



**HAL**  
open science

# Propriétés magnétiques, électriques et structurales et transport polarisé en spin dans des structures hybrides

## MnAs-GaAs

Benjamin Salles

► **To cite this version:**

Benjamin Salles. Propriétés magnétiques, électriques et structurales et transport polarisé en spin dans des structures hybrides MnAs-GaAs. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT: . tel-00570216

**HAL Id: tel-00570216**

**<https://theses.hal.science/tel-00570216>**

Submitted on 28 Feb 2011

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

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

# THÈSE

présentée à l'École Doctorale  
Physique et Chimie des Matériaux par

**Benjamin RACHE SALLES**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ PARIS 6 -  
PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité **Science des matériaux**

Sujet de thèse :

**Propriétés magnétiques, électriques et structurales et  
transport polarisé en spin dans des structures hybrides  
MnAs-GaAs**

**Soutenue le 30 septembre 2010 devant la commission d'examen**

|                       |                    |
|-----------------------|--------------------|
| M. Serge TATARENKO    | Rapporteur         |
| M. Philippe SCHIEFFER | Rapporteur         |
| M. Andrea GAUZZI      | Examineur          |
| M. Michel VIRET       | Examineur          |
| M. Victor H. ETGENS   | Directeur de thèse |
| M. Jean-Marie GEORGE  | Directeur de thèse |



# Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Serge Tatarenko et Philippe Schiefer d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je voudrais aussi remercier Andrea Gauzzi et Michel Viret de faire partie du jury.

Jean-Marie et Victor, je voudrais vous remercier d'avoir dirigé mes travaux ces trois années. J'ai beaucoup appris à vos côtés et je me sens prêt à affronter d'autres épreuves. Victor, merci pour ton accueil chaleureux depuis le début de mon stage de M2. Ta détermination et ton énergie m'ont toujours aidé à franchir les étapes et les obstacles. Jean-Marie, merci pour ton encadrement à Thales. J'ai énormément apprécié ta supervision et ta zen attitude. Et un merci tout particulier pour ton soutien dans mes projets à venir.

Je voudrais aussi remercier toute l'équipe de Boucicaut. Je commencerai par remercier Franck qui a été mon premier encadrant (de M2) dans cette longue aventure. Tu m'as beaucoup appris sur à peu près tout. Max, merci pour ta bonne humeur inébranlable, tes idées farfelues qui s'avèrent être de bonnes idées farfelues, et ta grande patience surtout pendant l'interprétation des spectres XPS. Mahmoud, merci pour les nombreuses discussions tout au long de cette thèse. Tu m'as appris qu'un argumentaire doit être parfait, sans quoi il y aura toujours quelqu'un qui trouvera la petite bête. Je te remercie en même temps que Victor de m'avoir appris à dégainer une clef de 13 plus vite que mon ombre. Un grand merci à Dominique pour toutes les longues séances de TEM. Je voudrais aussi remercier Yunlin pour sa solidarité et ses conseils pendant les séances TEM ainsi que pour tout ce que tu m'as appris sur l'espace réciproque. Merci aussi de m'avoir appris que parfois pour avoir raison il faut être d'accord avec l'autre. Je remercie aussi Dante pour les discussions téléphoniques quand j'étais aux fraises.

Je remercie aussi tout ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé pendant mon séjour à Thales. Je voudrais remercier Renato Bisaro d'avoir réalisé les

spectres de diffraction X. Merci beaucoup à Michael et particulièrement à Danièle Deneuve d'avoir été mes mentors dans la salle litho.

Un grand merci à Christophe David et Jean-Christophe Girard pour tout le travail que nous avons fait ensemble sur la microscopie AFM/MFM. Je remercie aussi Giancarlo Panaccione, Francesco Offi et Francesco Borgatti pour la super semaine que j'ai passé à l'ESRF et pour la patience que vous avez eu pour répondre à toutes mes questions.

Merci à tous les thésards de Thales et Boucicaut de me faire marrer tout le temps.

Un énorme merci aux Brax pour leur soutien durant ces trois années.

Je remercie enfin ma petite famille. Merci à Rosali la jolie de me donner le sourire aux lèvres tous les jours avant, pendant et après le boulot. Je terminerai par remercier minha gata qui me donne envie de réussir. Linda, obrigado por tua paciência, pelas correções, pelos conselhos...

Je dédie cette thèse à mes familles qui sont loin maintenant mais que je garde toujours très près.

## Liste des acronymes

|          |   |
|----------|---|
| AFM :    | atomic force microscopy (microscope à force atomique)   |
| HAXPES : | hard X-ray photoemission spectroscopy (spectroscopie de photoémission X dur)                                    |
| HRTEM :  | high resolution transmission electron microscopy (microscopie électronique en transmission en haute résolution) |
| LDI :    | longueur de diffusion inélastique   |
| MBE :    | molecular beam epitaxy (épitaxie par jets moléculaires)   |
| MC :     | monocouche  |
| MF :     | métal ferromagnétique   |
| MET :    | microscope électronique en transmission   |
| MFM :    | magnetic force microscopy (microscopie à gradient de force magnétique)  |
| RHEED :  | reflective high energy electron diffraction (diffraction d'électron sous incidence rasante)                     |
| SC :     | semiconducteur  |
| SQUID :  | superconducting quantum interference device   |
| STM :    | Scanning tunneling microscopy (microscope à effet tunnel)   |
| TMR :    | tunnel magnetoresistance (magnétorésistance tunnel)   |
| UHV :    | ultra high vacuum (ultravide)   |
| XPS :    | X-ray photoemission spectroscopy (spectroscopie de photoémission X)   |
| ZB :     | zinc-blende   |



# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Remerciements</b>  | <b>3</b>  |
| <b>Liste des acronymes</b>                                      | <b>5</b>  |
| <b>Introduction Générale</b>                                    | <b>11</b> |
| <b>I Élaboration et propriétés magnéto-structurales du MnAs</b> | <b>15</b> |
| <b>1 MnAs : État de l'art</b>                                   | <b>17</b> |
| 1.1 MnAs massif . . . . .                                       | 18        |
| 1.2 MnAs épitaxié . . . . .                                     | 23        |
| 1.2.1 Coexistence de phase $\alpha - \beta$ . . . . .           | 23        |
| 1.2.2 Exemples d'épitaxies de MnAs . . . . .                    | 27        |
| 1.2.3 MnAs sur GaAs(001) . . . . .                              | 28        |
| 1.3 Nano-objets de MnAs . . . . .                               | 32        |
| 1.3.1 Objets divers . . . . .                                   | 32        |
| 1.3.2 Clusters de MnAs dans une matrice de GaAs . . . . .       | 36        |
| <b>2 Couche mince de MnAs sur GaAs(001)</b>                     | <b>43</b> |
| 2.1 Élaboration d'une couche de MnAs sur GaAs(001) . . . . .    | 43        |
| 2.1.1 Préparation de la surface de GaAs . . . . .               | 44        |
| 2.1.2 Croissance du MnAs . . . . .                              | 49        |
| 2.2 Propriétés structurales . . . . .                           | 51        |
| 2.3 Propriétés magnétiques . . . . .                            | 52        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>3</b>   | <b>Clusters de MnAs dans une matrice de GaAs</b>  | <b>57</b>  |
| 3.1        | Élaboration d'une couche de clusters de MnAs dans du GaAs .   | 57         |
| 3.2        | Détermination de la concentration de Mn . . . . .   | 58         |
| 3.2.1      | Mesure $\theta - 2\theta$ . . . . .   | 59         |
| 3.2.2      | Oscillation RHEED . . . . .   | 64         |
| 3.3        | Propriétés structurales . . . . .   | 66         |
| 3.4        | Propriétés magnétiques . . . . .  | 71         |
| <b>II</b>  | <b>Caractérisations avancées</b>  | <b>75</b>  |
| <b>4</b>   | <b>Domaines magnétiques au bord d'une couche de MnAs/GaAs(001)</b>  | <b>77</b>  |
| 4.1        | Surface de croissance : plan $(1\bar{1}.0)$ du MnAs . . . . .   | 82         |
| 4.2        | Surfaces latérales du MnAs . . . . .  | 83         |
| 4.3        | Champ de fuite d'une couche de MnAs/GaAs(001): consé-<br>quences pour l'injection de spin . . . . .                 | 86         |
| 4.4        | Interaction pointe MFM-parois de domaines magnétiques . . .   | 88         |
| 4.5        | Conclusion . . . . .  | 93         |
| <b>5</b>   | <b>Étude spectroscopique du GaMnAs, du MnAs et du GaAs:MnAs</b>   | <b>95</b>  |
| 5.1        | Principe de la spectroscopie de photoémission . . . . .   | 96         |
| 5.2        | XPS <i>in situ</i> . . . . .  | 100        |
| 5.2.1      | Structure électronique du GaMnAs . . . . .  | 101        |
| 5.2.2      | Spectroscopie de photoémission X <i>in-situ</i> d'une couche<br>de GaMnAs avant et après recuit à haute température | 101        |
| 5.2.3      | Conclusion . . . . .  | 109        |
| 5.3        | Spectroscopie de photoémission X à très haute énergie . . . .   | 110        |
| 5.3.1      | Niveau de Fermi de l'or . . . . .   | 111        |
| 5.3.2      | Niveau Mn $3s$ . . . . .  | 112        |
| 5.3.3      | Niveau Mn $2p$ . . . . .  | 114        |
| 5.3.4      | Conclusion . . . . .  | 120        |
| <b>III</b> | <b>Transport tunnel polarisé en spin dans des jonc-<br/>tions MnAs/SC III-V/GaAs:MnAs/GaAs(001)</b>                 | <b>121</b> |
|            | <b>Introduction</b>   | <b>123</b> |
| <b>6</b>   | <b>Transport tunnel polarisé en spin</b>  | <b>125</b> |

---

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>7</b> | <b>Transport dans une jonction MnAs/AlAs/GaAs:MnAs</b> | <b>131</b> |
| 7.1      | Effet tunnel à faible champ magnétique . . . . .       | 132        |
| 7.2      | Effet tunnel à fort champ magnétique . . . . .         | 136        |
| 7.3      | Discussion et perspectives . . . . .                   | 139        |
|          | <b>Conclusion et perspectives</b>                      | <b>143</b> |
|          | <b>Bibliographie</b>                                   | <b>148</b> |
|          | <b>Liste des publications</b>                          | <b>169</b> |



# Introduction Générale

L'électronique de spin, domaine de recherche en forte expansion, est née de la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 [1,2]. Depuis, un grand effort a été mobilisé dans le but de contrôler le spin pour l'utiliser comme un vecteur d'information ou un moyen de stockage non volatile d'information. En 2006, les premières mémoires magnétiques non volatiles (MRAM de l'anglais *Magnetic Random Access Memory*), avec une capacité de stockage de 4 Mo en 2006 et 16 Mo en 2010, ont été fabriquées par *Freescale*. Même si la capacité de stockage dans les MRAM reste faible, des résultats récents révélés par *Hitachi* montrent qu'il est possible d'augmenter considérablement la densité d'information en stockant 2 bits par cellule élémentaire. Ces travaux prouvent que l'électronique de spin a déjà franchi le stade des perspectives vers celui de l'intégration dans l'électronique moderne.

Le couplage d'un matériau ferromagnétique avec un semiconducteur (SC) permettrait d'intégrer ce nouveau degré de liberté que constitue le spin aux propriétés optiques et logiques des SCs [3, 4]. De nos jours, deux familles de matériaux magnétiques sont utilisées pour l'élaboration d'hétérostructures hybrides matériau magnétique/SC : les SCs magnétiques dilués (DMS) [ex: (Ga,Mn)As] et les métaux ferromagnétiques (MF). Les DMS ont une très bonne compatibilité chimique et structurale avec les SCs (même structure cristalline) et, d'après les prédictions théoriques, peuvent avoir une température de Curie supérieure à la température ambiante [5]. Pourtant, la température de Curie la plus élevée mesurée sur un DMS est de 172 K sur une couche de GaMnAs [6]. Cette température de Curie reste trop basse par rapport à la température ambiante pour qu'une application soit envisageable dans un futur proche. C'est pour cela qu'un certain nombre de groupes de recherche étudient l'intégration des MF au sein de dispositifs à base de SC. Des résultats intéressants d'injection de spin dans des semiconducteurs comme GaAs [7-9] et Si [10] à partir de couches minces de MF épitaxiées, bien que pas encore

optimaux, attestent de la réussite de ce travail.

Cependant, la croissance d'un SC de bonne qualité structurale et électronique sur une couche mince de métal n'a toujours pas été accomplie. La difficulté réside dans le fait que, généralement, à la température de croissance standard d'un SC III-V, le métal diffuse à travers l'interface et réagit avec le semiconducteur [11, 12]. Pour éviter cette interdiffusion, il faut réduire la température de croissance du SC à une température proche de celle de la croissance du métal, détériorant ainsi la qualité structurale du SC [13].

L'élaboration de structures hybrides métal ferromagnétique/SC est une activité délicate exigeant un long et systématique travail d'optimisation des paramètres de croissance. Des effets de magnétorésistance ont déjà été observés sur des jonctions latérales pour différents couples MF/SC [8–10, 14, 15]. Plusieurs structures couplant un MF et un SC ont échoué à cause de problèmes d'interdiffusion [11, 12], d'états d'interface avec une faible polarisation [16] et d'une mauvaise qualité électronique du SC [13].

Le MnAs a séduit la communauté scientifique grâce à sa bonne compatibilité avec les SC III-V. Autant la croissance sur du GaAs(001) que celles sur du GaAs(111) ou AlAs(111) ont montré une interface nette, lisse et ayant un fort taux de polarisation [13, 17] et une faible réactivité [18].

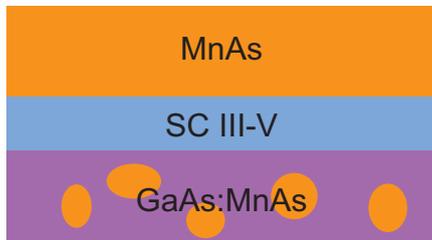
Pourtant, les effets de magnétorésistance tunnel restent relativement faibles par rapport aux espérances. Pour des hétérostructures de type MnAs/SC III-V/MnAs/GaAs(111), ces faibles résultats de magnétorésistance tunnel ont été attribués à la présence d'antisites d'As dans la barrière [13]. En effet, la croissance d'une jonction tunnel couplant un métal ferromagnétique à un SC est encore plus problématique que celle d'une jonction latérale<sup>1</sup>. Ceci est dû au fait que la température de croissance d'une barrière tunnel semiconductrice de bonne qualité ( $\sim 580^\circ\text{C}$ ) [19, 20] est bien supérieure à la température à partir de laquelle l'interdiffusion à l'interface MnAs/SC III-V se déclenche ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) [21]. Par conséquent, après la croissance de l'électrode inférieure, il n'est plus possible d'augmenter la température de l'échantillon à la température souhaitée pour une croissance optimale de la barrière.

L'équipe de Tanaka à l'université de Tokyo a proposé une jonction tunnel

---

1. Dans une jonction latérale, les électrodes ferromagnétiques qui assurent l'injection et la détection d'un courant polarisé en spin dans le canal SC sont au-dessus de celui-ci. Donc, la croissance du SC se fait avant celle de la couche de MF et peut être réalisée dans des conditions optimales (température de croissance supérieure à  $500^\circ\text{C}$ )

hybride MnAs/SC III-V permettant de recuire la barrière à haute température sans faire diffuser le métal dans la barrière semiconductrice [22].



**Figure 1** – Schéma d'une jonction tunnel de type MnAs/SC III-V/GaAs:MnAs

température entre 500 °C et 600 °C. Cette procédure permet d'améliorer la qualité électronique et structurale de la barrière. La structure est composée d'une électrode inférieure de clusters de MnAs dans une matrice de GaAs, d'une barrière semiconductrice et d'une électrode supérieure de MnAs (voir fig. 1).

Il s'avère que l'élaboration d'une telle structure est très complexe. Plusieurs paramètres sont à optimiser :

- la concentration de Mn dans le GaMnAs ;
- la taille des clusters (reliée à la température et à la durée du recuit et à l'épaisseur de la couche de GaMnAs) ;
- le moment de l'élaboration de la barrière (avant ou pendant le recuit de l'électrode inférieure) ;
- les conditions de croissance de l'électrode supérieure.

L'objectif de ce travail de thèse était dans un premier temps d'étudier les propriétés magnétiques, structurales et électroniques des électrodes ferromagnétiques à base de MnAs permettant la réalisation de jonctions tunnel magnétiques pour l'étude du transport tunnel polarisé à travers une barrière semiconductrice de haute qualité structurale et électronique. Dans un deuxième temps, j'ai élaboré des jonctions tunnel magnétiques à base du couple MnAs/SC III-V afin d'étudier le transport polarisé en spin à travers une barrière semiconductrice.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) et l'Unité mixte de physique CNRS/Thales. Cette collaboration a permis le partage d'une expertise dans le domaine de la croissance et de la physique des matériaux (INSP), avec celle de l'électronique de spin (UMP CNRS/Thales).

L'originalité de ce travail est de remplacer l'électrode inférieure métallique (couche mince de MnAs) par une couche granulaire de MnAs dans une matrice de GaAs (GaAs:MnAs) [22]. L'élaboration de l'électrode inférieure est réalisée en deux étapes : la croissance d'une couche de GaMnAs suivie d'un recuit à une

Ce manuscrit est organisé en trois parties. Dans la première partie, je présenterai d'abord un condensé des connaissances accumulées sur le MnAs sous différentes formes telles que le MnAs massif, en couche mince et sous forme de nano-objets (nano-fils, clusters...) (**chapitre 1**). Ensuite, je décrirai l'élaboration par MBE ainsi que les caractérisations structurales et magnétiques réalisées sur une couche mince de MnAs sur du GaAs(001) (**chapitre 2**) et sur une couche de GaAs:MnAs/GaAs(001) (**chapitre 3**).

Dans la deuxième partie, je présenterai des mesures particulières qui ont permis d'accéder à de nouvelles informations sur le MnAs en couche mince et sous forme de clusters. Des mesures de AFM/MFM réalisées sur la tranche d'une couche de MnAs/GaAs(001) nous ont permis d'observer la structure des domaines magnétiques sur le bord de la couche (**chapitre 4**). Ensuite, deux études de photoémission, une *in situ* et l'autre à très haute énergie, qui nous ont permis d'accéder à des informations importantes sur la structure électronique de la couche de GaAs:MnAs, seront présentées (**chapitre 5**).

