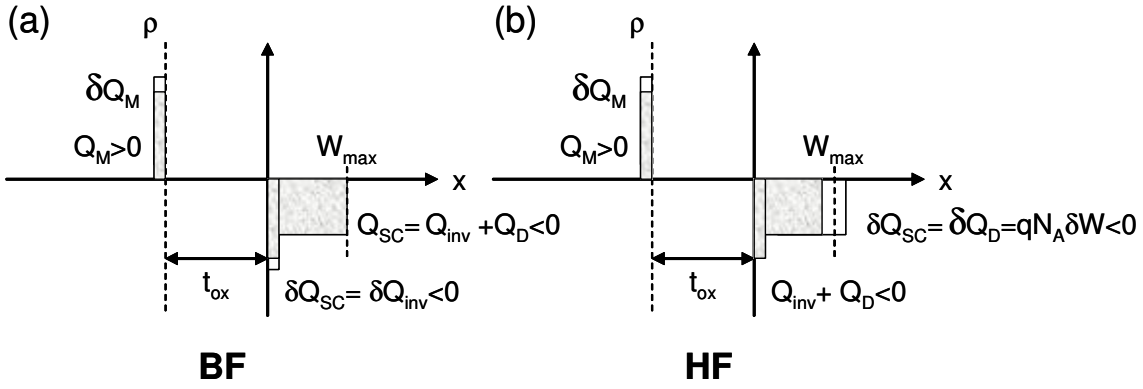


Figure V.7 : Densité volumique ρ de charge et son évolution en régime transitoire quand la structure est en inversion forte pour (a) les basses fréquences et (b) les hautes fréquences.

L'allure générale de la capacité de la structure MIS est donnée par la Figure V.8.

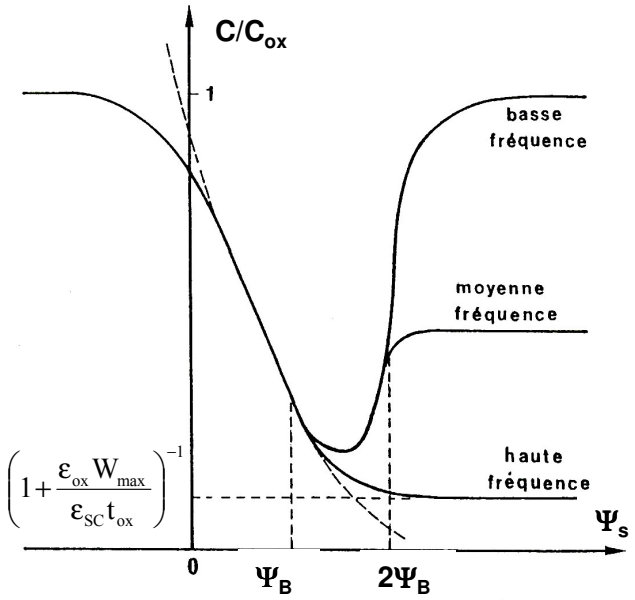


Figure V.8 : Allure générale de la capacité MIS idéale à basse, moyenne et haute fréquences [Mathieu98].

V.1.b Structure MIS réelle

La structure MIS réelle diffère de la structure MIS idéale décrite précédemment [Sze69], [Nicollian82], [Nadji90], [Garros04] :

- Les travaux de sortie de la grille métallique et du semiconducteur sont en général différents ($q\Phi_M \neq q\Phi_{SC}$) ;
- L'oxyde peut contenir des charges parasites ;
- L'interface Si/SiO_2 présente des états d'énergie permis dans la bande interdite du semiconducteur appelés états d'interface ;
- Dans le cas des oxydes ultra-minces, l'oxyde est traversé par un courant de fuite (courant tunnel) qui affecte la capacité de la structure MIS.

La présence de ces charges parasites dans le volume de l'oxyde ou à l'interface Si/SiO_2 modifie les caractéristiques C-V par rapport à la structure MIS idéale. Nous allons étudier l'influence de ces différents facteurs sur les caractéristiques C-V.

V.1.b.i Définition de la tension de bandes plates V_{BP}

On définit la « différence de potentiel métal-SC » ou encore le potentiel de bandes plates V_{BP} par la relation :

$$E_{Fm} - E_{Fsc} = -qV_{BP} \qquad (14)$$

La tension de bandes plates V_{BP} correspond à la tension qu'il faut appliquer sur la grille pour que le potentiel de surface Ψ_s dans le semiconducteur soit nul. Quand l'oxyde est parfait c'est-à-dire exempt de défauts, V_{BP} est égale à la différence des travaux de sortie (ϕ_{ms}) du métal et du semiconducteur. V_{BP} s'écrit alors :

$$V_{BP} = \phi_{ms} = \phi_M - (\frac{E_g}{2} + \chi_{SC} + \psi_B) \qquad (15)$$

avec $\psi_B = \frac{k_B T}{q} \ln(\frac{N_A}{N_i})$ (16)

N_A est la densité d'accepteurs du semiconducteur dopé p, N_i la densité intrinsèque de porteurs du semiconducteur, E_g le gap du semiconducteur et $q\chi_{SC}$ l'affinité électronique du semiconducteur.

La répartition du potentiel V_g dans la structure MIS non-idéale exempte de défauts s'écrit alors en fonction de V_{BP} et de Ψ_s :

$$V_g = V_{ox} + \psi_s + V_{BP} = \psi_s + \phi_{ms} - \frac{Q_{SC}(\psi_s)}{C_{ox}} \qquad (17)$$

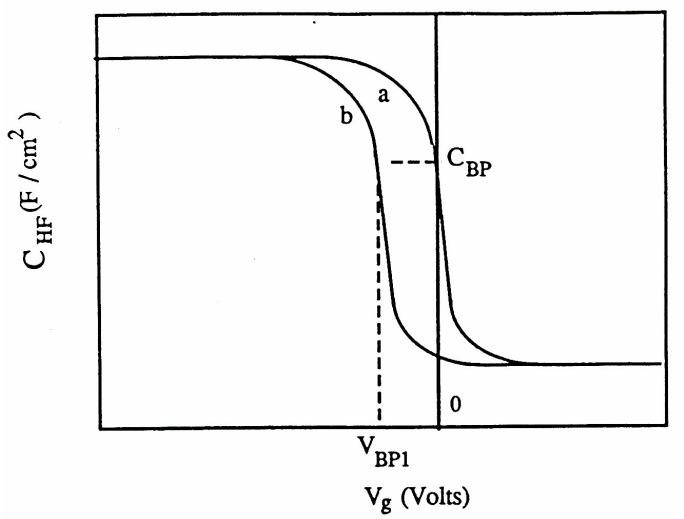


Figure V.9 : Caractéristiques $C(V_g)$ haute fréquence d'une structure MIS réelle pour (a) $\Phi_{ms} = 0$ et (b) $\Phi_{ms} \neq 0$.

La différence des travaux de sortie se traduit par un simple décalage de la caractéristique $C(V_g)$ de la structure idéale. La valeur de ce décalage V_{BP1} correspond à la valeur de la tension de bandes plates. La Figure V.9 présente la caractéristique $C(V_g)$ haute fréquence d'une structure MIS réelle.

Les charges présentes dans l'oxyde et à l'interface Si/SiO_2 modifient la répartition des potentiels entre l'oxyde et le SC ; il en résulte une modification des caractéristiques $C(V_g)$ de la structure MIS que nous allons étudier en détail.

V.1.b.ii Charges dans l'oxyde

Trois types de charges peuvent exister dans un oxyde non-idéal :

-des charges mobiles qui sont généralement dues à la présence d'impuretés ionisées dans le volume de l'oxyde, principalement les ions Na^+ ou d'autres alcalins qui sont très répandus dans la nature [Snow65], [Hofstein67].

-des pièges dans l'oxyde qui peuvent piéger les électrons ou les trous. Ces pièges sont normalement neutres. Ils se chargent lorsque des porteurs traversent l'oxyde et sont capturés [Heiman65], [Zaininger65].

-des charges fixes qui peuvent être présentes dans l'oxyde. Un premier type de charges fixes est localisé à proximité de l'interface Si/SiO_2. Ces dernières sont dues à des défauts de structure. Le second type est lié à la présence d'atomes étrangers dans l'oxyde. D'un point de

vue électrique, les charges fixes peuvent être considérées du point de vue de l'interface Si/SiO_2 comme une charge de surface à l'interface Si/SiO_2.

Influence sur la caractéristique $C(V_g)$ d'une distribution homogène de charges dans l'oxyde Q_{ox} et d'une charge surfacique Q_{sf}

La présence de charges dans l'oxyde induit un décalage ΔV_{BP} de la tension de bandes plates V_{BP}. On entend ici par charge, tout défaut électrique dont l'état de charge ne peut varier au cours du temps ou en fonction du champ électrique dans la structure MIS. Ceci exclut les pièges dans l'oxyde et les états d'interface dont la charge varie avec la tension V_g appliquée. Nous traiterons de ces derniers dans le paragraphe qui suit.

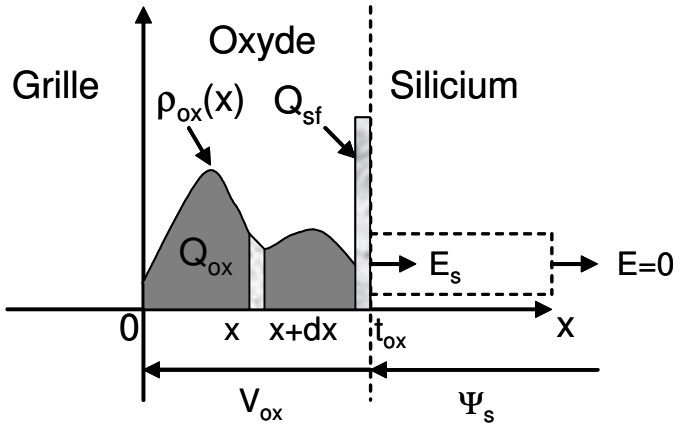


Figure V.10 : Profil de charge dans l'oxyde.

Pour calculer le décalage de V_{BP}, il faut recalculer la chute de potentiel V_{ox} dans l'oxyde, modifiée par la densité volumique de charge $\rho_{ox}(x)$ et la densité surfacique de charge Q_{sf} à l'interface Si/SiO_2, toutes les deux représentées sur la Figure V.10.

On définit la tension de bandes plates V_{BP}^* en présence de charge :

$$V_{BP}^* = V_{BP} - \frac{1}{C_{ox}}\left[Q_{sf} + Q_{ox}(1-\frac{\overline{x}_{ox}}{t_{ox}})\right] = \phi_{ms} - \frac{1}{C_{ox}}\left[Q_{sf} + Q_{ox}(1-\frac{\overline{x}_{ox}}{t_{ox}})\right] \qquad (18)$$

ou encore en définissant Q_{eq} la charge équivalente vue de l'interface Si/SiO_2 :

$$V_{BP}^* = \phi_{ms} - \frac{Q_{eq}}{C_{ox}} \qquad (19)$$

avec $Q_{eq} = \left[Q_{sf} + Q_{ox}(1-\frac{\overline{x}_{ox}}{t_{ox}})\right]$ (20)

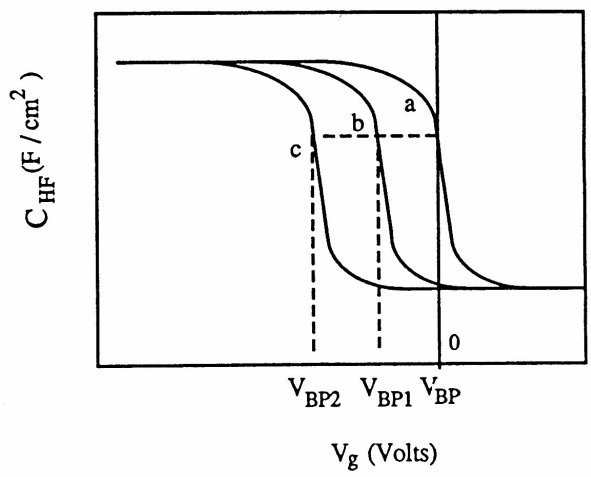


Figure V.11 : Caractéristiques $C(V_g)$ haute fréquence d'une structure MIS pour (a) $\Phi_{ms}=0$, $Q_{eq}=0$, pour (b) $\Phi_{ms}\neq0$, $Q_{eq}=0$ et pour (c) $\Phi_{ms}\neq0$, $Q_{eq}\neq0$.

On trouve que les charges situées à l'interface métal/oxyde n'induisent pas de décalage de V_{BP} (cas où $\overline{x}_{ox}=0$) alors que ce décalage est maximum pour les charges situées à l'interface Si/SiO_2 (cas où $\overline{x}_{ox}=t_{ox}$). Désormais, on utilisera la notation V_{BP} pour la tension de bandes plates en présence de charges.

La présence de charge dans l'oxyde se traduit par un simple décalage de la caractéristique $C(V_g)$ de la structure idéale. La valeur de ce décalage V_{BP2} correspond à la valeur de la tension de bandes plates. La Figure V.11 présente la caractéristique $C(V_g)$ haute fréquence d'une structure MIS réelle.

V.1.b.iii Etats d'interface

V.1.b.iii.1 Généralités

A l'interface Si/SiO_2 et particulièrement à la surface du semiconducteur, la rupture de la périodicité du réseau cristallin entraîne l'existence d'états électroniques différents de ceux existant dans le volume du semiconducteur (bandes de conduction et de valence, états associés aux donneurs et accepteurs ou aux centres profonds) [Shockley39], [Nicollian82].

Ces états, dits intrinsèques, ne dépendent pas du processus technologique mais sont liés aux défauts de la structure à l'interface Si/SiO_2 (liaisons pendantes, défauts de stoechiométrie dans la zone de transition Si/SiO_2) [Poindexter81], [Gerardi86], [Fleetwood96].

D'autres états, dits extrinsèques, peuvent exister. Ils résultent de l'adsorption d'atomes étrangers à la surface. Contrairement aux états décrits précédemment, ils sont créés par le processus technologique (par exemple les impuretés métalliques diffusées dans la couche d'oxyde après le dépôt de la grille métallique) [Kar72].

L'état d'interface peut être considéré comme un état électronique mono-énergétique d'énergie E_t situé spatialement à la surface du substrat de silicium ou à l'interface Si/SiO_2. Contrairement aux charges fixes, l'état d'interface peut émettre ou capturer un porteur de charge

des bandes de valence ou de conduction du silicium suivant la polarisation de la structure MIS. La charge par unité de surface de ces états d'interface est ainsi décrite par la quantité Qit (it : interface traps) qui peut être positive, négative ou nulle. L'échange de porteurs avec les bandes d'énergie donne lieu à une contribution capacitive Cit_i de l'état d'interface i.

Les états sont habituellement classés en deux catégories :

-Les états donneurs qui peuvent posséder une charge nulle ou une charge positive. Ces états sont chargés positivement lorsque leur énergie E_t est située au-dessus du niveau de Fermi E_F. Leur charge est nulle dans le cas contraire.

-Les états accepteurs qui peuvent posséder une charge nulle ou une charge négative. Ils sont chargés négativement lorsque leur énergie E_t est située au dessous du niveau de Fermi E_F.

La Figure V.12 représente schématiquement la charge portée par des états donneurs ou accepteurs. En première approximation, le niveau de Fermi E_F délimite les zones où les pièges sont vides ou remplis.

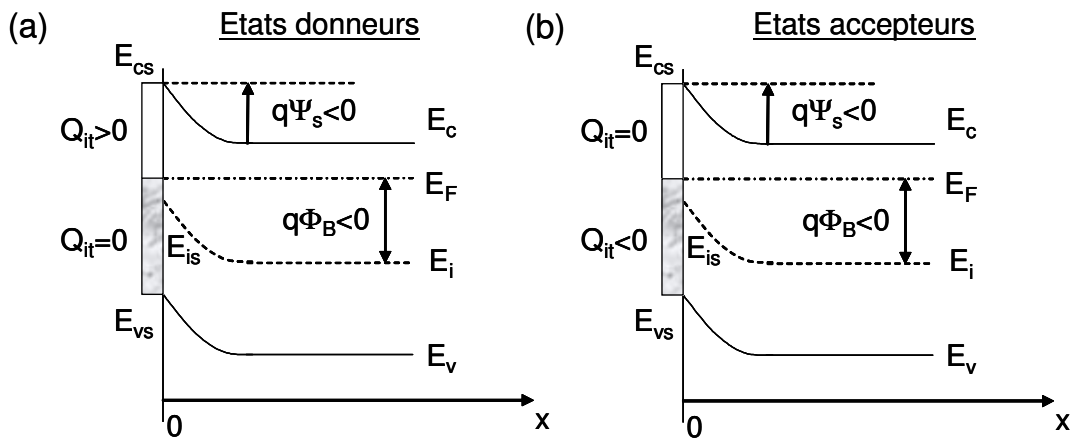


Figure V.12 : Représentation schématique de la charge portée par des états donneurs (a) ou accepteurs (b) pour un potentiel de surface Ψ_s donné.

V.1.b.iii.2 Capacité des états d'interface en régime statique

Etant donné que la charge des états d'interface Qit varie en fonction du potentiel de surface Ψ_s, on peut définir une capacité différentielle Cit(Ψ_s), associée à ces états d'interface :

$$Cit(\psi_s) = -\frac{dQit(\psi_s)}{d\psi_s} = qDit(\Psi_s) \qquad (21)$$

avec Dit la densité d'états des états d'interface.

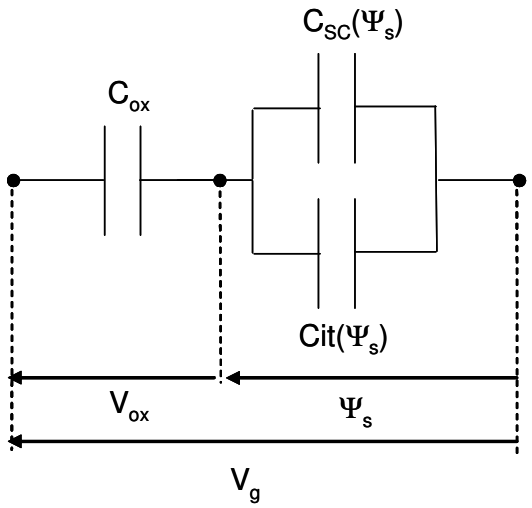


Figure V.13: Schéma équivalent de la capacité réelle prenant en compte la capacité Cit associée aux états d'interface.

Le schéma équivalent de la capacité MIS doit être modifié pour prendre en compte cette capacité Cit, qui est parallèle à la capacité du semiconducteur C_{SC} (voir la Figure V.13).

En régime statique, en présence de charges fixes et d'états d'interface, les relations de base pour la structure MIS réelle s'écrivent alors :

$$V_g = \psi_s + \phi_{ms} - \frac{Q_{SC}(\psi_s) + Q_{eq} + Qit(\psi_s)}{C_{ox}} \qquad (22)$$

$$\frac{1}{C(V_g)} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{SC}(\psi_s) + Cit(\psi_s)} \qquad (23)$$

On obtient une expression de la tension de bandes plates en posant Ψ_s=0 dans l'expression de V_g (cas particulier de (22) avec $V_g = V_{BP}$) :

$$V_{BP} = \phi_{ms} - \frac{Q_{eq} + Qit(\psi_s = 0)}{C_{ox}} \qquad (24)$$

V_g peut alors s'écrire en fonction de V_{BP} :

$$V_g = \psi_s + V_{BP} - \frac{Q_{SC}(\psi_s) + Qit(\psi_s) - Qit(\psi_s = 0)}{C_{ox}} \qquad (25)$$

L'analyse a été faite en régime statique pour lequel le transfert de charges entre les pièges et les bandes du silicium s'effectue en équilibre thermodynamique. D'un point de vue pratique, cela correspond à une mesure très basse fréquence de la caractéristique C(V_g).

En régime alternatif, la capacité Cit dépend de la fréquence du petit signal ac de mesure qui se superpose à la polarisation continue V_g. Cette capacité est plus faible pour les hautes fréquences que pour les basses fréquences car certains pièges n'ont pas le temps de suivre le signal ac.

V.1.b.iii.3 Réponse capacitive en fréquence des états d'interface et effets sur la caractéristique C-V

La Figure V.14 donne la caractéristique obtenue durant notre étude avec une grille de Co déposée sur une couche de SiO_2 thermique de 2,5 nm d'épaisseur obtenue sur un substrat de silicium dopé p. L'ensemble a vu un recuit « curatif » sous un mélange de gaz N_2/H_2 à 425°C.

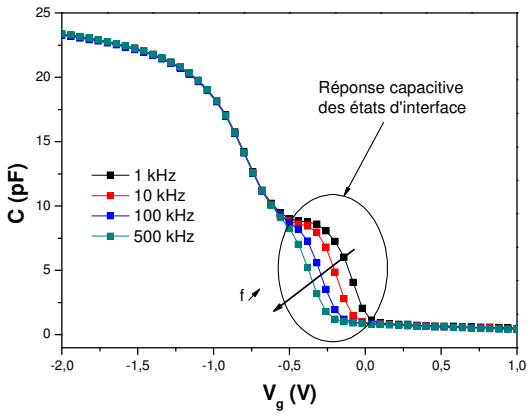


Figure V.14 : Caractéristiques $C(V_g)$ mesurées sur la structure $Co/SiO_2/Si$-p pour différentes fréquences. La surface est de 50*50 µm².

La déformation de la caractéristique observée en régime de déplétion est due à la contribution à la capacité totale de la capacité Cit associée aux états d'interface. Cette déformation diminue quand la fréquence du signal ac augmente. A basse fréquence, le temps de réponse des pièges τ est inférieur à la période du signal alternatif, T. Les pièges ont le temps de capturer ou d'émettre des porteurs dans la bande de valence ou de conduction du silicium. La capacité Cit liée à ces pièges tend vers sa valeur maximale obtenue en régime statique Cit_0. A haute fréquence, τ devient supérieur à T et les pièges n'ont pas le temps de suivre le signal ac : il n' y a pas de transfert de charge entre les pièges et les bandes d'énergie du silicium. Cit tend alors vers 0. Dans la gamme de fréquences intermédiaires, la probabilité d'occupation d'un piège décroît progressivement quand f augmente.

Même à haute fréquence quand Cit tend vers 0 c'est-à-dire quand la déformation de la caractéristique $C(V_g)$ s'estompe, les états d'interface continuent à contribuer et à modifier la caractéristique $C(V_g)$. En effet, comme la charge piégée Qit varie en fonction du potentiel de surface Ψ_s, la caractéristique $C(V_g)$ sera plus ou moins translatée selon la tension de polarisation V_g c'est-à-dire étirée selon V_g.

La Figure V.15 représente schématiquement la caractéristique $C(V_g)$ à haute fréquence (les pièges n'ont pas le temps de répondre) d'une structure MIS sans et avec états d'interface.

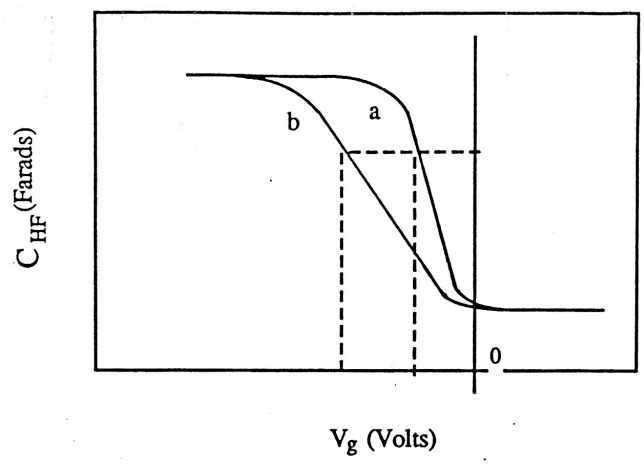


Figure V.15 : Caractéristiques $C(V_g)$ haute fréquence d'une structure MIS pour (a) sans pièges d'interface et (b) avec des pièges d'interface. La présence des états d'interface provoque un étirement de la caractéristique $C(V_g)$ [Nadji90].

En résumé, les états d'interface contribuent à la fois à déformer et à étirer la caractéristique $C(V_g)$. Il existe différentes techniques expérimentales permettant d'extraire la distribution énergétique du Dit. On peut citer par exemple la technique de comparaison entre une caractéristique $C(V_g)$ expérimentale et une caractéristique simulée en fonction de la fréquence. C'est la technique que nous avons adoptée dans notre étude.

Cependant, cette simulation du C-V n'est possible que lorsque la densité de défauts Dit est relativement élevée (Dit > 10^{11} $eV^{-1}.cm^{-2}$) c'est-à-dire lorsque la déformation du C-V en fréquence est visible. Lorsque la densité de défauts est plus faible (Dit < 10^{11} $eV^{-1}.cm^{-2}$), l'utilisation de la méthode de la conductance s'impose [Nicollian65], [Nicollian82], [Vogel00]. Par ailleurs, la comparaison des mesures de la capacité en quasi-statique C_{BF} (très basse fréquence) et à haute fréquence C_{HF} représente une autre technique permettant d'extraire le Dit [Nicollian82], [Chang03], [Nadji90].

V.1.c Modélisation de la capacité de structures MIS avec un oxyde ultra mince

La comparaison entre théorie et expérience permet donc de mesurer de très nombreux paramètres caractéristiques de la structure MIS, et donc de remonter aux propriétés électroniques et physiques de cette structure comme la tension de bandes plates, l'épaisseur d'oxyde et la quantité de défauts à l'interface Si/SiO_2 et leur profil énergétique Dit dans la bande interdite du silicium. La connaissance de ces paramètres est primordiale à la compréhension des propriétés de transport en particulier dans la structure MIS avec une grille ferromagnétique, objet de notre étude. La méthodologie classique d'analyse de la caractéristique C-V est rendue plus délicate dans

le cas où un oxyde ultra mince (quelques nanomètres) est utilisé. Dans les paragraphes suivants, nous allons voir l'impact d'un oxyde ultra mince sur les caractéristiques C-V.

V.1.c.i Modèle quantique de la structure MIS

V.1.c.i.1 Limitation du modèle classique

La simulation de la caractéristique C-V repose sur le calcul du potentiel de surface Ψ_s et de la charge Q_{SC} développée dans le semiconducteur. L'approche classique est fondée sur l'approximation de la courbure de bandes [Mathieu98]. Elle suppose que les densités d'état dans la bande de valence et de conduction du semiconducteur ne sont pas modifiées par un champ électrique appliqué à la structure ce qui permet d'exprimer simplement les concentrations des porteurs en fonction du potentiel dans le semiconducteur $\Psi(x)$, les porteurs libres obéissant à la statistique de Boltzmann. Or, nous allons voir que cette hypothèse est mise en défaut sur les oxydes minces à cause des effets de confinement à la surface Si/SiO_2. Néanmoins, le modèle classique donne avec une bonne approximation l'ordre de grandeur des densités superficielles de charge mises en jeu dans les différents régimes de fonctionnement de la structure.

Tout d'abord, l'hypothèse du modèle classique selon laquelle les porteurs obéissent à une distribution de Boltzmann est mise en défaut en régimes d'accumulation et d'inversion, en raison du fait que le semiconducteur est dégénéré. En effet, comme le montrent la Figure V.16(a) et la Figure V.16(b) décrivant les distributions spatiale et énergétique des électrons pour un semiconducteur dopé p en régime d'inversion forte, le niveau de Fermi se trouve dans la bande de conduction pour la couche d'inversion. De plus, les électrons de la couche d'inversion sont clairement confinés dans le fond d'un puits de potentiel V(z). En effet, la largeur de ce puits est d'environ quelques nanomètres, bien inférieure à la largeur de la zone de désertion qui est de l'ordre de 100 nm. Les électrons dans le semiconducteur occupent alors des états d'énergie dans le puits de potentiel $E_c(x)$ et l'énergie d'un électron s'écrit :

$$E = E_c(x) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \qquad (26)$$

La longueur d'onde de Broglie associée à ces électrons est donnée par :

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{\sqrt{2m_e^*(E - E_c(x))}} \qquad (27)$$

Si on suppose que $m_e^* \approx m_0$ (avec m_e^* la masse effective de l'électron de conduction et m_0 la masse de l'électron libre) et que le niveau de Fermi est situé à une centaine de meV dans la bande de conduction, la longueur d'onde associée aux électrons du niveau de Fermi est de quelques nanomètres. Les électrons sont donc bel et bien confinés dans un puits quantique dont la largeur est du même ordre de grandeur que leur longueur d'onde. Il en résulte l'existence d'ondes stationnaires et une quantification de l'énergie.

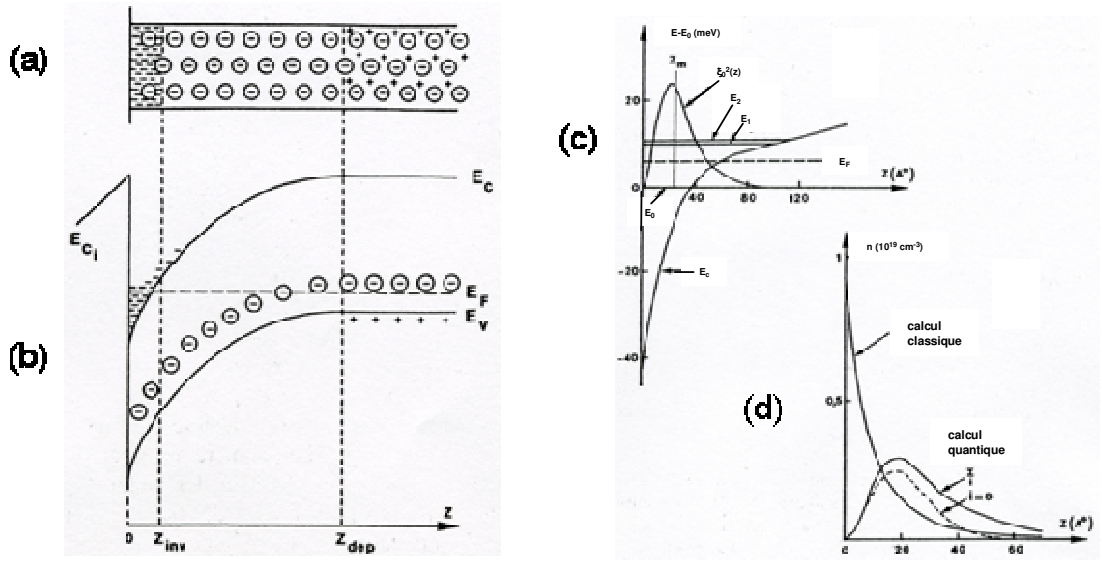


Figure V.16 : Distributions spatiale (a) et énergétique (b) de la charge d'espace dans le semiconducteur d'une structure MIS en régime de forte inversion. (c) Diagramme énergétique et spatiale des électrons. Résultat d'un calcul auto-cohérent dans le silicium dopé p faisant apparaître les niveaux d'énergie quantifiés E_0, E_1 et E_2, ainsi que la densité de probabilité de présence $\xi_0^2(x)$ du niveau d'énergie E_0. (d) Distributions spatiales des électrons, obtenues par un modèle classique et quantique [Mathieu98].

La quantification de l'énergie est la preuve que la densité d'états d'énergie est modifiée par l'application d'un champ électrique sur la structure MIS et que l'hypothèse de quasi-continuum d'énergie du modèle classique n'est pas valide ici. De manière générale, les porteurs (les électrons ou les trous) confinés dans une couche d'inversion ou d'accumulation, se comportent comme un gaz d'électrons (ou de trous) à deux dimensions. Leur mouvement est libre dans le plan de la structure et quantifié dans la direction perpendiculaire. Il en résulte que le calcul classique de la distribution de ces porteurs libres n'est qu'approché, et qu'une étude détaillée passe par un traitement quantique du problème. La charge d'espace, résultant de la présence d'un puits quantique (couche d'inversion, par exemple), est directement liée à la fonction d'onde

électronique $\xi_i(\vec{r})$ du niveau énergétique i du porteur dans le puits. Mais $\xi_i(\vec{r})$ est une solution de l'équation de Schrödinger, donc fonction du potentiel V(z) qui décrit le puits quantique, qui est lui-même fonction de la densité de charge. Il en résulte que le calcul des états électroniques doit se faire de manière auto-cohérente [Mathieu98]. Le problème est traité numériquement, en résolvant l'équation de Schrödinger par un processus itératif. On commence par choisir un potentiel d'essai. On obtient ainsi les fonctions d'ondes électroniques à partir desquelles on modifie le potentiel d'essai et on recommence jusqu'à ce que la solution converge [Garros04].

V.1.c.i.2 Surestimation de l'épaisseur de l'oxyde par le calcul classique

Contrairement au cas classique, dans un modèle quantique, la barrière de potentiel due à l'oxyde induit un phénomène d'interférence, à l'interface Si/SiO_2, des fonctions d'onde associées aux porteurs libres (trous en accumulation et désertion/électrons en inversion). Ceci se traduit par une répulsion de ces porteurs de quelques Å à quelques nm de l'interface. Globalement, une région vide de charges apparaît près de l'interface, quel que soit le régime de fonctionnement de la structure MIS. Cette région est appelée « dark space » [Garros04], [Spinelli00], [Pacelli99]. La Figure V.16(d) montre la distribution des porteurs (les électrons) pour un substrat de silicium dopé p en inversion avec un calcul classique et quantique [Mathieu98]. On constate qu'à l'interface Si/SiO_2 la concentration des porteurs est nulle. De manière électrique, ce « dark space » agit comme une capacité de désertion, en série avec la capacité d'oxyde C_{ox}. Il induit donc en régime d'accumulation ou d'inversion, une diminution de la capacité effective de l'oxyde pouvant conduire à une erreur sur la valeur extraite d'épaisseur d'oxyde. En effet, il est coutume d'utiliser le plateau d'accumulation pour extraire l'épaisseur d'oxyde en faisant l'approximation que $C_{accum} \approx C_{ox}$. Il est évident alors que l'erreur relative sur l'épaisseur augmente lorsque l'épaisseur d'oxyde diminue. Elle peut atteindre 10 % pour des oxydes minces de 1 à 2 nm d'épaisseur avec une grille métallique [Garros04].

V.1.c.ii Simulation et analyse d'une caractéristique C-V : code de simulation

Comme mentionné précédemment, nous avons basé notre analyse de la structure FM/I/Si sur la comparaison entre la caractéristique $C(V_g)$ expérimentale et une caractéristique simulée (théorique). Pour ce faire, nous avons utilisé un code développé par le CEA/LETI. Il permet de simuler rapidement les caractéristiques $C(V_g)$ expérimentales en utilisant une base de données étendue de relations $Q_{SC}(\Psi_s)$ et $C_{SC}(\Psi_s)$ calculées auparavant par la résolution couplée Poisson-Schrödinger (le silicium peut être de type p ou n et le dopage peut être compris entre 10^{15} et 10^{21} /cm^3). La reconstruction d'une caractéristique C-V consiste alors à écrire les relations suivantes :

- $$V_g = \psi_s + V_{BP} - \frac{Q_{SC}(\psi_s) + Qit(\psi_s) - Qit(\psi_s = 0)}{C_{ox}} \qquad (28)$$

avec $C_{ox} = \dfrac{\varepsilon_{ox}}{t_{ox}}$ (29)

t_{ox} étant un paramètre ajustable.

- $$\frac{1}{C(V_g)} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{SC}(\psi_s) + Cit(\psi_s)} \qquad (30)$$

Cit et Qit sont calculées en introduisant une distribution gaussienne Dit de défauts d'interface dans le gap du Si de la forme :

$$Dit(\psi_s - \psi_B) = Dit_0 \cdot \left[1 + \alpha_1 \exp\left(-\left[\frac{\psi_s - (\psi_B + A_1)}{B_1}\right]^2\right) + \alpha_2 \exp\left(-\left[\frac{\psi_s - (\psi_B + A_2)}{B_2}\right]^2\right) \right] \qquad (31)$$

α_1, α_2, A_1, A_2, B_1 et B_2 étant des paramètres ajustables.

Cit et Qit s'écrivent alors en fonction de Dit :

$$Cit(\psi_s) = qDit(\psi_s - \psi_B) \qquad (32)$$

$$Qit(\psi_s) = -q\int_0^{\psi_s} Dit(E)dE \qquad (33) \text{ et } Qit0 = Qit(\Psi_s = 0) = -q\int_{\psi_B}^{0} Dit(E)dE \qquad (34)$$

A partir de la caractéristique $C(V_g)$ expérimentale à HF, on ajuste t_{ox} pour que la capacité en accumulation de la caractéristique $C(V_g)$ reconstruite se superpose avec la caractéristique $C(V_g)$ expérimentale en accumulation. On ajuste ensuite la valeur de V_{BP} pour que les capacités en

déplétion et en inversion « coïncident »[7]. Ensuite, on introduit une distribution Dit pour simuler la déformation de la capacité à BF, liée aux défauts d'interface. L'ajustement des paramètres α_1, α_2, A_1, A_2, B_1 et B_2 permet ainsi de simuler la distribution de défauts dans le gap du silicium et d'évaluer par la suite la densité N_{ss} de défauts par unité de surface en intégrant la distribution Dit.

V.1.c.iii Déformation des caractéristiques C-V par la conductance tunnel de structures MIS avec un oxyde ultra mince

Pour une structure MIS dont l'épaisseur d'oxyde est supérieure à 3 nm, le schéma électrique correspondant se compose d'une capacité C, en série avec une résistance R. La résistance série R est due essentiellement à la résistance du substrat. Comme vu précédemment, la capacité C de la structure dépend d'une part de la tension appliquée V_g à cause de l'effet de champ car la charge aux bornes de la capacité ne dépend pas linéairement de la tension appliquée, et d'autre part de la fréquence du signal de mesure f, car cette charge « répond » avec une fréquence pouvant être différente (inférieure) de celle du signal f, notamment en régime d'inversion [Nicollian82].

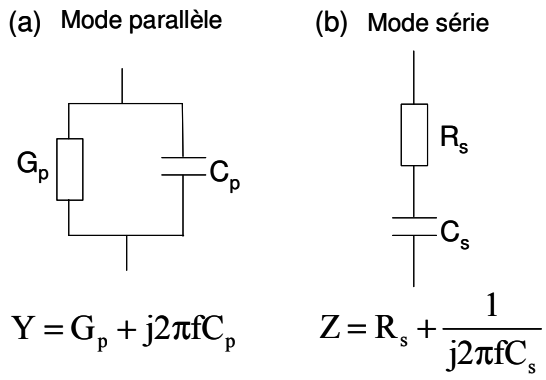


Figure V.17 : Modes de mesure de l'appareil utilisé : (a) mode parallèle et (b) mode série.

L'impédance Z de la structure MIS s'écrit alors :

$$Z(V_g, f) = R + \frac{1}{jC(V_g, f)2\pi f} \qquad (35)$$

En mode série (voir la Figure V.17(b)), on a donc :

$$R_s(V_g, f) = R \qquad (36)$$

$$C_s(V_g, f) = C(V_g, f) \qquad (37)$$

Bien que moins intuitif, c'est le mode dit parallèle qui est utilisé pour l'analyse de l'impédance. Le schéma équivalent de ce mode est représenté par la Figure V.17(a) qui donne :

---

[7] A ce stade, quand la densité de défauts Dit à l'interface Si/SiO_2 n'est pas négligeable (> 10^{11} $eV^{-1}.cm^{-2}$), les deux caractéristiques $C(V_g)$ expérimentale et simulée ne se superposent pas complètement en raison de l'étirement de la caractéristique $C(V_g)$ (voir paragraphe V.1.b.iii.3).

$$G_p(V_g,f)=\frac{R^{-1}}{1+(RC(V_g,f)2\pi f)^2} \quad (38) \text{ et } C_p(V_g,f)=\frac{C(V_g,f)}{1+(RC(V_g,f)2\pi f)^2} \quad (39)$$

En effet, compte tenu des ordres de grandeurs de R et de C, c'est traditionnellement le mode parallèle qui offre la meilleure précision pour mesurer C_p et G_p sur des structures MIS avec t_{ox} supérieure à 3 nm [Clerc01]. En particulier, la fréquence de coupure f_c est donnée par :

$$f_c(V_g,f)=\frac{1}{2\pi RC(V_g,f)} \quad (40)$$

f_c est en générale bien supérieure à 1 MHz de sorte que l'on obtienne dans ce mode :

$$G_p(V_g,f)=R^{-1} \quad (41) \text{ et } C_p(V_g,f)=C(V_g,f) \quad (42)$$

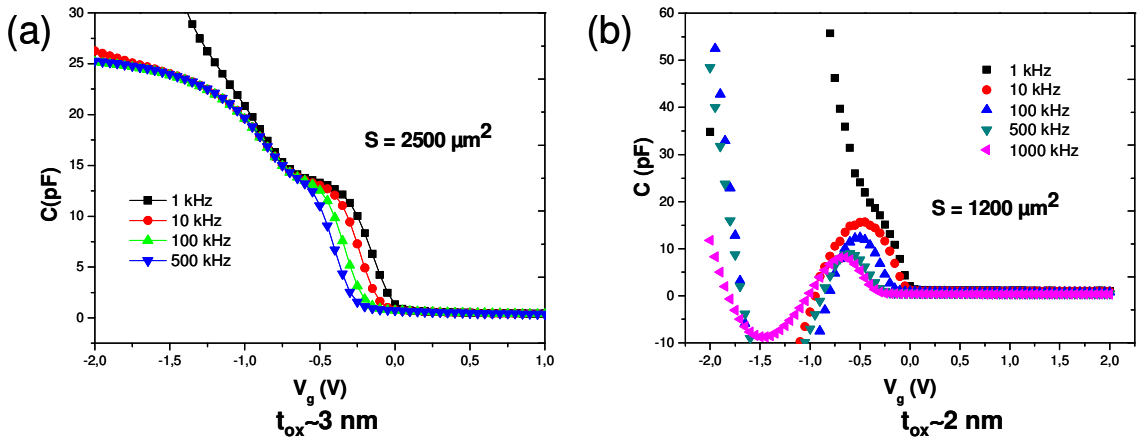


Figure V.18 : Caractéristiques $C(V_g)$ d'une structure MIS $Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2/Si$-p avec un oxyde d'épaisseur t_{ox}~3 nm (a) et t_{ox}~2 nm (b) obtenues dans notre étude.

Pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à 3 nm, l'exploitation des caractéristiques C-V devient de plus en plus difficile, voire impossible [Clerc01]. En effet, en dessous de 3 nm d'épaisseur d'oxyde la caractéristique $C(V_g)$ est largement déformée (voir la Figure V.18(b)) par rapport à une caractéristique $C(V_g)$ obtenue sur un oxyde plus épais (voir la Figure V.18(a)). De plus, on constate que la déformation de la caractéristique $C(V_g)$ est d'autant plus importante à fort V_g et qu'elle dépend fortement de la fréquence.

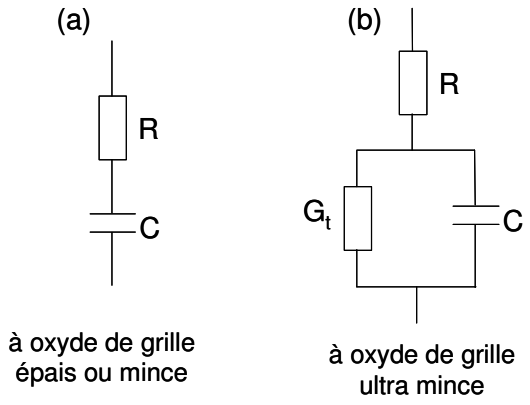


Figure V.19 : Schéma électrique équivalent d'une structure MIS pour (a) t_{ox}>3 nm et pour (b) t_{ox}<3 nm.

La déformation des caractéristiques $C(V_g)$ des oxydes ultra minces s'explique bien par la présence d'un fort niveau de courant tunnel. Pour tenir compte de ce dernier, le schéma équivalent de la structure MIS doit être modifié en introduisant une conductance tunnel G_t en parallèle avec la capacité en mode série comme le montre la Figure V.19.

Ainsi, en présence d'un courant tunnel, la capacité mesurée en mode parallèle sera donnée par :

$$C_p(V_g, f) = \frac{C(V_g, f)}{(RG_t(V_g)+1)^2 + (RC(V_g, f)2\pi f)^2} \qquad (43)$$

G_t intervient à deux niveaux : 1/ elle déforme les caractéristiques $C(V_g,)$ car la capacité mesurée C_p n'est plus égale à la capacité de la structure MIS $C(V_g,f)$; 2/ elle introduit une erreur plus importante sur la mesure de C_p [Henson99], [Zhang01].

Une solution possible pour limiter l'impact du courant de grille consiste à mesurer des surfaces de capacités MIS plus petites [Nara02]. En effet, la conductance tunnel G_t diminue linéairement avec la surface de la capacité MIS alors que la résistance R (due au substrat) augmente également, mais moins vite, de sorte que le produit RG_t diminue lorsque la surface de la capacité diminue. A tension, fréquence et épaisseur d'oxyde égales, les caractéristiques $C(V_g)$ sont ainsi moins déformées pour des capacités plus petites. Par conséquent, dans notre étude, nous avons privilégié l'analyse des capacités dont la surface était plus petite. Néanmoins, la résolution de l'appareil et la présence de capacités parasites limitent l'utilisation d'une telle procédure.

V.2 Les courants électriques dans la structure Métal-Isolant-Semiconducteur

Dans le silicium, l'injection et la collection des électrons polarisés en spin à partir d'une électrode ferromagnétique doivent faire appel à un mécanisme de transport par effet tunnel. Toutefois, le mécanisme tunnel direct n'est pas le seul possible à travers les oxydes minces ou ultra minces. En effet, le transport peut être influencé par la nature, la qualité et l'épaisseur de l'oxyde ainsi que la nature des électrodes et les conditions extérieures (température, tension appliquée). Les mécanismes de conduction dans l'oxyde peuvent être classés en deux groupes : la conduction limitée par les électrodes et la conduction limitée par le volume de l'oxyde.

V.2.a La conduction limitée par les électrodes

La conduction est limitée par les électrodes lorsque celles-ci ne constituent pas une source illimitée de porteurs. Ainsi, la densité de courant est dépendante de celle des porteurs dans les électrodes qui sont disponibles à l'injection. Les mécanismes de conduction sont alors de type émission thermoïonique, tunnel direct ou Fowler-Nordheim. Nous nous contenterons de rappeler les modèles physiques de ces deux derniers mécanismes, les seuls qui concernent les oxydes très minces.

1-***Mécanisme de conduction de type « tunnel direct » (DT) :***

Si on considère deux électrodes conductrices séparées par une barrière isolante, les électrons (particules quantiques) ont une probabilité non nulle de passer d'une électrode à une autre. En effet, du point de vue classique, aucun courant ne peut circuler entre les deux électrodes mais du point de vue quantique, un flux de charge peut se produire par effet tunnel ce qui donne un courant appelé « courant tunnel ». Ce type de transport de charge n'est possible que pour des épaisseurs d'oxyde très minces $\leq 4nm$ pour lesquelles la transparence de la barrière (probabilité de passage par effet tunnel) est élevée. Notons que ce mécanisme est caractérisé par une chute de tension dans l'oxyde, V_{ox} inférieure à la hauteur de barrière électrode/isolant Φ_B (voir la Figure V.20(a)). D'autre part, on constate que dans ce cas la transition est isoénergétique. Il s'agit donc d'un mécanisme élastique qui est par conséquent favorable à la conservation du spin. On parle de tunnel direct (DT) à travers la barrière.

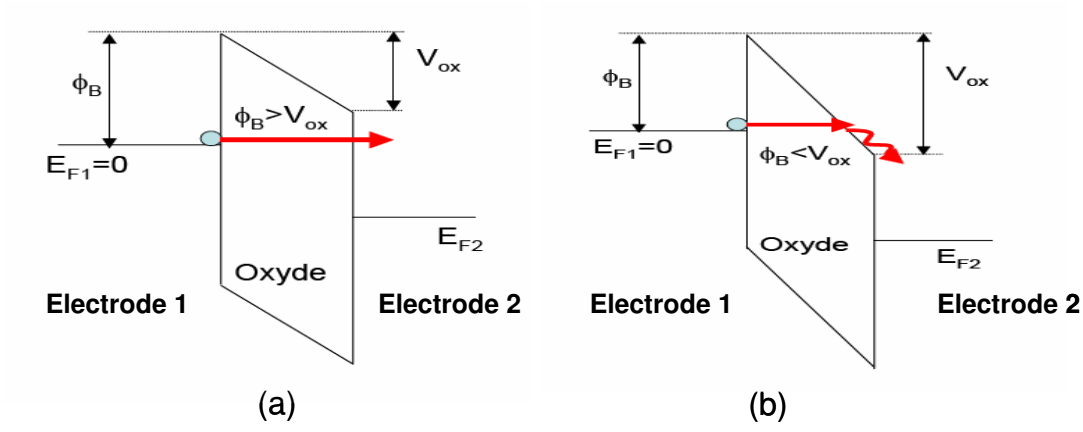


Figure V.20 : (a) Mécanisme de conduction de type tunnel direct. (b) Mécanisme de conduction de type Fowler-Nordheim.

- Modèle mathématique :

Pour des températures proches de 0 K, le courant tunnel direct est fonction du champ électrique dans l'oxyde, F_{ox} et est donné par l'expression suivante [Hesto86] :

$$J_{TD}(F_{ox},0)=\frac{AF_{ox}^{2}}{\left[1-\sqrt{\frac{\phi_B-qt_{ox}F_{ox}}{\phi_B}}\right]}.\exp\left(-\frac{b}{F_{ox}}\left[\phi_B^{3/2}-(\phi_B-qt_{ox}F_{ox})^{3/2}\right]\right) \qquad (44)$$

Avec $A=\frac{q^3 m_g^*}{8\pi h m_{ox}^* \phi_B}$ et $b=\frac{8\pi\sqrt{2m_{ox}^*}}{3hq}$. m_g^* et m_{ox}^* sont respectivement la masse effective de l'électron dans la grille et dans l'oxyde.

Par ailleurs, le courant tunnel est peu sensible à la température mais dépend fortement de l'épaisseur d'oxyde t_{ox} [Leroux04].

2-***Mécanisme de conduction de type Fowler-Nordheim (FN) :***

Pour les oxydes minces mais dont l'épaisseur est supérieure à 4 nm, la transparence est telle qu'un courant de type « tunnel direct » est extrêmement faible. Cependant, lorsque la polarisation appliquée est telle que V_{ox} est supérieure à la hauteur de barrière Φ_B (voir la Figure V.20(b)), la largeur effective de la barrière tunnel diminue avec la polarisation. Ainsi, la transparence de cette barrière triangulaire devient suffisante pour autoriser un transport de charge à partir du niveau de Fermi E_{F1} de l'électrode vers la bande de conduction de l'oxyde. Ce

processus de transport tunnel est suivi par une thermalisation des charges vers le niveau de Fermi de la deuxième électrode. Ce mécanisme est dit « mécanisme tunnel Fowler-Nordheim ». La transition tunnel Fowler-Nordheim est donc élastique jusqu'à la bande de conduction de l'oxyde. Cependant, il est montré que pour des oxydes suffisamment minces, l'interaction avec les phonons est quasiment négligeable et le transport est quasi-ballistique même en régime Fowler-Nordheim [DiMaria96].

- Modèle mathématique :

Le calcul du flux d'électrons nécessite la connaissance de la densité d'états des électrons dans l'électrode et leur distribution énergétique ainsi que le coefficient de transmission à travers la barrière triangulaire. Le courant Fowler-Nordheim(FN) est donné par [Lenzlinger69] :

$$J_{FN}(F_{ox},T) = \frac{\pi c k_B T}{\sin(\pi c k_B T)} J_{FN}(F_{ox},0) \qquad (45)$$

Avec $c = \frac{4\pi\sqrt{2m_{ox}^{*}\phi_B}}{hqF_{ox}}$ et $J_{FN}(F_{ox},0) = AF_{ox}^{2}\exp\left(-\frac{b\phi_B^{3/2}}{F_{ox}}\right)$

Les expressions de A et b ont été données précédemment pour le cas du tunnel direct.

On constate que la fonction $\ln(J_{FN}/F_{ox}^{2})$ dépend linéairement de $1/F_{ox}$. Le tracé linéaire de cette fonction permet d'extraire la hauteur de barrière Φ_B et la masse effective de l'électron m_{ox}^{*} dans l'oxyde.

Le courant tunnel (direct ou Fowler-Nordheim) dépend peu de la température. Cette non-dépendance est un élément caractéristique du courant tunnel, qui permet de le distinguer des mécanismes activés en température tels que les mécanismes assistés par des pièges présents dans l'oxyde.

V.2.b La conduction limitée par le volume de l'isolant

Le courant de conduction est limité par le volume de l'isolant s'il est gouverné par deux phénomènes :

- le processus de remplissage d'un piège par un porteur injecté de l'électrode.
- le processus de vidage par transport assisté par pièges.

Les porteurs peuvent passer d'un piège à un autre grâce aux mécanismes de piégeage et dépiégeage par les défauts qui génèrent des niveaux d'énergie permis dans la bande interdite de l'oxyde. Dans ce type de conduction, les électrodes se comportent comme une source illimitée de porteurs. Ces pièges peuvent être dus à la pénétration d'ions dans l'oxyde (venant de la grille métallique) [Schmidlin66] ou à des défauts structuraux de l'oxyde [Maserjian82].

Parmi ces mécanismes nous trouvons :

1- ***Le mécanisme de conduction par Saut de type « Hopping » (H) :***

La présence de défauts ou d'impuretés au sein de la barrière isolante peut créer des chaînes d'états localisés, le long desquelles les électrons « tunnellent » par « sauts » successifs. On parle de mécanisme de conduction de type « Hopping » comme l'illustre la Figure V.21(a).

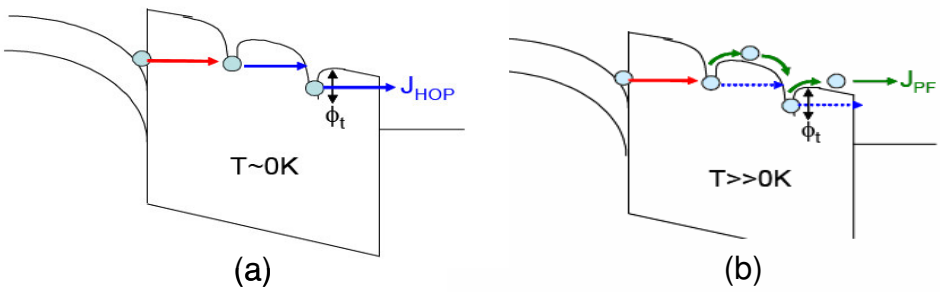


Figure V.21 : (a) Mécanisme de conduction de type Hopping. (b) Mécanisme de conduction de type Poole-Frenkel.

Le mécanisme de Hopping correspondant à une conduction à travers un oxyde dont tous les pièges ont le même niveau énergétique est modélisé par [Kanoun98] :

$$J_H(F_{ox}) = A_H F_{ox} \exp\left(\frac{\frac{d}{2}F_{ox}}{k_B T}\right) \qquad (46)$$

Avec A_H une constante.

La courbe $\ln(J_H/F_{ox})$ en fonction de F_{ox} donne une droite. Le paramètre d qui représente la distance entre les pièges peut alors être estimée à partir de la pente de cette droite. On parle de mécanisme de Hopping élastique pour le distinguer du mécanisme de Hopping inélastique assisté par les phonons. Dans le cas du mécanisme de Hopping inélastique, l'électron traverse l'oxyde

par sauts successifs par l'intermédiaire de pièges ayant des niveaux d'énergie différents en faisant intervenir les interactions électrons/phonons. Le courant est alors activé thermiquement [Xu95].

2-***Le mécanisme de conduction de type Poole-Frenkel (PF) :***

Le mécanisme tunnel assisté par des défauts dans l'oxyde intervient principalement à basse température ou lorsque la barrière de potentiel Φ_t est importante (piège profond) [Suzuki86], [Jiménez02]. A haute température et pour des pièges peu profonds ($\Phi_t \leq 1$ eV), l'électron piégé, au lieu de transiter par effet tunnel uniquement peut être émis par-dessus la barrière par émission thermoïonique. On parle de mécanisme Poole-Frenkel ; le courant qui en résulte est fortement activé en température [Hesto86]. L'électron se sert des défauts dans l'oxyde comme étape de relais pour le traverser en passant d'un piège à un autre par activation thermique comme l'illustre la Figure V.21(b).

Ce processus, nécessitant moins d'énergie que l'émission thermoïonique, est plus probable. La densité du courant PF est donnée après simplification par l'expression [Hill71], [Hesto86] :

$$J_{PF}(F_{ox}) = A_{PF} F_{ox} \exp\left(-\frac{B_{PF}\sqrt{F_{ox}}}{k_B T}\right) \qquad (47)$$

Avec $B_{PF} = \sqrt{\frac{q}{\alpha_{PF}\varepsilon_0\varepsilon_r\pi}}$

La constante A_{PF} dépend de la densité de pièges par unité de surface N_c et est proportionnelle à $\exp\left(-\frac{\phi_t}{k_B T}\right)$ [Houssa99], avec Φ_t la hauteur de barrière du piège.

α_{PF} est un paramètre qui peut être extrait de la partie linéaire de la courbe $\ln(J_{PF}/F_{ox})$ en fonction de $\sqrt{F_{ox}}$. Ce paramètre α_{PF} donne une estimation de la distance moyenne d entre les pièges à partir de l'abaque de la Figure V.22 [DeSalvo99].

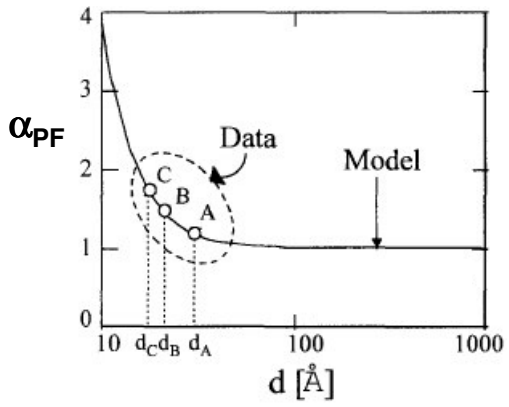


Figure V.22 : Variation du paramètre α_{PF} en fonction de la distance d entre pièges [DeSalvo99].

Enfin, nous pouvons rencontrer des mécanismes de conduction tunnel mais faisant intervenir des états d'interfaces Si/SiO_2 ou des défauts dans le volume du substrat [Ghetti00], [Lin01] comme le montre la Figure V.23.

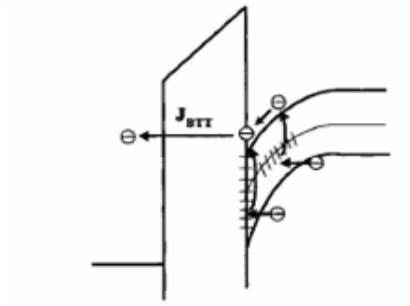


Figure V.23 : Transport tunnel faisant intervenir des états d'interface ou des défauts dans le volume du substrat [Lin01].

V.3 Résultats expérimentaux : Propriétés électriques de la structure Métal Ferromagnétique/SiO_2/Si (FMIS) et mécanismes de transport

Cette étude est basée principalement sur l'analyse des caractéristiques courant - tension (I-V) et capacité – tension (C-V) effectuées sur différents types de structures réalisées soit en « pleine plaque » soit avec une procédure technologique de type « capacité damascène » (voir ci-après). Nous donnons en introduction de ce paragraphe une description de ces deux types de structures.

V.3.a Description des structures MIS étudiées

Technologie « pleine plaque » :

La Figure V.24 représente la structure Al/Métal Ferromagnétique/SiO_2/Si-p. Les substrats utilisés sont des plaques de silicium de 100 mm de diamètre <100> de type p dopé au bore de résistivité de 1 à 5 Ω.cm. Un oxyde thermique SiO_2 de quelques nm (≈2,5 nm et ≈7 nm) est fabriqué en pleine plaque. Une couche de 50 nm de métal ferromagnétique (Co ou $Ni_{80}Fe_{20}$) est ensuite déposée par pulvérisation cathodique (PVD). Une couche d'Al est ensuite déposée, toujours par PVD. Des plots métalliques carrés sont définis par une étape de photolithogravure. Leur taille varie de 10*10 μm^2 à 100*100 μm^2. Un procédé de gravure par voie humide a été utilisé pour graver l'aluminium ainsi que la couche ferromagnétique.

Afin d'étudier l'effet du recuit thermique curatif (N_2/H_2 à 425°C) sur les propriétés électriques de la structure, chaque plaque étudiée a été clivée en deux parties dont une a subi le recuit.

Les prises de contact se font d'une part en face-avant par une pointe et d'autre part en face-arrière via le contact entre le substrat et le support métallique (chuck). Le chuck est mis à la masse. La polarisation continue V_g est appliquée en face-avant.

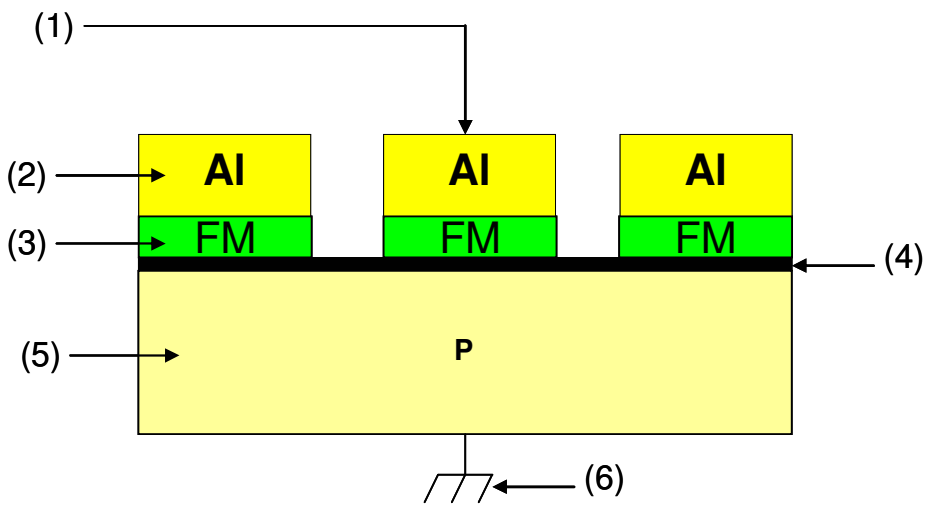


Figure V.24 : Structures MIS : (1) prise de contact face-avant avec les pointes du testeur ; (2) couche d'aluminium ; (3) couche de métal ferromagnétique (FM) ; (4) oxyde SiO_2 thermique ; (5) substrat de silicium ; (6) prise de contact face-arrière par le chuck du testeur.

Technologie de type « capacité damescène » :

La Figure V.25 représente les structures MIS de la technologie de type « capacité damescène » (voir le chapitre III) que nous appellerons par la suite Technologie MEMIS pour MEmoire Magnétique Intégrée sur Silicium. Ces structures sont réalisées sur des plaques 200 mm (Czochralski <100>, dopée au bore de résistivité comprise entre 7 et 10 Ω.cm). La prise de contact électrique sur le substrat est assurée par un contact ohmique en face-avant réalisé sur une zone du substrat surdopée en bore (Si-p^+). Le substrat est relié à la masse. Bien que des structures avec Al_2O_3 comme oxyde aient été réalisées et testées, seuls les résultats obtenus avec SiO_2 comme barrière tunnel seront présentés ici. Les résultats avec les barrières d'Al_2O_3 se sont en effet révélés peu exploitables.

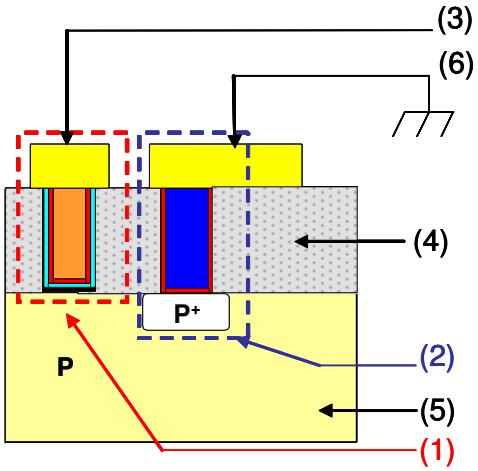


Figure V.25 : Structures étudiées avec la technologie MEMIS : (1) la structure FM/I/S est un empilement de couches : Al/Cu/TaN/FM sur un oxyde SiO_2 sur Si-p ; (2) le contact ohmique sur le substrat est un empilement de couches : Al/W/TiN sur Si-p^+ ; (3) prise de contact avec la couche d'aluminium ; (4) oxyde PECVD de 0,5 µm d'épaisseur ; (5) substrat de Si-p ; (6) prise de contact reliée à la masse.

V.3.b Structures FMIS en pleine plaque

V.3.b.i Résultats obtenus avec une barrière tunnel SiO_2 de 2,5 nm d'épaisseur

Des mesures électriques C-V et I-V ont été effectuées sur les structures FMIS. Comme vu précédemment, les mesures C-V permettent entre autres de remonter à l'épaisseur effective de l'isolant, de déterminer le travail de sortie du métal ferromagnétique et d'évaluer la quantité de défauts à l'interface Si/SiO_2. La Figure V.26 et la Figure V.27 montrent les caractéristiques C-V pour les deux structures, Co/SiO_2/Si-p et $Ni_{80}Fe_{20}$/SiO_2/Si-p, avec ou sans recuit curatif. La surface des capacités mesurées[8] est de 49*49 µm².

[8] Des surfaces comprises entre 30*30 µm² et 50*50 µm² ont été mesurées afin de limiter la déformation de la caractéristique C(V_g) qui est d'autant plus importante que la surface est grande (voir le paragraphe V.1.c.iii).

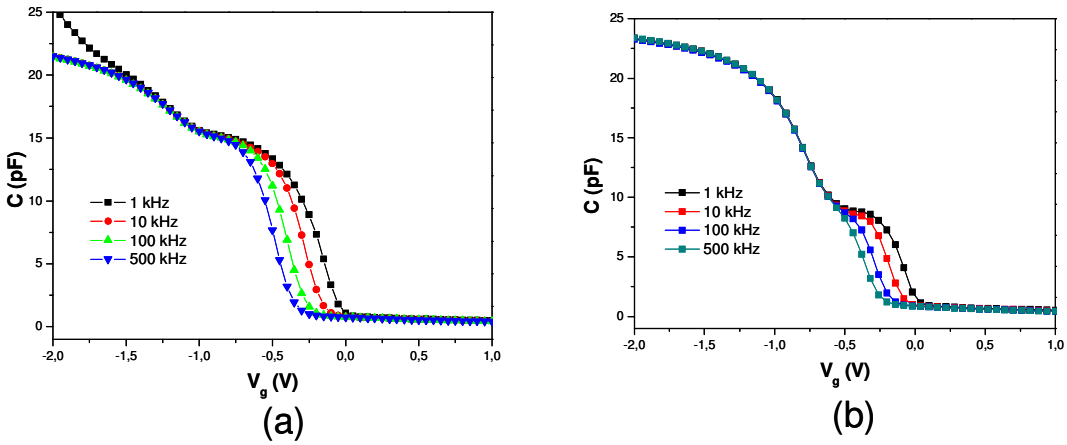


Figure V.26 : Caractéristiques C-V en fonction de la polarisation continue V_g et de la fréquence f pour une capacité Co/SiO_2/Si-p. L'épaisseur d'oxyde visée est de 2,5 nm. (a) Caractéristiques obtenues sans recuit ; (b) Caractéristiques obtenues après recuit (N_2/H_2 à 425°C).

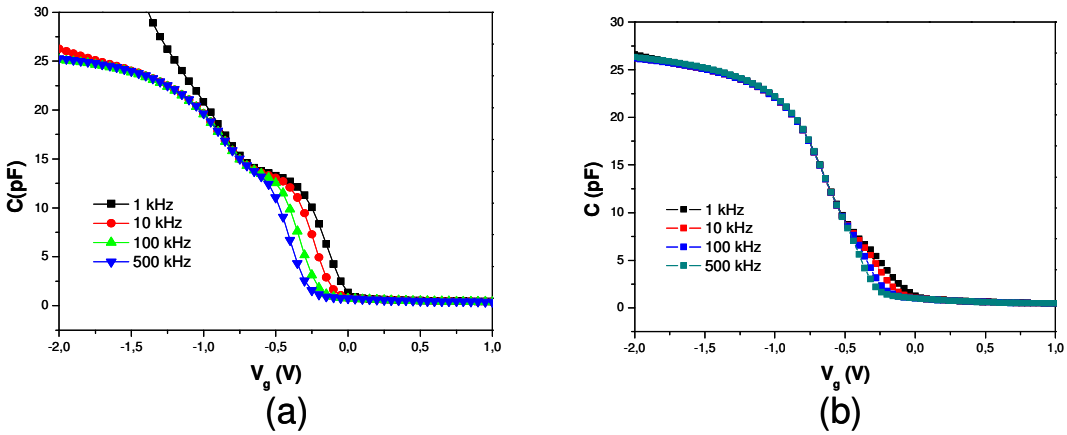


Figure V.27 : Caractéristiques C-V en fonction de la polarisation continue V_g et de la fréquence f pour une capacité $Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2$/Si-p. L'épaisseur d'oxyde visée est de 2,5 nm. (a) Caractéristiques obtenues sans recuit ; (b) Caractéristiques obtenues après recuit (N_2/H_2 à 425°C).