Enfin, dans la troisième partie, je donnerai tout d'abord les notions théoriques nécessaires à la compréhension du phénomène de magnétorésistance tunnel (**chapitre 6**). Ensuite, je décrirai les mesures de magnétorésistance effectuées sur des jonctions tunnel MnAs/SC III-V/GaAs:MnAs (**chapitre 7**).

## Première partie

# Élaboration et propriétés magnéto-structurales du MnAs



# Chapitre 1

## MnAs : État de l'art

*Rien de ce qu'il est bon de savoir  
ne peut être compris avec l'esprit.*

Woody Allen

Les études sur MnAs ont commencé il y a plus d'un siècle [23]. Depuis, l'évolution des propriétés de ce matériau en fonction de la température, de la pression ou du champ magnétique ont déjà fait le sujet de nombreuses études. Parmi ces travaux, un grand nombre porte sur la séquence de transitions de phase magnéto-structurales du MnAs entre 260 K et 400 K.

Tanaka *et al.* ont réalisé en 1994 la première couche mince de MnAs par épitaxie par jets moléculaires (MBE de l'anglais *molecular beam epitaxy*) [24]. Cela a constitué le premier pas vers l'intégration du MnAs dans des structures hybrides, permettant de ce fait son incorporation dans des hétérostructures fonctionnelles pour l'électronique moderne. Il s'avère que, de part son caractère magnétostrictif [25], le comportement des propriétés du MnAs épitaxié avec la température est différent de celui du MnAs massif. En effet, les contraintes épitaxiales engendrent une coexistence de phase, inexistante sur le MnAs massif, sur une large gamme de températures autour de la température ambiante. La compréhension de cette coexistence de phase ainsi que des questions d'ordre pragmatique sur le moyen d'utiliser les propriétés magnétiques (électronique de spin) et/ou magnéto-structurales, contrôle de la topographie à travers le contrôle de la transition de phase [26, 27] de ces

couches minces au profit de l'électronique moderne sont des sujets d'actualité. Mosca *et al.* ont montré que l'on peut contrôler l'effet magnéto-calorique du MnAs par les contraintes épitaxiales [26]. On pourrait imaginer d'utiliser le pouvoir réfrigérant de matériaux exhibant un fort effet magnéto-calorique, tel que le MnAs, pour le refroidissement de composant micro-électronique. Il a aussi été démontré qu'il est possible de retourner l'aimantation d'une couche de fer déposée sur une couche de MnAs par une variation de température [28]. En tout cas, il est envisageable de fabriquer une jonction tunnel magnétique au-dessus d'une couche de MnAs (par exemple Fe/MgO/Fe) où l'on puisse renverser l'aimantation de l'électrode inférieure (celle en contact avec la couche de MnAs) sans appliquer de champ magnétique mais en faisant varier la température.

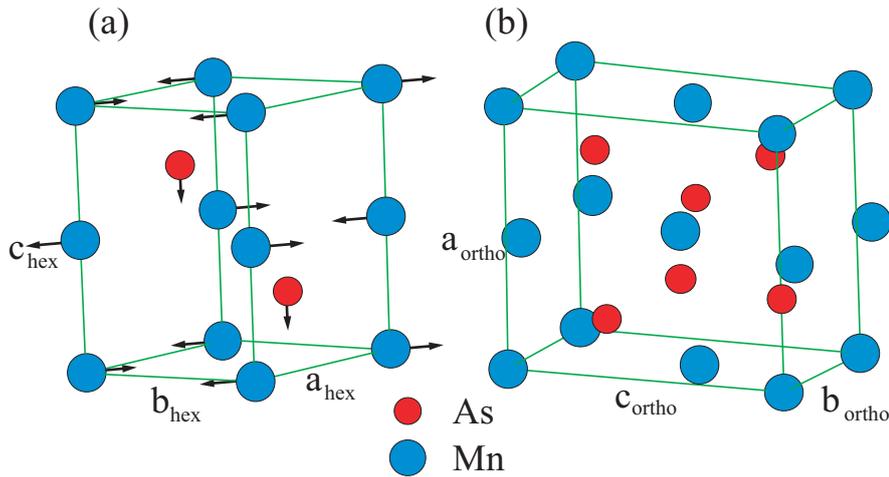
Plus récemment, le MnAs a pu être élaboré sous différentes formes, notamment sous forme de clusters enfouis dans une matrice de GaAs. Des clusters ayant une structure hexagonale ont déjà été utilisés comme électrode inférieure pour l'élaboration de jonctions tunnel magnétiques. Des résultats plus impressionnants ont été obtenus à partir de clusters supposés zinc-blende (ZB) où des effets de magnétorésistance de  $10^5$  % ont été obtenus [29]. De plus, selon des calculs *ab initio*, ces clusters seraient demi-métalliques, c'est-à-dire qu'ils auraient une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi.

Ce chapitre sera consacré à la description des propriétés magnétiques et structurales du MnAs sous ses différentes formes. Dans un premier temps, les propriétés du MnAs massif sont détaillées, avec un accent particulier sur la succession de transitions magnéto-structurales qu'il subit en fonction de la température, de la pression et du champ magnétique (1.1). Ensuite, une partie traitera des propriétés du MnAs épitaxié (1.2), dans laquelle il sera particulièrement question du MnAs épitaxié sur du GaAs(001), épitaxie étudiée et caractérisée dans le cadre de cette thèse. Enfin, l'élaboration et les propriétés de nano-structures de MnAs seront présentées (1.3). Une attention particulière est donnée aux clusters MnAs dans une matrice de GaAs (1.3.2).

## 1.1 MnAs massif

Le MnAs est un métal ferromagnétique à basse température ( $T < 313$  K). Les propriétés physiques du MnAs ont une évolution complexe en fonction de la température, de la pression ou du champ magnétique. On distingue trois phases séparées par deux transitions magnéto-structurales.

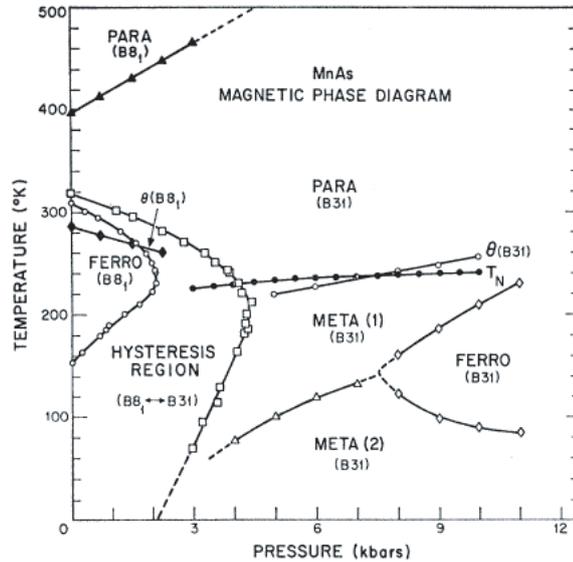
En dessous de 313 K, le MnAs massif est ferromagnétique, avec une structure hexagonale de type NiAs ( $B8_1$ ), appelée phase  $\alpha$  (fig. 1.1). A température ambiante, le paramètre de maille dans le plan basal est  $a_{hex} = 3,724 \text{ \AA}$  et celui selon l'axe de la maille est  $c_{hex} = 5,706 \text{ \AA}$  [30]. Il a une anisotropie magnétocristalline uniaxiale très forte avec un axe difficile selon l'axe  $c_{hex}$  ( $K = 1,2 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ ) [31]; l'anisotropie magnétocristalline est presque inexistante dans le plan basal [31]. L'aimantation par atome de Mn à basse température est d'environ  $3,6 \mu_B$  [32,33]. Lorsque la température s'approche de 313 K, le paramètre de maille  $a_{hex}$  diminue linéairement alors que le paramètre de maille  $c_{hex}$  augmente [30]. Autour de 313 K, le coefficient de dilatation thermique est négatif et atteint une valeur considérable, dépassant  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [34–36].



**Figure 1.1** – (a) Maille hexagonale du MnAs dans les phases  $\alpha$  et  $\gamma$ ; Les flèches indiquent le déplacement des atomes de Mn et d'As lors de la transition  $\alpha \rightarrow \beta$  (parallèle à l'axe  $[110]$ ); (b) maille orthorhombique de la phase  $\beta$  du MnAs. Les atomes de Mn se sont déplacés selon  $b_{ortho}$  pour former la maille orthorhombique.

À  $T_{C1} = 313 \text{ K}$ , le MnAs subit une transition de phase magnéto-structurale du premier ordre vers une phase non ferromagnétique (phase  $\beta$ ). Lors de cette transition, les atomes de Mn se déplacent dans le plan basal, le long de l'axe  $[110]$  brisant la symétrie hexagonale pour former une structure orthorhombique de type MnP ( $B3_1$ ) (fig. 1.1). Les atomes d'As se déplacent selon l'axe  $c_{hex}$  afin de maintenir la distance As-Mn constante. Cette transition s'accompagne d'une diminution discontinue du paramètre de maille

dans le plan basal de environ 1%, d'une augmentation de la densité de environ 2 % [34, 35, 37] et d'une chaleur latente de 1.8 cal/g [38]. Les paramètres de la maille orthorhombique à température ambiante sont  $a_{ortho}=5,72 \text{ \AA}$ ,  $b_{ortho}=3,676 \text{ \AA}$  et  $c_{ortho}=6,379 \text{ \AA}$ . Les axes  $a_{ortho}$  et  $b_{ortho}$  sont respectivement parallèle à  $c_{hex}$  et  $a_{hex}$ . Des mesures magnétométriques [39] ainsi que des calculs *ab initio* [40] ont montré que le couplage magnéto-élastique est plus fort dans le plan basal de la maille hexagonale. Le diagramme de phases magnéto-structurales du MnAs en fonction de la température et de la pression (fig. 1.2) a été tracé par Menyuk *et al.* [41]. D'après ce diagramme, on comprend que, d'une part, plus on augmente la pression, plus on favorise la phase avec un plus petit volume (la phase  $\beta$ ); et que, d'autre part, plus on augmente la température, plus on favorise la phase avec un ordre magnétique plus faible (la phase  $\beta$ ). Une hystérésis caractéristique des transitions de premier ordre est observée autant avec une variation de la pression qu'avec une variation du champ magnétique ou de la température (1.2.3).



**Figure 1.2** – Diagramme de phases du MnAs en fonction de la température et de la pression [41]

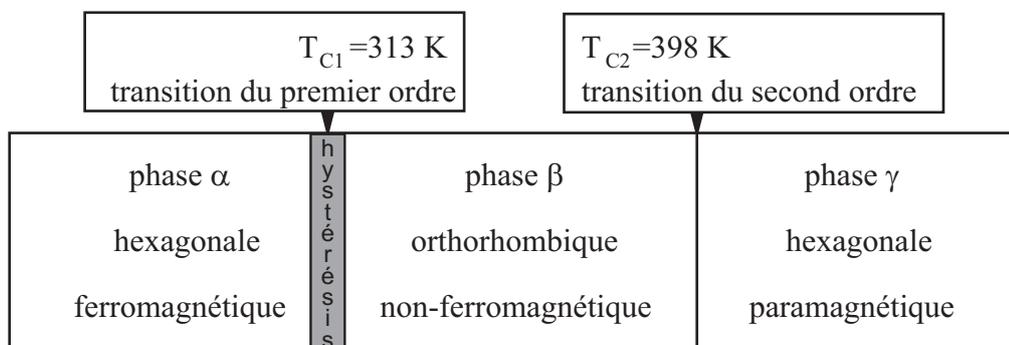
L'ordre magnétique de la phase  $\beta$  est toujours un sujet de controverse. En 1951, Guillaud mesura une susceptibilité magnétique négative pour le MnAs entre 313 K et 400 K laissant comprendre que la phase  $\beta$  serait anti-ferromagnétique [42]. Quelques années plus tard, en 1955, Bacon et Street

démontrèrent le contraire par une expérience de diffraction de neutron sur une poudre de MnAs où ils ne trouvèrent pas d'ordre magnétique à longue portée [43]. En 1962, Bean et Rodbell développèrent un modèle thermodynamique décrivant la transition de phase du premier ordre en faisant l'hypothèse que la phase  $\beta$  est paramagnétique [25]. Leur modèle permet d'ajuster convenablement l'évolution de l'aimantation du MnAs en fonction de la température pour différentes pressions. Par ailleurs, Goodenough et Kafalas montrèrent en 1967 qu'il est possible que la phase  $\beta$  ait une configuration magnétique bas spin [44]. Ceci expliquerait la chute de l'aimantation lors de la transition sans avoir à faire d'hypothèse sur l'ordre magnétique de la phase  $\beta$ . Deux ans plus tard, Menyuk *et al.* mirent au point un magnétomètre VSM (de l'anglais *Vibrating Coil Magnetometer*) où une pression hydrostatique peut être appliquée à l'échantillon [41]. Ceci leur a permis de mesurer la variation du moment magnétique  $\mu$  par atome de Mn dans la phase  $\beta$  en fonction de la température. Ils observèrent un maximum de  $\mu$  autour de 10 °C qui devait correspondre à la température de Néel de la phase  $\beta$ , ce qui montre cette fois-ci que la phase  $\beta$  doit être anti-ferromagnétique. Plus récemment, des calculs *ab initio* réalisés par Sandratskii *et al.* ont montré qu'un état paramagnétique est celui de plus basse énergie [45]. Parallèlement, des calculs *ab initio* sur les propriétés magnéto-structurales de MnAs effectués par Rungger et Sanvito ont montré que l'état fondamental de la phase  $\beta$  serait anti-ferromagnétique mais que la température de Néel serait inférieure à la  $T_{C1}$  [40]. Pour observer l'ordre anti-ferromagnétique, il faudrait stabiliser la phase  $\beta$  à une température plus basse en appliquant une forte pression dans le plan basal. Bauer *et al.* prétendent avoir confirmé ce résultat par l'observation d'un ordre anti-ferromagnétique dans une couche de MnAs sous contrainte épitaxiale par PEEM [46]<sup>1</sup>. De plus, Takagaki *et al.* observèrent une croissance abrupte de la résistivité d'une couche de MnAs épitaxiée en chauffant la couche à  $T = T_{C1}$ , puis une diminution progressive de la résistivité jusqu'à  $T = T_{C2}$  [47] (voir figure 1.3). Ils évoquent la possibilité que cet accroissement de la résistivité soit lié à un ordre anti-ferromagnétique dans la phase  $\beta$ . En effet, un ordre anti-ferromagnétique peut doubler la maille élémentaire, et par conséquent réduire la zone de Brillouin par deux, ouvrant ainsi un "gap" au niveau de Fermi. Une augmentation de la température détériorerait l'ordre anti-ferromagnétique et, ainsi, fermerait le gap et diminuerait

---

1. Notons tout de même qu'aucune structuration en domaine n'a été observée dans la phase  $\beta$ .

la résistivité.



**Figure 1.3** – Description des trois phases magnéto-structurales de MnAs.

Je voudrais faire remarquer que, d'un côté, la maille élémentaire de la phase  $\alpha$  a une symétrie d'un ordre plus élevé que celle de la phase  $\beta$ . D'un autre côté, l'ordre magnétique de la phase  $\alpha$  a une symétrie d'un ordre plus bas que celui d'une phase paramagnétique. Or, il est raisonnable de penser que l'évolution de la structure cristalline avec la température est liée à l'évolution de l'interaction magnétique. Donc, une augmentation de la symétrie de l'ordre magnétique lors de la transition de phase du premier ordre devrait être accompagnée par une augmentation de la symétrie de la structure cristalline. J'ajouterai aussi que la symétrie d'un système isolé ne peut qu'augmenter avec la température. J'arrive à la conclusion qu'une réduction de la symétrie de la structure cristalline (hexagonale  $\rightarrow$  orthorhombique) n'est pas compatible avec une augmentation de la symétrie de l'ordre magnétique (ferromagnétique  $\rightarrow$  paramagnétique). On peut conclure par ce raisonnement que la phase  $\beta$  ne peut pas être paramagnétique (symétrie élevée) mais doit être anti-ferromagnétique. Je finirai cette remarque sur un rapide commentaire sur l'ensemble des mesures faites dans le but d'étudier l'ordre magnétique de la phase  $\beta$  : il me semble que, si l'on attribue un ordre anti-ferromagnétique à courte portée à la phase  $\beta$ , l'ensemble des résultats peut être cohérent. En effet, un ordre à courte portée ne peut pas être détecté par des mesures de diffraction. Seule une étude spectroscopique sur un monocristal de MnAs pourrait caractériser le couplage magnétique de la phase  $\beta$  [46].

À plus haute température ( $T_{C2} = 398 \text{ K}$ ) le MnAs massif subit une transition de phase du deuxième ordre où il retrouve une structure hexagonale

(phase  $\gamma$ ) qui est paramagnétique [35]. Après cette transition, le coefficient de dilatation thermique diminue fortement [34–36].