Pour les deux ferromagnétiques, on constate que la contribution supplémentaire à la capacité des défauts à l'interface Si/SiO_2 est visible sous forme d'épaulement dans les caractéristiques C-V dans le régime de déplétion, son amplitude augmentant lorsque la fréquence de mesure diminue. Par ailleurs, on constate qu'un recuit curatif sous N_2/H_2 en fin de process entraîne une diminution de l'amplitude de l'épaulement. Ceci indique que la quantité de défauts à l'interface Si/SiO_2 diminue après le recuit.

Le Tableau 6 résume les paramètres physiques et électriques extraits des caractéristiques C-V :

	Co sans recuit	**Co avec recuit curatif**	**$Ni_{80}Fe_{20}$ sans recuit**	**$Ni_{80}Fe_{20}$ avec recuit curatif**
t_{ox} (nm) Calcul classique	3,85	3,5	3,3	3,1
t_{ox} (nm) Simulation C-V	3,25	3,0	2,8	2,7
N_{ss} (cm^{-2})	$2{,}9.10^{12}$	$1{,}1.10^{12}$	$1{,}7.10^{12}$	$1{,}0.10^{12}$
V_{BP} (V)	-0,66	-0,5	-0,46	-0,46
Φ_M (V)	4,48	4,55	4,60	4,54

Tableau 6 : Paramètres physiques et électriques extraits des caractéristiques C-V pour les deux structures, $Co/SiO_2/Si$-p et $Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2/Si$-p, avec ou sans recuit curatif sous N_2/H_2 à 425°C.

L'épaisseur extraite t_{ox} par le code de simulation C-V qui tient compte des effets quantiques est d'environ 3 nm au lieu de 2,5 nm visée. On constate, comme prévu, que le calcul classique donne une épaisseur plus importante (voir le paragraphe V.1.c.i.2). La détermination du potentiel de bandes plates V_{BP} permet de remonter au travail de sortie du métal ferromagnétique. Il est d'environ 4,5 eV pour le Co et pour le $Ni_{80}Fe_{20}$. Notons que pour extraire le travail de sortie (via la tension de bandes plates), on a supposé ici que l'oxyde est exempt de charges parasites (Q_{ox}=0). Cette valeur du travail de sortie est, en principe, imprécise puisque les charges dans l'oxyde induisent un déplacement du potentiel de bandes plates V_{BP}. Le travail de sortie Φ_M et la charge dans l'oxyde Q_{ox} pourraient être extraits indépendamment en mesurant le potentiel de bandes plates V_{BP} pour différentes valeurs d'oxyde t_{ox} par l'intermédiaire d'une extrapolation linéaire de V_{BP} en fonction de t_{ox} [Zafar02]. Cette technique n'a cependant pas été employée durant notre travail. En dépit de cette incertitude sur la valeur du Φ_M, on constate que cette dernière est compatible avec les valeurs trouvées dans la littérature pour le Co, le Ni et le Fe [Sze69], [Eastman70], [Michaelson78], [Aldén92], [Akbi98], [Pan03].

Le recuit curatif tend à diminuer la quantité de défauts à l'interface N_{ss} probablement en saturant les liaisons pendantes, grâce à l'hydrogène [Cartier93]. Cependant, on constate que N_{ss} passe d'environ 3.10^{12} à 1.10^{12} cm^{-2} après un recuit N_2/H_2 (voir simulations ci-après). Il reste donc malgré le recuit beaucoup de défauts à l'interface Si/SiO_2. La faible efficacité du recuit

N_2/H_2 dans notre cas peut s'expliquer par l'existence d'états d'interface, dits extrinsèques qui résultent de l'adsorption d'atomes étrangers à la surface. Contrairement aux états, dits intrinsèques (liaisons pendantes), ils sont liés au processus technologique. Ils peuvent être dus par exemple aux impuretés métalliques ayant diffusées dans la couche d'oxyde après dépôt de la grille métallique [Kar72]. Notons également que la diffusion d'espèces métalliques venant de la grille métallique dans l'oxyde affaiblit l'hypothèse d'absence de charges parasites dans l'oxyde (Q_{ox} =0). Ceci implique que la valeur du Φ_M extraite des caractéristiques $C(V_g)$ est sous-estimée.

La Figure V.28(a) et la Figure V.29(a) montrent les caractéristiques $C(V_g)$ mesurées et simulées pour une fréquence de 1 kHz et pour les structures ayant vu un recuit N_2/H_2. La distribution de la densité d'état de défauts d'interface (Dit) utilisée pour simuler la déformation à basse fréquence est représentée par la Figure V.28(b) et par la Figure V.29(b). Notons que ces défauts sont situés principalement près de la bande de valence du silicium dopé p et qu'ils sont de type accepteurs. En effet, la déformation des caractéristiques $C(V_g)$ observée à basse fréquence vient uniquement des défauts qui peuvent échanger des électrons avec les porteurs de charge majoritaires. Ces défauts sont situés dans la moitié inférieure du gap près de la bande de valence pour un substrat dopé p. Pour avoir toute la distribution de défauts présents dans le gap, il faudrait mesurer à la fois la caractéristique $C(V_g)$ d'une même structure réalisée sur des substrats dopé p ou dopé n. La distribution Dit serait alors une combinaison de deux gaussiennes situées toutes les deux proches des bandes de conduction et de valence du silicium [Goetzberger68], [Gray66].

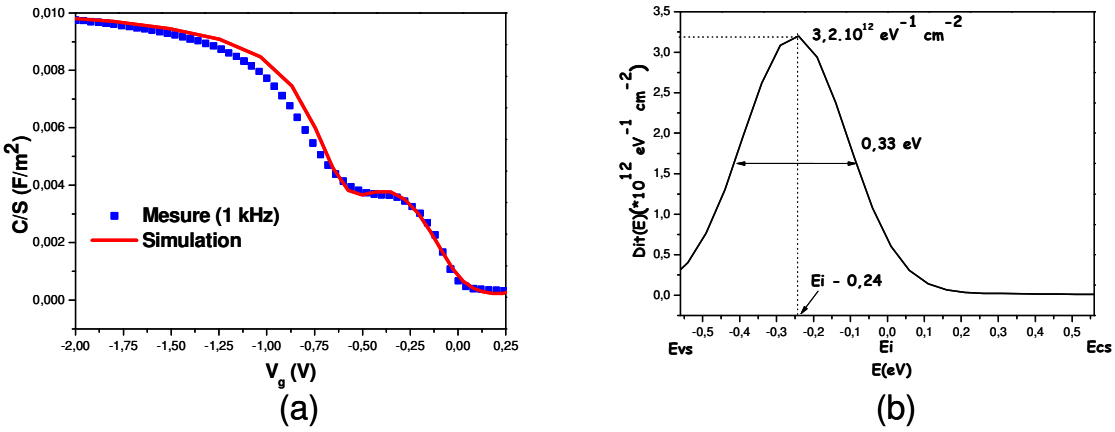


Figure V.28 : (a) Caractéristiques mesurée et simulée de la capacité de la structure MIS Co/SiO_2/Si-p recuit N_2/H_2 pour une fréquence de 1 kHz. (b) Distribution Dit(E) de la densité de défauts d'interface utilisée pour la simulation.

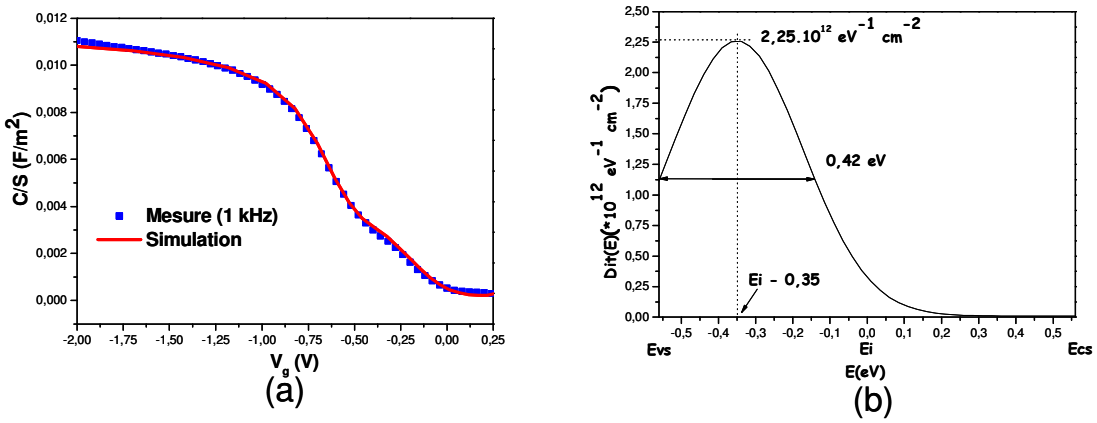


Figure V.29: (a) Caractéristiques mesurée et simulée de la capacité de la structure MIS $Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2$/Si-p recuit N_2/H_2 pour une fréquence de 1 kHz. (b) Distribution Dit(E) de la densité de défauts d'interface utilisée pour la simulation.

La Figure V.30 représente des caractéristiques courant-tension réalisées à température ambiante pour les deux structures FMIS, $Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2$/Si-p et Co/SiO_2/Si-p. Trois diodes différentes ont été mesurées pour chacune des structures FMIS sous polarisation directe et inverse. Les deux structures ont subi un recuit forming gas après dépôt du métal ferromagnétique.

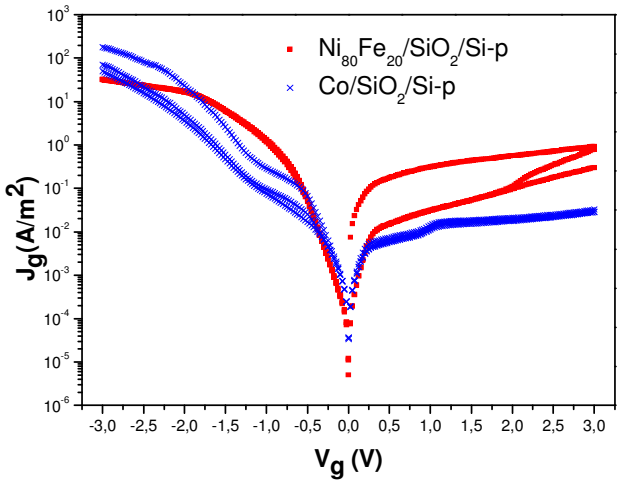


Figure V.30 : Densité de courant J_g mesurée à température ambiante pour les deux structures, Co/SiO_2/Si-p (courbes rouges) et $Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2$/Si-p (courbes bleues). La surface de chaque diode testée est de 100*100 µm².

On constate que l'allure des courants change avec le métal de grille. De plus, on observe une dispersion du courant en régime directe (V_g<0) pour la structure avec la grille de Co alors que l'on a trois mesures reproductibles entre différentes diodes pour celle avec la grille de $Ni_{80}Fe_{20}$.

Des caractéristiques I-V ont été réalisées à température ambiante (RT) et à 100 K sur les structures FMIS en régime directe. La valeur minimum de la température a été limitée à 100 K de façon à éviter le gel des porteurs du substrat de silicium qui entraînerait une augmentation importante de la résistance série du substrat [Sze69]. La Figure V.31(a) et la Figure V.31(b) montrent ces caractéristiques en fonction de la température pour une grille de $Ni_{80}Fe_{20}$ et de Co respectivement. Les mesures ont été réalisées sur les diodes présentant le plus bas niveau de courant.

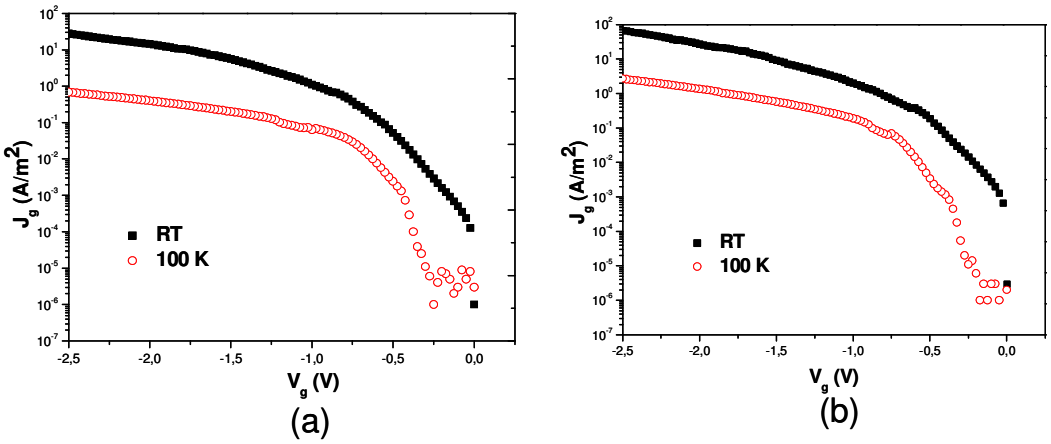


Figure V.31 : Densité de courant J_g mesurée à température ambiante RT et 100 K pour les deux structures (a) Co/SiO_2/Si-p et (b) $Ni_{80}Fe_{20}$/SiO_2/Si-p.

On constate que la densité de courant J_g dépend fortement de la température ce qui indique qu'il ne s'agit pas d'un mécanisme de transport par effet tunnel direct. Etant donné que l'analyse des caractéristiques $C(V_g)$ ont révélé l'existence d'une quantité importante de défauts électriques dans la structure, il est vraisemblable qu'un mécanisme de conduction assisté par des pièges dans l'oxyde soit à l'origine du courant observé. Ce mécanisme peut être un mécanisme de type Poole-Frenkel ou un mécanisme de type Hopping inélastique c'est-à-dire par sauts successifs sur une chaîne de défauts dans l'oxyde (voir le paragraphe V.2.b). Toutefois, pour ces oxydes ultra-minces, d'autres mécanismes peuvent intervenir qui sont par exemple liés à l'existence de « pinholes » dans l'oxyde. Pour mettre en évidence de façon claire l'implication de défauts dans le

mécanisme de transport, nous avons étudié des structures avec des oxydes de 7 nm d'épaisseur pour lesquelles l'existence de pinholes est bien moins probable.

V.3.b.ii Résultats obtenus avec une couche d'oxyde SiO_2 de 7 nm d'épaisseur

En plus de la grille ferromagnétique ($Ni_{80}Fe_{20}$), nous avons utilisé une structure de référence élaborée dans les mêmes conditions mais avec une grille d'aluminium. Les deux structures (FMIS et MIS) n'ont pas subi de recuit curatif. L'épaisseur d'oxyde mesurée par ellipsométrie sur une plaque témoin est de 6,8 nm.

a- <u>Cas d'une grille d'Al:</u>

La Figure V.32(a) montre la variation de la densité de courant de grille J_g en fonction de V_g à température ambiante. Nous constatons que pour les faibles polarisations appliquées ($|V_g| < 4V$), qui correspondent à des faibles champs électriques, la densité de courant varie peu et se trouve à la limite de la résolution de notre banc de tests électriques. A partir de $V_g \approx -4V$, nous observons une augmentation brutale de la densité de courant.

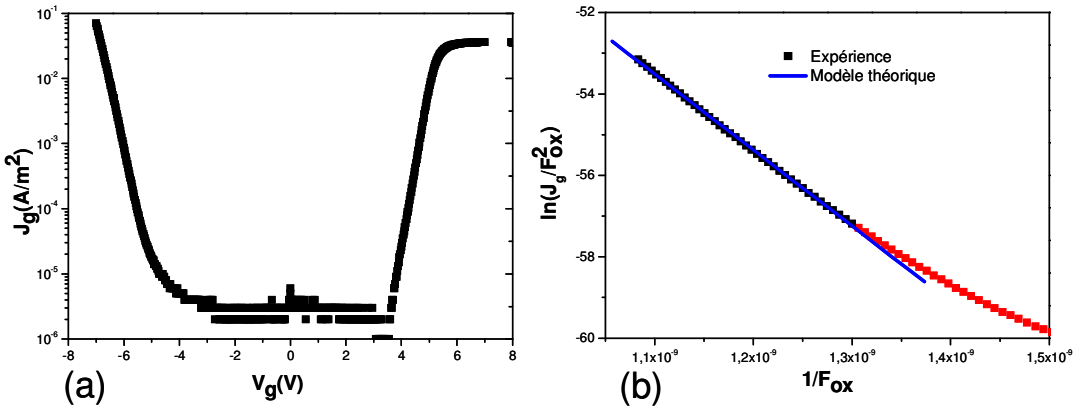


Figure V.32 : (a) Densité de courant J_g de la structure MIS avec la grille d'Al. (b) $\ln(J/F_{ox}^2)$ en fonction de $1/F_{ox}^2$.

Il s'agit vraisemblablement d'un mécanisme de conduction de type Fowler-Nordheim (FN) : les électrons de la bande de conduction de la grille d'Al sont injectés dans la bande de conduction de l'oxyde. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons tracé la fonction ln (J_g/F_{ox}^2) en fonction de $1/F_{ox}$. Comme le montre la Figure V.32(b), le tracé donne une droite, ce qui indique un mécanisme FN.

La Figure V.33 montre une simulation de la courbe I-V en régime de polarisation direct et inverse par un modèle de type Fowler-Nordheim[9]. Les paramètres utilisés dans ce modèle sont : $\Phi_B(Si) = 3{,}05$ eV, $\Phi_B(Al) = 3{,}1$ eV et $m_{ox}^* = 0{,}4m_0$, avec m_0 la masse de l'électron libre et m_{ox}^* la masse effective de l'électron dans l'oxyde [Sze85].

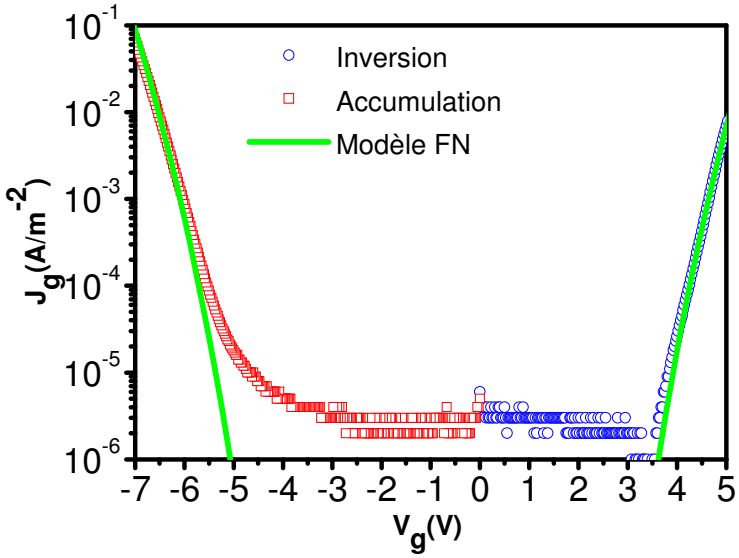


Figure V.33 : Simulation de la densité de courant J_g en régime direct et inverse par un modèle de transport de type Fowler-Nordheim pour une structure MIS avec une grille d'Al.

Par ailleurs, on observe une saturation du courant en régime inverse (voir la Figure V.32(a)). En effet, le courant observé dans ce régime résulte d'une injection d'électrons depuis la couche d'inversion du substrat vers la grille. Or, la couche d'inversion n'est pas inépuisable en électrons, ce qui explique cette saturation.

[9] La simulation électrique suppose la présence d'une charge piégée dans l'oxyde de quelques 10^{12} C/cm², qui modifie le champ électrique effectif dans l'oxyde [Kies96].

b-<u>Cas d'une grille de $Ni_{80}Fe_{20}$:</u>

La Figure V.34 montre la variation de la densité de courant de grille J_g en fonction de V_g pour deux structures MIS : une avec une grille en Al et l'autre avec une grille en $Ni_{80}Fe_{20}$.

Dans le cas du $Ni_{80}Fe_{20}$, le courant reste faible pour les tensions $|V_g| \leq 2V$. Au-delà de $|V_g| = 2V$, nous observons une augmentation du courant. Le courant est plus fort dans le cas du $Ni_{80}Fe_{20}$ et ceci sur toute la gamme de tension appliquée. La pente du courant dans le cas du $Ni_{80}Fe_{20}$ est différente de celle de l'Al ce qui peut indiquer que le mécanisme d'injection n'est pas le même pour les deux structures.

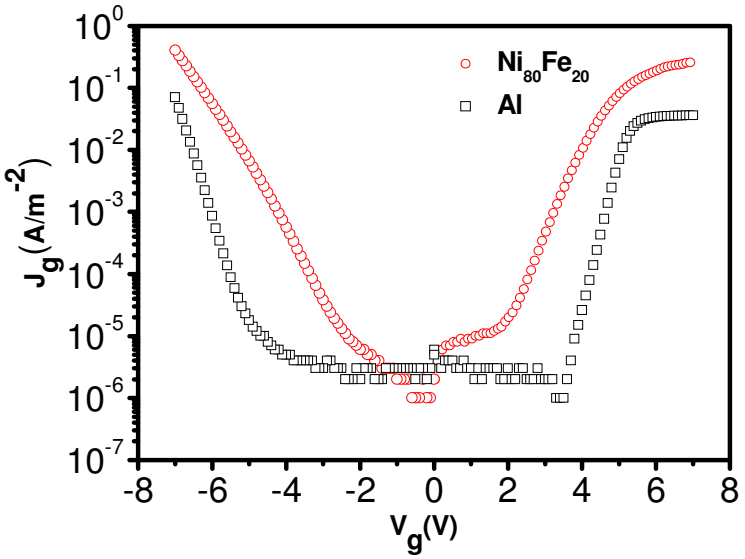


Figure V.34 : Comparaison des densités de courant J_g pour une structure avec une grille d'Al et une structure avec une grille de $Ni_{80}Fe_{20}$.

Comme le montre la Figure V.35, le tracé de ln (J_g/F_{ox}^2) en fonction de $1/F_{ox}$ dans le cas de la structure avec la grille de $Ni_{80}Fe_{20}$ ne donne pas une caractéristique linéaire sur une longue gamme de tension, ce qui confirme qu'il ne s'agit pas d'un mécanisme de type FN.

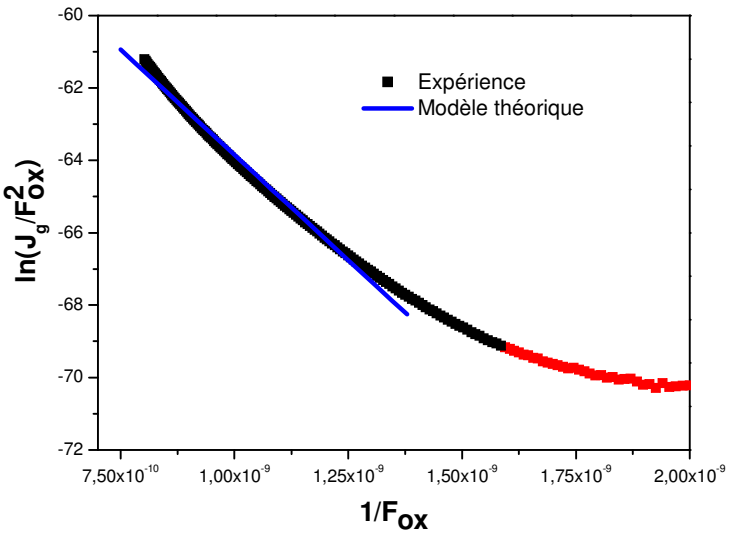


Figure V.35 : Tracé des résultats expérimentaux dans le repère Fowler-Nordheim ($\ln(J_g/F_{ox}^2)$ en fonction de $1/F_{ox}$).

Nous avons vu dans le chapitre IV que le Ni diffuse à travers l'oxyde dans le silicium. Par conséquent, le Ni est susceptible d'introduire des pièges dans le volume de l'oxyde qui serviront de relais dans la conduction. C'est pour cette raison qu'un mécanisme de transport assisté par pièges tels que le mécanisme Poole-Frenkel ou le mécanisme Hopping, peut être envisagé. Par exemple, Cluzel et al. [Cluzel02] ont montré que la diffusion des ions $(Cu)^+$ provenant d'une grille de Cu dans un oxyde SiO_2 de 150 nm d'épaisseur était responsable d'une conduction de type Poole-Frenkel.

Nous avons représenté sur la Figure V.36(a) et la Figure V.36(b) les tracés du modèle Hopping ($\ln(J_H/F_{ox})$ en fonction de F_{ox}) et celui de Poole-Frenkel ($\ln(J_{PF}/F_{ox})$ en fonction de $\sqrt{F_{ox}}$) respectivement. On trouve une caractéristique linéaire sur une longue gamme de tension pour le tracé du modèle de Poole-Frenkel. On en conclut que la conduction à travers l'oxyde de la structure $Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2/Si$-p est de type Poole-Frenkel.

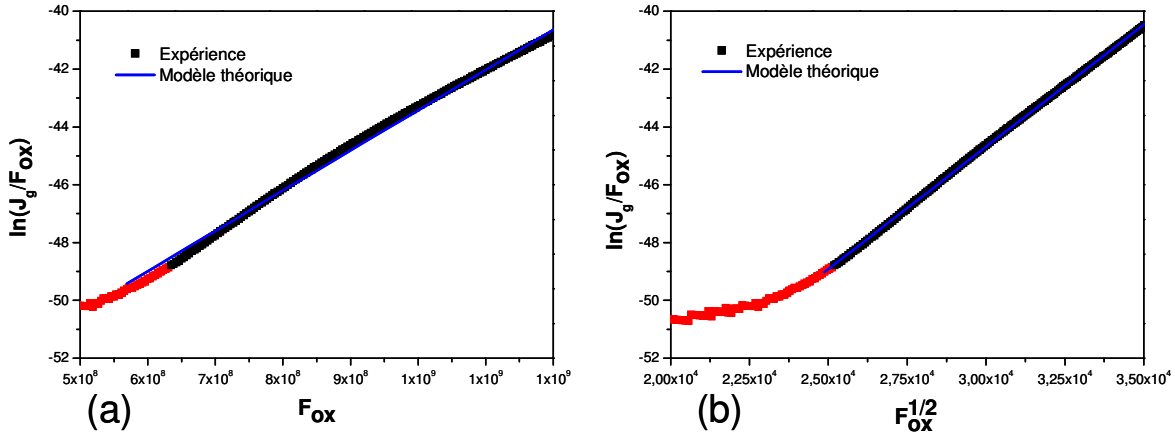


Figure V.36 : Tracés des résultats expérimentaux : (a) $\ln(J_g/F_{ox}^2)$ en fonction de F_{ox} ; (b) $\ln(J_g/F_{ox}^2)$ en fonction de $\sqrt{F_{ox}}$.

La Figure V.37 montre une simulation de la densité de courant J_g en régime d'accumulation et d'inversion par un modèle Poole-Frenkel. Il y a un très bon accord avec le modèle Poole-Frenkel aussi bien en accumulation qu'en inversion.

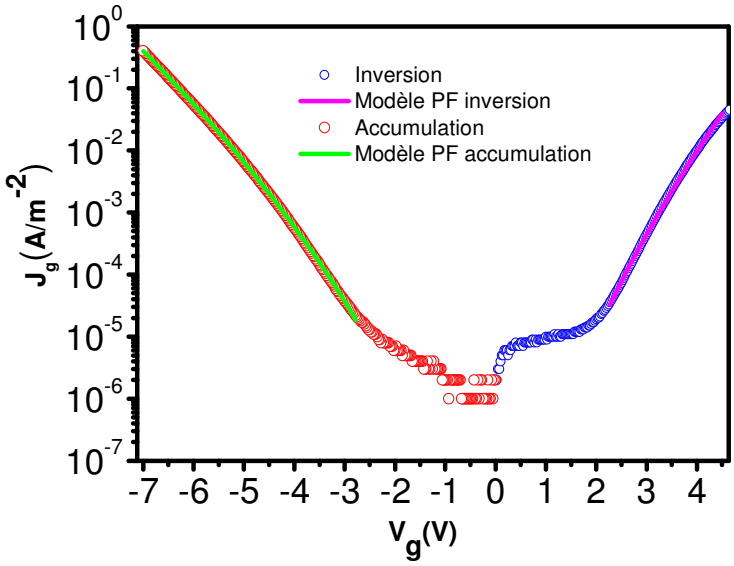


Figure V.37 : Simulation de la densité de courant J_g en régime d'accumulation et d'inversion par un modèle Poole-Frenkel pour une grille de $Ni_{80}Fe_{20}$.

Le modèle permet d'extraire la valeur du paramètre α_{PF} qui vaut environ 2. Selon l'abaque de la Figure V.22, ceci correspond à une distance moyenne d entre deux pièges de 2 nm. Les électrons suivraient une chaîne de 2 à 3 pièges dans l'oxyde.

La Figure V.38(a) montre la variation de courant I_g en fonction de la température. Le courant Poole-Frenkel étant proportionnel à $\exp\left(-\frac{\phi_t}{k_B T}\right)$, le tracé d'Arrhenius de la Figure V.38(b) permet de déduire la hauteur de barrière Φ_t du piège. On trouve une valeur de Φ_t comprise entre -0,2 et -0,3 eV pour une tension de 3 V. On en déduit une densité de pièges N_c dans l'oxyde de quelques 10^{10} par cm^2.

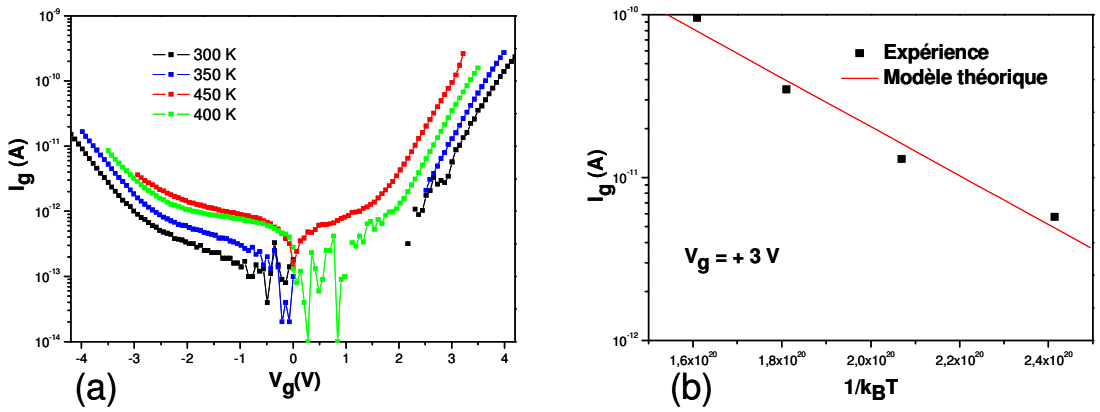


Figure V.38 : (a) Variation du courant I_g en fonction de la température. La surface de la diode est de 100*100 µm². (b) Tracé d'Arrhenius I_g en fonction de $1/k_BT$.

En conclusion, ces analyses des caractéristiques courant-tension mettent en évidence le rôle des défauts présents dans l'oxyde dans les mécanismes de transport à travers la structure FM/I/S. Nous reviendrons sur ce rôle dans l'analyse des structures FM/I/S sur isolants ultra minces réalisés avec la technologie MEMIS.

V.3.c Structures FMIS avec la technologie MEMIS

Le dispositif test permettant l'étude de l'injection de spin dans le silicium fait appel à des structures FM/I/S réalisées en fond de tranchée d'oxyde de champ (voir la Figure V.25). Or, la réalisation d'une couche d'oxyde ultra mince d'épaisseur uniforme en fond de tranchée présente

un défi majeur. C'est pourquoi il est nécessaire d'étudier les propriétés électriques et morphologiques de cette couche au sein de la structure FM/I/S ainsi obtenue.

La Figure V.39(a) montre la densité de courant J_g en fonction de la polarisation V_g pour une structure FM/I/S avec un oxyde de 2 nm d'épaisseur (mesurée par ellipsométrie). On observe bien un comportement de type diode pour les polarisations directe (V_g<0) et inverse (V_g>0). De plus, des tests systématiques effectués sur différentes diodes ont montré une bonne reproductibilité des courants mesurés. En effet, la Figure V.39(b) montre les courants mesurés sur 20 diodes FMIS avec 2 nm de SiO_2 et une surface de 4*3 µm^2. On constate une faible dispersion des caractéristiques I-V ce qui indique que les propriétés électriques des diodes FMIS sont similaires sur toute la surface de la plaquette de silicium. Ceci montre également que l'ouverture des contacts dans l'oxyde de champ est reproductible.

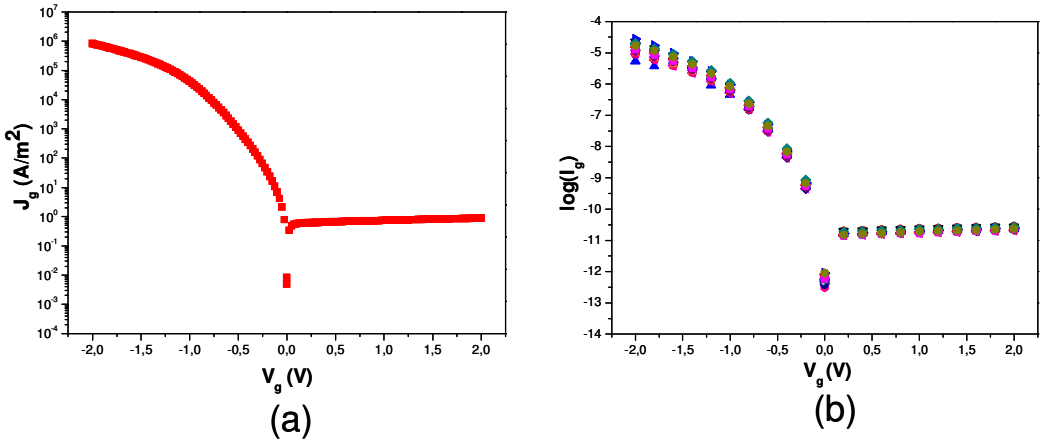


Figure V.39 : (a) Densité de courant J_g en fonction de la polarisation V_g obtenue sur une structure $Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2$/Si-p avec un oxyde de 2 nm d'épaisseur. (b) Test de reproductibilité de la caractéristique I-V sur 20 diodes identiques. La surface des diodes est de 4*3 µm^2.