## 1.2 MnAs épitaxié

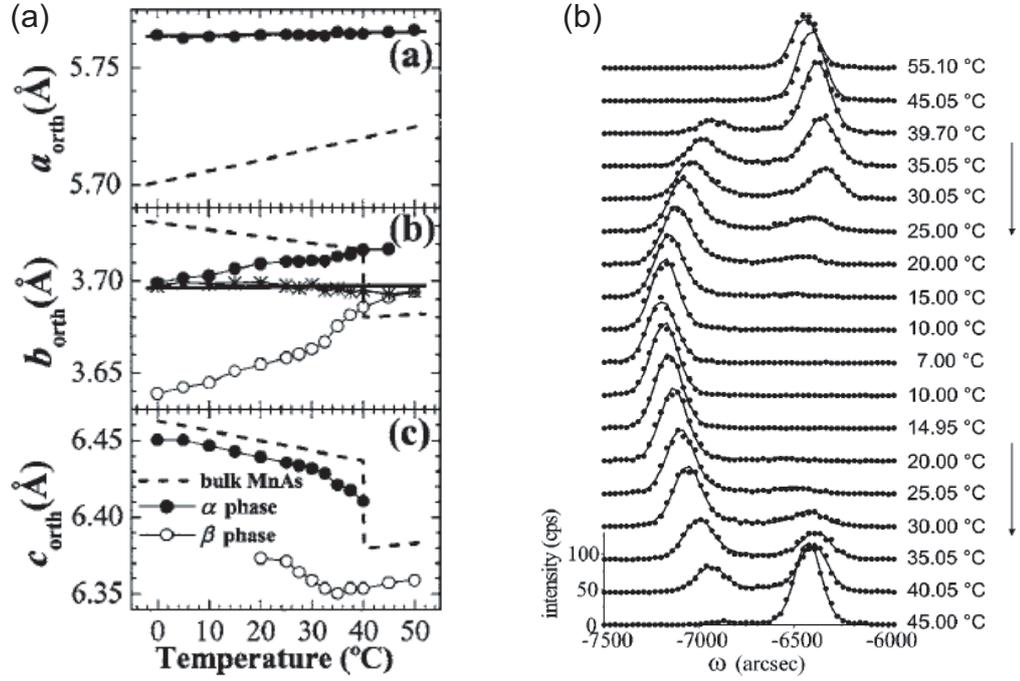
Le MnAs fut épitaxié pour la première fois en 1994 par Tanaka [48]. Le fait que le MnAs puisse être déposé *in situ*, c'est-à-dire dans un bâti MBE dédié à la croissance de structures hybrides MnX/III-V (X= As, Sb, P), permet d'envisager la croissance de toute une structure de type vanne de spin [7] ou filtre à spin [49] dans un système standard, ce qui présente un avantage considérable par rapport à d'autres métaux ferromagnétiques (Fe, Co, CoFeBr...).

### 1.2.1 Coexistence de phase $\alpha - \beta$

Contrairement au MnAs massif, le paramètre de maille du MnAs épitaxié ( $a_{epi}$ ) ne peut pas évoluer librement au cours des changements de température. Le paramètre de maille relaxe totalement vers le paramètre de maille du MnAs massif dès le début de la croissance [?, 50] (l'épaisseur critique est inférieure au nanomètre). Après la croissance, pour que la cohérence entre la couche et le substrat soit respectée, le paramètre de maille à l'interface ( $a_{epi}$ ) MnAs/GaAs ne peut plus évoluer. Il en résulte que la transition de phase du premier ordre (variation discontinue du paramètre  $a_{hex}$ ) ne peut plus se faire de manière abrupte. Je décrirai par la suite la transition de phase du premier ordre pour une couche mince de MnAs épitaxiée.

A la fin de la croissance (réalisée entre 200 °C et 300 °C), les contraintes épitaxiales du MnAs sont totalement relaxées et, comme pour le MnAs massif, il est alors dans la phase  $\gamma$ . Lors du refroidissement post-croissance, l'échantillon transite vers la phase  $\beta$  à  $T_{C2}=398$  K [34]. Or, le coefficient de dilatation thermique de la phase  $\beta$  ( $\sim 10^{-4}$  K $^{-1}$ ) [34–36] est environ deux ordres de grandeur plus grand que celui des substrats semiconducteurs ( $\sim 10^{-6}$  K $^{-1}$ ). Donc, la déformation de la maille de MnAs (extension) augmente graduellement au fur et à mesure que la température décroît. Une quantité importante d'énergie élastique se trouve donc emmagasinée dans la couche.

La couche ainsi contrainte trouve d'autres moyens de réduire l'énergie totale du système. Le paramètre de maille de la phase  $\beta$  ( $a_{\beta}$ ) peut relaxer partiellement grâce à l'apparition d'une petite quantité très contrainte de la

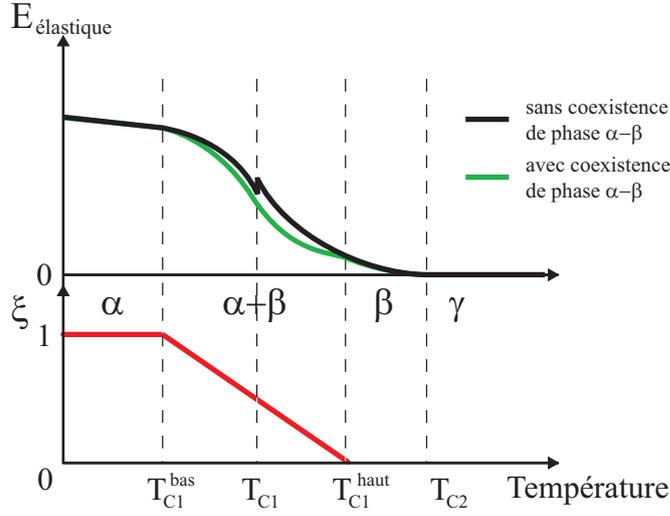


**Figure 1.4** – (a) Évolution des paramètres de maille d'une couche de MnAs sur GaAs(001) [51]; (b) Spectre de diffraction  $\omega - 2\theta$  d'une couche de MnAs/GaAs(001) à plusieurs températures (les flèches sur la gauche indiquent le sens d'acquisition des mesures) [52].

phase  $\alpha$  à une température  $T_{C1}^{\text{haut}} > T_{C1}$ <sup>2</sup> [17, 55]. Symétriquement, la phase  $\beta$  peut persister jusqu'à une température  $T_{C1}^{\text{bas}} < T_{C1}$ , permettant ainsi une relaxation partielle du paramètre de maille de la phase  $\alpha$  ( $a_{\alpha}$ ) (voir figure 1.5). Les températures  $T_{C1}^{\text{bas}}$  et  $T_{C1}^{\text{haut}}$ , ainsi que la proportion de phase  $\alpha$  entre  $T_{C1}^{\text{bas}}$  et  $T_{C1}^{\text{haut}}$ , sont déterminées par le minimum de l'énergie totale du système en fonction des paramètres  $a_{\alpha}$  relaxé,  $a_{\beta}$  relaxé et  $a_{\text{epi}}$ .

En 2002, Kaganer *et al.* ont proposé un modèle phénoménologique permettant de déterminer la plage de température de la coexistence de phase en fonction des contraintes imposées à une couche de MnAs [52]. Ce modèle est fondé sur la minimisation de la densité d'énergie libre totale de la couche :

2. À partir d'une épaisseur de environ  $0,5 \mu\text{m}$ , le système peut réduire partiellement son énergie élastique par la création de défauts étendus [53]. Au bord de ces défauts, le paramètre de maille peut évoluer librement et par conséquent l'énergie élastique emmagasinée dans le système est réduite [54].



**Figure 1.5** – Schéma de l'évolution de l'énergie élastique dans une couche de MnAs épitaxié en fonction de la température. Entre  $T_{C1}^{bas}$  et  $T_{C1}^{haut}$ , l'énergie élastique pour une coexistence de phase est inférieure à celle pour une transition abrupte entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ . La proportion de phase  $\alpha$  dans la couche ( $\xi$ ) décroît avec la température.

$$F = \xi(f_\alpha + E_\alpha) + (1 - \xi)(f_\beta + E_\beta) \quad (1.2.1)$$

où  $f_i$  et  $E_i$  ( $i = \alpha$  ou  $\beta$ ) sont les densités d'énergie libre pour le MnAs non contraint et les densités d'énergie élastique, et  $\xi$  est la proportion de phase  $\alpha$ . En minimisant la densité d'énergie libre totale et en posant :

$$f_\alpha - f_\beta = Q(T - T_c)/T_c$$

où  $Q$  est la chaleur latente, ils ont pu déduire une gamme de températures de la transition de phase. Bien que ce modèle s'accorde raisonnablement bien avec les résultats expérimentaux publiés dans la littérature, il ne permet pas d'expliquer l'origine de la transition de phase, ni de prévoir les températures  $T_{C1}^{bas}$  et  $T_{C1}^{haut}$ .

Quarante ans auparavant, Bean et Rodbell avaient déjà proposé un modèle thermodynamique décrivant la transition de phase du premier ordre du MnAs massif [25]. Dans ce modèle, l'enthalpie libre du système s'écrit :

$$G = -HM_s\sigma - Nk_B T_c \sigma^2 / 2 + (1/2K)[(V - V_0)/V_0]^2 + P(V - V_0)/V_0 - TNk_B[\ln 2 - \frac{1}{2} \ln(1 - \sigma^2) - \sigma \tanh^{-1} \sigma] \quad (1.2.2)$$

où le premier terme est l'énergie de Zeeman, le deuxième est l'énergie d'échange dans l'approximation du champ moyen, et le troisième et le dernier sont les termes liés à l'entropie magnétique. Dans cette équation,  $H$  est le champ magnétique,  $P$  est la pression,  $T$  est la température,  $M_s$  est l'aimantation à saturation du MnAs,  $\sigma$  est l'aimantation relative,  $T_c$  est la température de Curie,  $V$  est le volume,  $V_0$  est le volume en absence de couplage magnéto-élastique,  $N$  est le nombre d'atomes par volume  $V_0$ ,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $K$  est le coefficient de compressibilité. On peut souligner deux points importants de ce travail : (i) Afin d'exprimer le couplage magnéto-élastique du MnAs, Bean et Rodbell ont introduit dans l'enthalpie libre la relation suivante :

$$T_c = T_0 \left[ 1 + \beta \frac{(V - V_0)}{V_0} \right] \quad (1.2.3)$$

où  $\beta$  est un paramètre sans dimension qui quantifie le couplage magnéto-élastique. (ii) La minimisation de l'enthalpie libre (1.2.2) aboutit à une condition pour que la transition de phase soit du premier ordre. Cette condition est exprimée par l'inégalité suivante :

$$PK\beta < 1 - \eta \quad (1.2.4)$$

avec :

$$\eta = \frac{5}{2} \frac{[4J(J+1)]}{[(2J+1)^4 - 1]} Nk_B K T_0 \beta^2 \quad (1.2.5)$$

où  $J$  est le nombre quantique associé au moment magnétique total du MnAs.

Ce modèle permet de décrire la transition de phase pour des matériaux avec un fort caractère magnétostrictif sous un champ magnétique et/ou sous une pression hydrostatique (il a été repris à maintes reprises dans le cadre d'études de propriétés magnétocaloriques, [26, 56, 57]). Pourtant, il peut difficilement être appliqué pour une couche épitaxiée. En effet, il ne prend en compte ni l'anisotropie du matériau étudié, ni la pression externe anisotrope

(contraintes épitaxiales). Les limites de ce modèle avaient déjà été soulignées par Menyuk *et al.* en 1969 [41].

Récemment, Rungger et Sanvito ont réalisé des calculs *ab initio* afin d'étudier les propriétés magnéto-structurales du MnAs [40]. Il en ressort notamment que la relation entre la température de Curie et la déformation de la maille du MnAs ne dépend pas de la variation du volume, mais, s'exprime par la relation suivante :

$$T_c = T_0(1 + K_a\epsilon_a + K_b\epsilon_b + K_c\epsilon_c) \quad (1.2.6)$$

où  $T_0$  est une température,  $K_i$  et  $\epsilon_i$  ( $i = a, b$  ou  $c$ ) sont respectivement les coefficients magnéto-élastiques et les déformations. Ils déduisent les valeurs suivantes :  $T_0 = 579$  K,  $K_a = K_b = 4,9$  et  $K_c = -1$ . Ce résultat montre qu'une déformation dans le plan basal de la maille a un impact plus important qu'une déformation selon l'axe  $c_{hex}$ .

Cette étude met en évidence que, pour prédire la gamme de la coexistence de phase ainsi que les températures  $T_{C1}^{bas}$  et  $T_{C1}^{haut}$ , il est nécessaire d'élaborer un modèle où l'anisotropie du système soit prise en compte. Je voudrais faire remarquer que l'élaboration d'un modèle thermodynamique permettant de décrire la coexistence de phase n'est pas triviale. Une des difficultés réside dans la détermination de la densité d'énergie élastique des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . En effet, comme on ne connaît pas le paramètre de maille relaxé de la phase  $\beta$  pour une température inférieure à  $T_{C1}$  et de la phase  $\alpha$  pour une température supérieure à  $T_{C1}$ , on ne peut pas calculer l'énergie élastique de la couche pendant la coexistence de phase.

## 1.2.2 Exemples d'épitaxies de MnAs

Compte tenu de la contrainte induite par le substrat, principalement dans le plan de l'épitaxie, le choix du substrat pour la croissance d'une couche de MnAs a une grande influence sur ses propriétés magnétiques et structurales. En effet, le tenseur de contraintes, épitaxiales en l'occurrence, est intimement lié aux propriétés magnéto-structurales du MnAs par son caractère magnétostrictif [55, 58] (voir 1.2.1).

La croissance du MnAs (maille hexagonale) sur un matériau ayant une maille cubique n'est pas triviale. Quelques études ont rapporté une épitaxie réussie d'une couche de MnAs monocristalline sur différents substrats semiconducteurs [24, 59–62]. On peut envisager de contrôler les propriétés

magnéto-structurales du MnAs par le biais de contraintes externes [63] ou par les contraintes épitaxiales [17]. Pourtant, la plupart de ces études, à l'exception de celles qui portent sur l'épitaxie sur un substrat de GaAs, n'a pas encore abouti à une caractérisation complète des propriétés magnéto-structurales de la couche de MnAs, notamment de la coexistence de phase.

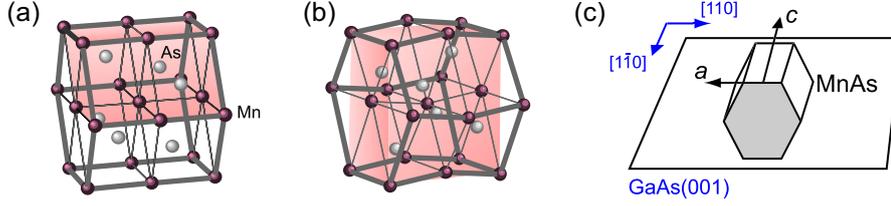
Dans le cas de l'épitaxie du MnAs sur GaAs(111)B, la relation épitaxiale est la suivante MnAs[001] // GaAs[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ] et MnAs[110] // GaAs[ $\bar{1}10$ ], MnAs[ $\bar{1}10$ ] // GaAs[11 $\bar{2}$ ], c'est-à-dire que le plan basal de la maille hexagonale du MnAs est parallèle au plan de la couche. La coexistence de phase s'étend de 265 °C à 347 °C [17]. Il faut noter que la gamme de températures de la coexistence de phase ainsi que l'aimantation à saturation dépendent fortement des conditions de croissance [62, 64]. L'épitaxie sur GaAs(111)B a permis la réalisation de jonctions tunnel MnAs/GaAs/MnAs avec une polarisation à l'interface supérieure à 50 % [13].

L'épitaxie de MnAs la plus étudiée est incontestablement celle sur du GaAs(001) car elle permet une éventuelle intégration dans des structures déjà bien maîtrisées à base de GaAs [7, 8, 65].

### 1.2.3 MnAs sur GaAs(001)

Il existe deux épitaxies pour la croissance du MnAs sur du GaAs(001) [48]. La première, dite de type A, correspond à la relation épitaxiale suivante : MnAs[001]//GaAs[ $1\bar{1}0$ ] et MnAs[110]//GaAs[110] [fig. 1.6 (c)]. La deuxième, dite de type B, est tournée de 90° dans le plan de la couche par rapport à la première : MnAs[001]//GaAs[110] et MnAs[110]//GaAs[ $1\bar{1}0$ ] [18, 48]. Une relation épitaxiale minoritaire dérivée de l'orientation type B, dans laquelle l'axe  $c_{hex}$  est légèrement incliné par rapport au plan de la couche, a aussi été observée [66].

Dans la plupart des études, l'orientation de type A est utilisée. Il a été observé par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM de l'anglais *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) que le MnAs de type A présente une très bonne qualité cristalline et une interface MnAs/GaAs abrupte [18, 67]. Pour favoriser cette épitaxie, il faut que, lors de l'amorçage de la croissance, la surface soit très riche en As. Autrement, sur une surface riche en Ga ou avec une monocouche (MC) de Mn, on observe la nucléation du MnAs type B [48]. La reconstruction  $c(4 \times 4)$  étant la plus riche en As (composée uniquement de dimères d'As) et stable à la température de



**Figure 1.6** – Structure cristalline du MnAs dans la phase (a)  $\alpha$  et (b)  $\beta$  ; (c) orientation de type A de la structure cristalline du MnAs par rapport au GaAs(001).

croissance du MnAs ( $\sim 250^\circ\text{C}$ ) est la plus souhaitable pour la croissance de MnAs type A [68]. Le MnAs de type A est aussi favorisé par un rapport de flux As/Mn élevé et/ou une température de croissance faible ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) [18]. Dorénavant, à moins que ce soit précisé, je ne traiterai que l'épitaxie de type A.

Le désaccord paramétrique entre le MnAs et le GaAs(001) est très élevé : -7,5 % selon l'axe MnAs[110] (axe  $a_{hex}$ ) et 29 % selon l'axe MnAs[001] (axe  $c_{hex}$ ) [69]. Selon l'axe  $c_{hex}$ , une coïncidence tous les quatre plans (00.2) du MnAs pour six plans (220) du GaAs réduit le désaccord à 5 %. A cela s'ajoute un réseau périodique de dislocation qui réduit le désaccord de maille à moins de 0,1 % [67, 70]. Selon l'axe  $a_{hex}$ , où la contrainte épitaxiale est aussi complètement relaxée par la création de dislocations périodiques, un recuit post-croissance permet d'augmenter la longueur de corrélation<sup>3</sup> de la couche et de diminuer considérablement la mosaïcité [71, 72].

Comme précisé précédemment, le MnAs a une anisotropie magnétocristalline uniaxe très forte avec un axe difficile parallèle à l'axe  $c_{hex}$ . Pour une couche mince de MnAs sur GaAs(001), l'anisotropie de forme fixe l'axe facile dans le plan de la couche et parallèle à l'axe  $a_{hex}$ . Le renversement de l'aimantation d'une couche de MnAs/GaAs(001) se fait par déplacement de

3. La longueur de corrélation est la longueur à laquelle il faut se déplacer pour que le système ait changé considérablement. Soit une fonction  $g(x)$  quelconque, la longueur de corrélation est définie par l'atténuation de la fonction de corrélation  $L(x)$  :

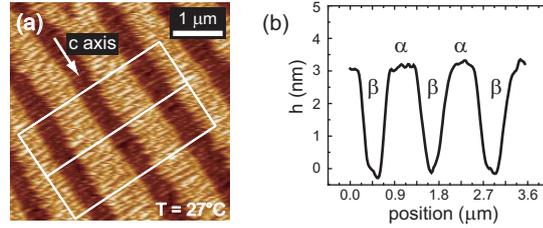
$$L(x) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} g(x' - x)g(x')dx'}{\int_{-\infty}^{\infty} g(x)^2 dx}$$

paroi de Bloch [73] accompagné par un effet avalanche [74].