Par ailleurs, étant donné l'amplitude élevée des courants observés, il est nécessaire d'étudier le rôle que la résistance série peut jouer dans la caractéristique courant-tension. Ce rôle a été mis en évidence sur des structures FM/I/S avec des épaisseurs d'oxyde de 1,1 nm et de 0,8 nm pour lesquelles la densité de courant est telle que la résistance série, R_s due au substrat domine. En effet, on observe une variation linéaire du courant I_g en fonction de V_g pour les fortes tensions négatives (voir la Figure V.40(a)).

La résistance R_s extraite est d'environ 19 kOhm pour une diode de 4*3 µm² de surface[10]. Pour l'analyse des mécanismes de conduction à travers l'oxyde, on va donc se concentrer sur l'oxyde de 2 nm pour lequel R_s joue un rôle négligeable. La Figure V.40(b) montre la caractéristique courant-tension en échelle semi-logarithmique avec et sans correction de R_s pour 2 nm de SiO_2 et une surface de 4*3 µm².

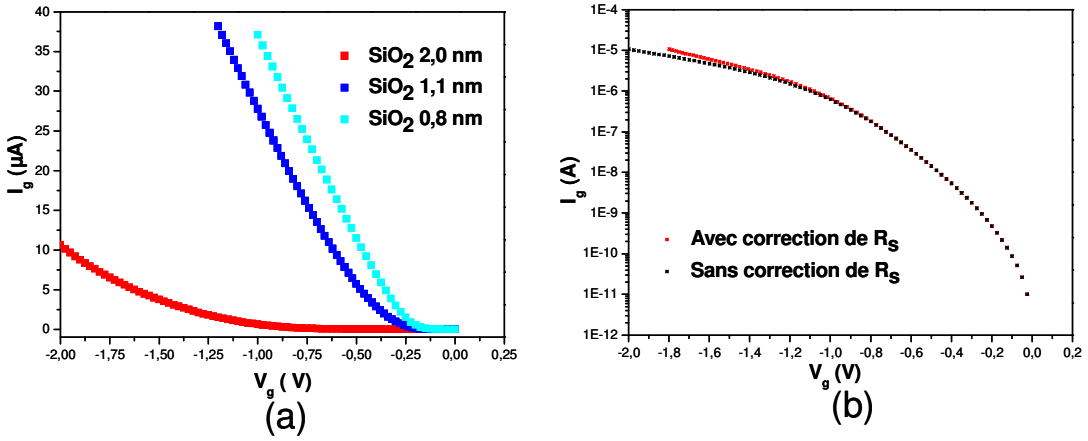


Figure V.40 : (a) Courants I_g traversant la structure $Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2$/Si-p pour 0,8 nm, 1,1 nm et 2 nm de SiO_2. (b) Courants I_g pour 2 nm de SiO_2 avec ou sans correction de la résistance série, R_s. La surface des diodes est de 4*3 µm².

De plus, la Figure V.41 montre que les caractéristiques densité de courant J_g en fonction de V_g obtenues sur des diodes de 12 µm² ou de 1200 µm² sont identiques. Ce résultat montrant que les densités de courant mesurées sont indépendantes de la surface suggère l'absence de pinholes dans l'oxyde [Kobayashi95].

[10] Cette valeur correspond bien à la résistance série du substrat, calculée pour une structure FMIS avec une grille de 4*3 µm² et une profondeur de caisson P^+ comprise entre 100 et 300 nm.

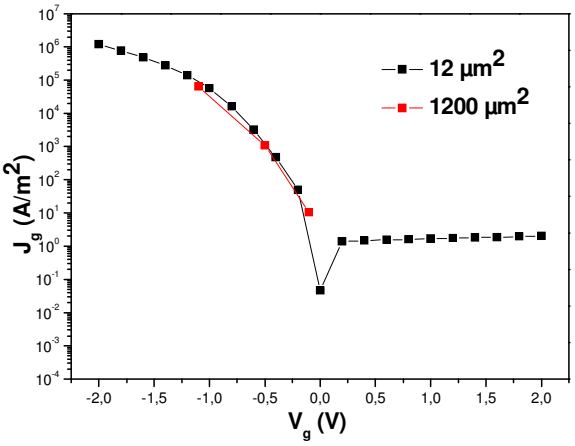


Figure V.41 : Valeur moyenne de la densité de courant J_g en fonction de la polarisation V_g pour une surface de 12 µm² et 1200 µm² de la structure $Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2$ (2 nm)/Si-p.

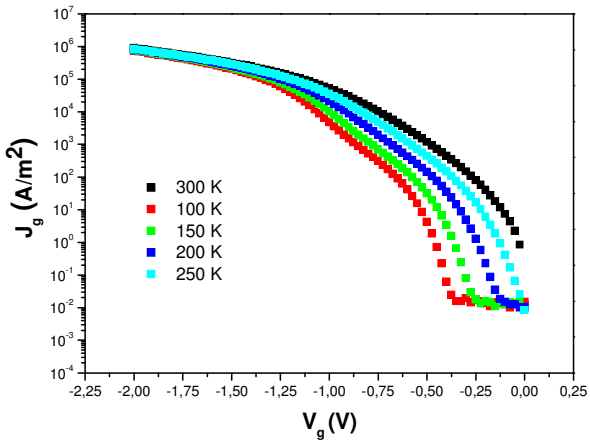


Figure V.42 : Dépendance en température de la densité de courant J_g pour une diode de surface 4*3 µm².

La Figure V.42 montre la densité de courant J_g en fonction de la température. La température varie de 300 K à 100 K. Pour des tensions plus négatives que -1 V, la densité de courant est indépendante de la température. Ceci semble montrer que pour ce domaine de polarisations, les électrons sont injectés par un mécanisme tunnel du niveau de Fermi du métal vers la bande de conduction du silicium. Cependant, la densité de courant mesurée s'avère être

beaucoup trop importante compte tenu de la transparence de la barrière isolante de 2 nm d'épaisseur. En effet, la Figure V.43 donne une comparaison de la densité de courant obtenue avec une électrode ferromagnétique ($Ni_{80}Fe_{20}$) et celle obtenue avec une électrode de TiN. On constate une différence importante (3 à 4 ordres de grandeur) de l'amplitude de la densité de courant suivant la nature de l'électrode qui ne peut pas s'expliquer par une différence de travaux de sortie étant donné que ces derniers sont quasiment identiques pour les deux métaux (environ 4,5 eV pour le $Ni_{80}Fe_{20}$ et 4,6 eV pour le TiN). Ceci indique que le mécanisme de transport à travers la barrière de SiO_2 n'est pas de type tunnel direct dés lors qu'une électrode ferromagnétique est utilisée. De plus, la caractéristique courant-tension avec une électrode de TiN a été modélisée par un mécanisme tunnel direct qui tient compte de la transparence de la barrière de 2 nm d'épaisseur [C. Leroux, CEA/LETI, communication privée].

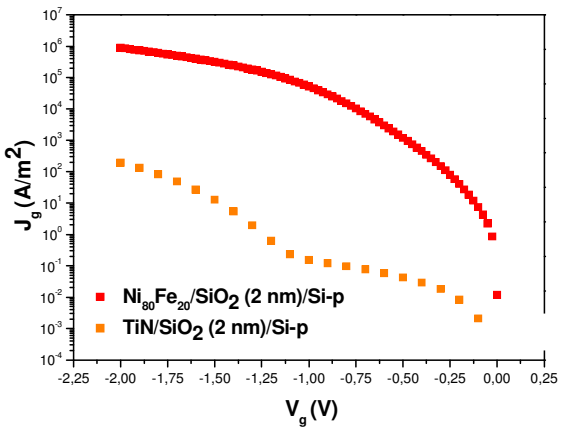


Figure V.43 : Comparaison des caractéristiques courant-tension pour deux électrodes métalliques, $Ni_{80}Fe_{20}$ et TiN [C. Leroux, CEA/LETI, communication privée].

La question se pose donc sur l'origine de ce courant et en particulier sur le rôle que peuvent jouer des pinholes dans l'oxyde. Or, la présence de ces pinholes est peu probable étant donné la faible dépendance du courant avec la température [Rabson01]. De plus, l'absence de pinholes a été confirmée par des analyses par microscopie électronique à transmission (TEM) dont la Figure V.44 donne un résultat représentatif.

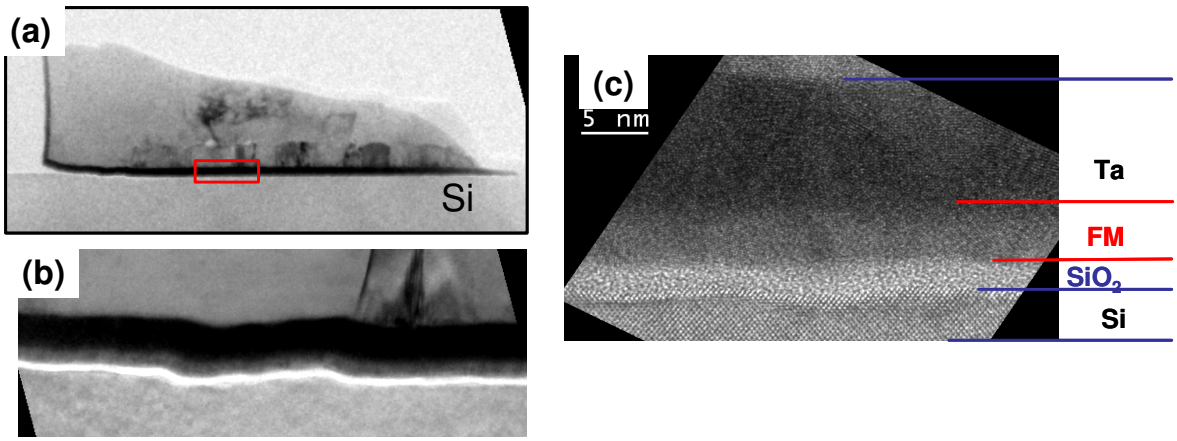


Figure V.44 : (a) Coupe TEM (Microscopie Electronique à Transmission) d'un contact (injecteur ou collecteur). (b) et (c) Grossissement de (a), permettant de voir la structure Ta(25 nm)/$Ni_{80}Fe_{20}$(10 nm)/SiO_2(2 nm)/Si. La couche d'oxyde est uniforme en fond de trou et ne présente pas de pinholes.

Il reste alors la possibilité que des défauts dans l'oxyde puissent assister le transport de charges entre l'électrode et le silicium selon un mécanisme représenté schématiquement par la Figure V.45 [Suzuki86], [Specht04], [Jiménez02].

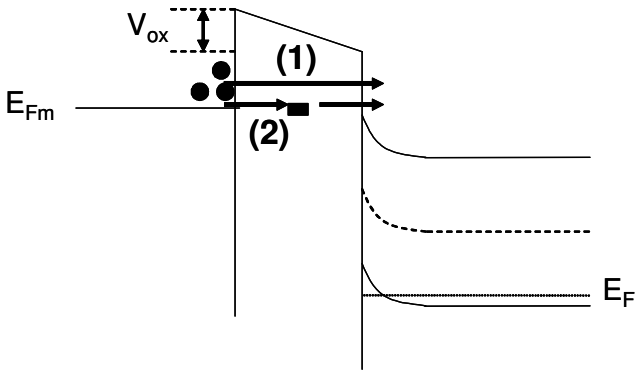


Figure V.45 : Mécanismes de transport dans une structure MIS tunnel pour $V_g<V_{BP}$: (1) Injection d'électrons par effet tunnel direct dans le silicium. (2) Injection d'électrons dans des pièges présents dans le volume de l'oxyde puis des pièges dans le silicium.

Si un tel mécanisme est mis en jeu, on comprend alors que le transport puisse faire intervenir une barrière tunnel dont la transparence est nettement différente (plus élevée) du cas du transport de type tunnel direct. Cette transparence augmentée pourra ainsi expliquer le niveau élevé du courant que l'on observe avec une électrode ferromagnétique. En effet, un

raisonnement qualitatif peut consister à imaginer que ces défauts, qui assistent le mécanisme tunnel, se trouvent dans l'oxyde à mi distance entre le silicium et l'électrode, c'est-à-dire à 1 nm dans le cas d'un oxyde de 2 nm d'épaisseur. La transparence à prendre en compte dans ce cas serait celle d'un oxyde de 1 nm d'épaisseur, ce qui donnerait un niveau de courant de plusieurs ordres de grandeur plus élevés qu'avec un oxyde de 2 nm [Leroux04].

La caractéristique courant-tension de la Figure V.42 fait également apparaître un domaine de tensions où le courant présente une forte dépendance en température. De plus, ce courant est observé pour des tensions supérieures à la tension de bandes plates ce qui exclut à priori le passage de courant. Ce courant observé aux basses tensions pourrait s'expliquer par un mécanisme de transport faisant intervenir un mécanisme tunnel des électrons entre l'électrode ferromagnétique et des états d'interface à l'interface Si/SiO_2 suivi d'une recombinaison des électrons avec des trous à la surface du silicium [Ghetti00], [Ghetti01]. Par conséquent, si on fait l'hypothèse que le courant est limité par la concentration de trous en surface du silicium p_s, on s'attend à ce que le courant soit proportionnel à p_s :

$$J_g \propto p_s = p_0 e^{-\frac{\Psi_s}{k_B T}}$$

avec p_0 la concentration de trous dans le volume du silicium et Ψ_s le potentiel de surface.

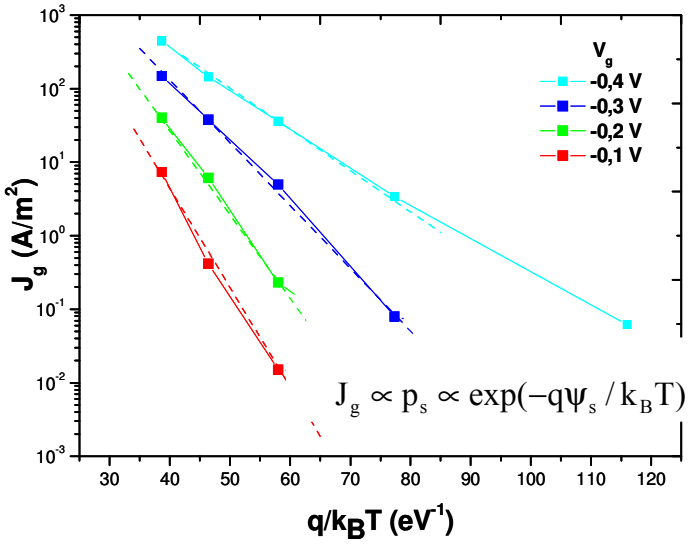


Figure V.46 : Tracé d'Arrhenius J_g en fonction de q/k_BT.

Il sera alors normal que le courant dépende fortement de la température. Pour étudier la validité de cette hypothèse, nous avons réalisé un tracé d'Arrhenius de J_g en fonction de q/k_BT

(voir la Figure V.46). On constate que ce tracé donne un ensemble de droites, ce qui conforte à priori l'hypothèse d'un courant limité par p_s. De plus, ces courbes permettent d'extraire une énergie d'activation qui doit correspondre à $q\Psi_s$ dans le cadre de cette hypothèse.

Le Tableau 7 donne les valeurs de « Ψ_s » ainsi extraites en fonction de la tension appliquée V_g :

V_g(V)	-0,1	-0,2	-0,3	-0,4
Ψ_s(V)	0,32	0,27	0,19	0,11

Tableau 7 : Valeurs de « Ψ_s » extraites du tracé d'Arrhenius de la Figure V.46.

Ces valeurs extraites des courbes courant-tension peuvent être confrontées à celles déduites des caractéristiques C-V par le calcul de l'intégrale suivante :

$$\Psi_s(V_g) - \Psi_s(V_{BP}) = \int_{V_{BP}}^{V_g} 1 - \left(\frac{C_{BF}(V_g)}{C_{ox}}\right) dV_g$$

avec $\Psi_s(V_{BP}) = 0$.

Toutefois, la caractéristique C-V obtenue sur cette structure FM/I/S avec une électrode de $Ni_{80}Fe_{20}$ n'est pas exploitable comme le montre la Figure V.47(a).

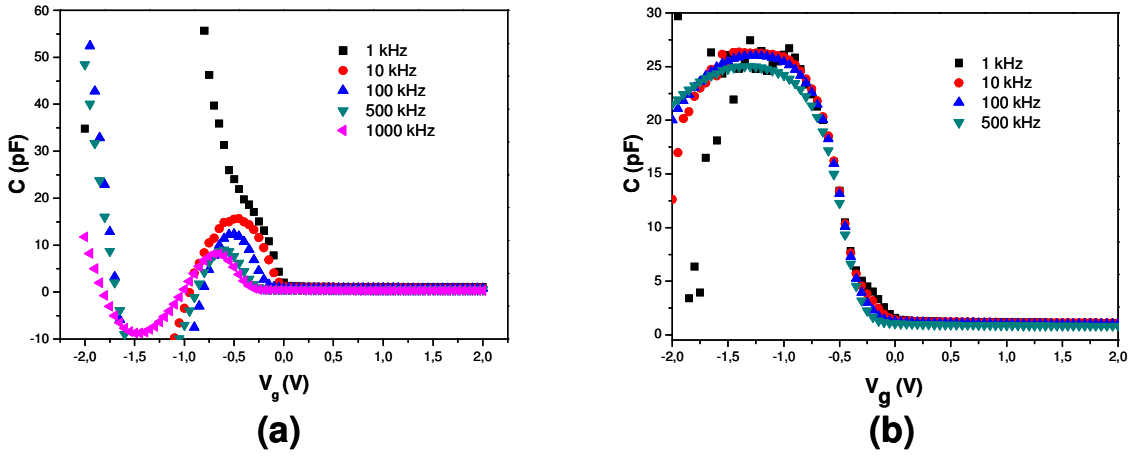


Figure V.47 : (a) Caractéristiques $C(V_g)$ obtenues sur la structure $Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2$(2 nm)/Si-p. La surface de la capacité est de 1200 µm². (b) Caractéristiques $C(V_g)$ obtenues sur la structure Ni/SiO_2(2 nm)/Si-p. La surface de la capacité est de 2400 µm².

Des valeurs de Ψ_s peuvent cependant être extraites à partir d'une caractéristique C-V obtenue sur une structure FMIS avec un oxyde de 2 nm d'épaisseur et une électrode de Ni (voir la Figure V.47(b)). La caractéristique C-V est peu déformée en fréquence et tension contrairement au cas précédent, et permet donc l'évaluation du potentiel de surface Ψ_s. En première approximation, on prend la caractéristique C-V à 1 kHz pour la capacité à basse fréquence (ce qui n'est pas rigoureux car on devrait prendre la capacité mesurée en régime quasi-statique) afin de déduire V_{ox} puis Ψ_s. La tension de bandes plates est d'environ -0,5 V.

Le Tableau 8 regroupe les valeurs extraites de Ψ_s pour différentes polarisations V_g à partir de la caractéristique C-V (voir la Figure V.47(b)) et du tracé d' Arrhenius (voir la Figure V.46) :

V_g(V)	-0,1	-0,2	-0,3	-0,4
Ψ_s(V) déduit du tracé d'Arrhénius	0,32	0,27	0,19	0,11
Ψ_s(V) déduit de la courbe C-V	0,31	0,22	0,14	0,06

Tableau 8 : Valeurs extraites de Ψ_s à partir de la caractéristique C-V (voir la Figure V.47(b)) et du tracé d'Arrhenius (voir la Figure V.46).

On constate un bon accord entre les deux groupes de valeurs, surtout à basses tensions ($V_g \geq -0,3$ V) pour lesquelles le mécanisme de transport limité par p_s est dominant.

Ce mécanisme de recombinaison avec les trous en surface du silicium a été évoqué pour rendre compte du courant observé à faible polarisation ($-|V_{BP}|<V_g<0$) dans le cas d'une structure MIS tunnel avec du silicium polycristallin comme électrode [Ghetti00], [Ghetti01]. Toutefois, dans ce cas, il a été montré que le courant est limité par la densité d'états d'interface et non pas par p_s étant donné que cette densité était faible (de l'ordre 10^{11} $eV^{-1}.cm^{-2}$). Dans notre cas, cette densité est élevée (de l'ordre de 10^{12} à 10^{13} $eV^{-1}.cm^{-2}$), ce qui peut expliquer le fait que le courant soit dominé par la concentration de trous en surface. Il faut enfin noter qu'un mécanisme de transport via des états dans le volume de l'oxyde suivi par une recombinaison avec les trous est souvent évoqué [Ghetti00], [Ghetti01]. Ce mécanisme est représenté par la Figure V.48. Un tel mécanisme est probable dans notre cas étant donné que ces défauts semblent jouer un rôle dans le transport dans nos structures aux tensions plus élevées. Il n'en reste pas moins que le courant

puisse continuer à être dominé par la concentration des trous en surface à partir du moment où la concentration des défauts est importante.

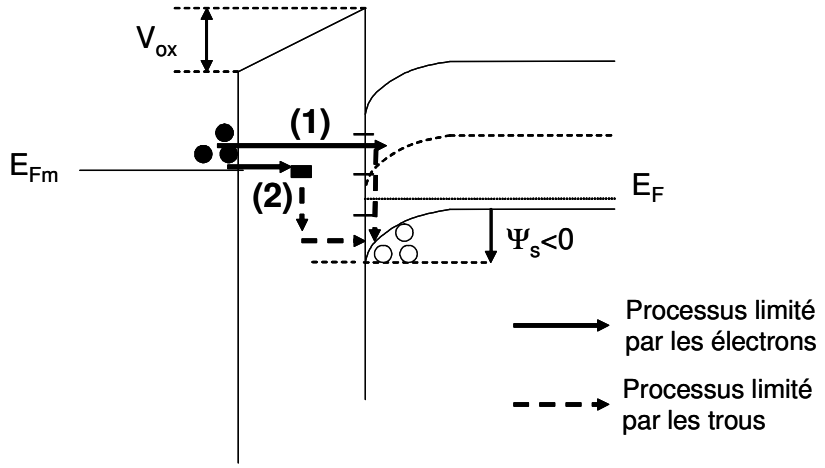


Figure V.48 : Mécanismes de transport dans une structure MIS tunnel à basses tensions : (1) Injection d'électrons par effet tunnel direct dans les défauts d'interface présents dans le gap du silicium suivi d'une recombinaison avec les trous présents à la surface du silicium. (2) Injection d'électrons dans des pièges présents dans le volume de l'oxyde puis recombinaison avec les trous présents à la surface du silicium.

V.4 Conclusion

La qualité de la barrière de SiO_2 et les propriétés électriques des structures FM/I/S ont été étudiées au moyen de caractéristiques capacité-tension et courant-tension. Il a été montré que le transport dans une structure FM/I/S avec 7 nm de SiO_2 s'effectuait par un mécanisme de type Poole-Frenkel (mécanisme assisté par des pièges dans l'oxyde). De même, des densités de courant élevées ont été constatées avec un oxyde de 2 nm d'épaisseur, qui ne peuvent pas être expliquées par un mécanisme tunnel direct. Ceci suggère un transport assisté par des états électroniques dans l'oxyde. Ce mécanisme de type « hopping » est conforté par le fait que le courant est indépendant de la température. L'origine de ces pièges dans l'oxyde n'a pas été identifiée avec certitude mais il est fortement probable qu'ils soient liés à la présence des impuretés métalliques venant de la grille ferromagnétique (voir le chapitre IV). Ce résultat a de fortes implications pour le transport cohérent en spin à travers la structure FM/I/S. En effet, l'interaction d'échange entre l'électron injecté et l'impureté métallique possédant un moment magnétique (Ni^{2+}, Ni^{3+}, par exemple) peut diminuer significativement la polarisation de spin

[Jansen98], [Jansen00]. Ceci peut être rédhibitoire pour une injection efficace d'électrons polarisés en spin.

V.5 Références

[Akbi98] M. Akbi, A. Lefort, Work function measurements of contact materials for industrial use, J. Phys. D : Appl. Phys. 31, 1301-1308 (1998)

[Aldén92] M. Aldén, S. Mirbt, H. L. Skriver, N. M. Rosengaard, B. Johansson, Surface magnetism in iron, cobalt, and nickel, Phys. Rev. B 46 (10), 6303 (1992)

[Cartier93] E. Cartier, J. H. Stathis, D. A. Buchanan, Passivation and depassivation of silicon dangling bonds at the Si/SiO_2 interface by atomic hydrogen, Appl. Phys. Lett. 63 (11), 1510 (1993)

[Chang03] Y. Chang, Etude de caractérisation de matériaux diélectriques de grille à forte permittivité pour les technologies CMOS ultimes, thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003

[Clerc01] R. Clerc, Etude des Effets Quantiques dans les Composants CMOS à Oxydes de Grille Ultra Minces - Modélisation et Caractérisation, thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 2001

[Cluzel02] J. Cluzel, F. Mondon, D. Blachier, Y. Morand, L. Martel, G. Reimbold, Electrical Characterization of Copper Penetration Effects in Silicon Dioxide, Proc. of 40th IEEE IRPS, 431-432 (2002)

[DeSalvo99] B. De Salvo, G. Ghibaudo, G. Pananakakis, B. Guillaumot, G. Reimbold, Study of Stress Induced Leakage Current by using high resolution measurements, Microelectronics Reliability 39, 797 (1999)

[DiMaria96] D. J. DiMaria, E. Cartier, D. A. Buchanan, Anode hole injection and trapping in silicon dioxide, J. Appl. Phys. 80 (1), 304 (1996)

[Eastman70] D. E. Eastman, Photoelectric Work Functions of Transitions, Rare-Earth, and Noble Metals, Phys. Rev. B 2 (1), 1 (1970)

[Fleetwood96] D. M. Fleetwood, Fast and Slow Border Traps in MOS Devices, IEEE Trans. Nucl. Sci. 43 (3), 779 (1996)

[Garros04] X. Garros, Caractérisation et Modélisation de l'Oxyde D'Hafnium comme Alternative à la Silice pour les Futures Technologies CMOS Submicroniques, thèse de l'Université de Provence, France, 2004

[Gerardi86] G. J. Gerardi, E. H. Poindexter, P. J. Caplan, N. M. Johnson, Interface traps and P_b centers in oxidized (100) silicon wafers, Appl. Phys. Lett. 49 (6), 348 (1986)

[Ghetti00] A. Ghetti, E. Sangiorgi, J. Bude, T. W. Sorsch, G. Weber, Tunneling into Interface States as Reliability Monitor for Ultrathin Oxides, IEEE Transactions on Electron Devices 47 (12), 2358 (2000)

[Ghetti01] A. Ghetti, J. Bude, G. Weber, T_{BD} Prediction from Low-Voltage Near-Interface Trap-Assisted Tunneling Current Measurements, IEEE Transactions on Electron Devices 48 (7), 1354 (2001)

[Goetzberger68] A. Goetzberger, V. Heine, E. H. Nicollian, Surface States in Silicon from Charges in the Oxide Coating, Appl. Phys. Lett. 12 (3), 95 (1968)

[Gray66] P. V. Gray, D. M. Brown, Density of SiO_2-Si States, Appl. Phys. Lett. 8 (2), 31 (1966)

[Harrell99] W. R. Harrell, J. Frey, Observation of Poole-Frenkel effect saturation in SiO_2 and other insulating films, Thin Solid Films 352, 195-204 (1999)

[Heiman65] F. P. Heiman, G. Warfield, The Effects of Oxide Traps on the MOS Capacitance, IEEE Trans. Elect. Dev. 12 (4), 167 (1965)

[Henson99] W. K. Henson, K. Z. Ahmed, E. M. Vogel, J. R. Hauser, J. J. Wortman, R. D. Venables, M. Xu, D. Venables, Estimating Oxide Thickness of Tunnel Oxides Down to 1.4 nm Using Conventional Capacitance-Voltage Measurements on MOS Capacitors, IEEE Elect. Dev. Lett. 20 (4), 179 (1999)

[Hesto86] P. Hesto, The nature of electronic conduction in thin insulating layers (chap. V), G. Barbottin and A. Vapaille (editors), Instabilities in silicon devices, North-Holland, 1986, p. 263-314

[Hill71] R. M. Hill, Poole-Frenkel conduction in amorphous solids, the philosophical magazine 23(181), 59 (1971)

[Hofstein65] S. R. Hofstein and G. Warfield, Physical limitations on the frequency response of a semiconductor surface inversion layer, Solid-State Electronics 8 (3), 321-341 (1965)

[Hofstein67] S. R. Hofstein, Proton and Sodium Transport in SiO_2 Films, IEEE Trans. Elect. Dev. ED-14 (11), 749 (1967)

[Houssa99] M. Houssa, R. Degraeve, P. W. Mertens, M. M. Heyns, J. S. Jeon, A. Halliyal, B. Ogle, Electrical properties of thin SiON/Ta_2O_5 gate dielectric stacks, J. Appl. Lett. 86 (11), 6462 (1999)

[Jansen98] R. Jansen and J. S. Moodera, Influence of barrier impurities on the magnetoresistance in ferromagnetic tunnel junctions, J. Appl. Phys. 83 (11), 6682 (1998)

[Jansen00] R. Jansen and J. S. Moodera, Magnetoresistance in doped magnetic tunnel junctions : Effect of spin scattering and impurity-assisted transport, Phys. Rev. B 61 (13), 9047 (2000)

[Jiménez02] F. Jiménez-Molinos, F. Gámiz, A. Palma, P. Cartujo, J. A. López-Villanueva, Direct and trap-assisted elastic tunneling through ultrathin gate oxides, J. Appl. Phys. 91 (8), 5116 (2002)

[Kanoun98] Mehdi Kanoun, Caractérisation électrique des structures MOS à nano cristaux de Ge pour des applications mémoires non volatiles, Thèse de doctorat, l'institut national de sciences appliquées de Lyon, 9 novembre 2004

[Kar72] S. Kar and W. E. Dahlke, Interface States in MOS Structures with 20-40 Å Thick SiO_2 Films on Nondegenerate Si, Solid-State Electronics 15, 221-237 (1972)

[Kies96] R. Kies, T. Egilsson, G. Ghibaudo, G. Pananakakis, A method for the assessment of oxide charge density and centroid in metal-oxide-semiconductor structures after uniform gate stress, Appl. Phys. Lett. 68 (26), 3790 (1996)

[Kobayashi95] H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato, Mechanism of carrier transport through a silicon-oxide layer for <indium-tin-oxide/silicon-oxide/silicon> solar cells, J. Appl. Phys. 78 (6), 3931 (1995)

[Lenzlinger69] M. Lenzlinger, E. H. Snow, Fowler-Nordheim Tunneling into Thermally Grown SiO_2, J. Appl. Phys. 40 (1), 278 (1969)

[Leroux04] C. Leroux, P. Mur, N. Rochat, D. Rouchon, R. Truche, G. Reimbold, G. Ghibaudo, Characterization and modeling of nanometric SiO_2 dielectrics, Microelectronic Engineering 72, 121-124 (2004)

[Lin01] C.-H. Lin, B.-C. Hsu, M. H. Lee, C. W. Liu, A Comprehensive Study of Inversion Current in MOS Tunneling Diodes, IEEE Transactions on Electron Devices 48(9), 2125 (2001)

[Maserjian82] J. Maserjian and N. Zamani, Observation of positively charged state generation near the Si/SiO_2 interface during Fowler-Nordheim tunneling, J. Vac. Sci. Technol. 20 (3), 743 (1982)

[Mathieu98] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 4ème édition, Masson, Paris, 1998

[Michaelson78] H. B. Michaelson, Relation Between an Atomic Electronegativity Scale and the Work Function, IBM J. Res. Develop. 22 (1), 72 (1978)

[Nadji90] B. Nadji, Etude des Propriétés Electroniques de Couches Ultra Minces de Silice Anodique/Influence de la Température de Recuit, thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, France, 1990

[Nara02] A. Nara, N. Yasuda, H. Satake, A. Toriumi, Applicability Limits of the Two-frequency Capacitance Measurement Technique for the Thickness Extraction of Ultrathin Gate Oxide, IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing 15 (2), 209 (2002)

[Nicollian65] E. H. Nicollian and A. Goetzberger, MOS Conductance Technique for Measuring Surface State Parameters, Appl. Phys. Lett. 7 (8), 216 (1965)

[Nicollian82] E. H. Nicollian and J. R. Brews, Metal Oxide Semiconductor physics and technology, John Wiley & Sons, New York, 1982

[Pacelli99] A. Pacelli, A. S. Spinelli, L. M. Perron, Carrier Quantization at Flat Bands in MOS Devices, IEEE Trans. Elect. Dev. 46 (2), 383 (1999)

[Pan03] J. Pan, C. Woo, M.-V. Ngo, B. Tracy, E. Adem, S. Robie, Q. Xiang, M.-R. Lin, Measuring The Work Functions Of PVD TaN, TaSiN And TiSiN Films With A Schottky Diode CV Technique For Metal Gate CMOS Applications, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 745, 55 (2003)

[Poindexter81] E. H. Poindexter, P. J. Caplan, B. E. Deal, R. R. Razouk, Interface states and electron spin resonance centers in thermally oxidized (111) and (100) silicon wafers, J. Appl. Phys. 52 (2), 879 (1981)

[Rabson01] D. A. Rabson, Pinholes may mimic tunneling, J. Appl. Physics 89 (5), 2786 (2001)

[Schmidlin66] F. W. Schmidlin, Enhanced Tunneling through Dielectric Films due to Ionic Defects, J. Appl. Phys. 37 (7), 2823 (1966)

[Shockley39] W. Shockley, On the Surface States Associated with a Periodic Potential, Phys. Rev. 56, 317 (1939)

[Snow65] E. H. Snow, A. S. Grove, B. E. Deal, C. T. Sah, Ion Transport Phenomena in Insulating Films, J. Appl. Phys. 36 (5), 1664 (1965)

[Specht04] M. Specht, M. Städele, S. Jakschik, U. Schröder, Transport mechanisms in atomic-layer-deposited Al_2O_3 dielectrics, Appl. Phys. Lett. 84 (16), 3076 (2004)

[Spinelli00] S. Spinelli, A. Pacelli, A. L. Lacaita, Polysilicon Quantization Effects on the Electrical Properties of MOS Transistors, IEEE Trans. Elect. Dev. 47 (12), 2366 (2000)

[Suzuki86] E. Suzuki, D. K. Schroder, Carrier conduction in ultrathin nitrided oxide films, J. Appl. Phys. 60 (10), 3616 (1986)

[Sze69] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Device, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969

[Sze85] S. M. Sze, Semiconductor Devices Physics and Technology, AT&T Bell laboratories, New Jersey, 1985

[Vogel00] E. M. Vogel, W. K. Henson, C. A. Richter, Limitations of Conductance to the Measurement of the Interface State Density of MOS Capacitors with Tunneling Gate Dielectrics, IEEE Trans. Elect. Dev. 47 (3), 601 (2000)

[Xu95] Y. Xu, D. Ephron, M. R. Beasley, Directed inelastic hopping of electrons through metal-insulator-metal tunnel junctions, Phys. Rev. B 52 (4), 2843 (1995)

[Zafar02] S. Zafar, C. Cabral, Jr. , R. Amos, A. Callegari, A method for measuring barrier heights, metal work functions and fixed charge densities in metal/SiO_2/Si capacitors, Appl. Phys. Lett. 80 (25), 4858 (2002)

[Zaininger65] K. H. Zaininger, G. Warfield, Limitations of the MOS Capacitance Method for the Determination of Semiconductor Surface Properties, IEEE Trans. Elect. Dev. 12 (4), 179 (1965)

[Zhang01] J.-L. Zhang, J.S. Yuan, Y. Ma, A.S. Oates, Modeling of direct tunneling and surface roughness effects on C-V characteristics of ultra-thin gate MOS capacitors, Solid-State Electronics 45, 373-377 (2001)

VI ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES ELECTRODES FERROMAGNETIQUES UTILISEES DANS LE DISPOSITIF TEST POUR L'INJECTION ET LA COLLECTION DE SPIN

L'injection et la collection de spin dans le silicium à partir d'électrodes ferromagnétiques nécessitent le contrôle des propriétés magnétiques de ces électrodes en terme de coercivité magnétique, de sélectivité de retournement des aimantations des électrodes vis-à-vis de l'anisotropie de forme, du couplage magnétique (cross talk) entre ces électrodes, et d'existence d'une couche « magnétiquement morte » à l'interface avec l'isolant. Dans ce chapitre, nous allons analyser ces propriétés magnétiques dans le but d'étudier leur rôle dans l'injection et la collection de spin dans le silicium.