### Auto-organisation des phases $\alpha$ et $\beta$

Pour une épitaxie sur GaAs(001) ou GaAs(112), on observe la formation en surface de bandes régulières, parallèles à l'axe  $c_{hex}$  MnAs, de hauteurs différentes dans la gamme de températures de la coexistence de phase ( $T_{C1}^{bas} < T < T_{C1}^{haut}$ ). Ce phénomène correspond à une auto-organisation des phases  $\alpha$  et  $\beta$  permettant une relaxation partielle des contraintes [52, 75] (voir 1.2.1).

En effet, comme le paramètre de maille  $c_{hex}$  est continu pendant la transition de phase, une paroi de domaine  $\alpha - \beta$  perpendiculaire à l'axe  $c_{hex}$  ne permet pas de relaxation des contraintes dans la couche. Par contre, une paroi parallèle à l'axe  $c_{hex}$  permet aux bandes  $\alpha$  de se dilater et aux bandes  $\beta$  de se contracter, tout en permettant aux domaines magnéto-structuraux de relaxer partiellement les contraintes et en gardant un paramètre de maille moyen constant.



**Figure 1.7** – (a) Image de la surface d'une couche de MnAs sur GaAs(001) faite par microscopie tunnel. Les bandes claires et foncées représentent respectivement les phases  $\alpha$  et  $\beta$ ; (b) Profil de la topographie de la couche de MnAs perpendiculairement aux bandes.

La périodicité de ces bandes  $\alpha - \beta$  est définie par la compétition entre le coût énergétique des parois  $\alpha - \beta$  et celui de l'interface MnAs/GaAs. D'une part, la relaxation des contraintes est moindre aux parois  $\alpha - \beta$  et favorise des domaines larges, et d'autre part, la cohérence imposée à l'interface MnAs/GaAs localise la déformation au voisinage de l'interface et favorise des domaines étroits [52]. Il en résulte que la période  $t$  des bandes  $\alpha - \beta$  ne dépend que de l'épaisseur  $e$  de la couche par une relation  $t \approx 4,8 \times e$  [76]. La différence de paramètre de maille dans le plan basal entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  induit une variation de l'épaisseur  $\Delta t$  entre les bandes  $\alpha$  et  $\beta$  qui est proportionnelle à l'épaisseur du film  $\Delta t \approx 0,01 \times e$  [76] (fig. 1.7).

la

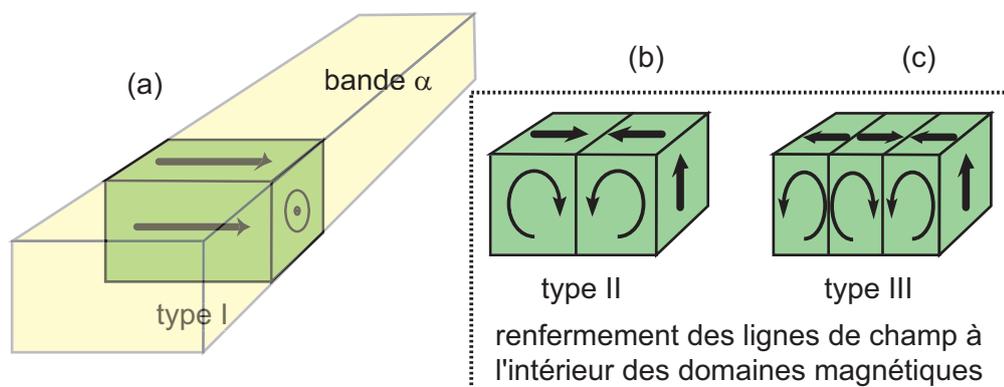
### Propriétés magnétiques

A basse température (phase  $\alpha$  pure), les domaines magnétiques ont une forme allongée selon l'axe  $a_{hex}$  de longueur pouvant atteindre plusieurs microns. En revanche, pendant la coexistence de phase, le système ne peut plus être considéré comme une couche mince ferromagnétique continue, mais comme un réseau périodique de bâtonnets ferromagnétiques (bandes  $\alpha$ ) séparés par des régions non ferromagnétiques (bandes  $\beta$ ). Il en résulte que (i) les domaines magnétiques sont confinés à l'intérieur des bandes  $\alpha$  et que (ii) l'anisotropie de forme est fortement modifiée. La structure des domaines magnétiques dépend de la compétition entre le couplage inter-bande (entre des bandes  $\alpha$  distinctes) et le couplage intra-bande (à l'intérieur d'une même bande  $\alpha$ ).

Le renversement de l'aimantation d'une couche de MnAs/GaAs(001) est toujours effectué par déplacement de paroi de Bloch à  $180^\circ$  [73]. D'une part, dans la phase  $\alpha$  pure, le champ coercitif diminue quand la température augmente. D'autre part, pendant la coexistence de phase, et au fur et à mesure que la température augmente, le piégeage des parois devient plus important, augmentant ainsi le champ coercitif [73, 77].

Plusieurs types de domaines magnétiques ont été répertoriés pendant la coexistence de phase [78, 79]. Pour une température inférieure à la température ambiante ( $< 20^\circ\text{C}$ ), les bandes  $\alpha$  sont larges et séparées par de fines zones non-ferromagnétique (bandes  $\beta$ ) : le couplage inter-bandes est alors important [80, 81] et stabilise des domaines magnétiques en forme de parallépipède, dit de type I (fig. 1.8 (a)), répartis périodiquement le long d'une bande  $\alpha$  [82, 83]. Les lignes de champ ne se referment pas dans une même bande  $\alpha$  mais en traversent plusieurs.

Pour une température supérieure à la température ambiante ( $> 20^\circ\text{C}$ ), les bandes  $\alpha$  sont fines et plus éloignées, rendant le couplage inter-bande plus faible. Le facteur de forme d'une bande évolue, diminuant ainsi le champ dépolarisant orienté perpendiculairement à la couche. Afin de réduire l'énergie magnétique, les lignes de champ peuvent se refermer à l'intérieur d'une bande  $\alpha$  en formant des domaines magnétiques plus complexes. L'aimantation d'un domaine magnétique se referme alors en formant une boucle [type II, fig. 1.8 (b)], deux boucles [type III, fig. 1.8 (c)] ou davantage [78, 79]. Il a aussi été



**Figure 1.8** – Exemple de trois structures de domaine magnétique dans une couche de MnAs/GaAs(001) pendant la coexistence de phase  $\alpha - \beta$ .

observé que ces domaines plus complexes sont plus stables pour des couches épaisses [84] et/ou dans un état démagnétisé [84].

## 1.3 Nano-objets de MnAs

L'évolution de la puissance des ordinateurs dépend de notre capacité à fabriquer des composants élémentaires plus petits pour l'électronique et qui chauffent moins. La réduction des dimensions d'un objet est non seulement souhaitable pour de futures applications, mais peut faire surgir de nouvelles propriétés par rapport aux matériaux massifs (blocage de coulomb, quantification du moment magnétique...). Le MnAs n'a pas échappé à cet axe de recherche. Des objets de formes diverses ont déjà été fabriqués et caractérisés (nano-fils, nano-plots, clusters...)(1.3.1). Les objets les plus étudiés sont les clusters enfouis dans une matrice de GaAs (1.3.2).

### 1.3.1 Objets divers

Les structures nanométriques auto-organisées ont un grand potentiel pour l'électronique moderne. En effet, en vue de futures applications, l'élaboration de ces structures sans lithographie apporte une économie considérable en temps et en argent. Dans cette optique, plusieurs équipes ont travaillé sur l'élaboration *in situ* de nano-objets de MnAs de formes diverses, à l'image de Ono *et al.* qui ont fabriqué avec succès des plots de MnAs ZB sur une surface

de GaAs(001) [85]. Rappelons nous que les calculs *ab initio* prévoient que le MnAs ZB est demi-métallique, et donc très intéressant pour l'électronique de spin. Des objets plus exotiques comme un réseau de nano-fils cœur-coquille de GaAs couvert de MnAs [86] et des plots de MnAs déposés sur des nano-fils de InAs [87] ont été élaborés par MBE.

Notons que la réduction des dimensions d'un objet augmente le rapport surface/volume, fait apparaître des effets de bord (ex: contraintes aux interfaces) et/ou de confinement. Ainsi, un nouveau travail de caractérisation des propriétés physiques du matériau s'impose. Dans ce qui suit, je présenterai une étude dans laquelle nous avons mis en évidence une modification des propriétés magnéto-structurales du MnAs avec une réduction des dimensions latérales d'une couche de MnAs sur GaAs(001).

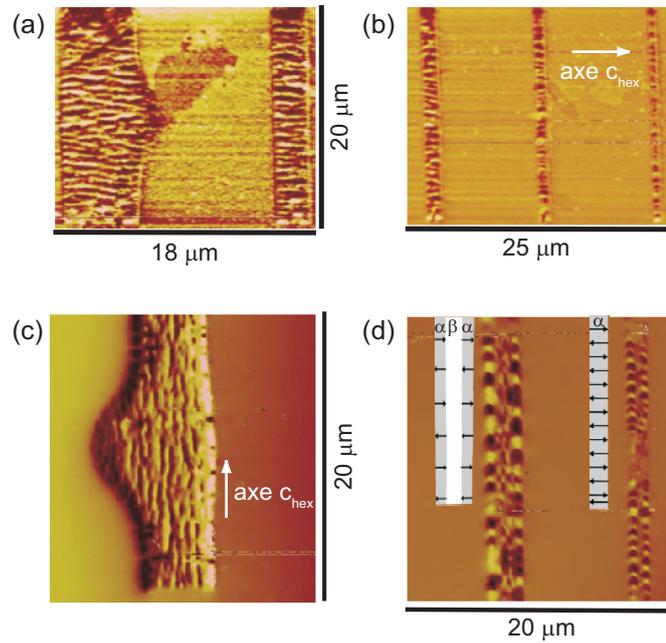
### Conséquences de la réduction des dimensions latérales d'une couche mince de MnAs

Dans un travail réalisé en collaboration avec Marina Tortarolo, du *Centro Atómico Bariloche* à Bariloche, en Argentine, nous avons étudié les conséquences de la réduction des dimensions latérales d'une couche de MnAs sur ses propriétés magnéto-structurales [88]. Pour cela, plusieurs barreaux ayant des largeurs et des orientations différentes ont été lithographiés sur une couche de MnAs sur GaAs(001).

Des images MFM ont été réalisées en rémanence afin d'observer l'évolution de la structure des domaines magnétiques et l'auto-organisation des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Les barreaux de MnAs lithographiés sont parallèles soit à l'axe MnAs[110], soit à l'axe MnAs[001] (fig. 1.9). Nous avons observé que, pour les barreaux alignés perpendiculairement aux bandes  $\alpha$  et  $\beta$ , la structuration en bandes n'est pas perturbée. On observe aussi que ces barreaux gardent une aimantation homogène. En d'autres termes, les propriétés restent semblables à celles d'une couche mince (fig. 1.9 haut).

On observe en revanche des différences notables entre les barreaux lithographiés parallèlement aux bandes  $\alpha$  et  $\beta$  et une couche mince continue. Les barreaux ayant une largeur inférieure ou égale à  $2 \mu\text{m}$  perdent la mémoire magnétique en se mettant dans un état démagnétisé. De plus, la structuration en bandes des phases  $\alpha$  et  $\beta$  est très fortement perturbée : pour les barreaux ayant une largeur égale à  $2 \mu\text{m}$ , la phase  $\alpha$  se met systématiquement sur les bords du barreau et la phase  $\beta$  au centre ; pour ceux ayant une largeur

inférieure ou égale à  $1 \mu\text{m}$  (comparable à la période des bandes  $=0,74 \mu\text{m}$ ), la phase  $\alpha$  recouvre la totalité de la surface des barreaux. Ces divergences entre une couche mince et un barreau lithographié parallèlement aux bandes  $\alpha$  et  $\beta$  sont interprétées par une relaxation du paramètre de maille de la phase  $\alpha$  sur les bords du barreau. Cette stabilisation de phase  $\alpha$  proche du bord des barreaux avait déjà été observée au bord d'une fissure d'une couche de MnAs [54].



**Figure 1.9** – (a) et (b) Barreaux de MnAs lithographiés perpendiculairement aux bandes  $\alpha$  et  $\beta$ ; (c) et (d) barreaux de MnAs lithographiés parallèlement aux bandes  $\alpha$  et  $\beta$ .

Kaganer *et al.* ont calculé la densité d'énergie élastique pour une alternance périodique de bandes  $\alpha$  et  $\beta$  [52]. La courbe de droite de la figure 1.10 représente la variation de la densité d'énergie en fonction du rapport période des bandes/épaisseur de la couche.

Afin d'expliquer ces divergences entre une couche mince infinie et un barreau fin parallèle aux bandes  $\alpha - \beta$ , on propose un modèle où la structuration se fait en deux strates, avec la bande  $\beta$  en dessous et la bande  $\alpha$  au-dessus. En faisant l'hypothèse que le paramètre de maille de la couche de MnAs varie linéairement entre  $a_{int}$  à l'interface MnAs/GaAs et  $a_{rel}$  à la surface, on peut calculer analytiquement la densité d'énergie élastique de la couche en fonc-

tion de  $a_{rel}$ . Dans le cas où les deux phases sont en proportion égale, cette énergie élastique s'écrit:

$$E_{el}/Y\eta^2 = \frac{A}{\eta^2} \left[ \frac{1}{2}(\eta_\alpha^2 + \eta_\beta^2) + \frac{1}{4}(3\eta_\alpha\zeta_\alpha + \eta_\beta\zeta_\beta) + \frac{1}{24}(7\zeta_\alpha^2 + \zeta_\beta^2) \right] \quad (1.3.1)$$

où, pour  $i = \alpha, \beta$  :

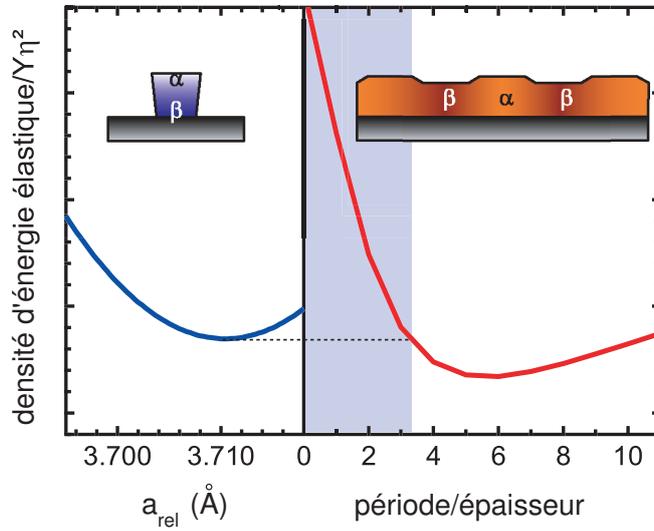
$$\zeta_i = \frac{a_{rel} - a_{int}}{a_i}$$

et :

$$\eta_i = \frac{a_{int} - a_i}{a_i}$$

L'énergie  $E_{el}$  a été normalisée par une énergie  $Y\eta^2$ , où  $\eta$  est la déformation lors de la transition  $\alpha - \beta$  et  $Y$  est le module de Young. La courbe de gauche de la figure 1.10 représente la variation de la densité d'énergie élastique en fonction du paramètre de maille  $a_{rel}$ .

De la comparaison des deux courbes de la figure 1.10, il ressort que, pour un barreau ayant une largeur inférieure à 3,2 fois son épaisseur, la structuration en strates est plus stable.



**Figure 1.10** – A gauche : variation de la densité d'énergie élastique en fonction du paramètre supérieur  $a_{rel}$  de la couche ; à droite : variation de la densité d'énergie élastique en fonction du rapport période des bandes  $\alpha - \beta$ /épaisseur de la couche de MnAs.

Il est important de noter que le modèle proposé par Kaganer n'est valable que pour une couche infinie (pas d'effet de bord). Or, dans le cas où la largeur

de la couche est égale à quelques fois son épaisseur, d'une part la période ne peut plus prendre une valeur quelconque, et d'autre part la phase  $\beta$  n'est pas stable sur les bords. De ce fait, même pour une couche de largeur supérieure à 3,2 fois son épaisseur, le modèle de Kaganer peut ne plus être valable. Cela expliquerait le fait que la période des bandes du barreau ayant une largeur égale à  $2 \mu\text{m}$  et une épaisseur égale à  $150 \text{ nm}$  ne concorde pas avec la période prédite par le modèle de Kaganer.

Cette étude est une belle illustration de l'influence de la taille d'un objet sur ses propriétés magnéto-structurales. Le MnAs étant très magnétostrictif, les effets de taille sont d'autant plus remarquables. Ces résultats doivent notamment être pris en compte pour la réalisation d'électrodes de MnAs pour l'injection de spin. En effet, une configuration en strates place la phase  $\beta$  (non ferromagnétique) à l'interface MnAs/GaAs, et, par conséquent, peut dépolariiser les électrons à l'interface.

Un autre résultat à retenir est la démagnétisation du barreau pour une largeur égale ou inférieure à  $2 \mu\text{m}$ . Pour un matériau où le couplage magnéto-structural est faible, il est possible, en calculant l'énergie magnétique pour une configuration en monodomaine et une configuration démagnétisée, de prévoir le rapport largeur sur longueur à partir duquel le barreau doit être monodomaine. Par contre, pour un matériau où le couplage magnéto-structural est fort, cela devient plus délicat. En effet, comme nous avons pu observer sur les images MFM, l'état de contrainte de la couche évolue avec la largeur du barreau, rendant le calcul de l'énergie plus compliqué. Une étude expérimentale de la conservation de la mémoire magnétique en fonction du rapport largeur sur longueur est à envisager. Cette information est aussi pertinente lors de la conception d'électrodes pour l'électronique de spin. En effet, une démagnétisation d'une électrode signifie une perte d'information.

### 1.3.2 Clusters de MnAs dans une matrice de GaAs

On distingue deux manières de fabriquer des clusters de MnAs dans une matrice de GaAs. La première est de réaliser une croissance de GaMnAs hors des conditions d'équilibre. Dans ces conditions, le Mn n'est pas soluble dans le GaAs, et ségrège pour former des clusters de MnAs dans une matrice de GaAs:Mn<sup>4</sup>. Ce mode de croissance a été mis en évidence par MBE [89,90] et

---

4. L'électronégativité respective des atomes de Mn et de As favorise la formation de clusters de MnAs par rapport à la formation de clusters de Mn métallique.

par dépôt chimique en phase vapeur [91]. Peu de travaux ont été publiés sur l'élaboration de clusters pendant la croissance. En effet, ce mode de croissance ne permet pas un bon contrôle de la taille des clusters et de la qualité de la matrice de GaAs. La deuxième méthode est divisée en deux étapes [89,90] : (i) l'élaboration d'une couche de GaMnAs puis (ii) la réalisation d'un recuit de celle-ci à une température supérieure à 400 °C. Ce recuit produit une séparation de phases provoquant la précipitation de clusters de MnAs. Pour un recuit à une température inférieure à 400 °C, la couche présente un caractère métallique qui atteste la présence de Mn dilué dans la matrice [92]. Pour un recuit à une température supérieure à 400 °C, la couche présente un caractère semiconducteur, indiquant que la majorité du Mn a précipité [92]. Ce mode de croissance permet un bon contrôle de la taille et de la structure des clusters de MnAs. De plus, il permet la réalisation d'hétérostructures semiconductrices intégrant une couche de clusters. Ce qui suit est consacré à la description des clusters fabriqués à partir de la deuxième méthode.

### Croissance de la couche de GaMnAs

De part sa sensibilité aux impuretés et aux inhomogénéités, la croissance d'un semiconducteur est une tâche très délicate. Il en va de même pour les semiconducteurs magnétiques dilués. Les propriétés magnétiques et de transport sont fortement dépendantes des conditions de croissance et de tout traitement thermique post-croissance. Cependant, les propriétés des clusters obtenus par un recuit à haute température d'une couche de GaMnAs ne semblent pas dépendre de la qualité magnétique ou électrique de la couche de GaMnAs initiale. Sachant qu'à la température de recuit de la couche de GaMnAs la quasi totalité des atomes de Mn précipite, la maximisation du rapport  $Mn_{\text{substitutionnel}} (Mn_{Ga})/Mn_{\text{interstitiel}} (Mn_i)$  n'est pas pertinente. De ce fait, je ne présenterai pas de manière exhaustive les méthodes que j'ai développées pour améliorer la qualité magnétique et électrique d'une couche de GaMnAs.

L'élaboration d'une couche de GaMnAs se fait à basse température, généralement entre 200 °C et 250 °C. D'une part, une faible température de croissance permet d'augmenter la solubilité du Mn dans la matrice de GaAs [93]. Il a été en outre observé qu'une température de croissance élevée augmente la quantité de Mn sur le front de croissance [94]. D'autre part, le rapport  $Mn_i/Mn_{Ga}$  et la densité d'antisites d'As ( $As_{Ga}$ ) augmentent si la tempéra-

ture de croissance diminue. Donc, pour réaliser une couche de GaMnAs de bonne qualité, il faut maximiser la température de croissance, c'est-à-dire diminuer le nombre de  $Mn_i$  et la densité  $As_{Ga}$  tout en maintenant une croissance 2D homogène. L'utilisation d'un flux de  $As_2$  à la place d'un flux de  $As_4$  permet d'augmenter la mobilité des adatoms d'As et ainsi de diminuer la densité  $As_{Ga}$  [93].

Je voudrais souligner que, pour la croissance d'une jonction tunnel, il est important de pouvoir faire une reprise de croissance au-dessus de la couche de GaMnAs. Le Mn excédentaire qui serait présent sur la surface de la couche nuit à la reprise de croissance et peut détériorer la qualité de la couche supérieure. Par conséquent, il faut minimiser ce surplus de Mn qui flotte sur la surface de la couche de GaMnAs.

### Recuit à haute température

Le recuit de la couche de GaMnAs est un paramètre crucial pour le contrôle de la taille et de la forme des clusters de MnAs. La taille moyenne des clusters augmente avec (i) la température de recuit, (ii) la concentration de manganèse et (iii) le temps de recuit.

D'un côté, les clusters peuvent être préparés par un recuit flash (moins d'une minute) à des températures allant de 500 °C à 700 °C [89]. L'équipe du professeur Ploog, institut Paul Drude à Berlin, a réalisé une série d'études sur les propriétés magnétiques et structurales de ces clusters [95–99]. Par exemple, un recuit flash à 700 °C pendant 20 secondes crée des clusters sphériques, de structure hexagonale (NiAs) avec un rayon entre 20 nm et 40 nm.

D'un autre côté, un recuit plus long, avec une rampe de température plus douce (montée en plusieurs minutes) peut aussi être utilisé pour la fabrication des clusters [100]. Ce recuit plus long engendre la formation de clusters plus petits, dont la taille peut varier de 2 nm à environ 20 nm. Il est notamment possible de confiner l'espace où les clusters sont distribués avec des couches de AlAs de part et d'autre du film de GaMnAs [101] (la solubilité du Mn dans le AlAs est encore plus faible que dans le GaAs). Cette méthode permet non seulement la réalisation complète de l'échantillon dans la chambre MBE, mais aussi un contrôle plus précis du temps de recuit, et donc de la dimension moyenne des clusters.

Pour la fabrication de nos clusters, nous avons utilisé des recuits d'environ 20 min, avec une montée en température de environ 20 °C/min et une

température de recuit comprise entre 500 et 600 °C.

### Propriétés structurales

Des mesures par MET ont mis en évidence une structure hexagonale pour des clusters avec une taille supérieure à  $\sim 5$  nm. Le plan basal de la maille hexagonale du MnAs est perpendiculaire à l'une des grandes diagonales de la maille cubique de la matrice de GaAs : MnAs[001]//GaAs[111] [95]. Dans ce cas, conformément au principe de Curie, les clusters sont répartis en 4 orientations équivalentes correspondant au plan MnAs(00.1) parallèle à l'un des quatre plans GaAs(111). Des mesures de diffraction de rayons X (DRX) ont montré que la maille de MnAs est fortement distordue. Une compression dans le plan basal de  $-0,29$  % et une extension selon l'axe de la maille hexagonale de  $1,99$  % ont été mesurées [98, 99]. Aucune distorsion orthorhombique n'a été reportée. La DRX a aussi montré que la présence de ces clusters engendre une contraction du paramètre de maille de la matrice de GaAs [96].

Des mesures de diffraction de rayon X ont montré que le paramètre de maille d'une couche de  $\text{Ga}_{0,95}\text{Mn}_{0,5}\text{As}$  recuite à haute température est inférieur à celui du substrat de GaAs [102], on reviendra sur cette variation du paramètre de maille en fonction de la température dans la section 3.3.

Plusieurs travaux dans la littérature ont affirmé, à partir de mesures MET et/ou DRX, avoir élaboré des clusters de MnAs avec une structure ZB [103]. Parallèlement, des calculs *ab initio* ont montré que le MnAs zinc blende (ZB) devrait être demi-métallique [104–106]. Cela a suscité un intérêt croissant pour l'élaboration de cluster de MnAs avec des dimensions inférieures à 5 nm. Cependant, les résultats de ces mesures ne sont pas concluants. La mise en évidence d'un cluster de MnAs ZB enfoui dans une matrice également ZB peut difficilement être réalisée par MET. En effet, pour des petits clusters relativement à l'épaisseur traversée par les électrons, l'image d'un cluster ZB enfoui dans une matrice ZB et celle d'un cluster non structuré enfoui dans une matrice ZB peuvent être identiques. Le réseau détecté sur les clusters est celui de la matrice de GaAs qui l'entoure. Le même raisonnement peut être appliqué pour les mesures DRX. Un signal d'une structure ZB, autre que celui du substrat, peut provenir du GaAs qui entoure les clusters, et non des clusters eux-même. Récemment, Bak-Misiuk *et al.* ont montré par des mesures EXAFS que les petits amas détectés par MET ne correspondraient

pas à des clusters de MnAs ZB [102]. Leurs mesures EXAFS n'ont pu être ajustées que par des atomes de Mn dans un site ZB, des atomes de As comme premiers voisins, et des atomes de Ga comme deuxièmes voisins. En d'autres termes, les clusters dont la taille est inférieure à 5 nm sont très probablement des clusters de (Ga,Mn)As. Dans ce qui suit, on nommera les clusters de (Ga,Mn)As de "petits clusters de MnAs".

### Propriétés magnétiques

Les clusters de MnAs ont une petite taille (quelques nanomètres) par rapport aux dimensions des domaines magnétiques d'une couche de MnAs. On peut assimiler un cluster à une sphère monodomaine portant un moment magnétique  $\mu = M_S V$  (dit macrospin). Contrairement à une couche de MnAs, le renversement de l'aimantation d'un cluster est décrit par un processus de renversement cohérent de l'aimantation (modèle de Stoner-Wohlfarth [107])

Les faibles dimensions des clusters rendent possible le renversement de l'aimantation par l'agitation thermique. Le renversement d'un macrospin à travers une barrière de d'énergie  $\Delta\varepsilon$  est décrit par une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (1.3.2)$$

où  $\tau_0$  est un temps caractéristique ( $\tau_0 \approx 10^{-10}$  s) [108].  $\tau$  est le temps de mesure, temps statistiquement nécessaire au macrospin pour franchir une barrière d'anisotropie  $\Delta\varepsilon$  ; il est de l'ordre de 1 s ( $\Rightarrow \ln \frac{\tau}{\tau_0} \approx 25$ ). Il en résulte que le macrospin se renverse pour :

$$\Delta\varepsilon = 25k_B T \quad (1.3.3)$$

Dans une particule magnétique, la barrière d'énergie  $\Delta\varepsilon$  est l'énergie d'anisotropie magnétique  $KV$ . L'équation (1.3.3) implique qu'à une température  $T_B$ , dite température de blocage, le champ coercitif s'annule<sup>5</sup> :

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (1.3.4)$$

---

5. L'expression du champ coercitif d'une particule magnétique peut être calculée à partir de l'expression de la hauteur de la barrière d'énergie dans le modèle de Stoner-Wohlfarth et en remplaçant la hauteur de la barrière par  $25k_B T$  :  $H_C = \frac{2K}{\mu_0 M_S} \left(1 - \sqrt{\frac{25k_B T}{KV}}\right)$ .

Une manière de mesurer la température de blocage d'une assemblée de clusters est de faire une mesure de type FC/ZFC. Cette mesure consiste, dans un premier temps, à refroidir l'échantillon à champ nul (ZFC de l'anglais *Zero Field Cooling*), à appliquer un faible champ magnétique, puis à mesurer l'aimantation en augmentant la température. Dans un deuxième temps, on réalise le même protocole de mesure mais avec un champ appliqué pendant le refroidissement (FC de l'anglais *Field Cooling*). Après le premier refroidissement (ZFC), l'échantillon est dans un état démagnétisé. Lorsqu'un faible champ magnétique est appliqué, et si la température est inférieure à la température de blocage, le système reste bloqué dans un état démagnétisé. En augmentant la température, l'agitation thermique permet à l'aimantation des clusters de franchir la barrière d'énergie pour s'aligner avec le champ magnétique. L'aimantation atteint un maximum quand la température est égale à la température de blocage. A partir de cette température, l'agitation thermique désordonne l'aimantation des clusters et diminue l'aimantation globale des clusters. Après le deuxième refroidissement (FC), l'aimantation de la couche de clusters est alignée parallèlement au champ magnétique. L'augmentation de la température ne fait que diminuer l'aimantation de la couche. Dans le cas d'une assemblée de clusters identiques sans interaction, le maximum de l'aimantation mesuré lors de la mesure ZFC coïncide avec le point où les courbes FC et ZFC se rejoignent. Dans le cas où il y a une distribution de taille, le maximum de la ZFC correspond à la borne inférieure de la distribution de température de blocage. Le point où la ZFC et la FC se rejoignent correspond à la borne supérieure. On dit que, en dessous de la température de blocage, les clusters sont ferromagnétiques, et au-dessus ils sont superparamagnétiques.

Dans le cas de clusters en interaction, les courbes de FC et ZFC sont altérées ; la température de blocage ne correspond plus au maximum de la courbe de ZFC et l'interprétation des mesures ZFC-FC devient moins triviale [109]. Wang *et al.* ont mis en évidence un comportement de type "spin glass" pour des clusters de MnAs [110]. Ils ont montré que, pour une couche avec une forte densité de clusters, on ne peut pas négliger les interactions magnétiques entre les clusters. Ce phénomène n'a pas été observé dans nos échantillons. Pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux, nous faisons l'hypothèse que les clusters sont isolés.



# Chapitre 2

## Couche mince de MnAs sur GaAs(001)

*Chacun doit trouver sa solution.*

Woody Allen

Dans ce chapitre, la croissance d'une couche de MnAs type A sur un substrat de GaAs(001) est présentée (2.1)<sup>1</sup>. Ensuite, une description des propriétés structurales (2.2) et magnétiques (2.3) est donnée.

### 2.1 Élaboration d'une couche de MnAs sur GaAs(001)

La croissance d'une couche de MnAs sur GaAs(001) met en jeu des surfaces très différentes, avec des symétries et des mailles de surface différentes (rectangulaire pour le MnAs et carrée pour le GaAs). Il faut garder en tête que la maille hexagonale du MnAs est couchée le long de la petite diagonale de la maille cubique du GaAs. Il existe plusieurs épitaxies possibles pour la

---

1. Toutes les croissances présentées dans cette thèse ont été réalisées sur des substrats GaAs *Epi-ready* fournis par la compagnie AXT. Ceux de type p sont dopés au zinc et ont une concentration nominale de  $1,5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , et ceux de type n sont dopés au Si et ont une concentration nominale de  $2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ .

croissance du MnAs sur le GaAs(001). En fonction de l'état de la surface de GaAs et des conditions de croissance, une épitaxie peut être favorisée par rapport à une autre.

Le protocole de croissance d'une couche de MnAs/GaAs(001) peut être séparé en trois parties. Premièrement, je détaillerai comment désorber la couche d'oxyde natif qui recouvre la surface du substrat de GaAs. Cette étape est très importante pour la croissance des jonctions tunnel. En effet, la croissance des jonctions tunnel doit être réalisée sur un substrat de type p (voir partie III). Or, ce dopage n'étant pas disponible dans notre bâti MBE, les jonctions ont été réalisées directement sur le substrat de type p, sans faire croître de couche tampon. La qualité de la jonction tunnel est intimement liée à la réussite de la désorption de la couche d'oxyde natif. Ensuite, je décrirai comment obtenir une reconstruction  $c(4\times 4)$  du GaAs afin de favoriser l'épitaxie de type A du MnAs. Enfin, les paramètres de croissance pour la couche de MnAs seront précisés.

Pour prévenir toute contamination (chaînes carbonées, humidité...) dans la chambre MBE, les porte-échantillons étaient nettoyés avant chaque croissance. Le processus de nettoyage consiste à (i) tremper un porte-échantillon dans un bain de brome-éthanol puis à le rincer à l'eau désionisée, (ii) l'introduire dans une chambre de dégazage et le chauffer à plus de 600 °C afin d'enlever toute contamination du porte-échantillon, (iii) le sortir de la chambre de dégazage, coller l'échantillon dessus avec de l'indium et le réintroduire dans la chambre de dégazage, et enfin, (iv) chauffer le porte-échantillon avec le substrat collé dessus à environ 200 °C afin d'enlever l'humidité.

### 2.1.1 Préparation de la surface de GaAs

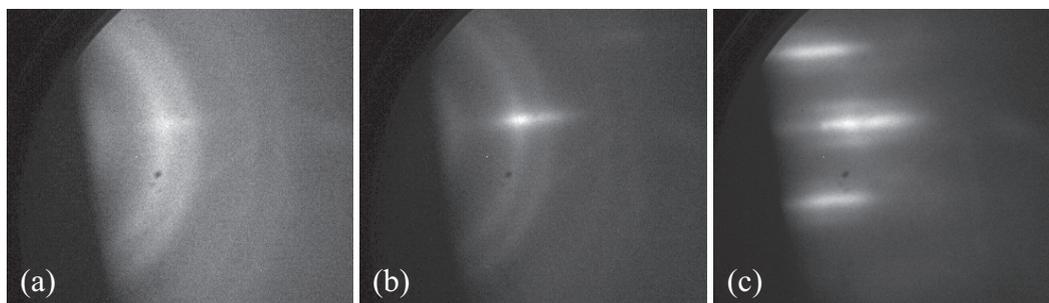
L'état de la surface du GaAs avant la croissance du MnAs est un paramètre fondamental pour la réussite de la croissance. Selon que la reconstruction de surface soit riche ou pauvre en As, une épitaxie de MnAs sera favorisée par rapport à une autre.