VI.1 Etude de la couche « magnétiquement morte » à l'interface Matériau Ferromagnétique/Oxyde

VI.1.a Motivation de l'étude

La polarisation des électrons injectés du métal ferromagnétique à travers une barrière tunnel dépend de la structure de bande du métal ferromagnétique (FM) à l'interface FM/Oxyde [Jullière75], [MacLaren97]. Le métal ferromagnétique peut réagir avec l'oxyde pour former une phase interfaciale qui présente dans le meilleur des cas une aimantation volumique inférieure au métal ferromagnétique, ou dans le pire des cas, une aimantation volumique nulle [Filipe97_1], [Filipe97_2]. Si la phase présente une aimantation volumique nulle, la polarisation des électrons injectés dans le silicium à travers la barrière tunnel serait nulle aussi. Il est donc essentiel de s'intéresser à l'existence éventuelle d'une telle phase qui se traduit par un déficit d'aimantation de la couche ferromagnétique déposée. L'étude qui sera présentée par la suite concerne le Co déposé par pulvérisation cathodique (PVD) sur une couche de SiO_2 thermique ou sur une couche d'Al_2O_3 obtenue par ALD (Atomic Layer Deposition). Dans le cas du Co, cette phase pourrait être un oxyde de Co, CoO formée suite à la réduction de l'oxygène.

L'oxyde de Co, CoO est antiferromagnétique en dessous de la température de Néel T_N de 291 K [Fine53], [Sievers63], [Ueda01], [Girgis03], [Temst05]. Il est donc paramagnétique à

température ambiante. Sa formation à l'interface Co/Oxyde pourrait entraîner la perte de la polarisation en spin des électrons avant injection à travers la barrière tunnel dans le silicium. De plus, la formation de composés avec l'oxyde tunnel aboutirait à la dégradation des propriétés électriques de la barrière.

Cependant, l'étude d'agrégats de Co dans des matrices de SiO_2 [Dieny98] et d'Al_2O_3 [Maurice99] déposés par pulvérisation cathodique (PVD) ne montre pas d'oxydation notable du métal ferromagnétique. On peut donc s'attendre à ce qu'une couche de Co déposée par pulvérisation cathodique sur des oxydes de bonne qualité (à priori meilleure que ceux déposés par PVD) ne montre pas d'oxydation notable.

VI.1.b Résultats et discussion

Dans cette étude, l'aimantation à saturation, M_s, d'une couche de Co déposée sur un diélectrique tunnel est mesurée en fonction de l'épaisseur de la couche de Co, t(Co), par VSM (Vibrating Sample Magnetometer). Cette mesure donne une valeur précise de l'aimantation par unité de volume du Co, M_v(Co), et permet de déduire l'épaisseur d'une éventuelle couche « magnétiquement morte ». Cette épaisseur est un moyen de mesurer le déficit en aimantation de la couche ferromagnétique. Nous allons décrire la préparation des échantillons et montrer les résultats donnant l'évolution de M_s en fonction de t(Co).

Préparation des échantillons :

Une couche de Co avec une épaisseur variable (de 2 à 5,5 nm) est déposée par pulvérisation cathodique (PVD) en dc (direct current) sur deux diélectriques différents : 2 nm de SiO_2 obtenu par oxydation thermique du substrat de silicium et 1,5 nm d'Al_2O_3 déposé par ALD sur 0,7 nm de SiO_2 chimique obtenu sur substrat de silicium. Une couche de Pt de 3 nm d'épaisseur est déposée in-situ sur la couche de Co afin de prévenir l'oxydation du Co à l'air ambiant. La vitesse de dépôt pour le Co et le Pt est d'environ 1 Å/s. Deux types de multi-couches ont été étudiés : Pt/Co/Pt/Oxyde/Si et Pt/Co/Oxyde/Si. La multi-couche Pt/Co/Pt/Oxyde/Si sert en quelque sorte de référence pour une mesure exacte de l'aimantation de la couche de Co. En effet, la courbe d'aimantation en fonction de l'épaisseur doit passer par zéro s'il n'y a pas d'erreurs significatives sur la valeur de l'épaisseur de Co déposée et si l'interface Co/Pt est abrupte [Bertero95]. Si une phase interfaciale (une couche « magnétiquement morte »)

se forme suite à une réaction chimique entre le Co et l'oxyde, on devrait observer un déficit d'aimantation sur les courbes $M_s = f(t(Co))$ pour la multi-couche Pt/Co/Oxyde/Si par rapport à la multi-couche Pt/Co/Pt/Oxyde/Si.

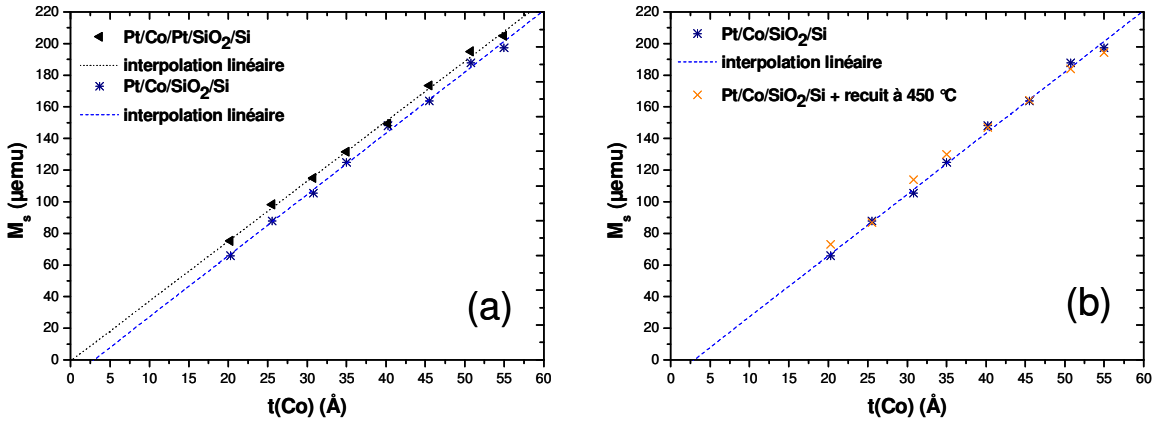


Figure VI.1 : Aimantation à saturation, M_s, en fonction de l'épaisseur de Co, t(Co), pour l'oxyde SiO_2 (2 nm). (a) M_s pour la multi-couche Pt/Co/Pt/SiO_2/Si et la multi-couche Pt/Co/SiO_2/Si. (b) M_s pour la multi-couche Pt/Co/SiO_2/Si avec et sans recuit à 450°C pendant 30 min.

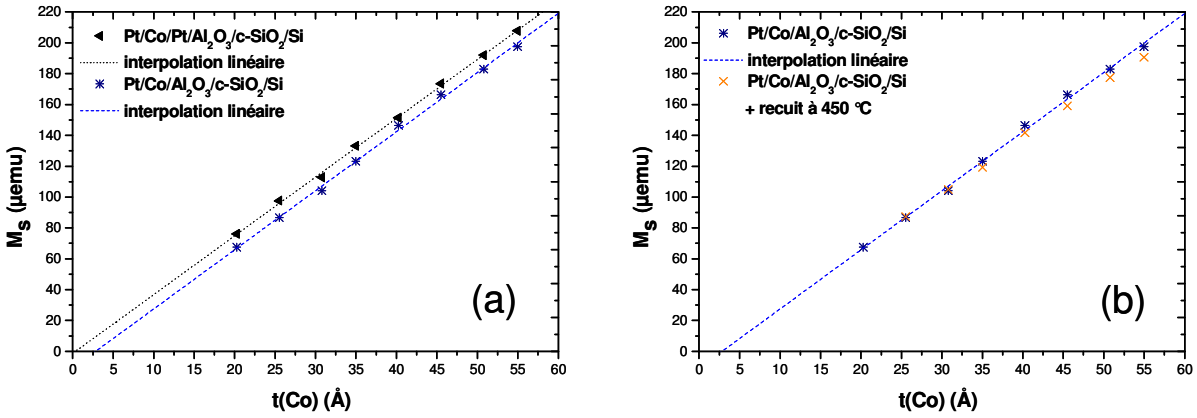


Figure VI.2 : Aimantation à saturation, M_s, en fonction de l'épaisseur de Co, t(Co), pour l'oxyde Al_2O_3 (1,5 nm)/c-SiO_2 (0,7 nm). (a) M_s pour la multi-couche Pt/Co/Pt/Al_2O_3/c-SiO_2/Si et la multi-couche Pt/Co/Al_2O_3/c-SiO_2/Si. (b) M_s pour la multi-couche Pt/Co/Al_2O_3/c-SiO_2/Si avec et sans recuit à 450°C pendant 30 min.

Extraction de l'aimantation volumique :

La Figure VI.1(a) et la Figure VI.2(a) montrent respectivement l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de l'épaisseur de la couche de Co déposée sur SiO_2 et sur Al_2O_3 pour les deux multi-couches, Pt/Co/Pt/Oxyde/Si et Pt/Co/Oxyde/Si. [Les unités sont dans le système CGS, unités encore couramment utilisées en magnétisme. Le lecteur trouvera une table de conversion des unités CGS/SI en annexe 1.]

La pente des droites résultant des interpolations linéaires des points expérimentaux pour les deux multi-couches étudiées permet de remonter à l'aimantation volumique de la couche de Co déposée. Le Tableau 9 récapitule les valeurs extraites d'aimantation volumique pour les deux types de multi-couches :

Multi-couche/Oxyde	**SiO_2** $M_v \pm \Delta M_v$ (emu.cm^{-3})	**Al_2O_3** $M_v \pm \Delta M_v$ (emu.cm^{-3})
Pt/Co/Pt/Oxyde/Si	1516±30	1524±21
Pt/Co/Oxyde/Si	1549±34	1532±29

Tableau 9 : Aimantation volumique M_v de la couche de Co pour la multi-couche Pt/Co/Pt/Oxyde/Si et la multi-couche Pt/Co/Oxyde/Si, l'oxyde étant soit du SiO_2 soit du Al_2O_3.

La valeur typique trouvée dans la littérature est de 1422 emu.cm^{-3} pour le Co hexagonal hcp [Comstock99]. Elle est par conséquent légèrement différente des valeurs trouvées ici. Cependant, il convient de noter que les valeurs d'aimantation volumique dépendent de la structure de la couche déposée et par conséquent des conditions de dépôt utilisées qui sont ici différentes de celles de la référence bibliographique.

Extraction de l'épaisseur de la couche « magnétiquement morte » :

L'extrapolation linéaire de la droite d'interpolation des résultats expérimentaux à $M_s = 0$ nous donne l'épaisseur de la couche « morte », t*(Co). Le Tableau 10 récapitule les valeurs moyennes obtenues pour la couche « magnétiquement morte » pour les deux types de multi-couches et pour les deux oxydes :

Multi-couche/Oxyde	SiO_2 t*(Co) ± Δt*(Co) (Å)	Al_2O_3 t*(Co) ± Δt*(Co) (Å)
Pt/Co/Pt/Oxyde/Si	**0,2 ± 1,5**	**0,6 ± 1,5**
Pt/Co/Oxyde/Si	**3,5 ± 1,5**	**3,8 ± 1,5**

Tableau 10 : Epaisseur de la couche morte, t*(Co) pour les deux types de multi-couches et pour les deux oxydes.

A partir de ces deux tableaux, on peut déduire les remarques suivantes :

1/Il n'y a pas de couche « magnétiquement morte » dans le cas de la multi-couche Pt/Co/Pt/Oxyde/Si. L'interface Pt/Co est relativement «abrupte» sans interdiffusion du Co et du Pt, et sans formation d'un alliage de CoPt. En effet, la valeur de la couche « magnétiquement morte » compte tenu des incertitudes serait au maximum de 2 Å. Elle correspondrait à l'épaisseur d'une monocouche de Co hexagonal hcp, phase la plus stable à température ambiante du Co avec c = 4,070 Å [Comstock99], [Maurice99], [Train99]. La distance entre deux plans atomiques est alors c/2 soit 2,035 Å. Dans le pire des cas, on aurait une monocouche de Co « magnétiquement morte » dans la multi-couche Pt/Co/Pt/Oxyde/Si ce qui correspondrait à une demi-couche par interface de Co/Pt.

2/ On observe un déficit de l'aimantation de la couche de Co entre les deux types de multi-couches, Pt/Co/Pt/Oxyde/Si et Pt/Co/Oxyde/Si. Ce déficit est attribué à l'existence d'une couche « magnétiquement morte » à l'interface Co/Oxyde. Elle correspond en moyenne à 1,5 monocouche de Co hexagonal et au maximum à 2 monocouches. Cette épaisseur est relativement faible ce qui tend à indiquer que les électrons conserveront leur polarisation en spin avant l'injection à travers la barrière d'oxyde.

<u>Effet d'un traitement thermique :</u>

La Figure VI.1(b) et la Figure VI.2(b) montrent l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de l'épaisseur de la couche de Co déposée avant et après un recuit à 425 °C pendant 30 min sous vide.

On ne voit pas d'évolution significative après ce recuit. Le recuit ne semble donc pas induire une augmentation de la « phase interfaciale ». Ce résultat est important puisque dans la technologie silicium, un tel traitement thermique est nécessaire pour améliorer les propriétés électriques des jonctions tunnel [Cartier93].

Cependant, ce recuit entraîne une augmentation importante du champ coercitif H_c, comme le montre la Figure VI.3. Ainsi, H_c passe de quelques 10 Oe sans recuit à environ 250 Oe après recuit. Cette augmentation peut s'expliquer par une diffusion du Pt dans le Co suite au traitement thermique [Train99], [Moon01], [McIntyre97].

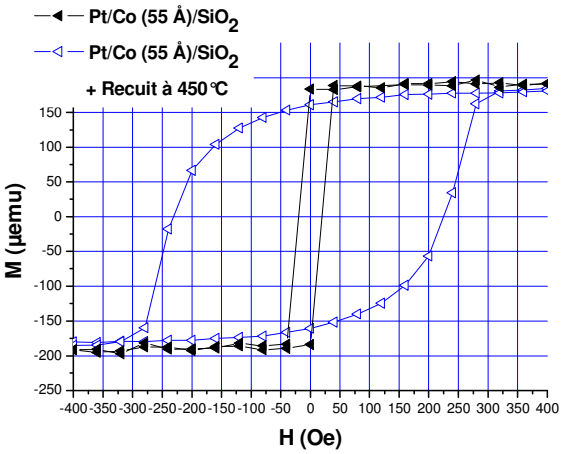


Figure VI.3 : Cycles d'hystérésis de la multi-couche Pt/Co (55 Å)/SiO_2 sans ou avec traitement thermique à 450°C.

Cet effet du recuit a été pris en compte dans la réalisation des dispositifs test. En effet, dans la plupart des cas étudiés, le recuit curatif sous N_2/H_2 à 425°C a été réalisé avant le dépôt de la grille ferromagnétique, évitant ainsi le durcissement des couches ferromagnétiques et limitant la diffusion des espèces métalliques venant de la grille à travers la barrière tunnel.

VI.2 Sélectivité de retournement de l'aimantation des électrodes ferromagnétiques

VI.2.a Objectif

L'étude de l'injection et de la collection de spin dans le silicium repose sur la mesure de la variation de la résistance électrique entre l'injecteur et le collecteur en fonction du champ magnétique appliqué par une source de champ (électro-aimant). En particulier, il s'agit d'étudier la variation de résistance lorsque les aimantations des électrodes (injecteur et collecteur) passent d'une configuration parallèle à une configuration antiparallèle (voir la Figure VI.4). Un banc de mesure a été mis en place pour mesurer une telle variation de résistance R sous champ magnétique extérieur H (voir le chapitre VII).

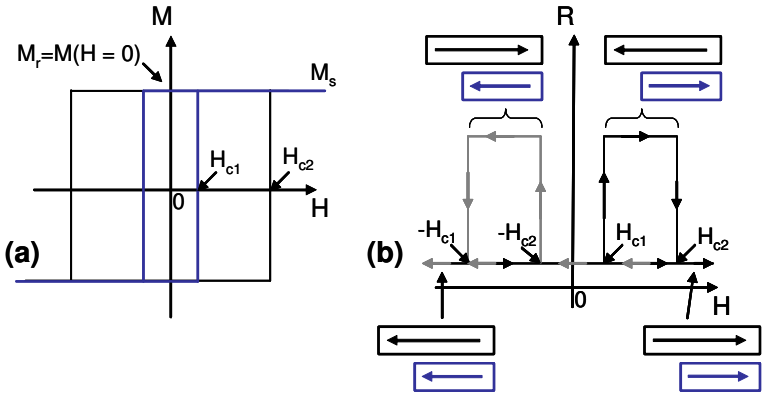


Figure VI.4 : (a) Représentation schématique de cycles d'hystérésis pour deux électrodes magnétiques avec deux champs de retournement différents, H_{c1} et H_{c2}. (b) Courbes de magnéto-résistance R(H) attendues pour deux électrodes possédant deux champs coercitifs différents.

La conception des deux électrodes (injecteur et collecteur) doit répondre aux deux exigences suivantes : 1/ avoir deux champs de retournement différents, H_{c1} et H_{c2} pour l'injecteur et le collecteur, H_{c2}-H_{c1} représentant alors le domaine de champ magnétique où les aimantations des électrodes sont antiparallèles ; 2/ avoir une aimantation à champ nul (aimantation rémanente, M_r) la plus proche possible de l'aimantation à saturation M_s ($M_r \rightarrow M_s$) de façon à avoir une polarisation maximale d'électrons injectés dans le silicium.

L'exploitation de l'effet d'anisotropie de forme sur le champ coercitif des électrodes magnétiques devrait permettre d'avoir deux champs coercitifs distincts, étant donné que l'on doit,

dans le cadre de notre étude, utiliser le même matériau ferromagnétique pour les deux électrodes (injecteur et collecteur). De plus, un rapport d'aspect (rapport longueur sur largeur) important devrait favoriser un état de haute rémanence [Cowburn00], [Cowburn03]. Il faudra donc concevoir deux électrodes avec des dimensions différentes et des rapports d'aspect suffisamment élevés pour favoriser la formation d'un état de haute rémanence ($M_r \rightarrow M_s$).

VI.2.b Anisotropie magnétique des électrodes : anisotropie de forme et anisotropie magnétocristalline

VI.2.b.i Anisotropie de forme

Un champ démagnétisant $\vec{H}_d$ à l'intérieur de tout système ferromagnétique s'établit en réaction à la création d'une aimantation $\vec{M}$ sous l'application d'un champ magnétique extérieur $\vec{H}$ (voir la Figure VI.5(b)) [Hubert98].

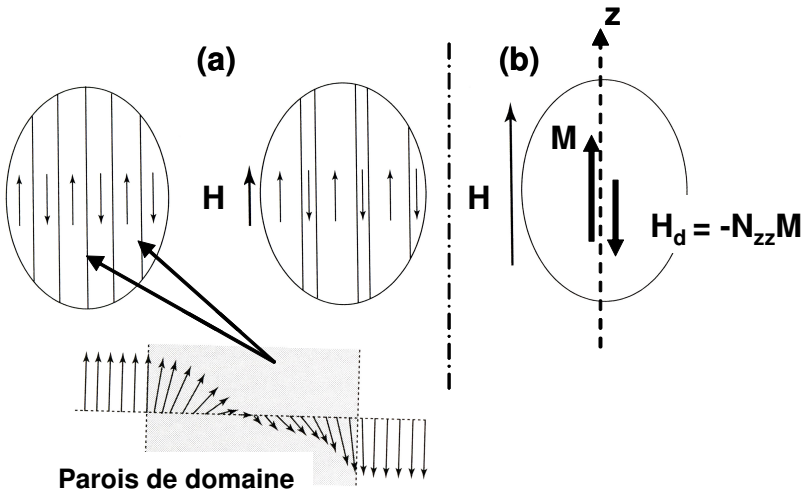


Figure VI.5 : (a) Formation de parois de domaine à champ nul pour minimiser l'énergie magnétostatique E_d. L'aimantation à champ nul s'oriente préférentiellement selon le grand axe de l'ellipsoïde (anisotropie de forme). (b) Champ démagnétisant H_d en réaction à l'aimantation uniforme sous l'application d'un champ magnétique extérieur H.

Ce champ démagnétisant $\vec{H}_d$ dépend de la forme du plot magnétique. Prenons le cas d'un matériau en forme d'ellipsoïde uniformément aimanté. Le champ démagnétisant $\vec{H}_d$ s'écrit alors :

$$\vec{H}_d = -[N]\vec{M}$$

avec [N] le tenseur de champ démagnétisant.

Pour un ellipsoïde rapporté à ses axes de symétrie, la matrice représentative de ce tenseur est une matrice diagonale dont les coefficients obéissent à $N_{xx}+N_{yy}+N_{zz} = 1$ [Trémolet de Lacheisserie00]. Si l'aimantation est orientée suivant l'un de ces axes, $\vec{H}_d$ lui sera colinéaire. Dans le cas de l'ellipsoïde de révolution autour de l'axe z, on a $N_{xx}=N_{yy} = (1- N_{zz})/2$. Afin de minimiser l'énergie du champ démagnétisant (ou énergie magnétostatique) $E_d = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_v \vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{H}_d(\vec{r}) dV$ du système, <u>l'aimantation tend à s'orienter préférentiellement le long du grand axe de l'ellipsoïde à H = 0</u> (voir la Figure VI.5(a)), là où le champ démagnétisant est plus faible ($N_{zz}<N_{xx}$). On parle d'<u>anisotropie de forme</u> et on définit le champ d'anisotropie de forme par :

$$\vec{H}_{forme} = -(N_{zz} - N_{xx})\vec{M}.$$

Pour les systèmes de taille finie, l'énergie magnétostatique tend à refermer les lignes de flux magnétiques au sein de la matière aimantée pour éviter la formation de pôles (charges magnétiques) [Hubert98]. Ainsi, le champ démagnétisant s'oppose à la formation d'un état uniformément aimanté et est responsable de la formation de domaines magnétiques et de parois de domaine pour des plots de taille suffisamment importante [Bonet99] (voir la Figure VI.5(a)). Les parois de domaine sont la zone de transition à l'interface entre deux domaines magnétiques d'orientation différente. Le processus de retournement de l'aimantation pour des plots de taille micrométrique se fait par création et propagation de parois de domaine. Ceci est le cas pour les plots que l'on va étudier.

VI.2.b.ii Anisotropie magnétocristalline et anisotropie magnétique induite

L'orientation des moments magnétiques des atomes du système ferromagnétique présente une direction privilégiée par rapport à la symétrie du réseau cristallographique. En effet, l'aimantation tend à s'aligner selon certains axes cristallographiques. On parle d'anisotropie magnétocristalline. Ces axes sont dits de « facile aimantation ». Par opposition, les directions

selon lesquelles il est plus difficile d'aligner l'aimantation sont appelées axes de « difficile aimantation ». L'aimantation du cristal suivant les directions difficiles nécessite une dépense d'énergie supérieure. Cet excès d'énergie est désigné sous le nom d'énergie magnétocristalline E_k (voir la Figure VI.6). On définit alors un champ local agissant sur les moments magnétiques des atomes appelé champ d'anisotropie magnétocristalline $\vec{H}_k$.

Dans le cas d'un cristal à symétrie axiale (par exemple, le Co hexagonal hcp), $\vec{H}_k$ est donné par l'expression :

$$\vec{H}_k = \frac{2K_u}{\mu_0 M_s} \cdot \vec{u} \cdot (\vec{u} \cdot \vec{m})$$

avec K_u la constante d'anisotropie uniaxiale, $\vec{u}$ le vecteur de l'axe d'anisotropie magnétocristalline (l'axe c) et $\vec{m} = \frac{\vec{M}}{M_s}$ le vecteur unité de l'aimantation.

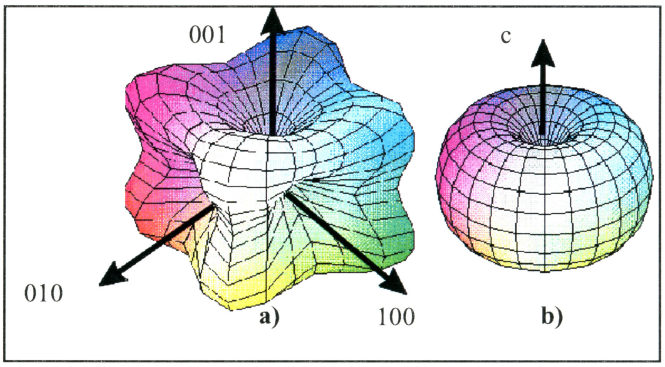


Figure VI.6 : Energie magnétocristalline selon la symétrie du cristal pour (a) le Fe et (b) le Co.

Cependant, les métaux déposés par pulvérisation cathodique sont polycristallins. Ceci est le cas pour les couches ferromagnétiques utilisées dans notre étude. L'orientation des grains est aléatoire et on n'a pas d'orientation cristallographique privilégiée en moyenne dans le plan des couches minces. Il est possible d'induire une anisotropie en jouant sur les conditions de dépôt des matériaux magnétiques (dépôt sous incidence oblique ou application d'un champ magnétique au cours du dépôt) [Cartier02], [Lee02]. On parle alors d'anisotropie magnétique induite.

VI.2.c Cycle d'hystérésis d'un réseau de plots ferromagnétiques

VI.2.c.i Distribution de champ de retournement, H_c

L'analyse de l'effet de l'anisotropie de forme sur la dynamique d'aimantation de plots magnétiques a été effectuée en étudiant un réseau de plots magnétiques identiques. L'analyse des cycles d'hystérésis ainsi obtenus doit être faite avec précaution. En effet, ces cycles représentent le comportement magnétique moyen d'une assemblée de plots. Ainsi peut-on s'attendre à avoir une distribution du champ coercitif de l'ensemble des plots magnétiques. Le champ coercitif que l'on extrait d'un cycle d'hystérésis représente alors un champ moyen.

Par ailleurs, la rugosité des bords des plots magnétiques ou la présence de défauts dans le plot intervient dans le processus de retournement des plots et aboutit à des valeurs de champs coercitifs différentes par rapport à un plot relativement peu rugueux et sans défauts dans la couche [Kirk99_2], [Cowburn00]. Ainsi, une distribution de défauts ou une rugosité de surface peut également être à l'origine d'une distribution de champ coercitif.

VI.2.c.ii Interaction dipolaire entre plots proches voisins

Un plot ferromagnétique aimanté crée un champ magnétique appelé champ magnétostatique qui agit sur les proches voisins lorsqu'il appartient à un réseau de plots. Les plots dans un réseau sont donc le siège d'une interaction dipolaire. Le processus de retournement de l'aimantation d'un plot appartenant à un réseau commence lorsque le champ effectif agissant à son emplacement devient au moins égal au champ qu'il aurait été nécessaire à appliquer pour initier le retournement s'il était isolé. Le champ effectif agissant sur un plot est la somme de deux champs magnétiques : le champ extérieur appliqué $\vec{H}_{ext}$ et le champ d'interaction dipolaire $\vec{H}_{dip}$ créé par tous les autres plots du réseau à l'endroit où se trouve le plot considéré. La Figure VI.7 illustre notre propos.

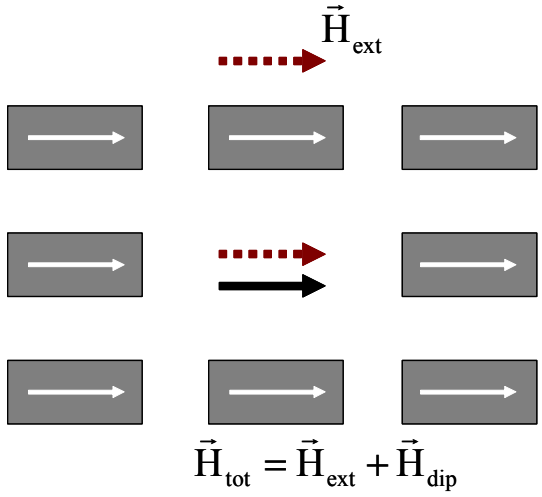


Figure VI.7 : Champ effectif $\vec{H}_{tot}$ agissant au niveau d'un plot, dû au champ extérieur $\vec{H}_{ext}$ et au champ dipolaire $\vec{H}_{dip}$ créé par tous les autres plots du réseau.

Le champ d'interaction dipolaire a deux effets sur les cycles d'hystérésis :

1/ déplacer la valeur de champ magnétique nécessaire pour retourner l'aimantation d'un plot ferromagnétique vers des valeurs plus petites [Novosad02], [Novosad03], [Prejbeanu01], [Popa04] ;

2/ élargir la distribution du champ de retournement de l'aimantation des plots du réseau [Kirk97], [Kirk99_1] et [Kirk99_2].

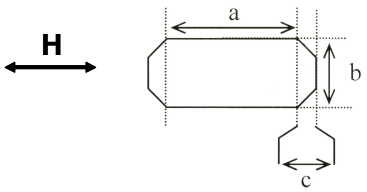
L'interaction dipolaire peut être minimisée si les plots magnétiques sont suffisamment éloignés les uns des autres. Dans le cas de plots ferromagnétiques circulaires (ou carrés) de Co ou de Permalloy ($Ni_{80}Fe_{20}$), il a été montré que l'interaction dipolaire commence à avoir un effet important pour une distance entre plots ferromagnétiques inférieure au diamètre des plots [Buda01], [Prejbeanu01], [Novosad02], [Novosad03]. Notons que l'interaction dipolaire est proportionnelle à l'aimantation volumique du matériau déposé [Jackson62]. L'interaction est donc plus importante dans le cas de plots de Fe ou de Co que pour des plots de Ni. En effet, les aimantations volumiques à température ambiante sont respectivement pour le Fe, le Co et le Ni, $M_v(Fe) = 1714$ emu/cm^3, $M_v(Co) = 1422$ emu/cm^3 et $M_v(Ni) = 484$ emu/cm^3 [Comstock99].

Dans le cas d'une assemblée de plots rectangulaires uniformément aimantés, il a été montré que la distance minimale à partir de laquelle l'interaction dipolaire peut être négligée est d'autant plus petite que le rapport longueur sur largeur des plots rectangulaires augmente [Tsymbal00]. De plus, il est montré que l'interaction dipolaire devient importante pour des distances entre plots rectangulaires inférieures à la largeur des plots. Par conséquent, on a choisi une distance entre plots rectangulaires pour notre étude de champ de retournement, égale ou supérieure à la largeur des plots étudiée.

A titre indicatif, le lecteur peut se référer aux annexes 2 et 3 pour la description du calcul du champ magnétostatique créé par un plot rectangulaire uniformément aimanté sur ces proches voisins.

VI.2.d Etude expérimentale de champs de retournement de l'aimantation des électrodes ferromagnétiques de dimensions micrométriques

Les moyens de micro-fabrication dans la phase initiale de notre étude n'ont permis que la réalisation d'électrodes ferromagnétiques de dimensions micrométriques. Des études expérimentales ont montré qu'il était possible d'exploiter l'effet d'anisotropie de forme sur le champ de retournement de l'aimantation tout en conservant une bonne rémanence. Ces études concernent les jonctions tunnel magnétiques de dimensions micrométriques [Monso03]. Le Tableau 11 montre les caractéristiques générales des plots utilisés.



Design	a (µm)	Largeur w = b (µm)	c (µm)	Longueur L = a+2c	Angle (°)
1	3	2	0	3	90
2	3	2	0,5	4	45
3	3	2	0,85	4,7	30
4	2	2	1,85	4,7	15

Tableau 11 : Formes des plots étudiés par S. Monso [Monso03]. Le champ magnétique est appliqué parallèlement à la longueur des plots.

Les principaux résultats sont résumés dans la Figure VI.8 qui donne l'évolution du champ de retournement H_c de plots de $Ni_{80}Fe_{20}/Co_{90}Fe_{10}$[11] en fonction du rapport d'aspect du plot $\frac{L}{w}$, avec w la largeur des plots et L la longueur effective des plots. Dans cette étude, la largeur des plots est maintenue constante et la longueur effective des plots varie. Le champ magnétique est appliqué parallèlement à la longueur des plots.

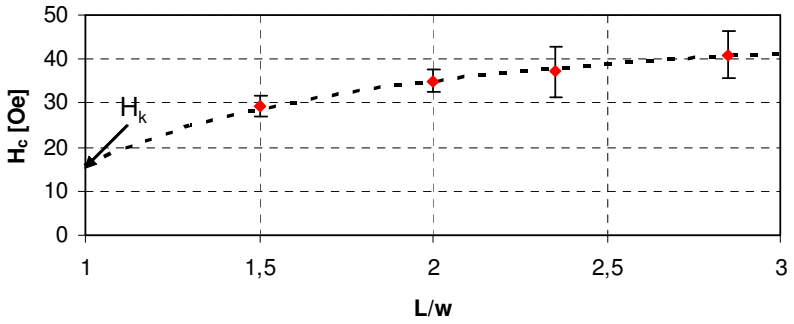


Figure VI.8 : Evolution du champ de retournement H_c en fonction du rapport d'aspect des plots magnétiques [Monso03].

On voit que H_c augmente quand le rapport d'aspect augmente c'est-à-dire quand L augmente.

H_k représente le champ de retournement hors effet d'anisotropie de forme (L=w) [Yuan92], [Cowburn03]. Il vaut environ 16 Oe et il est selon le grand axe du plot. Cette anisotropie des couches est induite suite à l'application d'un champ magnétique parallèle au grand axe des plots au cours de la croissance de la couche (voir paragraphe VI.2.b.ii). Notons que la forme des plots analysés dans cette étude n'est pas rectangulaire. En effet, ces plots sont dessinés en forme de « tonneau » de façon à avoir des plots elliptiques en sortie de lithographie. La forme elliptique permet d'avoir une bonne stabilité magnétique et favorise un état de haute rémanence [Gadbois98], [Cowburn00], [Cowburn03], [Warot03].

Les électrodes ferromagnétiques utilisées dans notre étude ont une largeur constante de 1 µm et des longueurs comprises entre 1,5 et 5 µm de façon à avoir des rapports d'aspect variant de 1,5 à 5.

---

[11] Ces valeurs de champ de retournement H_c sont déduites de mesures de Magnéto-Résistance Tunnel (TMR) effectuées sur des jonctions tunnel magnétiques.

Nous avons étudié des réseaux de plots rectangulaires qui suite à leur micro-fabrication sortent légèrement arrondis sur les coins (l'arrondi correspond à un quart de cercle de 200-250 nm de diamètre, la lithographie ayant une résolution de 200-250 nm). La distance entre les plots est de 1 µm (la largeur des plots). Cette distance permet de limiter l'interaction dipolaire entre plots proches voisins (voir le paragraphe VI.2.c.ii). Dans ces conditions, des simulations magnétiques ont montré que le champ maximal produit par un plot rectangulaire sur un plot proche voisin est de l'ordre de quelques Oe (voir annexes 2 et 3).

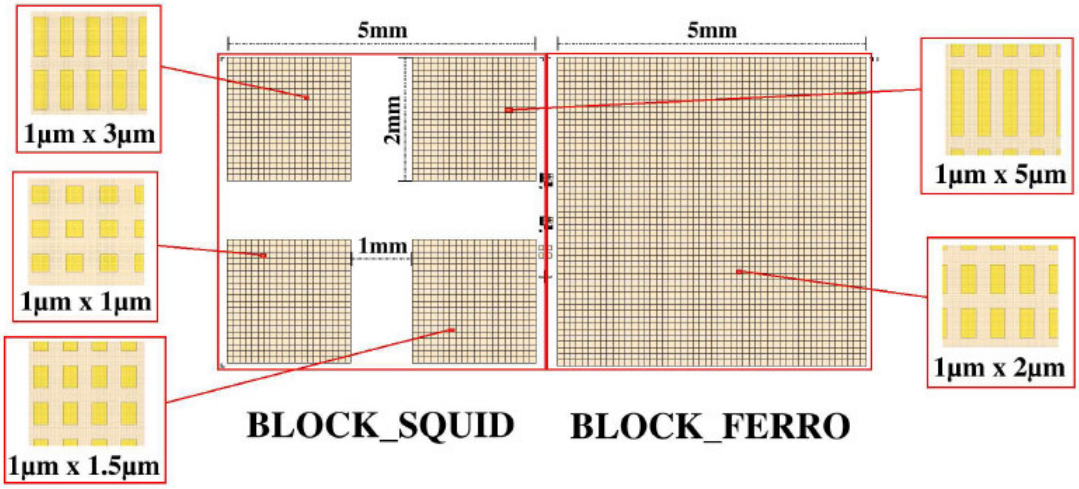


Figure VI.9 : Description des réseaux de plots étudiés.

La Figure VI.9 montre un schéma descriptif des réseaux de plots étudiés. Les réseaux de plots de 1*1 µm^2, de 1*1,5 µm^2, de 1*3 µm^2 et de 1*5 µm^2 ont une surface d'environ 2*2 mm^2. Le réseau de plots de 1*2 µm^2 a une surface d'environ 5*5 mm^2.

La couche magnétique de 10 nm de $Ni_{80}Fe_{20}$ est déposée par pulvérisation cathodique (PVD) en fond de trou. Aucun champ magnétique n'est appliqué pendant la croissance de la couche afin de ne pas induire d'anisotropie magnétique de la couche déposée (voir paragraphe VI.2.b.ii). L'aimantation des réseaux de plots a été mesurée dans la plupart des cas étudiés par SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Lorsque l'amplitude du signal magnétique s'est révélée suffisamment élevée, la mesure a été effectuée par VSM (Vibrating Sample Magnetometer).

La Figure VI.10 et la Figure VI.11 montrent les cycles d'hystérésis pour les réseaux de plots de 10 nm de $Ni_{80}Fe_{20}$ avec différents rapports d'aspect (réseaux de plots de 1*1,5 µm^2, de 1*5 µm^2 et de 1*1 µm^2). Le champ magnétique est appliqué parallèlement à la longueur des plots.

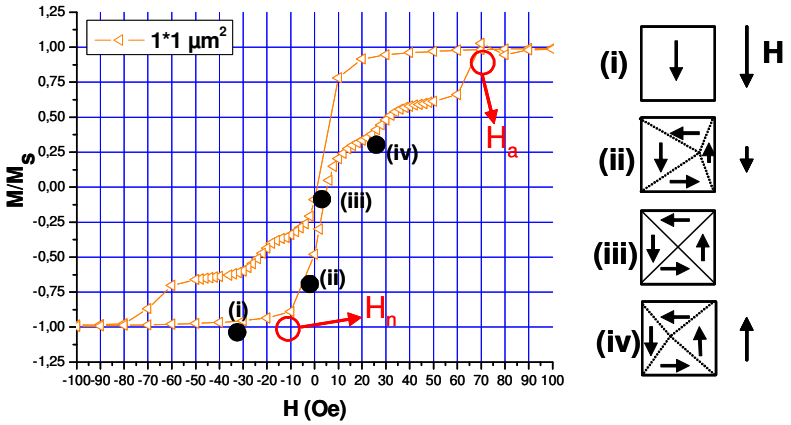


Figure VI.10 : Cycle d'hystérésis pour un réseau de plots de 1*1 µm² de 10 nm de $Ni_{80}Fe_{20}$ dans la multi-couche $TaN/Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2/Si$. La largeur des plots est constante et égale à 1 µm. Les mesures ont été réalisées par SQUID.

La forme du cycle d'hystérésis de la Figure VI.10 obtenue sur le réseau de plots de 1*1 μm^2 est très similaire à ce que l'on trouve dans la littérature pour un processus de retournement faisant intervenir la « nucléation » (création), la propagation et « l'annihilation » (expulsion) de vortex. On constate en particulier l'absence d'aimantation rémanente.

La formation de vortex est caractérisée par deux champs caractéristiques : le champ de nucléation H_n et le champ d'annihilation H_a des vortex [Cowburn99], [Cowburn00], [Fernandez00]. Les étapes du processus de retournement de l'aimantation, notées (i) à (iv), sont représentées sur la Figure VI.10. (i) A forte valeur de champs, l'aimantation des plots est saturée. Lorsque l'on fait décroître le champ magnétique, l'aimantation diminue progressivement. Au champ de nucléation H_n, il y a formation d'un vortex à partir d'un bord. (iii) L'aimantation devient brusquement nulle et correspond à un vortex situé au centre du plot. (iv) Quand on continue à augmenter le champ magnétique, le vortex est progressivement expulsé du plot. Au champ d'annihilation H_a, le vortex disparaît et le plot devient monodomaine. Un vortex de plots carrés correspond à la formation de 4 domaines magnétiques avec une aimantation à 90°, de 4 parois qui séparent les domaines magnétiques et d'un centre avec une aimantation dirigée en dehors du plan du film [Gomez99]. Une telle configuration magnétique permet de fermer le flux magnétique afin de réduire l'énergie magnétostatique (les charges de surface).

Pour confirmer un tel processus de retournement faisant intervenir un vortex, il serait nécessaire de faire par exemple des images MFM (Magnetic Force Microscopy) des plots

magnétiques. Mais, ceci n'est pas possible dans notre cas car la couche ferromagnétique est enterrée et donc inaccessible.

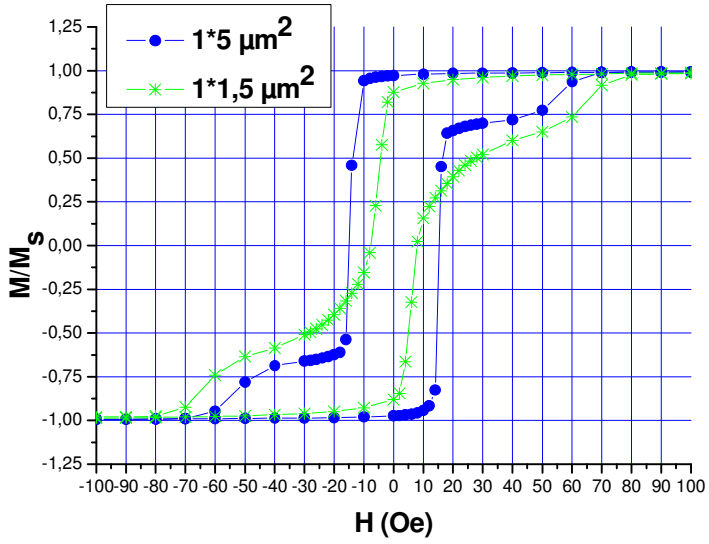


Figure VI.11 : Cycles d'hystérésis pour un réseau de plots de 1*1,5 µm² et de 1*5 µm² de 10 nm de $Ni_{80}Fe_{20}$ dans la multi-couche $TaN/Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2/Si$. La largeur des plots est constante et égale à 1 µm. Les mesures ont été réalisées par SQUID.

La Figure VI.11 montre les cycles d'hystérésis pour des réseaux de plots rectangulaires de 1*1,5 µm² et de 1*5 µm². La principale différence avec le réseau de plots carrés est l'existence d'une importante aimantation rémanente. De plus, pour une valeur de champ de 10-20 Oe, on observe une transition « raide » de l'aimantation. Enfin, la saturation complète n'est obtenue que pour un champ magnétique de 60-80 Oe.

A la rémanence, les plots rectangulaires ont une aimantation parallèle à leur longueur. Cependant, à leurs extrémités, ils présentent des petits domaines magnétiques qui permettent de fermer partiellement le flux magnétique et de réduire ainsi l'énergie magnétostatique. Le mécanisme de renversement de l'aimantation commencerait ainsi à partir de ces domaines. Deux types de domaines de bord sont généralement observés pour des plots sub-micrométriques. Les domaines de type vortex sont stables à la rémanence des plots rectangulaires de largeur comprise entre 0,5 et 1 µm (voir la Figure VI.12(a)). Plus généralement, il y a des petits domaines présentant une aimantation transverse (voir la Figure VI.12(b)) [Kirk01].

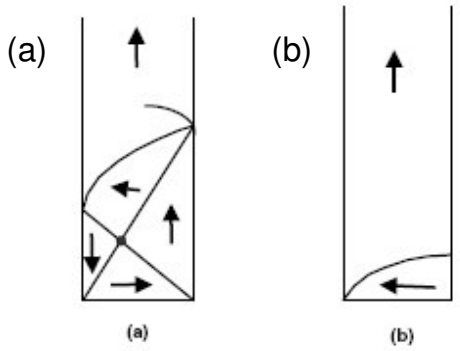


Figure VI.12 : Domaines situés à l'extrémité des plots rectangulaires : (a) domaines de type vortex ; (b) domaines avec une aimantation transverse [Kirk01].

Selon ce mécanisme, le retournement de l'aimantation commence à partir des domaines situés aux extrémités des plots rectangulaires. Quand on applique un champ magnétique, les domaines situés aux extrémités grossissent et commencent à s'étendre le long du plot. Quand on augmente davantage le champ, l'aimantation se renverse rapidement. Ceci pourrait correspondre à la transition « raide » observée sur les cycles d'hystérésis de la Figure VI.11 (autour d'un champ de 10-20 Oe). La saturation complète n'est obtenue que pour un champ magnétique de 60-80 Oe (voir la Figure VI.11). Une expulsion « difficile » de vortex ou de domaines résiduels pourrait expliquer cette transition « douce » vers la saturation. L'amplitude du champ nécessaire pour éliminer les vortex ou domaines résiduels après renversement de l'aimantation dépend de facteurs tels que la rugosité des bords et la présence de défauts dans les plots [Hillebrands02]. On peut s'attendre à ce que ce champ varie de plot à plot et à avoir ainsi une certaine dispersion de ce dernier.

En résumé, le mécanisme de renversement de l'aimantation est vraisemblablement largement dominé par la propagation de domaines aux extrémités des plots. Cependant, il existe une zone de champ magnétique autour de ±10 Oe (voir la Figure VI.11) pour laquelle M ≈ -90% M_s pour le réseau de plots de 1*5 μm^2 et M ≈ 15% M_s pour le réseau de plots de 1*1,5 μm^2. Cela signifie que pour l'étude de l'injection et de la collection de spin, on peut espérer doute-même observer une variation de résistance quand les plots passent d'une configuration parallèle à une configuration où le plot de 1*5 μm^2 est globalement aimanté dans un sens et le plot de 1*1,5 μm^2 est aimanté partiellement dans l'autre.

VI.2.e Etude expérimentale de champs de retournement de l'aimantation des électrodes ferromagnétiques de dimensions sub-micrométriques

Face à l'incertitude qui règne autour de la possibilité d'obtenir une configuration anti-parallèle des aimantations des électrodes ferromagnétiques de dimensions micrométriques, il paraît nécessaire de disposer de plots magnétiques avec des propriétés magnétiques mieux

contrôlées. Ceci semble possible avec des plots de largeurs sub-micrométriques. En effet, plusieurs travaux de recherche ont montré que le champ de retournement de l'aimantation de plots pour des largeurs w inférieures au micromètre varie en 1/w [Kirk99_1], [Kirk99_2], [Hausmanns02], [Yuan92], [Cowburn03]. La Figure VI.13 montre l'évolution du champ de retournement H_c en fonction de la largeur w pour le Permalloy et le Co [Kirk99_1]. Les plots mesurés dans cette étude sont des plots rectangulaires avec des longueurs variant de 1,2 à 4,8 µm. Le résultat remarquable dans ces travaux est le fait que le champ de retournement est indépendant de la longueur du plot.

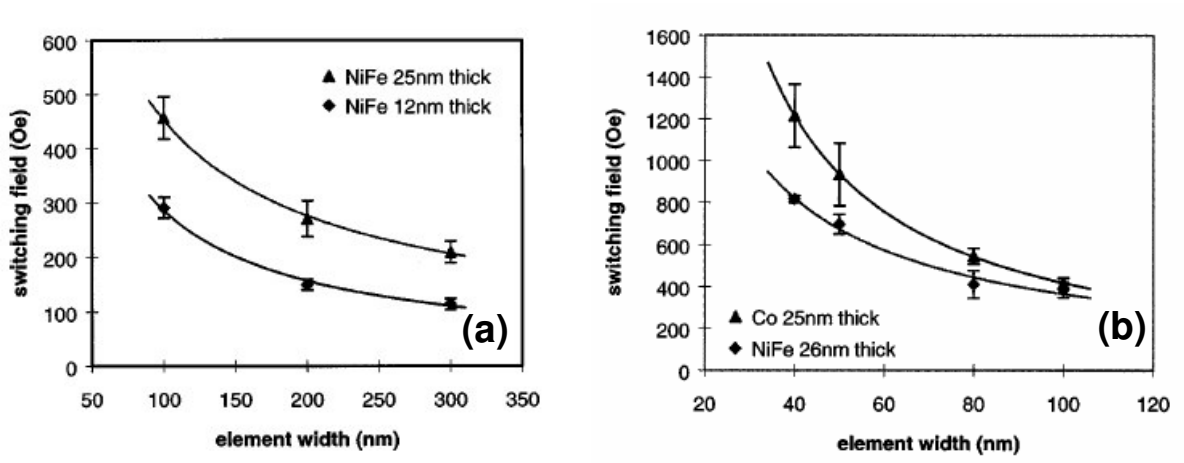


Figure VI.13 : (a) Evolution du champ de retournement H_c de plots de $Ni_{80}Fe_{20}$ en fonction de la largeur des plots et pour deux épaisseurs de couche de $Ni_{80}Fe_{20}$. (b) Evolution du champ de retournement H_c de plots de $Ni_{80}Fe_{20}$ ou de Co en fonction de la largeur des plots [Kirk99_1].

Par ailleurs, d'autres travaux montrent qu'à largeur et longueur constantes la forme des extrémités des plots permet de contrôler le champ de retournement [Rührig96], [Kirk97], [Gadbois98], [Kirk99_1]. Cet effet est illustré par les résultats de la Figure VI.14 qui montre l'évolution du champ de retournement H_c en fonction du rapport R (longueur sur largeur) de l'extrémité du plot pour des extrémités elliptiques. Les plots étudiés ont une épaisseur de 25 nm de $Ni_{80}Fe_{20}$ et des largeurs différentes (100 nm, 200 nm et 300 nm) [Kirk99_1]. Les champs indiqués sont généralement la moyenne des champs pour des plots avec 5 longueurs variant de 1,2 à 4,8 µm, étant donné que la longueur n'a pas d'effet significatif sur H_c. Cet effet peut expliquer les résultats de la Figure VI.8 sur les plots micrométriques puisque dans cette étude l'augmentation de la longueur L s'accompagne d'une augmentation du rapport R (longueur sur largeur) de l'extrémité du plot.

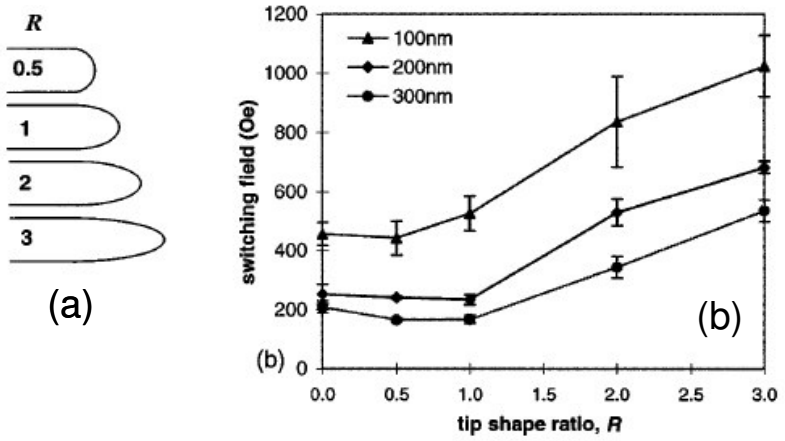
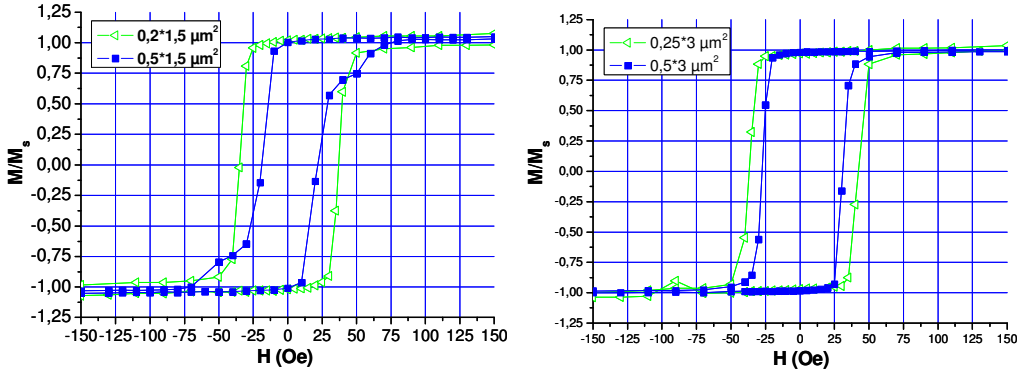


Figure VI.14 : (a) Forme des extrémités elliptiques des plots avec un rapport R (longueur sur largeur des extrémités) qui varie. (b) Variation du champ de retournement H_c en fonction du rapport R pour 25 nm de $Ni_{80}Fe_{20}$ [Kirk99_1].

La Figure VI.15(a) et la Figure VI.15(b) montrent les cycles d'hystérésis pour des réseaux de plots de Permalloy de 0,2*1,5 μm^2, de 0,5*1,5 μm^2, de 0,25*3 μm^2 et de 0,5*3 μm^2. La distance entre deux plots voisins est de 2 μm afin de minimiser l'effet de l'interaction dipolaire (voir l'annexe 3). Le Permalloy fait parti d'une multi-couche de $TaN/Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2/Si$ et son épaisseur est d'environ 15 nm. Le champ magnétique est appliqué parallèlement à la longueur des plots.

Pour le réseau de plots de 0,5*1,5 μm^2, on observe comme pour les plots de 1 μm de large, une transition « raide » (autour d'un champ de 20 Oe) suivie par une transition plus « douce » pour finalement aboutir à la saturation complète de l'aimantation à une valeur de champ d'environ 75 Oe (voir la Figure VI.15(a)). En revanche, pour une longueur de 3 μm, les cycles deviennent carrés. Notons que le champ coercitif moyen est d'environ 30 Oe pour les plots de 0,25 μm de large et de plus de 40 Oe pour les plots de 0,5 μm de large (voir la Figure VI.15(b)). Il existe donc une zone de champs magnétiques pour laquelle les aimantations de ces deux types de plots (0,25*3 μm^2 et 0,5*3μm^2) sont anti-parallèles. Ce choix de faire des électrodes de 0,25 μm et de 0,5 μm de large est déterminé par la nécessité d'avoir des plots de largeur sub-micrométrique pour avoir des champs coercitifs différents et par la résolution de la lithographie optique utilisée pour définir les plots (résolution de 200-250 nm). Par ailleurs, compte tenu de la résolution de la lithographie, il est vraisemblable que les plots aient une extrémité arrondie, en particulier les plots de 0,25*3 μm^2.



(a) (b)

Figure VI.15 : Cycles d'hystérésis de réseaux de plots de 0,2*1,5 µm² et de 0,5*1,5 µm² (a) et de réseaux de plots de 0,25*3 µm² et de 0,5*3 µm² (b). La structure est une multi-couche de TaN/$Ni_{80}Fe_{20}$ (15 nm)/SiO_2/Si.

VI.3 Annexe 1 : Conversion des unités

En magnétisme, les unités du système CGS sont communément employées. Le tableau suivant donne les conversions entre le système (SI) MKSA et le système CGS.

Symbole	Entité Physique	Unité SI	Unité CGS	Conversion
B	Induction magnétique	Tesla	Gauss	10^4 Gauss = 1 T
H	Champ magnétique	A/m	Oersted	1 Oe = 1 G = $\frac{1000}{4\pi}$ A/m
M	Aimantation	A/m	emu/cm^3	1 emu/cm^3 = 1 kA/m
μ	Perméabilité	H/m	emu	$4\pi.10^{-7}$ H/m = 1 emu

Avec T : Tesla

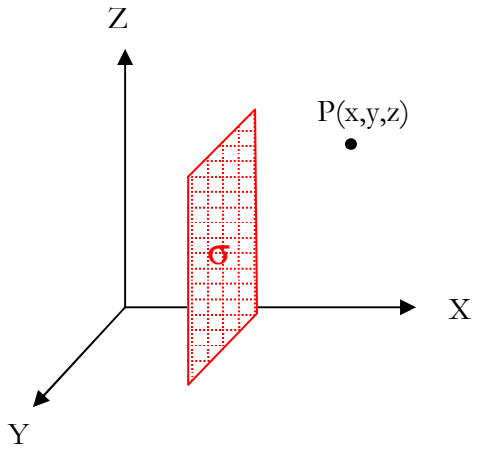
A : Ampère

H : Henry

G : Gauss

Oe : Oersted

VI.4 Annexe 2 : Calcul du champ rayonné par une surface rectangulaire uniformément chargée σ



Surface: $\{\sigma, [x = x_0][y_1, y_2][z_1, z_2]\}$

Point d'évaluation : $P(x, y, z)$

Potentiel scalaire : $\Phi(x, y, z) = \frac{1}{4\pi} \int_{y1}^{y2} dy' \int_{z1}^{z2} dz' \frac{\sigma(x', y', z')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$

Champ magnétostatique : $\vec{H}(x, y, z) = -\nabla\Phi(x, y, z) = \frac{1}{4\pi} \int_{y1}^{y2} dy' \int_{z1}^{z2} dz' \cdot \sigma(x', y', z') \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3}$

- <u>Composante $H_x(x, y, z)$ du champ magnétostatique</u>

$$H_x(x, y, z) = \frac{\sigma}{4\pi} \int_{y1}^{y2} dy' \int_{z1}^{z2} dz' \cdot \frac{x - x'}{\left[(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2\right]^{3/2}} = \frac{\sigma}{4\pi} \cdot I_x(x, y, z)$$

$$I_x(x,y,z)=\int_{y1}^{y2}dy'\int_{z1}^{z2}dz'\cdot\frac{x-x'}{\left[(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2\right]^{3/2}}=-\frac{\partial}{\partial x}\left[\int_{y1}^{y2}dy'\int_{z1}^{z2}dz'\frac{1}{\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}}\right]$$

$$\int_{y1}^{y2}dy'\int_{z1}^{z2}dz'\cdot\frac{1}{\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}}=\int_{y-y2}^{y-y1}dy'\int_{z-z2}^{z-z1}dz'\cdot\frac{1}{\sqrt{(x-x')^2+Y^2+Z^2}}=$$

$$=\int_{z-z2}^{z-z1}dz'\cdot\left[F_{010}(x-x',y-y_1,Z)-F_{010}(x-x',y-y_2,Z)\right]=$$

$$=F_{011}(x-x',y-y_1,z-z_1)-F_{011}(x-x',y-y_1,z-z_2)$$
$$-F_{011}(x-x',y-y_2,z-z_1)+F_{011}(x-x',y-y_2,z-z_2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[F_{011}(x,y,z)\right]=\frac{\partial}{\partial x}\left[y\cdot\frac{1}{2}\ln\left(\frac{r+z}{r-z}\right)+z\cdot\frac{1}{2}\ln\left(\frac{r+y}{r-y}\right)-x\cdot\arctan\left(\frac{y\cdot z}{x\cdot r}\right)\right]=-\arctan\left(\frac{y\cdot z}{x\cdot r}\right)$$

$$f(x,y,z)=-\arctan\left(\frac{y\cdot z}{x\cdot r}\right)$$

donc : $H_x(x,y,z)=\frac{\sigma}{4\pi}\begin{bmatrix}-f(x-x_0,y-y_2,z-z_2)+f(x-x_0,y-y_1,z-z_2)\\+f(x-x_0,y-y_2,z-z_1)-f(x-x_0,y-y_1,z-z_1)\end{bmatrix}$

- <u>Composante $H_y(x,y,z)$ du champ magnétostatique</u>

$$H_y(x,y,z)=\frac{\sigma}{4\pi}\int_{y1}^{y2}dy'\int_{z1}^{z2}dz'\cdot\frac{y-y'}{\left[(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2\right]^{3/2}}$$

$$I_y(x,y,z)=\int_{y1}^{y2}dy'\int_{z1}^{z2}dz'\cdot\frac{y-y'}{\left[(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2\right]^{3/2}}=\int_{y1}^{y2}dy'\int_{z1}^{z2}dz'\cdot\frac{\partial}{\partial y'}\left[-\frac{1}{\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}}\right]=$$

$$=-\int_{z1}^{z2}F_{000}(x-x',y-y_2,z-z')dz'+\int_{z1}^{z2}F_{000}(x-x',y-y_1,z-z')dz'=$$

$$=-F_{001}(x-x',y-y_2,z-z_2)+F_{001}(x-x',y-y_2,z-z_1)$$
$$+F_{001}(x-x',y-y_1,z-z_2)-F_{001}(x-x',y-y_1,z-z_1)$$

donc : $H_y(x,y,z)=\frac{\sigma}{4\pi}\begin{bmatrix}-F_{001}(x-x_0,y-y_2,z-z_2)+F_{001}(x-x_0,y-y_2,z-z_1)\\+F_{001}(x-x_0,y-y_1,z-z_2)-F_{001}(x-x_0,y-y_1,z-z_1)\end{bmatrix}$

- <u>Composante $H_z(x,y,z)$ du champ magnétostatique</u>

$$H_z(x,y,z)=\frac{\sigma}{4\pi}\int_{y1}^{y2}dy'\int_{z1}^{z2}dz'\cdot\frac{z-z'}{\left[(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2\right]^{3/2}}$$

$$I_z(x,y,z)=\int_{y1}^{y2}dy'\int_{z1}^{z2}dz'\cdot\frac{z-z'}{\left[(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2\right]^{3/2}}=\int_{y1}^{y2}dy'\int_{z1}^{z2}dz'\cdot\frac{\partial}{\partial z'}\left[-\frac{1}{\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}}\right]=$$

$$=-\int_{y1}^{y2}F_{000}(x-x',y-y',z-z_2)dy'+\int_{y1}^{y2}F_{000}(x-x',y-y',z-z_1)dy'=$$

$$=-F_{010}(x-x',y-y_2,z-z_2)+F_{010}(x-x',y-y_1,z-z_2)$$
$$+F_{010}(x-x',y-y_2,z-z_1)-F_{010}(x-x',y-y_1,z-z_1)$$

donc : $H_z(x,y,z)=\frac{\sigma}{4\pi}\begin{bmatrix}-F_{010}(x-x',y-y_2,z-z_2)+F_{010}(x-x',y-y_1,z-z_2)\\+F_{010}(x-x',y-y_2,z-z_1)-F_{010}(x-x',y-y_1,z-z_1)\end{bmatrix}$

<u>Fonctions auxiliaires :</u>

$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$; $L_x(x,y,z)=\frac{1}{2}\ln\left(\frac{r+x}{r-x}\right)$

$F_{000}=\frac{1}{r}$; $F_{100}=\int F_{000}dx=L_x$

VI.5 Annexe 3 : Calcul du champ rayonné par un plot rectangulaire uniformément aimanté : interaction dipolaire entre plots proches voisins

Un plot rectangulaire uniformément aimanté avec l'aimantation à saturation, M_s parallèle à sa longueur est équivalent à deux surfaces uniformément chargées $+\sigma = M_s$ et $-\sigma = -M_s$. Cet état magnétique est obtenu à champ fort quand les plots magnétiques sont bien saturés selon la direction du champ appliqué. A la rémanence, on a une fermeture de flux partiel qui se traduit par la formation de parois de domaine aux extrémités des plots magnétiques [Chapman98], [McVitie88], [Gadbois98]. La valeur de champ produit par un plot uniformément aimanté le long de sa longueur est supérieure à la valeur du champ produit par ce même plot au voisinage de H = 0, là où on a des parois de domaines aux extrémités des plots. Les valeurs de champ calculées par la suite sont donc les valeurs de champs magnétostatiques maximales que peut produire un plot magnétique sur ces proches voisins.

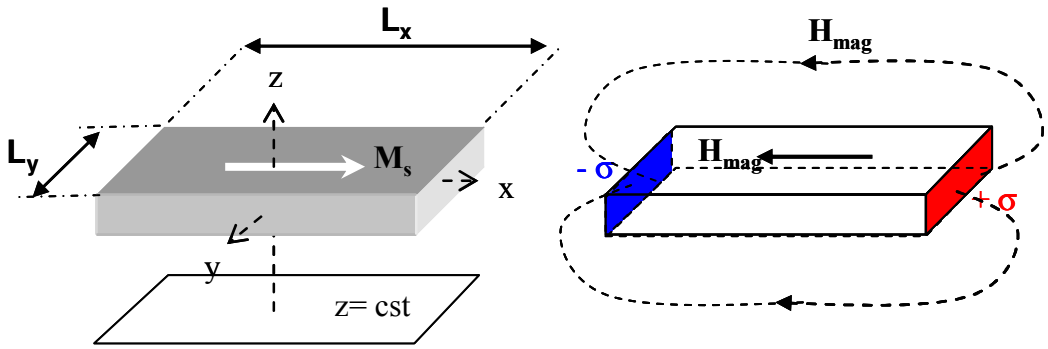


Figure VI.16 : Représentation du plot rectangulaire avec son référentiel (schéma de gauche). L'origine est située au centre du plot. Il est équivalent à deux surfaces uniformément chargées +σ et -σ (schéma de droite).

On peut calculer le champ magnétostatique produit en tout point de l'espace par un plot de longueur L_x et de largeur L_y en utilisant les formules développées dans l'annexe 2. Il suffit d'ajouter le champ produit par une surface $+\sigma$ située à $x = L_x/2$ et le champ produit par une surface $-\sigma$ située à $x = -L_x/2$ (voir la Figure VI.16).

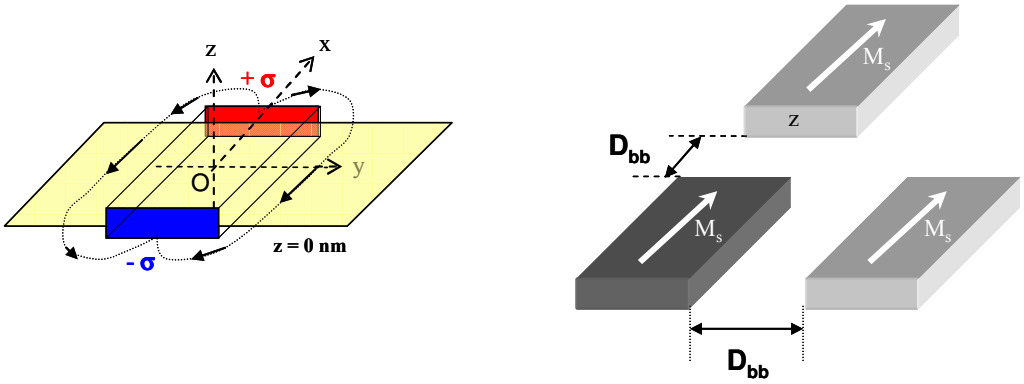


Figure VI.17 : Représentation du champ magnétostatique produit par un plot dans le plan z = 0 (schéma de gauche). Ce champ agit sur les plots proches voisins séparés d'une distance bord à bord, D_{bb} (schéma de droite).

On note D_{bb} la distance bord à bord entre les plots magnétiques. L'origine du référentiel est située au centre du plot rectangulaire. On s'intéresse au champ magnétostatique H(x, y, 0) produit dans le plan z = 0 (voir la Figure VI.17).