#### Désorption de la couche d'oxyde natif

La première étape pour avoir une surface de GaAs adaptée à la croissance de l'orientation A du MnAs est la désorption de la couche d'oxydes natifs qui recouvre le substrat. Il existe principalement trois méthodes pour désorber cette couche d'oxyde :

1. La première méthode consiste à chauffer lentement l'échantillon sous un flux d'As (pression équivalente d'environ  $10^{-6}$  mbar) tout en observant l'évolution du diagramme RHEED. Au début, le diagramme est diffus et aucune raie de diffraction n'apparaît. A partir de  $580^{\circ}\text{C}$ , le diagramme RHEED devient de moins en moins diffus et une superposition de deux diagrammes de diffraction apparaît, ce qui correspond à la diffraction par le substrat de GaAs et par la couche d'oxyde. En quelques secondes, le fond continu diminue en intensité et le diagramme de l'oxyde disparaît. Une bonne désorption de la couche d'oxydes natifs peut être reconnue par l'apparition de la reconstruction  $(2\times 4)$  du GaAs correspondant à une surface ordonnée riche en As [111, 112].
2. La deuxième méthode consiste à chauffer l'échantillon doucement, sans l'exposer à un flux d'As, jusqu'à environ  $500^{\circ}\text{C}$ , puis à déposer une fine couche de Ga sur la couche d'oxyde natif. Cette température permet d'enlever l'oxyde de Ga mais pas celui d'As. Le Ga déposé réduit aussitôt l'oxyde d'As (plus électronégatif) pour former un oxyde de Ga qui est plus volatile ( $\text{Ga}_2\text{O}$ ). Cette réaction se poursuit au fur et à mesure que l'oxyde de Ga quitte la surface. À chaque dépôt de Ga, l'intensité du fond continu du diagramme RHEED diminue et le diagramme de diffraction de la surface du GaAs apparaît. Généralement, l'équivalent de 6 MC de Ga suffisent à désorber toute la couche d'oxyde natif. Quand le diagramme est satisfaisant (reconstruction  $(2\times 4)$  de la surface du GaAs(001)), ou l'on réduit la température de l'échantillon en dessous de  $400^{\circ}\text{C}$ , ou l'on expose la surface à un faible flux d'As afin de garder la stœchiométrie de la surface. Cette méthode permet de désorber l'oxyde sans l'exposer à l'As et sans le chauffer à des températures trop élevées, permettant par exemple que la désorption soit effectuée dans un bâti non équipé d'une cellule d'As. En revanche, cette méthode a tendance à créer des trous sur la surface de l'échantillon.
3. La troisième méthode consiste à déposer une couche de GaAs amorphe d'environ 3,6 nm sur la couche d'oxyde natif à température ambiante et, ensuite, à chauffer lentement l'échantillon [113]. Vers  $400^{\circ}\text{C}$ , on observe des raies circulaires provenant de la cristallisation du GaAs amorphe [fig. 2.1 (a)]. Vers  $500^{\circ}\text{C}$ , le fond continu et le diffractogramme du GaAs polycristallin faiblissent, et le diffractogramme correspondant à la surface de GaAs apparaît [fig. 2.1 (b)]. A la fin de la désorption, la surface est reconstruite  $(2\times 4)$  [fig. 2.1 (c)]. Pun *et al.* ont montré que,

au fur et à mesure que la température de l'échantillon croît (jusqu'à environ 500 °C), la couche d'oxyde réagit avec le GaAs pour former tout d'abord des composés plus riches en As et Ga, puis des composés plus volatiles ( $\text{As}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}$ ). Il en résulte que, si on ne fournit pas de GaAs à la couche d'oxyde, elle le puisera dans le substrat créant ainsi des trous qui peuvent atteindre quelques nanomètres de profondeur. En déposant la bonne quantité de GaAs sur la surface, on fournit suffisamment de Ga et de As pour qu'il n'y ait ni de trous dus à la désorption, ni de GaAs en excès sur la surface.



**Figure 2.1** – Désorption de la couche d'oxyde natif par dépôt d'une couche de GaAs amorphe. (a) Apparition d'un diagramme suite à la cristallisation du GaAs amorphe vers 410 °C ; (b) apparition du diagramme de la surface de GaAs ; (c) reconstruction ( $2\times 4$ ) de la surface de GaAs après la désorption (azimut  $[1\bar{1}0]$ ).

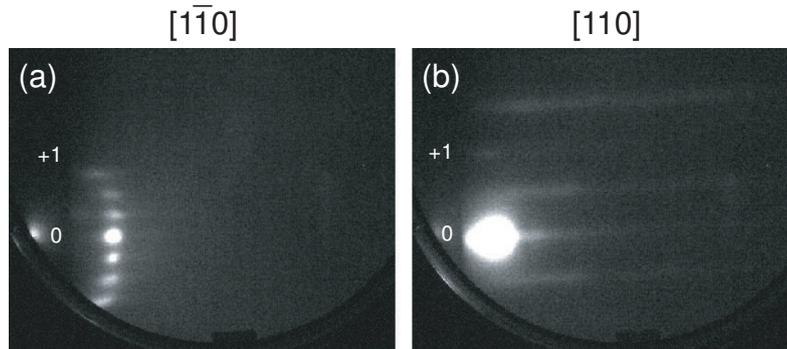
Cette étape de désorption est cruciale pour la croissance des jonctions tunnel. Comme le contact inférieur est effectué sur le substrat, il est important d'avoir un bon contact électrique entre le substrat et la jonction tunnel (voir Introduction Générale). Notre MBE n'étant pas équipée de dopant de type p pour assurer une conduction électrique à travers une couche tampon<sup>2</sup>, entre le substrat et la jonction, il n'était pas possible de faire croître de couche tampon. Par conséquent, il est essentiel d'obtenir une surface de bonne qualité après la désorption. Pour éviter des points chauds sur les jonctions, j'ai utilisé la troisième méthode de désorption mentionnée ci-dessus. Un recuit de quelques heures à une température d'environ 560 °C et sous un faible flux d'As tend à améliorer la qualité de la surface après la désorption

2. Le GaAs entourant les clusters est de type p. Ceci a été mis en évidence par des mesures de photoémission (partie II) et par des mesures électriques (partie III).

de la couche d'oxyde (raies de diffraction plus fines, reconstruction  $(2 \times 4)\beta$  bien marquée).

### Reconstruction de la surface du GaAs(001) pour une croissance de MnAs type A

La surface de GaAs(001) présente un diagramme de reconstruction de surface en fonction du taux de couverture en As et de la température assez riche [114, 115]. D'après Arai *et al.*, la reconstruction  $c(4 \times 4)$  (très riche en As) est la plus favorable pour la croissance de l'orientation type A du MnAs [68]. Après la croissance d'une couche tampon de GaAs ( $\sim 580^\circ\text{C}$ ) ou après la désorption de la couche d'oxyde natif ( $500^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C}$ ), la surface présente une reconstruction  $(2 \times 4)$ . On peut ensuite obtenir la reconstruction  $c(4 \times 4)$  en baissant la température de l'échantillon tout en l'exposant à un flux d'As.



**Figure 2.2** – Diagramme RHEED de la reconstruction de surface  $(2 \times 4)\beta$  d'une couche de GaAs selon l'azimut (a)  $[\bar{1}\bar{1}0]$  et (b)  $[110]$ .

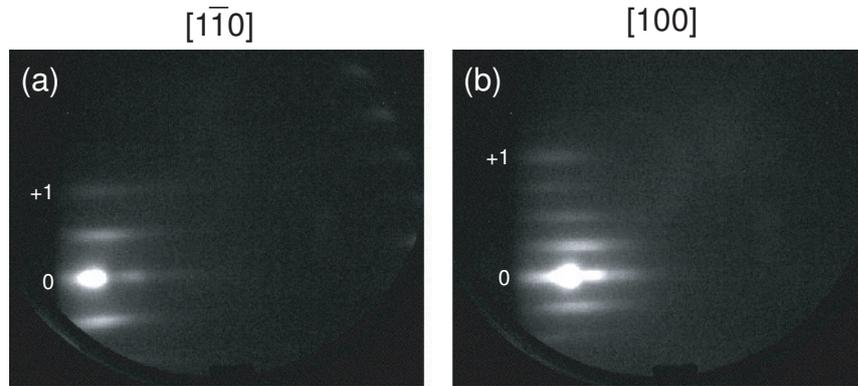
**Reconstruction  $(2 \times 4)\alpha, \beta, \gamma$ .** Après la désorption de la couche d'oxyde natif dans de bonnes conditions, la surface de GaAs(001) est déjà reconstruite  $(2 \times 4)$ . Cette reconstruction correspond à une surface terminée As, composée de dimères d'As parallèles à la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , qui peut être stable entre  $350^\circ\text{C}$  et  $580^\circ\text{C}$ . La maille de surface est composée de deux dimères d'As et de deux dimères manquants [111, 112]. Pour une température supérieure à environ  $400^\circ\text{C}$ , elle doit être entretenue par un léger flux d'As pour ne pas transiter vers une reconstruction  $(4 \times 2)$  plus riche en Ga [116]. Afin d'obtenir plus facilement une reconstruction  $c(4 \times 4)$ , il est souhaitable d'obtenir

préalablement une reconstruction  $(2\times 4)\beta$  (surface bien ordonnée et riche en As).

On distingue trois reconstructions  $(2\times 4)$  différentes :  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . On peut les distinguer sur le diagramme RHEED par l'intensité relative de la raie  $\frac{2}{4}$  à celle des raies  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ . Le rapport d'intensité entre la raie  $\frac{2}{4}$  et la  $\frac{1}{4}$  est faible pour la reconstruction  $(2\times 4)\alpha$ , fort pour la  $(2\times 4)\beta$  et nul pour la  $(2\times 4)\gamma$  [117].

La reconstruction  $(2\times 4)\alpha$  étant plus pauvre en As est moins favorable à la formation de la  $c(4\times 4)$  qui a un fort taux de recouvrement d'As (1,75). La reconstruction  $(2\times 4)\gamma$ , est une reconstruction plus désordonnée [118] et donc moins favorable à l'obtention d'une reconstruction  $c(4\times 4)$  bien ordonnée. Pour cela, il faut obtenir une  $(2\times 4)\beta$  avant de diminuer la température pour transiter vers la  $c(4\times 4)$ .

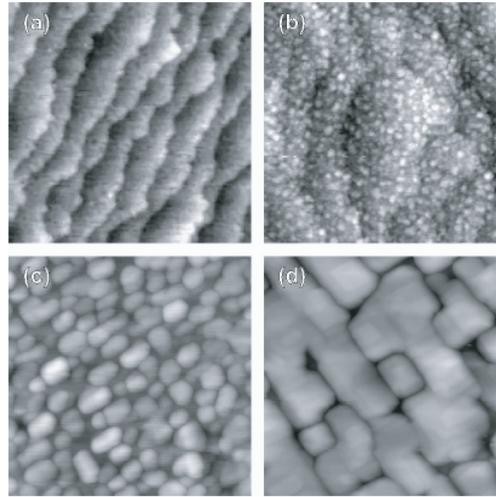
Avant chaque croissance de MnAs, j'ai effectué un recuit de la surface de GaAs à 580 °C sous un flux d'As afin d'obtenir une reconstruction de surface  $(2\times 4)\beta$  (fig. 2.2). A part pour les jonctions tunnel magnétiques, j'ai fait croître une couche tampon à 580 °C afin d'obtenir plus aisément une bonne reconstruction.



**Figure 2.3** – Diagramme RHEED de la reconstruction de surface  $c(4\times 4)$  d'une couche de GaAs selon l'azimut (a)  $[1\bar{1}0]$  et (b)  $[100]$ .

**Reconstruction  $c(4\times 4)$ .** La reconstruction  $c(4\times 4)$  est très riche en As (taux de recouvrement  $\approx 1,75$ ) [114, 119]. Un recuit à 350 °C pendant 3 heures permet d'obtenir une belle reconstruction  $c(4\times 4)$  [120]. J'ai observé que, à partir d'une reconstruction  $(2\times 4)\beta$  bien établie, on obtient une re-

construction  $c(4\times 4)$  en descendant la température doucement et en exposant la surface à un fort flux d'As (pression équivalente d'environ  $10^{-6}$  mbar) (fig. 2.3). Une rampe de température trop rapide et/ou une pression d'As trop faible ne permet pas à la surface de transiter vers la reconstruction  $c(4\times 4)$ . De plus, ceci peut stabiliser une reconstruction incommensurable de la surface de GaAs qui est néfaste pour la croissance d'une couche de MnAs de type A.

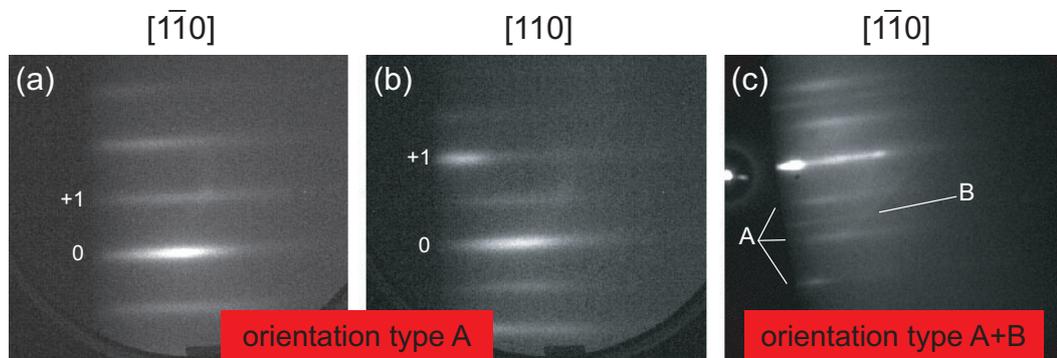


**Figure 2.4** – Évolution de la morphologie d'une couche de MnAs avec le taux de recouvrement ( $T_{sub} = 250^\circ\text{C}$ ) : (a) 0 MC ( $800\text{ \AA}\times 800\text{ \AA}$ ), (b) 0,4 MC ( $800\text{ \AA}\times 800\text{ \AA}$ ), (c) 1,5 MC ( $1000\text{ \AA}\times 1000\text{ \AA}$ ), (d) 5,5 MC ( $1000\text{ \AA}\times 1000\text{ \AA}$ ) [121].

### 2.1.2 Croissance du MnAs

La croissance du MnAs se fait entre  $200^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ . En dehors de cette gamme de températures, aucune épitaxie n'est observée, seulement un diagramme RHEED invariant par rotation de l'échantillon se superposant à celui du GaAs, correspondant à un polycristal de MnAs. J'ai réalisé les croissances des couches de MnAs en deux étapes : (i) pour favoriser l'orientation type A, l'amorçage de la croissance est effectué à très faible vitesse et à une température égale à environ  $200^\circ\text{C}$  ; (ii) après 15 min de croissance à faible vitesse, le flux de Mn est coupé, la température de l'échantillon est augmentée à environ  $250^\circ\text{C}$  et, afin d'augmenter la vitesse de dépôt, la température de la cellule de Mn est augmentée.

Pour l'amorçage de la croissance, la surface est exposée en premier à l'As et ensuite au Mn. Dans le premier stade de croissance, le MnAs croît par formation de très petit îlot 3D (mode de croissance Volmer-Weber) (fig. 2.4). Les îlots sont de très petite taille et peuvent, avant de coalescer, migrer et tourner afin de trouver une position stable [122–124]. Pour favoriser l'orientation type A du MnAs, un rapport de flux As/Mn élevé a été maintenu constant pendant le début de la croissance ( $\sim 100$ ). Il en résulte que, pendant les premières minutes de croissance, le diagramme RHEED est flou ; la mosaïcité due au mouvement des îlots ne permet pas une diffusion cohérente. Après une période, qui peut durer entre 2 et 5 minutes, un diagramme RHEED 2D légèrement pointé apparaît avec un fond continu intense. Ceci correspond au moment où les îlots ont retrouvé une position qui minimise les contraintes à l'interface (une relation épitaxiale commence alors à se forger). Au cours de la croissance, les îlots grandissent et coalescent pour former un film continu. Cette évolution de la surface est accompagnée par une amélioration du diagramme RHEED : raies plus fines et diminution de l'intensité du fond continu.



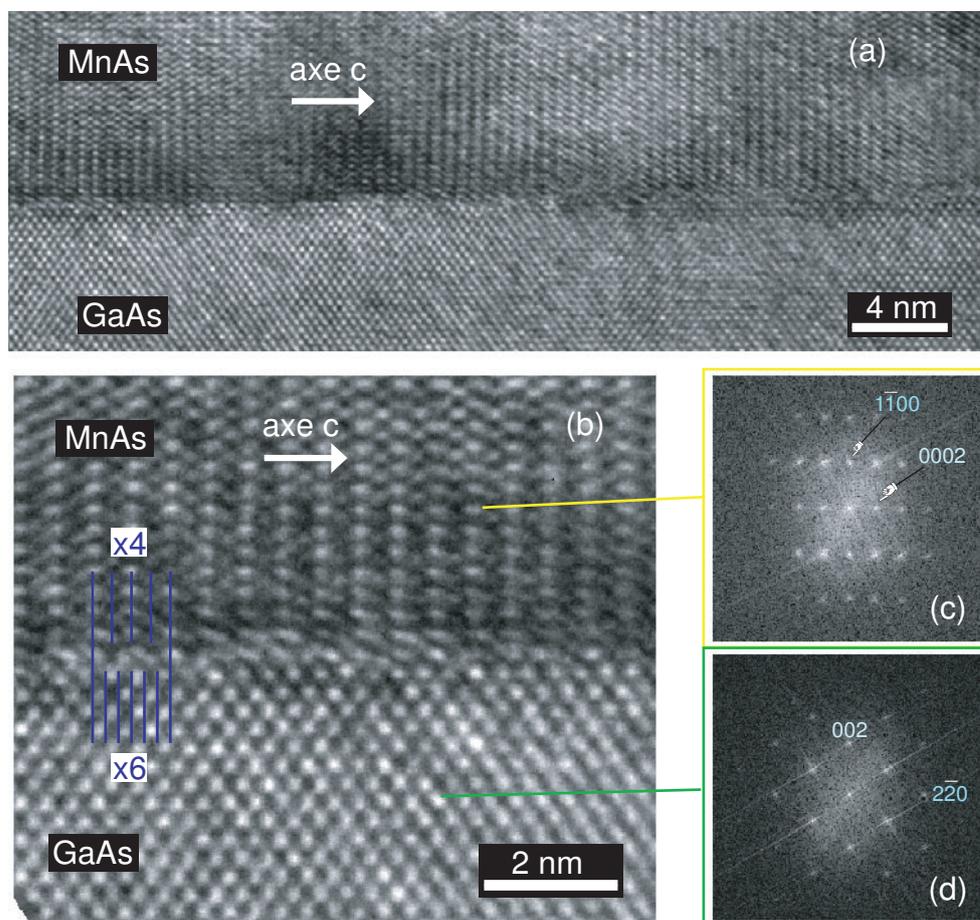
**Figure 2.5** – Diagramme RHEED d'une couche de MnAs avec une orientation type A selon l'azimut (a)  $[1\bar{1}0]$  et (b)  $[110]$  du GaAs ; (c) diagramme RHEED d'une couche de MnAs composée des orientations A et B.

Après environ 15 minutes, la couche de MnAs est bien structurée et l'épitaxie est définie. La température du substrat est alors augmentée à environ  $250^\circ\text{C}$  pour améliorer la qualité structurale de la couche (raies plus fines). La vitesse de croissance est augmentée à  $1,5 \text{ nm/min}$ <sup>3</sup>. Les figures 2.5 (a) et

3. La vitesse de croissance du MnAs a été calibrée par oscillations RHEED.

(b) sont les diagrammes RHEED selon, respectivement, les azimuts  $[1\bar{1}0]$  et  $[110]$  du GaAs, dans le cas d'une croissance de MnAs avec une orientation de type A. La figure 2.5 (c) illustre le cas où les deux orientations (A et B) ont nucléé.