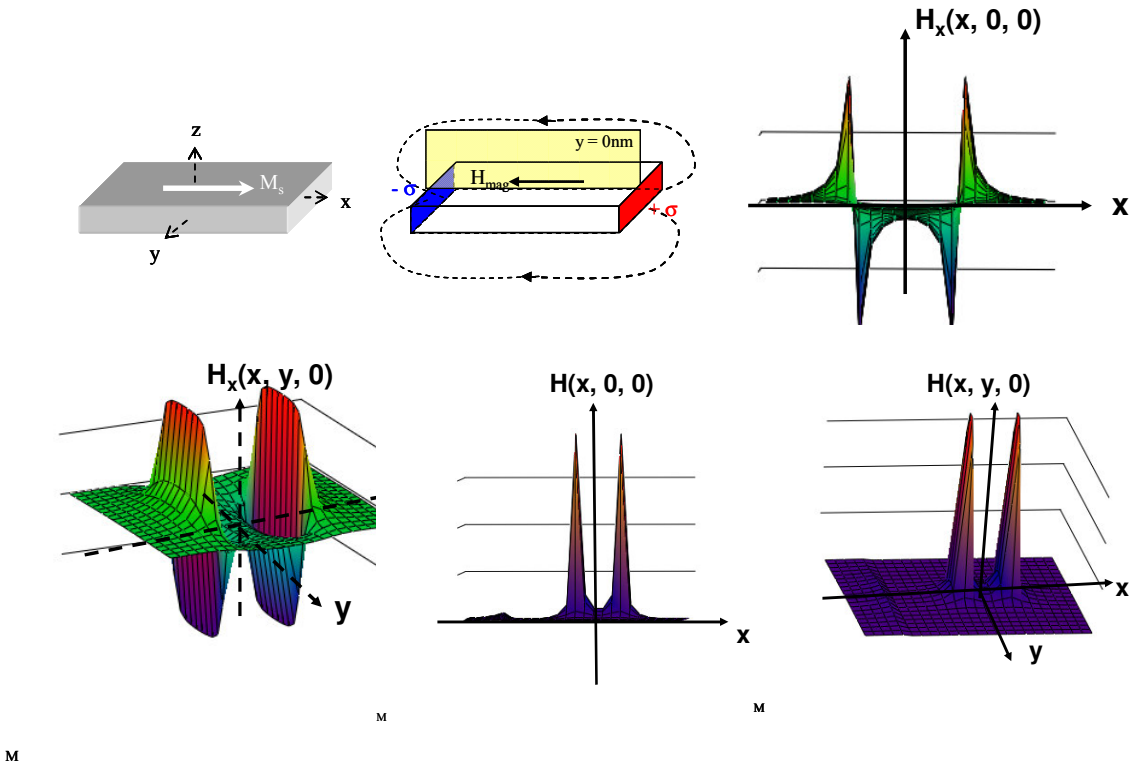


Figure VI.18 : Représentations 2D et 3D du champ magnétostatique H et de sa composante H_x.

La Figure VI.18 représente en 2D et 3D le champ magnétostatique H et sa composante H_x produit par un plot de longueur L_x de 1,5 µm et de largeur L_y de 1 µm. On voit que les valeurs de champs magnétostatiques divergent à la traversée des surfaces uniformément aimantées.

La valeur maximale du champ H ressenti par un plot voisin situé sur le même axe des x est celle obtenue pour $H(L_x/2+D_{bb}, 0, 0)$. La valeur maximale du champ ressenti par un plot voisin situé sur le même axe des y est celle obtenue pour $H(L_x/2, L_y/2+D_{bb}, 0)$. La Figure VI.19 donne l'évolution du champ magnétostatique obtenu pour L_x=1,5 µm et L_y = 1 µm.

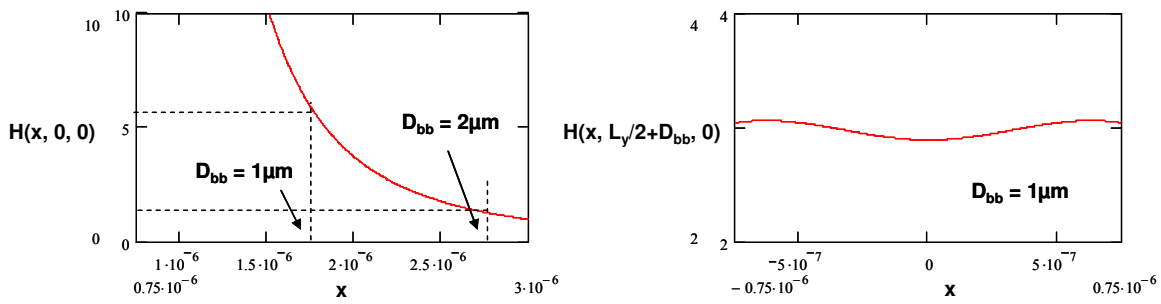


Figure VI.19 : Evolution du champ H pour d'une part y = 0 (figure de gauche) et d'autre part y = $L_y/2+D_{bb}$ (figure de droite).

On trouve qu'un plot proche voisin (plot situé sur le même axe des x) ressent un champ maximal de 6 Oe environ pour D_{bb} = 1 µm alors que ce champ est de 1 Oe pour D_{bb} = 2 µm.

Pour un plot de longueur L_x de 1,5 µm et de largeur L_y de 0,2 µm, le champ maximal ressenti par un plot proche voisin est négligeable (strictement inférieure à 1 Oe) pour D_{bb} = 2 µm.

En résumé, le champ magnétostatique produit sur les plots proches voisins devient négligeable pour D_{bb} = 2 µm pour des plots ayant une largeur égale ou inférieure à 1 µm et cela quelque soit la longueur L_x (1,5 ou 7 µm).

VI.6 Références

[Bertero95] G. A. Bertero, R. Sinclair, C.-H. Park, Z. X. Shen, Interface structure and perpendicular magnetic anisotropy in Pt/Co multilayers, J. Appl. Phys. 77 (8), 3953 (1995)

[Bonet99] Edgar Bonet, Retournement de l'aimantation des nanoaimants, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 28 octobre 1999

[Buda01] L.-D. Buda, Développement d'un code de calcul micromagnétique 2D et 3D : Application à des systèmes réels de types films, plots et fils, thèse de l'Université de Louis Pasteur, Strasbourg, 2001

[Cartier93] E. Cartier, J. H. Stathis, D. A. Buchanan, Passivation and depassivation of silicon dangling bonds at the Si/SiO_2 interface by atomic hydrogen, Appl. Phys. Lett. 63 (11), 1510 (1993)

[Cartier02] M. Cartier, S. Auffret, P. Bayle-Guillemaud, F. Ernult, F. Fettar, B. Dieny, Influence of deposition angle on the properties of NiO spin-valves, J. Appl. Phys. 91, 1436 (2002)

[Chapman98] J. N. Chapman, P. R. Aitchison, K. J. Kirk, S. McVitie, J. C. S. Kools, M. F. Gillies, Direct observation of magnetization reversal processes in micron-sized elements of spin-valve materials, J. Appl. Phys. 83 (10), 5321 (1998)

[Chapman99] J. N. Chapman, M. R. Scheinfein, Transmission electron microscopies of magnetic microstructures, J. Magn. Magn. Mater. 200, 729 (1999)

[Chu01] A. K. Chu, C. H. Chao, F. Z. Lee, H. L. Huang, Deposition of Polycrystalline AlN Thin Films by Coherent Magnetron Sputtering at Temperatures < 80°C, J. Electronic Materials 30 (1), 1 (2001)

[Comstock99] R. Lawrence Comstock, Introduction to Magnetism and Magnetic Recording, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., p. 45, 1999

[Cowburn99] R. P. Cowburn, D. K. Koltsov, A. O. Adeyeye, M. E. Welland, D. M. Tricker, Single-Domain Circular nanomagnets, Phys. Rev. Lett. 83 (5), 1042 (1999)

[Cowburn00] R. P. Cowburn, Property variation with shape in magnetic nanoelements, J. Phys. D : Appl. Phys. 33, R1-R16 (2000)

[Cowburn03] R. P. Cowburn, Superparamagnetism and the future of magnetic random access memory, J. Appl. Phys. 93 (11), 9310 (2003)

[Dieny98] B. Dieny, S. Sankar, M. R. McCartney, D. J. Smith, P. Bayle-Guillemaud, A. E. Berkowitz, Spin-dependent tunneling in discoutinuous metal/insulator multilayers, J. Magn. Magn. Mater. 185, 283-292 (1998)

[Fernandez00] A. Fernandez, C. J. Cerjan, Nucleation and annihilation of magnetic vortices in submicron-scale Co dots, J. Appl. Phys. 87 (3), 1395 (2000)

[Filipe97_1] A. Filipe, A. Schuhl, P. Galtier, Structure and magnetism of the Fe/GaAs interface, Appl. Phys. Lett. 70 (1), 129 (1997)

[Filipe97_2] A. Filipe, A. Schuhl, Magnetism of Fe thin layers on GaAs (001), J. Appl. Phys. 81 (8), 4359 (1997)

[Fine53] M. E. Fine, Magnetomechanical Effects in an Antiferromagnet, CoO, Reviews of Modern Physics 25 (1), 158 (1953)

[Gadbois98] J. Gadbois, J.-G. Zhu, The Effect of End and Edge Shape on the Performance of Pseudo-Spin Valve Memories, IEEE Transactions on Magnetics 34 (4), 1066 (1997)

[Girgis03] E. Girgis, R. D. Portugal, H. Loosvelt, M. J. Van Bael, I. Gordon, M. Malfait, K. Temst, C. Van Haesendonck, Enhanced Asymmetric Magnetization Reversal in Nanoscale Co/CoO Arrays : Competition between Exchange Bias and Magnetostatic Coupling, Phys. Rev. Lett. 91 (18), 187202-1 (2003)

[Gomez99] R. D. Gomez, T. V. Luu, A. O. Pak, K. J. Kirk, J. N. Chapman, Domain configurations of nanostructured Permalloy elements, J. Appl. Phys. 85 (8), 6163 (1999)

[Hausmanns02] B. Hausmanns, T. P. Krome, G. Dumpich, E. F. Wassermann, D. Hinzke, U. Nowak, K. D. Usadel, Magnetization reversal process in thin Co nanowires, J. Magn. Magn. Mater. 240, 297-300 (2002)

[Hillebrands02] B. Hillebrands, K. Ounadjela, Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures I, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 301-311, 2002

[Hubert98] A. Hubert and R. Schafer, Magnetic Domains, Springer-Verlag, Berlin, 1998

[Jackson62] J. Jackson, Classical Electrodynamics, Wiley, New York, 1962

[Jullière75] M. Jullière, Tunneling Between Ferromagnetic Films, Phys. Lett. 54A (3), 225 (1975)

[Kirk97] K. J. Kirk, J. N. Chapman, C. D. W. Wilkinson, Switching fields and magnetostatic interactions of thin film magnetic nanoelements, Appl. Phys. Lett. 71 (4), 539 (1997)

[Kirk99_1] K. J. Kirk, J. N. Chapman, C. D. W. Wilkinson, Lorentz microscopy of small magnetic structures (invited), J. Appl. Phys. 85 (8), 5237 (1999)

[Kirk99_2] K. J. Kirk, J. N. Chapman, S. McVitie, P. R. Aitchison, C. D. W. Wilkinson, Switching of nanoscale magnetic elements, Appl. Phys. Lett. 75 (23), 3683 (1999)

[Kirk01] K. J. Kirk, M. R. Scheinfein, J. N. Chapman, S. McVitie, M. F. Gillies, B. R. Ward, J. G. Tennant, Role of vortices in magnetization reversal of rectangular NiFe elements, J. Phys. D : Appl. Phys. 34, 160-166 (2001)

[Lee02] Y.-W Lee, S.-M. Yoon, C. G. Kim, C.-O. Kim, T. S. Yoon, Effect of microstructure on the induced magnetic anisotropy of Mumetal thin films, presented at the 8th International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2002, Xi'an, China, 10-14 June 2002)

[MacLaren97] J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, W. H. Butler, Validity of the Julliere model of spin-dependent tunneling, Phys. Rev. B 56 (18), 11 827 (1997)

[Maurice99] J.-L. Maurice, J. Briático, J. Carrey, F. Petroff, L. F. Schelp, A. Vaurès, Clusters obtained by sputter deposition of cobalt atoms on alumina, Philosophical Magazine A 79 (12), 2921-2934 (1999)

[McIntyre97] P. C. McIntyre, D. T. Wu, M. Nastasi, Interdiffusion in epitaxial Co/Pt multilayers, J. Appl. Phys. 81 (2), 637 (1997)

[McVitie88] S. McVitie, J. N. Chapman, Magnetic Structure Determination In Small Regularly Shaped Particles Using Transmission Electron Microscopy, IEEE Transactions on Magnetics 24 (2), 1778 (1988)

[Monso03] S. Monso, Fabrication et Tests de Points Mémoire Non-Volatiles à Base de Jonctions Tunnel Magnétiques, thèse de l'Université Joseph Fourier, 2003

[Moon01] D. W. Moon, Y. H. Ha, Y. Park, J.-W. Lee, J. Kim, S.-C. Shin, Atomic scale investigations of the Co/Pt(111) interface structure and magnetic properties, Appl. Phys. Lett. 79 (4), 503 (2001)

[Novosad02] V. Novosad, K. Yu. Guslienko, H. Shima, Y. Otani, S. G. Kim, K. Fukamichi, N. Kikuchi, O. Kitakami, Y. Shimada, Effect of interdot magnetostatic interaction on magnetization reversal in circular dot arrays, Phys. Rev. B 65, 060402(R) (2002)

[Novosad03] V. Novosad, M. Grimsditch, J. Darrouzet, J. Pearson, S. D. Bader, V. Metlushko, K. Guslienko, Y. Otani, H. Shima, K. Fukamichi, Shape effect on magnetization reversal in chains of interacting ferromagnetic elements, Appl. Phys. Lett. 82 (21), 3716 (2003)

[Popa04] A. P. Popa, Elaboration et caractérisation de nanostructures magnétiques, thèse de l'Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2004

[Prejbeanu01] I.-L. Prejbeanu, Configurations de l'aimantation dans des objets magnétiques à dimensionalité réduite. Relation entre magnétisme et transport, thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2001

[Rührig96] M. Rührig, B. Khamsehpour, K. J. Kirk, J. N. Chapman, P. Aitchison, S. McVitie, C. D. W. Wilkinson, The Fabrication and Magnetic Properties of Acicular Magnetic Nano-Elements, IEEE Transactions on Magnetics 32 (5), 4452 (1996)

[Sievers63] A. J. Sievers, M. Tinkham, Far Infrared Antiferromagnetic Resonance in MnO and NiO, Phys. Rev. 129 (4), 1566 (1963)

[Temst05] K. Temst, E. Girgis, R. D. Portugal, H. Loosvelt, E. Popova, M. J. Van Bael, C. Van Haesendonck, H. Fritzsche, M. Gierlings, L. H. A. Leunissen, R. Jonckheere, Magnetization and polarized neutron reflectivity experiments on patterned exchange bias structures, Eur. Phys. J. B 45, 261-266 (2005)

[Train99] C. Train, P. Beauvillain, V. Mathet, G. Pénissard, P. Veillet, Spectroscopic polar magneto-optical Kerr rotation on Co/Pt interface, J. Appl. Phys. 86 (6), 3165 (1999)

[Trémolet de Lacheisserie00] É. du Trémolet de Lacheisserie, Magnétisme. I- Fondements, EDP Sciences, 2000

[Tsymbal00] E. Y. Tsymbal, Theory of magnetostatic coupling in thin-film rectangular magnetic elements, Appl. Phys. Lett. 77 (17), 2740 (2000)

[Ueda01] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films, Appl. Phys. Lett. 79 (7), 988 (2001)

[Warot03] B. Warot, A. K. Petford-Long, T. C. Anthony, Magnetic properties of patterned tunnel junctions, J. Appl. Phys. 93 (10), 7287 (2003)

[Yuan92] S. W. Yuan, H. N. Bertram, J. F. Smyth, S. Schultz, Size Effects of Switching Fields of Thin Permalloy Particles, IEEE Transactions on Magnetics 28 (5), 3171 (1992)

VII CARACTERISATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES ET DE MAGNETOTRANSPORT DU DISPOSITIF TEST

VII.1 Introduction

La Figure VII.1 représente les dispositifs test qui ont été étudiés pendant cette thèse. Le fonctionnement du dispositif test nécessite l'application de quatre tensions. Par analogie avec un transistor bipolaire, nous avons utilisé les notations Vsub, Vemi, Vcol et Vdra qui signifient respectivement tension appliquée sur la base, l'émetteur, le collecteur et le drain. De même, les courants correspondants sont notés Isub, Iemi, Icol et Idra. Si l'injection et la collection d'électrons polarisés en spin entre l'émetteur et le collecteur est efficace et que les aimantations de l'injecteur et du collecteur se retournent à des valeurs de champ magnétique différentes H_{c1} et H_{c2}, on s'attend à observer une variation de la résistance R entre l'émetteur et le collecteur en fonction du champ magnétique H.

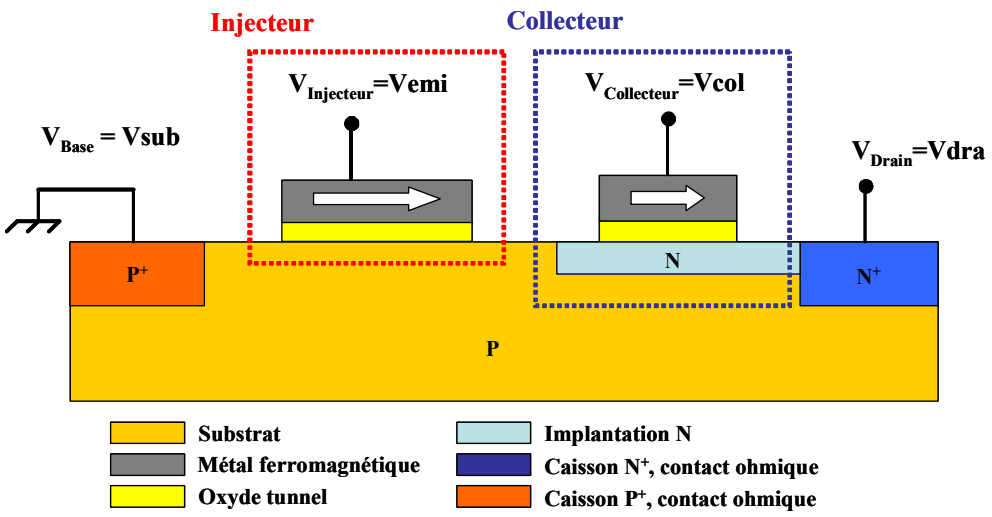


Figure VII.1 : Schéma représentant le dispositif test. L'émetteur (injecteur) et le collecteur ont des dimensions différentes pour avoir des champs coercitifs différents, H_{c1} et H_{c2} (voir le chapitre VI).

Plus précisément, à tensions constantes, l'existence d'une magnétorésistance (MR) se traduit par une variation du courant du collecteur, Icol. On s'attend à observer une caractéristique Icol(H) similaire à celle représentée schématiquement sur la Figure VII.2. On

passe d'un état parallèle à un état anti-parallèle en retournant l'aimantation de l'électrode de plus faible coercivité, puis on revient à un état parallèle après avoir retourné l'aimantation de l'électrode de plus forte coercivité.

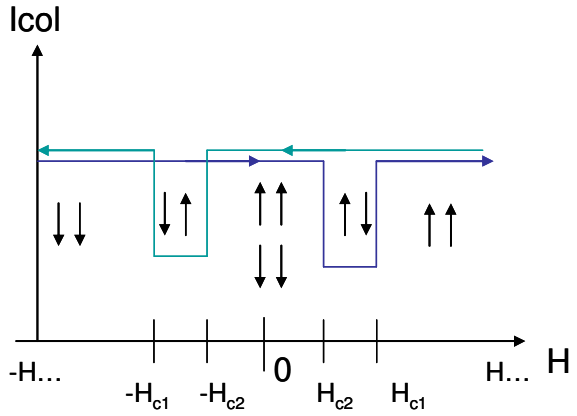


Figure VII.2 : Variation attendue du courant du collecteur, Icol en fonction du champ magnétique, H.

Dans le chapitre V, on a présenté les caractéristiques électriques des structures MIS de l'injecteur et du collecteur pris séparément. Dans les paragraphes suivants, on va présenter les caractéristiques électriques du dispositif complet. Notamment, on va déterminer le point de fonctionnement optimal qui réunit les conditions qui permettraient d'observer un maximum de magnétorésistance (MR). Les tentatives de mesure de MR présentées dans ce chapitre ont été effectuées sur les dispositifs test avec des électrodes micrométriques, les dispositifs test avec des électrodes sub-micrométriques n'étant pas encore fabriqués à la fin de la thèse. Or, nous avons vu au cours du chapitre précédent que dans ce cas l'anisotropie de forme ne permet pas de retourner sélectivement les aimantations des électrodes. Ceci empêcherait à priori de passer d'une manière nette d'une configuration parallèle à une configuration anti-parallèle ce qui compromettrait les chances d'observer une magnétorésistance. Cependant, on peut espérer détecter une variation de résistance sous champ magnétique variable quand les électrodes ferromagnétiques passent d'une configuration parallèle à une configuration où l'une des électrodes est globalement aimantée dans un sens et l'autre partiellement dans l'autre sens (voir le paragraphe VI.2.d).

Par la suite, on présentera les résultats obtenus avec des dispositifs test composés de deux structures MIS avec une barrière de 2 nm de SiO_2, les résultats obtenus avec une barrière d'Al_2O_3 étant similaires.

VII.2 Dispositif expérimental

La Figure VII.3 montre le dispositif expérimental qui a été monté pour caractériser électriquement le dispositif test et faire des mesures de magnétorésistance (MR). L'échantillon repose sur un porte-échantillon isolant dans l'entrefer d'un électro-aimant. Quatre pointes de tungstène établissent le contact électrique avec l'échantillon. La mesure est effectuée par un analyseur de semiconducteur Agilent HP 4155C. Cet appareil permet d'appliquer quatre tensions et de mesurer simultanément les quatre courants dans les pointes via quatre SMUs (Source Measurement Unit). La gamme de courant s'échelonne de 100 mA à quelques 10 fA. Pour atteindre une telle résolution, la connexion entre la pointe et l'appareil de mesure est réalisée par des câbles tri-axiaux représentés par la Figure VII.4. Ce type de câble est constitué de trois conducteurs coaxiaux : l'âme, la garde et le blindage.

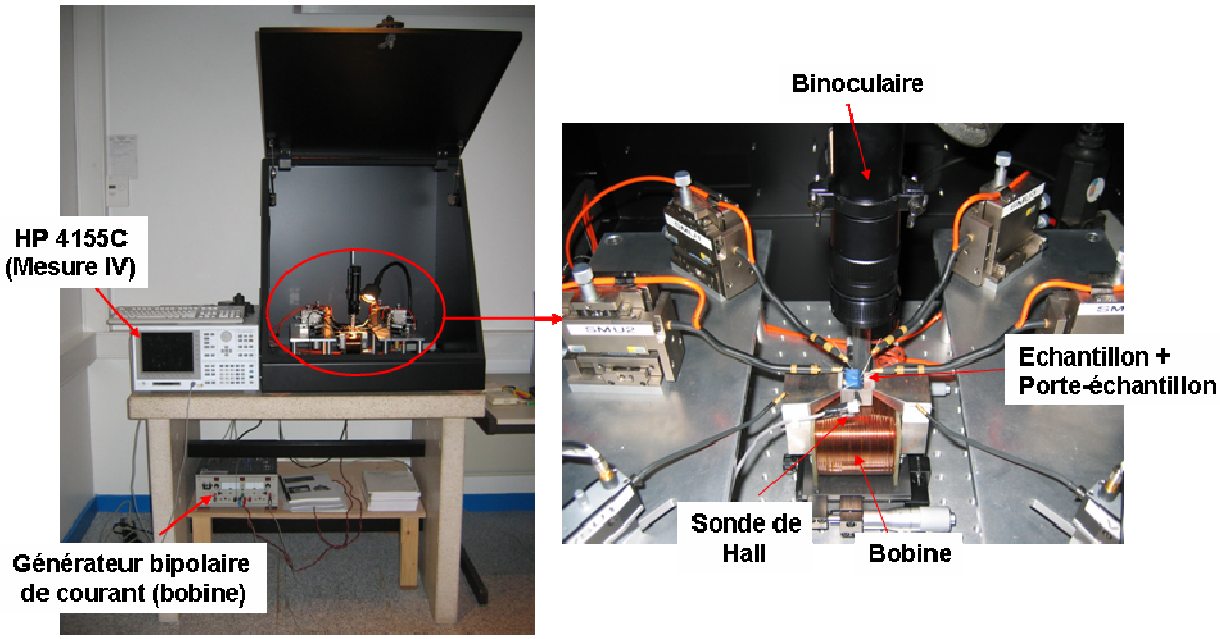


Figure VII.3 : Photographies montrant les divers éléments constituant le dispositif expérimental.

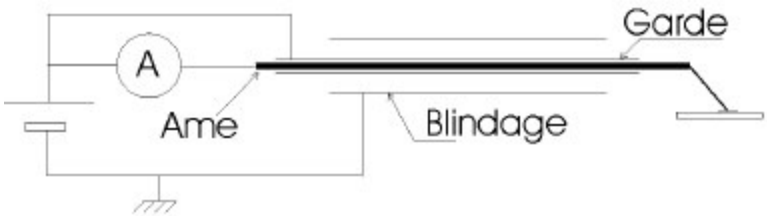


Figure VII.4 : Schéma de connexion des pointes.

Un générateur bipolaire de courant alimente une bobine pour produire un champ magnétique variable. Il est contrôlé via un VSU (Voltage Source Unit) de l'appareil HP 4155C qui permet d'appliquer aux bornes du générateur bipolaire une tension variable. Une sonde de Hall permet de mesurer la valeur du champ magnétique produit dans l'entrefer. Elle est alimentée via un VSU du HP 4155C qui applique à ces bornes 12 V en continu. Un VMU (Voltage Measurement Unit) du HP 4155C mesure la tension aux bornes de la sonde de Hall.

Les différentes caractérisations sont faites dans l'obscurité, les différents éléments du dispositif expérimental étant disposés dans une enceinte noire qui fait également office de cage de Faraday.

VII.3 Caractérisation électrique du dispositif

VII.3.a Caractérisation de l'injection des électrons

La Figure VII.5(a) et la Figure VII.5(b) représentent les deux mesures effectuées pour caractériser l'injection des électrons dans le silicium à partir de l'émetteur (source de spins).

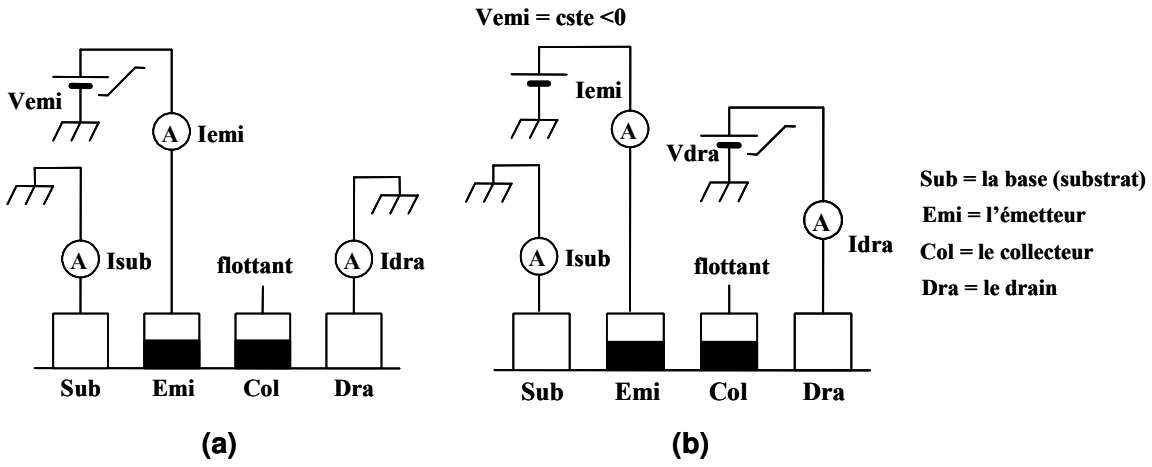


Figure VII.5 : Schémas représentant les mesures effectuées pour caractériser l'injection d'électrons. (a) Le substrat et le drain sont à la masse. La tension du collecteur est flottante et on applique une tension variable sur l'émetteur. (b) Le substrat est à la masse. La tension appliquée sur l'émetteur est constante. On fait varier la tension du drain de 0 à 2 V de façon continue.

La première mesure (voir la Figure VII.5(a)) consiste à mettre le substrat et le drain à la masse. La tension du collecteur est flottante. Afin de caractériser les différents régimes (inversion et accumulation) de l'émetteur (injecteur), la tension de l'émetteur varie de 0 V à 2 V pour

l'inversion et de 0 V à -2 V pour l'accumulation. On mesure l'évolution des courants traversant l'émetteur, la base et le drain en fonction de la tension appliquée sur l'émetteur.

La seconde mesure (voir la Figure VII.5(b)) consiste à mettre le substrat à la masse et à fixer la tension de l'émetteur à -1,6 V de façon à se mettre en régime d'accumulation de la structure MIS (le silicium est dopé p sous l'émetteur). La tension du drain varie de 0 V à 2 V. On cherche à déterminer si la tension appliquée sur le drain influence la répartition des courants traversant la base et le drain.

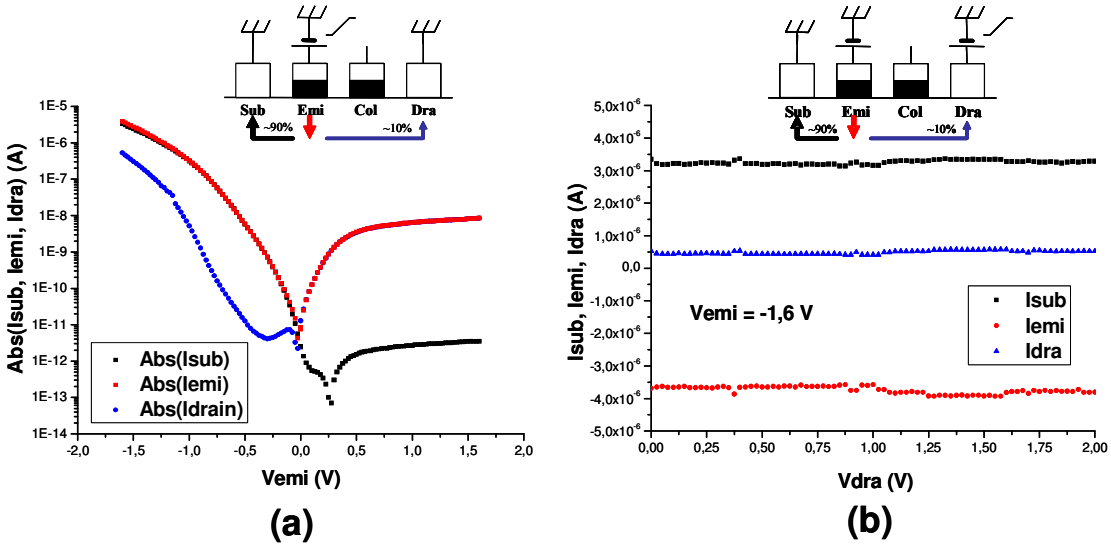


Figure VII.6 : Caractéristiques courant-tension obtenues pour (a) l'expérience décrite à la Figure VII.5(a) et pour (b) l'expérience décrite à la Figure VII.5(b). L'isolant de la structure MIS est du SiO_2 de 2 nm d'épaisseur. Le dispositif test a un injecteur de 1*5 µm².

La Figure VII.6(a) montre l'évolution des courants traversant l'émetteur, la base et le drain en fonction de la tension sur l'émetteur. On constate que la presque totalité du courant injecté par l'émetteur est collecté par la base. On a généralement $\mathrm{Isub} = \frac{9}{10}\mathrm{Iemi}$ pour des structures MIS avec un oxyde de SiO_2 de 2 nm d'épaisseur. Seulement 10 % du courant injecté va vers le drain. Ceci est en désaccord avec les simulations du dispositif qui prévoit dans le cas idéal (structures MIS parfaites et substrat de silicium exempt de défauts) que le courant passant par la base soit très faible comparé à celui passant par le drain (voir le chapitre III). Ce résultat de simulation électrique se comprend bien si l'on considère le diagramme de bandes d'énergie en coupe transverse du dispositif test représenté par la Figure VII.7. Les électrons injectés dans le silicium dopé p devraient suivre les énergies décroissantes vers le drain. Dans le cas d'une contamination du silicium par le Ni, le Fe ou le Co constituant le métal de grille, des niveaux

énergétiques E_t peuvent exister dans le gap du silicium. Les électrons injectés peuvent alors se recombiner avec des trous fournis par la base (caisson P^+) via ces centres de recombinaison. Les électrons peuvent aussi se recombiner avec des trous venant de la base via les états d'interface présents à l'interface Si/Oxyde. En effet, on a vu dans le chapitre V que l'interface présente une densité importante d'états d'interface de l'ordre de 10^{12} par cm^2. Ceci pourrait expliquer l'amplitude anormalement élevée du courant du substrat.

La Figure VII.6(b) montre l'évolution des courants traversant l'émetteur, la base et le drain en fonction de la tension appliquée sur le drain. Vdra varie de 0 à 2 V, la tension sur l'émetteur étant fixée à -1,6 V. On constate que les courants n'évoluent pas avec la tension appliquée sur le drain. Ceci fait de l'émetteur une source de courant « quasi-idéale » c'est-à-dire indépendante de la tension appliquée sur le drain. Ceci se comprend bien avec le diagramme énergétique de la Figure VII.7. Quand on applique une tension croissante positive sur le drain, la chute de potentiel dans la jonction PN est de plus en plus importante. Le niveau de Fermi du drain s'abaisse de plus en plus. La répartition des courants n'est pas affectée par la tension positive appliquée sur le drain. Le drain ne possédant pas de trous (caisson N^+), le courant de trous passant par la base n'a pas de raison d'augmenter.

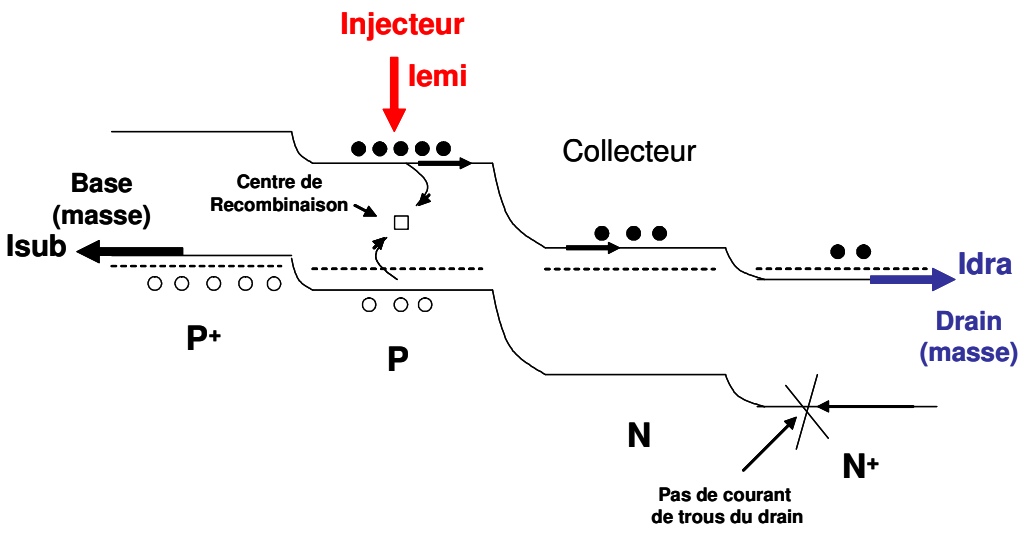


Figure VII.7 : Schéma représentant le diagramme de bandes d'énergie en coupe transverse du dispositif test. Les électrons injectés dans le silicium peuvent se recombiner avec des trous via des centres de recombinaison présents dans le gap du silicium ou les états d'interface présents à l'interface Si/Oxyde (de l'ordre de 10^{12} par cm^2).

VII.3.b Caractérisation de la collection des électrons

La Figure VII.8 représente les deux types de caractérisations effectuées pour étudier la collection des électrons. La première mesure (voir la Figure VII.8(a)) consiste à mettre le drain à la masse, les tensions de la base et de l'émetteur étant toutes les deux flottantes. Afin de caractériser les différents régimes (inversion et accumulation) de la structure MIS, la tension sur le collecteur varie de 0 V à - 2 V pour l'inversion et de 0 V à 2 V pour l'accumulation (le silicium est dopé n sous le collecteur). On mesure l'évolution des courants traversant le collecteur et le drain en fonction de la tension appliquée sur le collecteur.

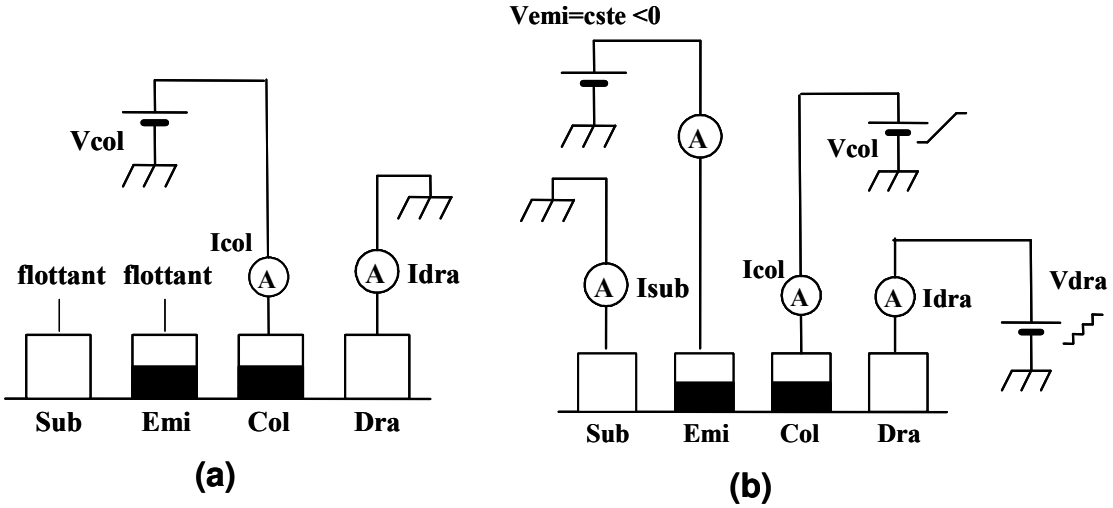


Figure VII.8 : Schémas représentant les mesures effectuées pour caractériser la collection d'électrons. (a) Les tensions de la base et de l'émetteur sont flottantes. Le drain est à la masse et on applique une tension variable sur le collecteur. (b) Le substrat est à la masse. On applique une tension sur l'émetteur constante de -1,6 V et une tension variable (de façon continue) sur le collecteur. La tension sur le drain varie par pallier de 0,25 V de 0 à 1 V.

La seconde mesure (voir la Figure VII.8(b)) est une mesure permettant de déterminer le point de fonctionnement du dispositif test qui correspond à une injection d'électrons par l'émetteur et à une collection par le collecteur. On met le substrat à la masse et on fixe la tension sur l'émetteur à -1,6 V (régime d'accumulation de la diode MIS, le silicium étant dopé p sous l'émetteur). La tension sur le collecteur varie de façon continue de 0 V à 1,6 V (régimes de déplétion et d'accumulation de la diode MIS, le silicium étant dopé n sous le collecteur). La tension sur le drain varie par pallier de 0,25 V de 0 à 1 V. Cette mesure permet, pour une tension donnée sur l'émetteur, de déterminer le couple de tensions à appliquer sur le collecteur et le drain

(Vcol, Vdra) pour avoir $\mathrm{Icol} = \frac{1}{10}\mathrm{Idra}$, rapport pour lequel on s'attend à observer un maximum de magnétorésistance (voir le chapitre III). On veut que le courant traversant le drain soit positif. En effet, dans ce cas, les électrons sont fournis au collecteur par l'émetteur (électrons potentiellement polarisés) et non par le drain (électrons non-polarisés). Pour une tension sur le collecteur trop petite, les électrons sont fournis par le drain (Idra <0) et ne sont donc pas polarisés.

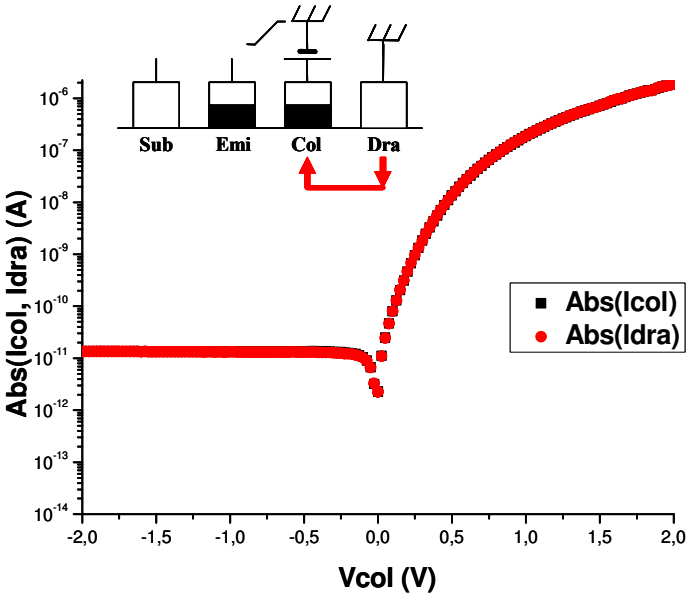


Figure VII.9 : Caractéristique courant-tension de la diode MIS sur silicium dopé n pour l'expérience décrite à la Figure VII.8(a). L'isolant de la structure MIS est du SiO_2 de 2 nm d'épaisseur. Le dispositif test a un collecteur de 1*2 µm².

La Figure VII.9 montre la caractéristique courant-tension obtenue sur la diode MIS sur silicium dopé n. La diode présente un régime d'inversion (plateau) et un régime d'accumulation. Cette caractéristique garantit le fait que l'on a bien une implantation de surface N en dessous du collecteur.

La Figure VII.10(a) et la Figure VII.10(b) montrent l'évolution de tous les courants traversant le dispositif test en fonction de la tension sur le collecteur pour une tension sur l'émetteur fixée à -1,6 V, le substrat étant mis à la masse et la tension sur le drain variant par pallier de 0,25 V de 0 V à 1V. On constate que les courants traversant la base et l'émetteur sont indépendants des tensions appliquées sur le collecteur et le drain. En revanche, on constate que

la répartition des courants d'électrons venant de l'émetteur entre le collecteur et le drain est fonction des tensions appliquées sur le collecteur et sur le drain (Vcol, Vdra). Lorsque le courant traversant le collecteur augmente, le courant traversant le drain diminue de la même quantité. En particulier, on constate que le couple de tensions appliquées Vcol = 1 V et Vdra = 0 V permet d'avoir des courants positifs dans le collecteur et dans le drain (les électrons viennent seulement de l'émetteur) et vérifie $\mathrm{Icol} = \frac{1}{10}\mathrm{Idra}$. C'est ce point de fonctionnement que nous avons utilisé par la suite pour essayer de mettre en évidence un signal de magnétorésistance.

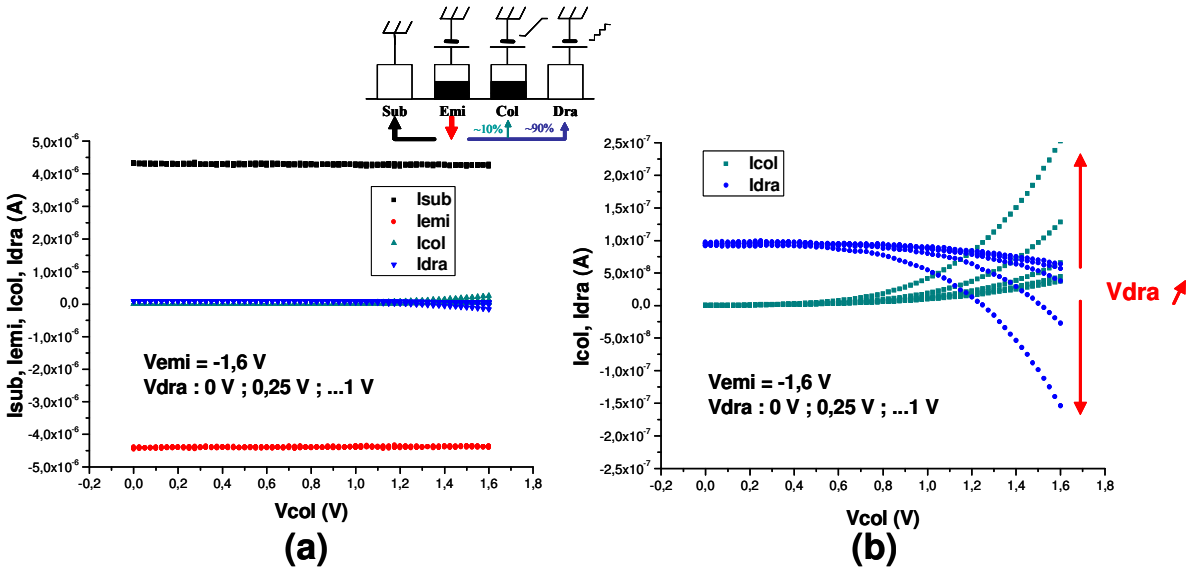


Figure VII.10 : Courants traversant le dispositif test en fonction de la tension sur le collecteur, la tension appliquée sur le drain variant par pallier (l'expérience est décrite sur la Figure VII.8(b)). (a) Tous les courants Iemi, Isub, Icol et Idrain sont représentés. (b) Un agrandissement de la Figure VII.10(a) est effectué pour Icol et Idra. L'isolant des structures MIS est du SiO_2 de 2 nm d'épaisseur. Le dispositif test a un injecteur de 1*5 µm² et un collecteur de 1*2 µm².

VII.4 Caractérisation des propriétés de transport du dispositif test sous champ magnétique extérieur

Pour essayer de mettre en évidence un signal de magnétorésistance, on applique une tension de -1,6 V sur l'émetteur. On se limite à cette valeur de tension pour éviter d'exposer la structure MIS à un stress électrique important, qui risquerait d'entraîner sa dégradation.

La Figure VII.11(a) représente les tensions appliquées sur le dispositif. La base et le drain sont à la masse. La tension appliquée sur le collecteur est positive de manière à collecter les

électrons venant du silicium (accumulation de la diode MIS sur silicium dopé n). Comme déterminé préalablement, le couple de tensions appliquées sur le collecteur et le drain est (Vcol, Vdra) = (1 V, 0V). La Figure VII.11(b) montre le courant du collecteur en fonction du champ magnétique appliqué. Après avoir saturé au préalable les aimantations des deux électrodes avec un champ magnétique de -1000 Oe, on balaie le champ de -300 à 300 Oe et de 300 Oe à -300 Oe (avec un pas de 1 Oe). On n'observe aucune variation du courant du collecteur qui serait la signature de l'injection et de la collection d'électrons polarisés en spin.

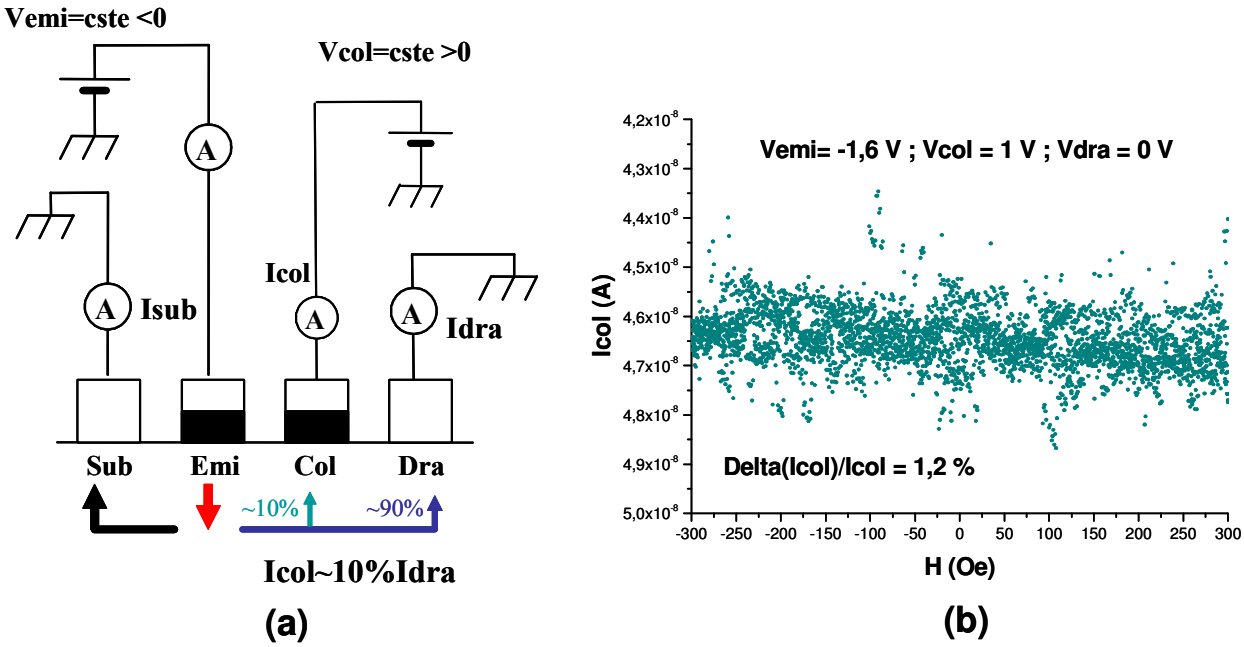


Figure VII.11 : (a) Schéma représentant les tensions appliquées sur les différentes électrodes du dispositif test pour la mesure de magnétorésistance. (b) Variation du courant du collecteur, Icol en fonction du champ magnétique, H.

Cette absence de variation du courant du collecteur en fonction du champ magnétique a été constatée sur un nombre important de dispositifs test que nous avons analysés. Sur ces dispositifs, nous avons pu faire varier des paramètres expérimentaux comme le rapport d'aspect des électrodes, l'existence ou non d'un canal n dans la zone s'étendant du collecteur jusqu'au bord de l'émetteur, l'épaisseur et la nature de l'oxyde tunnel (SiO_2 et Al_2O_3)… Trois hypothèses peuvent expliquer l'absence de signal de magnétorésistance :

- La première est le manque de sélectivité des électrodes magnétiques. Ceci peut empêcher l'obtention de l'état antiparallèle (voir le chapitre VI) ;
- La deuxième est liée à la contamination importante du silicium (voir le chapitre IV) ;

- La troisième est liée à la qualité de la barrière et à ce qu'elle peut entraîner comme mécanisme de transport assisté par des pièges (voir le chapitre V). Un tel mécanisme risque de conduire à la dépolarisation des électrons injectés dans le silicium.

Par ailleurs, notons que le bruit observé sur le courant du collecteur est très important. Il est d'environ 1 % et se trouve bien au-dessus de la limite de résolution de l'appareil de mesure. Un tel niveau de bruit est problématique si l'on cherche à détecter des variations de courant de l'ordre de quelques %.

VII.5 Analyse du bruit observé sur le courant du collecteur

La question qui se pose est de savoir si le bruit constaté sur le courant du collecteur est lié au dispositif expérimental lui-même ou au dispositif test. Pour ce faire, nous avons mesuré avec notre dispositif expérimental le bruit associé au courant dans une résistance de 10 MOhms alimentée par une tension de 1 V. Le courant traversant la résistance est alors de 0,1 µA qui est de l'ordre de grandeur des courants mesurés sur notre dispositif test. Le bruit observé est le bruit thermique de la résistance. On en conclut que les fluctuations de courant sont caractéristiques du dispositif test d'où la question sur son origine.

La présence de défauts à l'interface Si/SiO_2 et de pièges dans l'oxyde (phénomène de piégeage et de dépiégeage) peut contribuer au bruit observé [Sah66], [Blasquez86], [Viktorovitch95]. En effet, le nombre d'états d'interface occupés peut fluctuer spontanément lors de la capture ou l'émission d'un porteur du silicium. La capture ou l'émission d'un porteur par un piège dans l'oxyde situé proche de l'interface Si/SiO_2[12] peut faire fluctuer aussi le nombre de porteurs. Le bruit mesuré sur les courants peut être dû aussi à la recombinaison électrons-trous qui a lieu dans le silicium en raison de la contamination métallique qui est susceptible de créer des centres de recombinaison. La recombinaison aléatoire des électrons avec les trous entraîne une fluctuation de la densité locale des porteurs et donc une fluctuation de la résistance du substrat de silicium [Hsu70], [Kogan96].

---

[12] Le coefficient de capture C_{n0} d'un électron par un piège localisé à x_t de l'interface Si/SiO_2 s'écrit $C_{n0} = C_{ni} \exp(-x_t / l_0)$, avec C_{ni} le coefficient de capture d'un électron par un piège à l'interface et l_0 un paramètre dépendant de la masse effective des électrons et de la hauteur de barrière [Heiman65]. Pour Si/SiO_2, l_0 est de l'ordre de 0,5 Å. Le même mécanisme a lieu pour le cas des trous.

La Figure VII.12 représente différents mécanismes pouvant être responsables des fluctuations de courant observées.

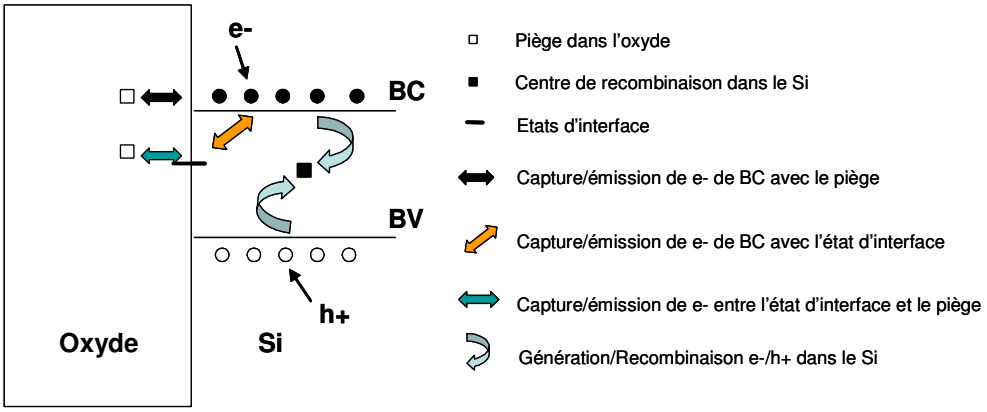


Figure VII.12 : Fluctuations de la densité de porteurs suite à l'échange d'électrons e- (de trous h+) avec des pièges localisés dans l'oxyde près de l'interface, avec des états d'interface ou/et avec des centres de recombinaison dans le silicium [Blasquez86], [Kogan96]. BC = bande de conduction et BV = bande de valence.

Par ailleurs, on a observé dans certains cas des variations discrètes de résistance (de courant) des structures MIS en fonction du temps. Ce type de variation, observé sur 10-20 % des structures MIS mesurées, concerne aussi bien la barrière de SiO_2 que la barrière d'Al_2O_3. La Figure VII.13 représente le courant Iemi, rapporté à sa valeur moyenne Imoy, traversant la structure MIS de l'émetteur (injecteur) en fonction du temps pour une barrière de SiO_2. Les mesures ont été effectuées en mettant le substrat à la masse et en appliquant une tension de -1,6 V sur l'émetteur. Le temps d'intégration est de 20 ms pour chaque point de mesure et le temps séparant deux mesures est de 90 ms.

Plusieurs auteurs ont déjà observés de telles variations discrètes dans les structures MIM, MIS ou barrières Schottky [Judd86], [Wakai87], [Farmer87], [Doudin97]. Ces variations discrètes de résistance tunnel sont attribuées au piégeage et dépiégeage des électrons dans l'oxyde. On parle de bruit télégraphique. Ce changement de résistance tunnel (ou fluctuations de forte amplitude) peut varier de 0,1 % à plus de 10 % [Farmer87]. Notons que les fluctuations de faible amplitude entre deux variations discrètes de courant ne sont pas dues à la limite de résolution de notre appareil de mesure[13].

---

[13] Pour $0 \leq |I| \leq 1$ µA, la résolution de l'appareil est de 100 pA. Pour $0 \leq |I| \leq 100$ nA, la résolution de l'appareil est de 10 pA. Ceci correspond seulement à une variation de Iemi/Imoy de l'ordre de 0,0001, Imoy étant la valeur moyenne du courant (voir la Figure VII.13).

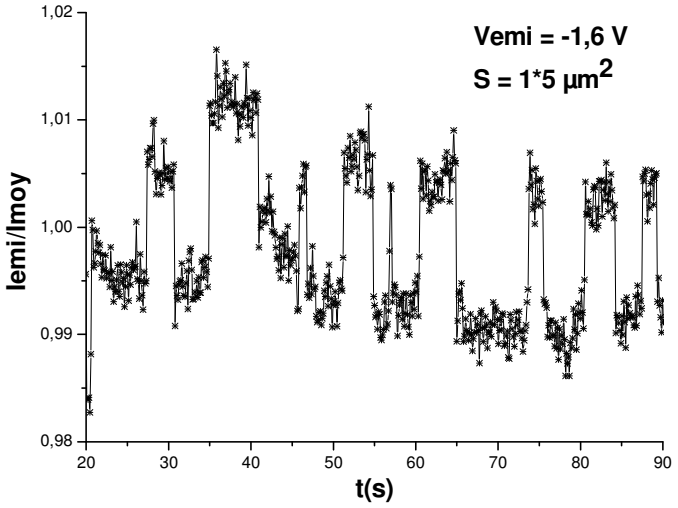


Figure VII.13 : Variations discrètes de courant mesurées sur la structure $Ni_{80}Fe_{20}/SiO_2$ (2 nm)/Si-p. Imoy est la valeur moyenne du courant. La surface S de l'émetteur (injecteur) est de 1*5 µm².

Ces variations discrètes de résistance qui peuvent être dues au piégeage et dépiégeage d'électrons dans des états localisés à l'intérieur de l'oxyde sont cohérentes avec un mécanisme de conduction assisté par des pièges localisés dans l'oxyde (voir le chapitre V). L'électron piégé altère la conductance de l'oxyde en chargeant l'état localisé, bloquant ainsi un canal de conduction. De plus, ce type de bruit n'est pas toujours une simple superposition de variations discrètes de résistance quand plusieurs états localisés sont activés en même temps. Dans certains cas, un comportement plus compliqué peut être observé en raison des interactions entre plusieurs pièges [Ralls84], [Wakai87]. On peut alors penser que les fluctuations observées à travers toutes les structures MIS s'expliquent en partie par de telles interactions entre pièges auxquelles peuvent se superposer les autres sources de fluctuations décrites plus haut (voir la Figure VII.12).

VII.6 Conclusion

Dans ce chapitre, un dispositif test pour l'injection et la collection de spin dans le silicium a été étudié dans le but de mettre en évidence un signal de magnétorésistance (MR). Les analyses réalisées sur ce dispositif ont toutes montré l'absence du signal de MR. Des hypothèses ont été avancées pour expliquer cet échec expérimental. Mise à part celle liée à l'absence de sélectivité sur le champ de retournement des aimantations des deux électrodes, les autres hypothèses soulignent la nécessité de pouvoir contrôler les mécanismes de transport dans ces dispositifs test. En particulier, il est essentiel de limiter, voir de supprimer, les canaux de transport faisant intervenir des états (pièges) dans la barrière d'isolant ou à l'interface isolant/silicium. Ceci passe par une diminution importante de la diffusion du métal 3d à partir de la grille ferromagnétique.

VII.7 Références

[Blasquez86] G. Blasquez, The nature of electronic conduction in thin insulating layers (chap. V), G. Barbottin and A. Vapaille (editors), Instabilities in silicon devices, North-Holland, 1986, p. 363-397

[Bubber02] R. Bubber, M. Mao, T. Schneider, H. Hegde, K. Sin, S. Funada, S. Shi, ALCVD AlO_x Barrier Layers for Magnetic Tunnel Junction Applications, IEEE Transactions on Magnetics 38 (5), 2724 (2002)

[Doudin97] B. Doudin, G. Redmond, S. E. Gilbert, J.-Ph. Ansermet, Magnetoresistance Governed by Fluctuations in Ultrasmall Ni/NiO/Co Junctions, Phys. Rev. Lett. 79 (5), 933 (1997)

[Farmer87] K. R. Farmer, C. T. Rogers, R. A. Buhrman, Localized-State Interactions in Metal-Oxide-Semiconductor Tunnel Diodes, Phys. Rev. Lett. 58 (21), 2255 (1987)

[Heiman65] F. P. Heiman and G. Warfield, The Effects of Oxide Traps on the MOS Capacitance, IEEE Elect. Dev. 12, 167 (1965)

[Hsu70] S. T. Hsu, Low-Frequency Excess Noise in Metal-Silicon Schottky Barrier Diodes, IEEE Trans. Elect. Dev. ED-17 (7), 496 (1970)

[Judd86] T. Judd, N. R. Couch, P. H. Beton, M. J. Kelly, T. M. Kerr, M. Pepper, Observation of discrete resistance levels in large area graded gap diodes at low temperatures, Appl. Phys. Lett. 49 (24), 1652 (1986)

[Kogan96] Sh. Kogan, Electronic noise and fluctuations in solids, Cambridge University Press, 1996, p. 118-129

[Ralls84] K. S. Ralls, W. J. Skocpol, L. D. Jackel, R. E. Howard, L. A. Fetter, R. W. Epworth, D. M. Tennant, Discrete Resistance Switching in Submicrometer Silicon Inversion Layers : Individual Interface Traps and Low-Frequency (1/f ?) Noise, Phys. Rev. Lett. 52 (3), 228 (1984)

[Sah66] C. T. Sah and F. H. Hielscher, Evidence of the surface origin of the 1/f noise, Phys. Rev. Lett. 17 (18), 956 (1966)

[Viktorovitch95] P. Viktorovitch, P. Louis, M. P. Besland, A. Chovet, Electrical Characterization of Metal-Oxide-InP Tunnel Diodes Based on Current-Voltage, Admittance and Low Frequency Noise Measurements, Solid-State Electronics 38 (5), 1035-1043 (1995)

[Wakai87] R. T. Wakai and D. J. Van Harlingen, Direct Lifetime Measurements and Interactions of Charged Defect States in Submicron Josephson Junctions, Phys. Rev. Lett. 58 (16), 1687 (1987)

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était l'étude de l'injection et de la collection de spin dans le silicium. Pour ce faire, un dispositif test a été fabriqué et étudié dans le but de mettre en évidence un signal de magnétorésistance (MR), signature d'une injection et d'une collection efficaces en spin dans le silicium. Cependant, les analyses réalisées sur ce dispositif ont toutes montré l'absence du signal de MR. Différentes études réalisées au préalable sur les propriétés électriques et magnétiques des structures Métal ferromagnétique/Oxyde/Si permettent d'émettre un certain nombre d'hypothèses pouvant expliquer l'absence de magnétorésistance et permettent de définir des axes de travail pour la suite. Les conclusions de ces études peuvent être résumées comme suit :

- La première étude a été consacrée à l'analyse des propriétés magnétiques des électrodes ferromagnétiques utilisées comme source d'électrons polarisés. Elle a montré que les électrodes de dimensions micrométriques ne permettent pas l'obtention d'une configuration anti-parallèle des aimantations des électrodes ferromagnétiques (voir le chapitre VI). Or, les tentatives de mesure de MR présentées dans cette thèse (voir le chapitre VII) ont été effectuées sur les dispositifs test avec ces électrodes micrométriques. Par conséquent, l'absence de signal de MR peut être reliée à l'absence d'une configuration anti-parallèle des aimantations des électrodes. Il paraît donc nécessaire de disposer d'électrodes ferromagnétiques avec des propriétés magnétiques mieux contrôlées. Nous avons montré au cours du chapitre VI que ceci est possible avec des électrodes de largeurs sub-micrométriques. En effet, nous avons défini la forme des électrodes ferromagnétiques « idéales », 0,25*3 μm^2 et 0,5*3 μm^2, pour avoir deux champs coercitifs différents et ainsi une bonne sélectivité de retournement des aimantations vis-à-vis d'un champ magnétique extérieur ;

- La deuxième étude a porté sur la qualité de la barrière et ce qu'elle peut entraîner comme mécanisme de transport assisté par des pièges (voir le chapitre V). Le contrôle des mécanismes de transport est un élément primordial pour l'injection d'électrons polarisés en spin. Ainsi, la qualité de la barrière de SiO_2 et les propriétés électriques des structures Métal ferromagnétique/Oxyde/Si (FMIS) ont-elles été étudiées au moyen de caractéristiques capacité-tension et

courant-tension. Il a été montré que le transport dans une structure FMIS avec 7 nm de SiO_2 s'effectuait par un mécanisme de type Pool-Frenkel (mécanisme assisté par des pièges dans l'oxyde). De même, des densités de courant élevées ont été constatées avec un oxyde de 2 nm d'épaisseur, qui ne peuvent pas être expliquées par un mécanisme tunnel direct. Ceci suggère un transport assisté par des états électroniques dans l'oxyde. Ce mécanisme de type « hopping » est conforté par le fait que le courant est indépendant de la température. L'origine de ces pièges dans l'oxyde n'a pas été identifiée avec certitude mais il est fortement probable qu'ils soient liés à la présence des impuretés métalliques venant de la grille ferromagnétique (voir le chapitre IV) ;

- La troisième étude a porté sur la contamination du silicium (voir le chapitre IV). En effet, les analyses TXRF et TOF-SIMS réalisées pour différentes compositions de matériaux ferromagnétiques ($Ni_{80}Fe_{20}$ et $Co_{90}Fe_{10}$) et différents oxydes (SiO_2 et Al_2O_3) indiquent que le Ni et le Co diffusent massivement à travers l'oxyde dans le silicium. De plus, la technique μPCD a montré que la présence de ces contaminants dans le silicium diminue significativement la durée de vie des électrons. Ce résultat a de fortes implications pour le transport cohérent en spin à travers la structure FMIS. En effet, l'interaction d'échange entre l'électron injecté et l'impureté métallique possédant un moment magnétique (Ni^{2+}, Ni^{3+}, par exemple) peut diminuer significativement la polarisation de spin. Ceci est rédhibitoire pour une injection efficace d'électrons polarisés en spin. On peut se demander si le dépôt PVD (dépôt physique) que l'on a utilisé est responsable d'une telle diffusion. En effet, les ions arrivent sur l'oxyde avec une certaine énergie et pourraient s'implanter dans les premières couches de ce dernier. Une fois implantés, ils pourraient diffuser dans l'oxyde et dans le silicium. Afin d'éviter une telle implantation, des techniques de dépôt telles que l'évaporation thermique ou la CVD (Chemical Vapor Deposition) sont à envisager. Notons que nous avons commencé à obtenir de « bonnes » structures FMIS[14] à partir du moment où on a utilisé une faible cinétique de dépôt PVD (≈ 0,5 Å/s). Des dépôts avec des fortes cinétiques (≈ 5 Å/s) et des distances cible-substrat plus faibles donnaient des structures FMIS avec des

[14] Les structures FMIS donnaient des caractéristiques capacité-tension « standards », nous garantissant ainsi que l'on avait bien encore un oxyde entre le métal ferromagnétique et le silicium.

oxydes extrêmement détériorés. Il paraît donc important de s'intéresser à la contamination en métaux 3d des oxydes et du silicium, en faisant varier les procédés de dépôt du métal ferromagnétique (PVD, CVD, évaporation thermique), la nature des oxydes et leur préparation (recuit de densification pour l'Al_2O_3, par exemple). Ceci permettra de déterminer la meilleure structure Métal ferromagnétique/Oxyde/Si (exempt de contamination) susceptible de permettre l'injection d'électrons polarisés en spin par un mécanisme tunnel direct, mécanisme qui conserve le spin.

Les résultats obtenus ont permis de définir plusieurs axes de travail pour la suite. Il s'agira principalement de diminuer au maximum la concentration des défauts dans l'oxyde et dans le silicium. Pour ce faire, il faudra envisager d'utiliser un procédé de dépôt de l'électrode ferromagnétique de type évaporation, réputé plus « doux » que la pulvérisation cathodique. On pourra espérer ainsi limiter la pénétration des atomes ferromagnétiques dans l'oxyde. Il faudra également envisager d'utiliser des oxydes de type Al_2O_3 ou MgO, habituellement employés dans les jonctions tunnel magnétiques, et qui sont de meilleures barrières à la diffusion que le SiO_2 utilisé dans notre étude. Ces axes de travail seront développés dans le cadre du projet Européen (IST-NMP) intitulé « Embedded MAgnetic Component » (2005-2008) dans lequel SPINTEC est chargé d'étudier les propriétés électriques et de magnétotransport des structures spintroniques à base de silicium.