## 2.2 Propriétés structurales



**Figure 2.6** – (a) Image réalisée par microscopie électronique en transmission à haute résolution d'une couche de MnAs. Transformée de Fourier du réseau de MnAs (b) et du réseau de GaAs (c).

Afin de vérifier la qualité structurale des couches de MnAs/GaAs(001), nous avons réalisé des images par microscopie électronique en transmission

(MET). La figure 2.6 (a) représente une couche de MnAs/GaAs(001) (l'axe de zone de cette image est parallèle à l'axe [110] du GaAs).

Les figures 2.6 (c) et (d) sont respectivement les transformées de Fourier des réseaux de la couche de MnAs et du substrat de GaAs. L'indexation des taches de diffraction permet d'affirmer que la couche de MnAs a une épitaxie de type A. On remarque sur la figure 2.6 (b), un réseau de coïncidences de plans atomiques entre le MnAs et le GaAs : 4 plans (00.1) du MnAs pour 6 plans (1 $\bar{1}$ 0) du GaAs. Ce réseau de coïncidences permet de réduire l'énergie élastique emmagasinée dans la couche (voir 1.2.3).

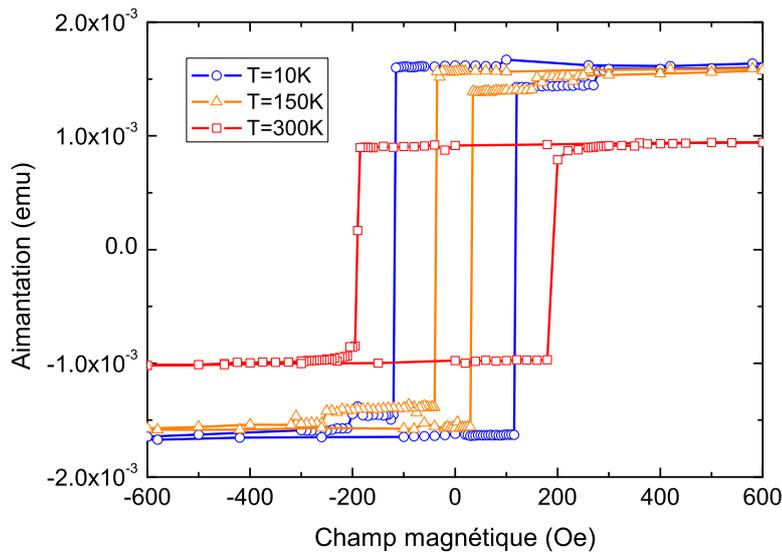
On observe sur la figure 2.6 (a) que la couche de MnAs ne présente pas de défauts étendus et que l'interface MnAs/GaAs est nette et abrupte. Aucune interdiffusion n'est détectée sur les images MET, ce qui signifie que la réactivité chimique entre le MnAs et le GaAs est faible. L'interface abrupte et la bonne qualité cristalline de la couche de MnAs épitaxiée sur le GaAs(001) sont essentielles pour l'élaboration d'une jonction tunnel. De plus, la faible réactivité chimique assure que, d'un côté, le semiconducteur reste pur (sans contamination au Mn) et que, d'un autre côté, que le MnAs garde ses propriétés de métal ferromagnétique jusqu'à l'interface.

Les images MET réalisées sur des couches de MnAs sur GaAs(001) ont confirmé le fait que, du point de vue de la qualité structurale de la couche et de l'interface, le MnAs est un bon candidat pour l'élaboration d'hétérostructures à base du couple MnAs/GaAs pour l'électronique de spin.

## 2.3 Propriétés magnétiques

Les mesures magnétométriques ont été réalisées avec un SQUID (de l'anglais *Superconducting Quantum Interference Device*). La figure 2.7 représente trois mesures de l'aimantation d'une couche de MnAs en fonction du champ magnétique appliqué selon son axe facile (MnAs[110]). Les mesures ont été effectuées respectivement à 10, 150 et 300 K. On observe que, pour les trois températures, les cycles d'hystérésis sont carrés, attestant un renversement abrupt de l'aimantation. Toutefois, on note que le renversement ne se fait pas en une seule fois, mais qu'il est effectué presque complètement à  $H=H_c$ , et enfin qu'une infime partie se renverse progressivement pour un champ magnétique supérieur en valeur absolue au champ coercitif. On attribue cela au piégeage des parois de domaines magnétiques [73, 77] sur des défauts. De la même manière qu'un recuit de la couche de MnAs améliore ses propriétés

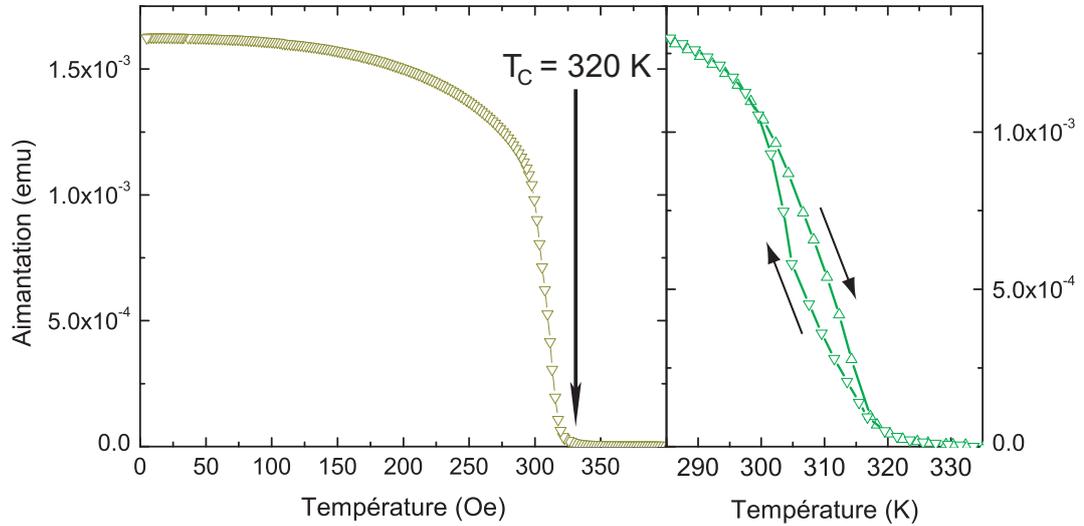
structurales, il réduit le piégeage des parois de domaines magnétiques (réduit le nombre de défauts dans la couche).



**Figure 2.7** – Cycles d’hystérésis mesurés par SQUID d’une couche de MnAs/GaAs(001) à 10, 150 et 300 K. Le champ magnétique a été appliqué parallèlement à l’axe facile du MnAs.

Le champ coercitif pour les températures 10, 150 et 300 K est respectivement égal à 115 Oe, 35 Oe et 185 Oe. Entre 10 et 150 K, l’échantillon est dans la phase  $\alpha$ . Le champ coercitif diminue entre ces deux températures à cause de l’augmentation de l’agitation thermique qui aide l’aimantation à franchir plus facilement les barrières de potentiel. A 300 K, l’échantillon présente un mélange de phases  $\alpha$  et  $\beta$ . L’augmentation du champ coercitif a été expliquée par un accrochage des parois de domaines magnétiques sur les parois de domaines  $\alpha - \beta$  [77].

La figure 2.8 montre la variation de l’aimantation d’une couche de MnAs sur GaAs(001) avec la température sous un champ magnétique de 50 Oe appliqué selon son l’axe facile. On observe une décroissance lente de l’aimantation entre 10 et 250 K, de plus en plus rapide entre 250 et 300 K, puis plus abrupte entre 300 et 320 K. La température de Curie  $T_C$  de la couche de MnAs est égale à 320 K. La décroissance de l’aimantation entre 10 et 270 K



**Figure 2.8** – Variation de l’aimantation avec la température d’une couche de MnAs de 45 nm d’épaisseur. Un champ magnétique de 50 Oe a été appliqué parallèlement à l’axe facile du MnAs pendant la mesure.

est associée à l’agitation thermique qui perturbe l’ordre magnétique. A partir de environ 270 K, la phase  $\beta$  apparaît et augmente en proportion, jusqu’à la température de Curie mesurée. L’apparition de la phase  $\beta$  diminue le volume de matière ferromagnétique de la couche et par conséquent diminue le signal mesuré.

Sur le panneau de droite de la figure 2.8 on observe un cycle d’hystérésis de l’aimantation en fonction de la température caractéristique d’une transition du premier ordre. Il a été observé que cette hystérésis peut évoluer avec l’histoire de l’échantillon. Après plusieurs cycles thermiques autour de la transition  $\alpha$ – $\beta$ , cette hystérésis a tendance à être plus large. Ceci peut être associé à une réduction des défauts structuraux avec les cycles thermiques, défauts qui agissent comme points de nucléation des phases magnéto-structurales. En augmentant le champ magnétique appliqué pendant les cycles thermiques, la transition de phase se fait à plus haute température [125].

En normalisant l’aimantation à saturation par le volume de la couche de MnAs<sup>4</sup>, on obtient une aimantation volumique du MnAs égale à environ 715 emu.cm<sup>-3</sup> à 10 K et 425 emu.cm<sup>-3</sup> à 300 K.

Le renversement abrupt de la couche de MnAs est une bonne propriété pour son utilisation en tant qu’électrode pour l’électronique de spin. Par

4. L’épaisseur de la couche à été mesurée par MET.

contre, sa température de Curie reste relativement proche de la température ambiante. On peut espérer augmenter cette température de Curie relativement faible par le biais de contraintes externes ou épitaxiales.



# Chapitre 3

## Clusters de MnAs dans une matrice de GaAs

*Il est difficile de vivre sa propre vie,  
et en même temps de chanter juste.*

Woody Allen

Dans ce chapitre, je commencerai par décrire le protocole d'élaboration d'une couche de clusters de MnAs enfouis dans une matrice de GaAs (3.1). Ensuite, je décrirai comment la concentration de manganèse dans les couches de GaMnAs a été déterminée (3.2). Enfin, je donnerai une description détaillée de leurs propriétés structurales (3.3) et magnétiques (3.4).

### 3.1 Élaboration d'une couche de clusters de MnAs dans du GaAs

J'ai élaboré deux types d'échantillons : (i) pour la caractérisation structurale et magnétique d'une couche de clusters ; (ii) pour les mesures de magnéto-transport ou de photoémission.

La croissance d'une couche de clusters pour la caractérisation structurale et/ou magnétique est précédée par la croissance d'une couche tampon de GaAs. Après la désorption de la couche d'oxyde natif (2.1.1), une couche

tampon de GaAs d'environ 100 nm est déposée à 560 °C. La vitesse de croissance est de 2,9 nm/min avec un rapport  $P_{As}/P_{Ga}$  égal à 4. Pendant la croissance du GaAs-HT, le diagramme RHEED présente une reconstruction  $(2 \times 4)\beta$ . Ensuite, l'échantillon est refroidi à 200 °C pour la croissance d'une nouvelle couche tampon de GaAs. La couche de GaAs à basse température permet la stabilisation de la température de l'échantillon à 200 °C. En effet, la radiation des cellules de Ga et d'As chauffe l'échantillon sensiblement, et peut, sans régulation précise de la température, accroître celle-ci de quelques dizaines de degrés. Au bout de 25 minutes ( $\sim 70$  nm), sans interrompre la croissance du GaAs, le cache de la cellule de Mn est ouvert pour le début de la croissance de la couche de GaMnAs. Le GaMnAs présente une reconstruction de surface  $(1 \times 2)$  caractéristique d'une surface riche en Mn. Après l'arrêt du flux de Mn, la croissance est poursuivie afin de la terminer par une couche de 1 nm de GaAs.

Les couches de clusters destinées aux mesures de magnéto-transport ont été déposées à 200 °C, directement après la désorption de la couche d'oxyde natif. Les paramètres de croissance utilisés sont les mêmes. L'échantillon est ensuite chauffé à 280 °C pour la croissance d'une couche de AlAs de 3 nm avec une vitesse de 1,5 nm/min.

Enfin, l'échantillon est recuit à une température comprise entre 500 °C et 580 °C pendant 20 minutes. Une rampe de température de 20 °C/min a été systématiquement utilisée. Pendant la montée en température, le diagramme RHEED transite vers une reconstruction  $(2 \times 4)\beta$ .

On a observé que, en augmentant la vitesse de croissance du GaMnAs, la solubilité du Mn diminue. Les échantillons élaborés avec une vitesse de 15 nm/min ont présenté un comportement magnétique atypique (2.3).

## 3.2 Détermination de la concentration de Mn

Déterminer la concentration absolue d'un dopant dans un semiconducteur est un défi très difficile. En effet, pour déterminer la concentration de Mn dans le GaMnAs, il faudrait que les seules impuretés dans la couche soient les atomes de Mn, et qu'ils soient distribués de manière homogène et dans des sites équivalents. De plus, il faudrait que ceci soit vrai pour plusieurs concentrations de Mn afin de calibrer la concentration en fonction des paramètres de croissance. Dans la réalité, selon la méthode utilisée pour la calibration de la concentration de Mn, la valeur obtenue pour un même échantillon varie [126].

L'utilisation des oscillations RHEED lors de la croissance du GaMnAs est une méthode envisageable. Cependant, une variation de la période des oscillations pendant la première minute de croissance a été observée. Cette variation de la période des oscillations induit une erreur supérieure à la différence de période entre le GaMnAs et le GaAs. Ceci peut être dû au fait que la quantité de Mn qui flotte sur le front de croissance augmente progressivement pendant la première minute de croissance [94]. Sachant que les oscillations de l'intensité du faisceau d'électrons réfléchi s'atténuent rapidement, il est difficile de déterminer avec précision la période pour ensuite déduire une concentration de Mn. Par conséquent, il nous faut une méthode plus fiable. J'ai opté pour une calibration par la loi de Végard<sup>1</sup>. Le paramètre de maille de la couche de GaMnAs dépend de la concentration de Mn et de  $As_{Ga}$ . Or il a été démontré que l'utilisation d'une cellule équipée d'un cracker permet de minimiser l'incorporation de  $As_{Ga}$  dans la couche de GaMnAs [94]. Dans ce cas, il est raisonnable de faire l'hypothèse que seul le Mn incorporé dans la couche va contribuer à la variation du paramètre de maille par rapport à une couche classique de GaAs. Trois couches de GaMnAs ont été utilisées pour la calibration, avec chacune une épaisseur nominale de 70 nm et une concentration de Mn différente. Les paramètres de maille mesurés par DRX nous ont permis de déterminer la concentration de Mn.

J'ai aussi calculé la concentration de Mn dans le GaMnAs à partir de la mesure des flux respectifs de Ga et Mn, qui ont à leur tour été obtenus par des oscillations RHEED du GaAs et du MnAs. Cette mesure complémentaire sert à souligner la difficulté de déterminer la concentration absolue de la concentration de Mn dans le GaMnAs.

### 3.2.1 Mesure $\theta - 2\theta$

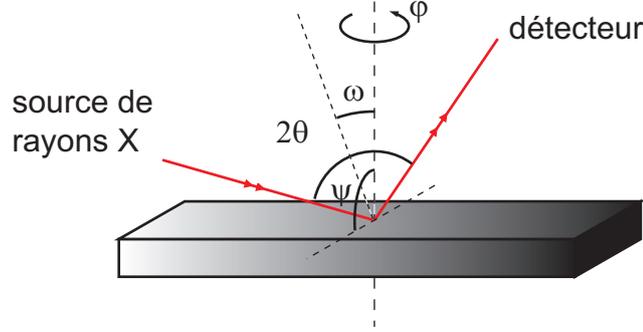
A partir des mesures de diffraction sur les plans cristallins (004) et (444) ( $\theta - 2\theta$ ), les paramètres de maille dans le plan et hors du plan des couches de GaMnAs ont pu être déterminés.

Le désaccord paramétrique entre le GaAs et le GaMnAs étant petit (<1 %), l'épaisseur critique de la couche ayant la plus forte concentration de Mn est supérieure à 70 nm, i.e. les trois couches de GaMnAs/GaAs(001) sont pseudomorphes [127]. De ce fait, la maille du GaMnAs est en compression dans

---

1. D'après la loi de Végard, l'évolution du paramètre de maille d'un matériau ternaire, comme par exemple le  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ , est une fonction affine de la concentration  $x$ .

le plan de la couche et en extension perpendiculairement à la couche.



**Figure 3.1** – Schéma de la configuration de l'échantillon dans le diffractomètre.  $\theta$  est l'angle de Bragg,  $\omega$  est l'angle entre le plan de diffraction et la surface de l'échantillon,  $\Psi$  est l'angle entre le plan d'incidence et la surface de l'échantillon et  $\varphi$  est l'azimut.

D'une part, les plans (004) du substrat de GaAs et de la couche de GaMnAs sont parallèles au plan de la couche. De ce fait, les mesures de  $\theta_{004}$  ont été réalisées avec un angle  $\omega$ , angle entre les plans de diffraction et la surface de l'échantillon, égal à 0 (fig. 3.2), ce qui permet de déduire le paramètre de maille hors du plan directement à partir de la loi de Bragg :

$$2d_{001} \sin \theta_{004} = 4\lambda$$

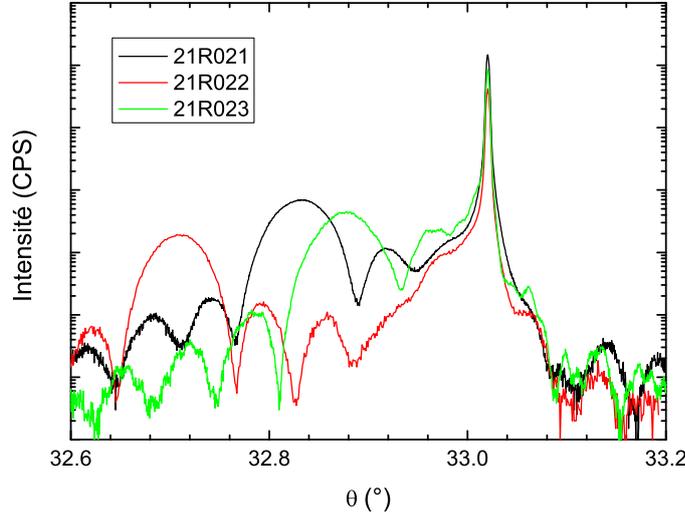
où  $d_{001}$  est le paramètre de maille hors du plan de la couche,  $\theta_{004}$  est l'angle de Bragg et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .)

D'autre part, la famille de plans (444) du substrat et de la couche ne sont pas parallèles, mais inclinés d'un angle  $\delta\omega$  l'un par rapport à l'autre. Afin d'augmenter l'acceptance angulaire du détecteur et ainsi pouvoir mesurer les angles de Bragg  $\theta_{444}^{GaMnAs}$  et  $\theta_{444}^{GaAs}$  dans un même balayage, les deux monochromateurs du détecteur ont été retirés. Ainsi, pour une mesure en incidence rasante d'environ  $12^\circ$  entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon ( $\phi = 0$  et  $\omega = 54,736^\circ$ ), on mesure un angle séparant les pics du substrat et de la couche égale à :

$$\Delta\theta_A = \theta_{444}^{GaAs} - \theta_{444}^{GaMnAs} - \delta\omega$$

et pour une mesure en émergence rasante ( $\phi = 180$  et  $\omega = -54,736^\circ$ ), l'angle séparant les pics est égal à :

$$\Delta\theta_B = \theta_{444}^{GaAs} - \theta_{444}^{GaMnAs} + \delta\omega$$



**Figure 3.2** – Spectre de diffraction sur les plans (004) pour trois échantillons de GaMnAs avec trois concentrations de Mn différentes.

La mesure a été réalisée dans les deux configurations. On peut ainsi déduire:

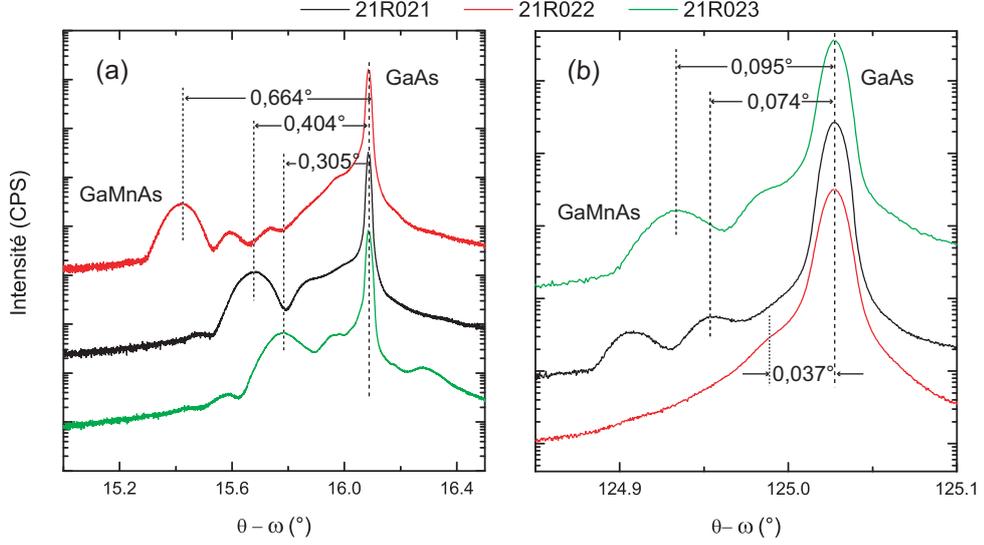
$$(\theta_{444}^{GaAs} - \theta_{444}^{GaMnAs}) = \frac{\Delta\theta_A + \Delta\theta_B}{2}$$

et :

$$\delta\omega = \frac{\Delta\theta_A - \Delta\theta_B}{2}$$

Les mesures de  $\theta - 2\theta$  sur les plans de diffraction (004) et (444) sont respectivement représentées sur les figures 3.2 et 3.3. Les oscillations observées de part et d'autre du pic de la couche sont dues à l'interférence entre le faisceau diffracté par la couche et celui diffracté par le substrat<sup>2</sup>. Les angles de Bragg de la couche de GaMnAs et du substrat de GaAs sont listés dans le tableau 3.1.

2. De la période de ces oscillations, on peut déduire l'épaisseur des films. Pour cela, il suffit de calculer la différence de marche entre le faisceau diffracté par la couche de GaMnAs et celui diffracté par le substrat de GaAs :  $n\lambda = 2e(\sin \theta_{004}^{GaAs} - \sin \theta_{004}^{GaMnAs})$ . Pour  $\theta_{004}^{GaAs} - \theta_{004}^{GaMnAs}$  petit (c'est le cas dans nos mesures), on peut écrire  $n\lambda = 2e \cdot \cos \theta \cdot \Delta\theta \Rightarrow \Delta\theta = \frac{n\lambda}{2e \cdot \cos \theta}$ , où  $\Delta\theta$  est la période des oscillations et ne dépend que de la longueur d'onde des rayons X, de  $\theta_{Bragg}$  et de l'épaisseur du film  $e$ .



**Figure 3.3** – Spectres de diffraction sur la tache 444 de trois couches GaMnAs/GaAs(001) ayant trois concentrations de Mn différentes (a) en incidence rasante et (b) en émergence rasante.

**Table 3.1** – Angles de Bragg et paramètre de maille (dans le plan et hors du plan) de la couche de GaMnAs et du substrat de GaAs.

| échantillon                 | $\theta_{004}$ (°) | $a_{\perp}$ (Å) | $\theta_{444}$ (°) | $a_{//}$ (Å) | $a_{relax}$ (Å) |
|-----------------------------|--------------------|-----------------|--------------------|--------------|-----------------|
| GaAs                        | 33,0242            | 5,6535          | 70,7269            | 5,6535       | 5,6535          |
| 21R023 ( $T_{Mn} = 640$ °C) | 32,8813            | 5,6760          | 70,5190            | 5,6534       | 5,665           |
| 21R021 ( $T_{Mn} = 660$ °C) | 32,8357            | 5,6823          | 70,4499            | 5,6535       | 5,668           |
| 21R022 ( $T_{Mn} = 680$ °C) | 32,7127            | 5,7018          | 70,2656            | 5,6532       | 5,679           |

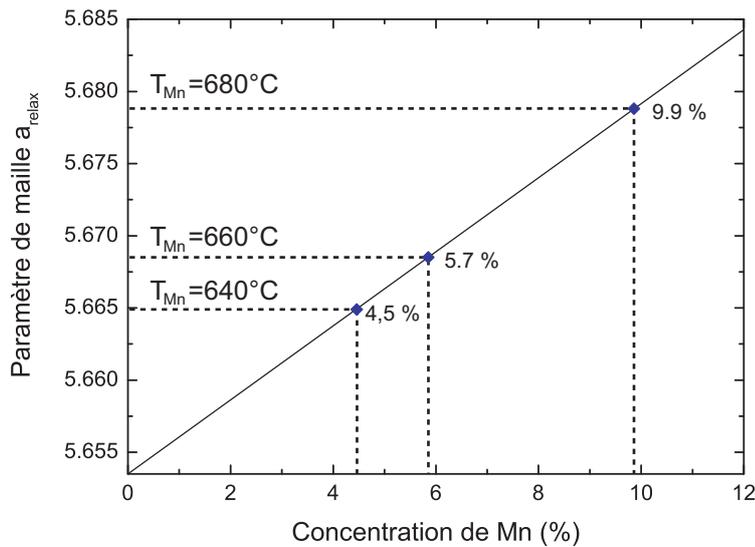
Pour déduire le paramètre de maille de la couche de GaMnAs, on doit faire les hypothèses que le GaMnAs obéit à la loi de Végard et que nous sommes dans un régime de déformation élastique avec une déformation tétragonale du réseau. Cette hypothèse nous permet d'appliquer la loi de Hooke généralisée, qui peut s'écrire de la forme suivante :

$$\sigma = [C_{ij}]\epsilon$$

où  $\sigma$  est le tenseur des contraintes,  $[C_{ij}]$  les constantes élastiques et  $\epsilon$  le tenseur des déformations. De cette loi, on peut aisément déduire le paramètre de maille de la couche relaxée par la relation suivante :

$$a_{relax} = \frac{2C_{12}}{2C_{12} + C_{11}}a_{//} + \frac{C_{11}}{2C_{12} + C_{11}}a_{\perp}$$

Les constantes élastiques du GaMnAs ont été supposées égales à celles du GaAs ( $C_{11} = 1,174.10^{12}$ ,  $C_{12} = 0,527.10^{12}$ ,  $C_{44} = 0,595.10^{12}$  dyn.cm<sup>2</sup> à 300 K [128]). Les paramètres de maille expérimentaux des couches de GaMnAs (couches sous contraintes épitaxiales) et le paramètre de maille relaxé  $a_{relax}$  pour chaque échantillon sont donnés dans le tableau 3.1.



**Figure 3.4** – Variation du paramètre de maille du GaMnAs totalement relaxé en fonction de la concentration en Mn.

Pour une faible concentration de Mn, la structure du GaMnAs est ZB et la variation du paramètre de maille du GaMnAs en fonction de la concentration de Mn peut être considérée linéaire. Pour tracer la loi de Vegard, il faut connaître le paramètre de maille pour une concentration nulle en Mn et pour une concentration de 100 %. Celui pour une concentration nulle est le paramètre de maille du GaAs. Par contre, pour une concentration de 100 %, le cristal est un cristal de MnAs ZB. Or le MnAs a une structure hexagonale et non ZB. De ce fait, le paramètre de maille du cristal fictif de MnAs ZB n'est pas accessible directement. Pour contourner ce problème, Campion *et al.* ont mesuré parallèlement la concentration de Mn dans différentes couches de GaMnAs à partir de mesures de spectroscopie par fluorescence X et par "electron-probe micro-analysis measurements", et le paramètre de maille à partir de mesures de diffraction X [93,129]. Ils ont retrouvé une loi de Vegard linéaire. Cela leur a permis d'extrapoler la concentration de Mn pour déduire le paramètre de maille du MnAs ZB :  $a_{MnAs-ZB} = 5,91$  Å. Pour le GaMnAs,

la loi de Végard s'écrit de la forme :

$$a_{relax} = (a_{MnAs-ZB} - a_{GaAs})x + a_{GaAs} \quad (3.2.1)$$

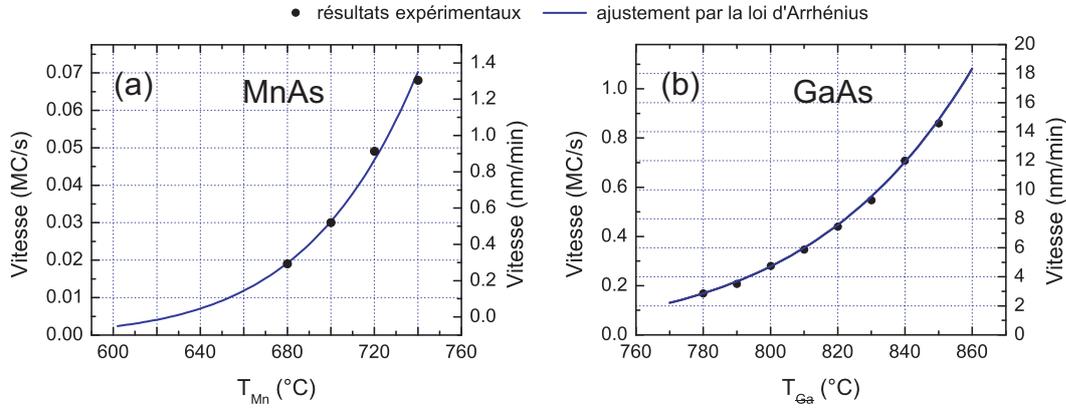
La fonction (3.2.1) est tracée sur la figure 3.4. En reportant le paramètre de maille relaxé de la couche de GaMnAs, on peut déduire la concentration en Mn dans les trois couches de GaMnAs.

### 3.2.2 Oscillation RHEED

La mesure dite d' "oscillations RHEED" consiste à mesurer l'intensité du faisceau d'électrons réfléchi sur la surface de la couche en fonction du temps. Cette intensité dépend essentiellement de la rugosité, c'est-à-dire qu'elle est forte lorsque la surface est lisse et faible lorsque la surface est rugueuse. Préalablement à la mesure d'oscillation RHEED on fait un recuit de l'échantillon à 580 °C sous un flux d'As afin de lisser la surface. Au début de la croissance, pour un mode de croissance Frank-van der Merwe (couche par couche), la rugosité augmente progressivement (l'intensité du faisceau réfléchi diminue) jusqu'à atteindre un maximum après la croissance d'une demie monocouche. Ensuite, la rugosité diminue (l'intensité du faisceau réfléchi augmente) et atteint un minimum lorsque la croissance de la monocouche est finie. Ainsi, une période de l'oscillation de l'intensité du faisceau RHEED correspond à la croissance d'une monocouche du matériau. On peut donc mesurer la vitesse de croissance à partir des oscillations du faisceau réfléchi du RHEED. Au fur et à mesure que la croissance avance, la rugosité tend à augmenter (rugosité dynamique) en atténuant ainsi les oscillations du faisceau RHEED.

Sachant que les pressions de vapeur saturante des composés III du tableau de Mendeleïev (le Ga dans le cas du GaAs) sont très faibles (et que celle des composés V sont très élevées), on fait habituellement l'hypothèse que leur taux de collage sur la surface de l'échantillon est égal à 1. Par conséquent, pour les matériaux III-V, la vitesse de croissance est déterminée par le flux du composé III. De ce fait, la mesure de la vitesse de croissance est une mesure directe du flux du composant III.

Nous avons réalisé des mesures d'oscillations RHEED pour la croissance du GaAs-BT et du MnAs. Les figures 3.5 (a) et (b) représentent respectivement les vitesses de croissance du MnAs et du GaAs en fonction de la température de la cellule du composé III (Mn et Ga). A partir de ces mesures, et de la densité atomique du GaAs ( $n_{Ga} = 2,21 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ) et du MnAs



**Figure 3.5** – Vitesse de croissance (a) du GaAs et (b) du MnAs obtenue à partir d’oscillations RHEED (points) et ajustement par une fonction d’Arrhénius.

( $n_{Mn} = 2,9 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ), nous avons pu déduire respectivement le flux de Ga et de Mn en fonction de la température des cellules.

A partir des flux  $F_{Ga}$  et  $F_{Mn}$ , il est possible de calculer la concentration de Mn lors de la croissance d’une couche de GaMnAs par l’égalité :

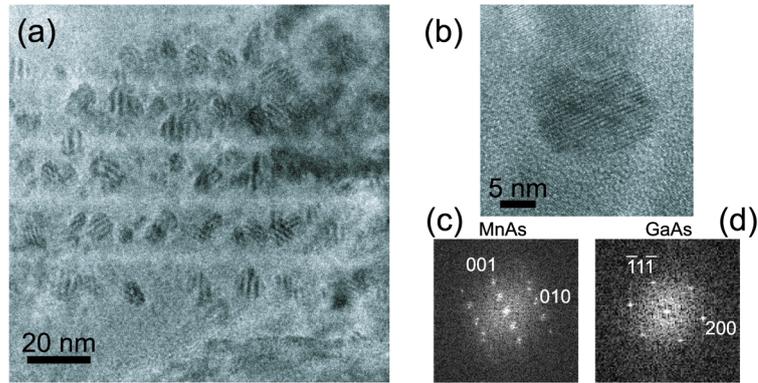
$$x = \frac{F_{Mn}}{F_{Mn} + F_{Ga}} \quad (3.2.2)$$

On obtient, pour une température de la cellule de Ga égale à 780 °C et une température de la cellule de Mn égale à 640, 660 et 680 °C, des concentrations égales à 5,6 , 9,1 et 14,0 %. Ces concentrations sont bien supérieures à celles obtenues par diffraction de rayon X. On peut attribuer cet écart à l’erreur de l’ajustement de la vitesse de croissance en fonction de la température par la loi d’Arrhénius. En effet, les mesures d’oscillation ont été réalisées avec des flux de Mn bien supérieurs à celui utilisé lors de la croissance du GaMnAs. L’extrapolation du flux de Mn pour des plus faibles températures de Mn peut engendrer des erreurs dans le calcul de la concentration de Mn dans le GaMnAs.

La confrontation des concentrations obtenues par diffraction et par oscillation RHEED souligne le fait que la concentration de Mn est une valeur relative qui dépend de la méthode de mesure. Dans ce qui suit, nous avons utilisé les résultats de diffraction pour déterminer la concentration en Mn des couches de GaMnAs

### 3.3 Propriétés structurales

Afin d'étudier la structure et la dispersion en taille des clusters de MnAs, nous avons réalisé une étude par MET des couches de GaAs:MnAs. D'après ces mesures, on distingue deux types de clusters : des clusters plus gros avec une structure hexagonale et des clusters plus petits avec une structure non déterminée.



**Figure 3.6** – (a) Images par microscopie électronique en transmission réalisées sur un échantillon de clusters de MnAs et (b) d'un cluster isolé. L'axe de zone est l'axe  $[1\bar{1}0]$  du GaAs. (c) et (d) Transformée de Fourier de la structure cristalline du cluster de MnAs et de la matrice de GaAs, respectivement.

Les clusters plus gros ont un diamètre d'environ 10-15 nm. Ces gros clusters sont surtout présents dans les échantillons où la température de recuit est supérieure à  $550^\circ\text{C}$ . L'image 3.6 (a) représente la section d'un échantillon composé de plusieurs couches de clusters (GaMnAs recuit) intercalées par des couches de 3 nm de AlAs. Il est intéressant de remarquer que ces gros clusters dépassent la limite de la couche de GaMnAs et peuvent traverser complètement une couche de AlAs de 3 nm. En comparant la transformée de Fourier du réseau cristallin de l'un des gros clusters [fig. 3.6 (c)] et de celle de la matrice de GaAs [fig. 3.6 (d)], on observe qu'ils ont une structure identique à celle du MnAs massif (hexagonale) et qu'ils sont orientés de telle sorte que l'axe  $[001]$  ( $c_{hex}$ ) est parallèle à l'axe  $[111]$  du GaAs. Ces clusters sont donc similaires à ceux produits par Moreno *et al.* [95–99]. Sur les clusters où le réseau cristallin du MnAs n'est pas visible, nous observons des moirés [3.6 (a)]. Ceci est un effet de battement dû à la présence de deux taches de diffraction, une du réseau du GaAs ( $\vec{G}_{GaAs}$ ) et une du réseau du MnAs ( $\vec{G}_{cluster}$ ),

séparées par un vecteur d'onde  $\Delta\vec{G}$  petit. Le vecteur  $\Delta\vec{G}$  est défini par :

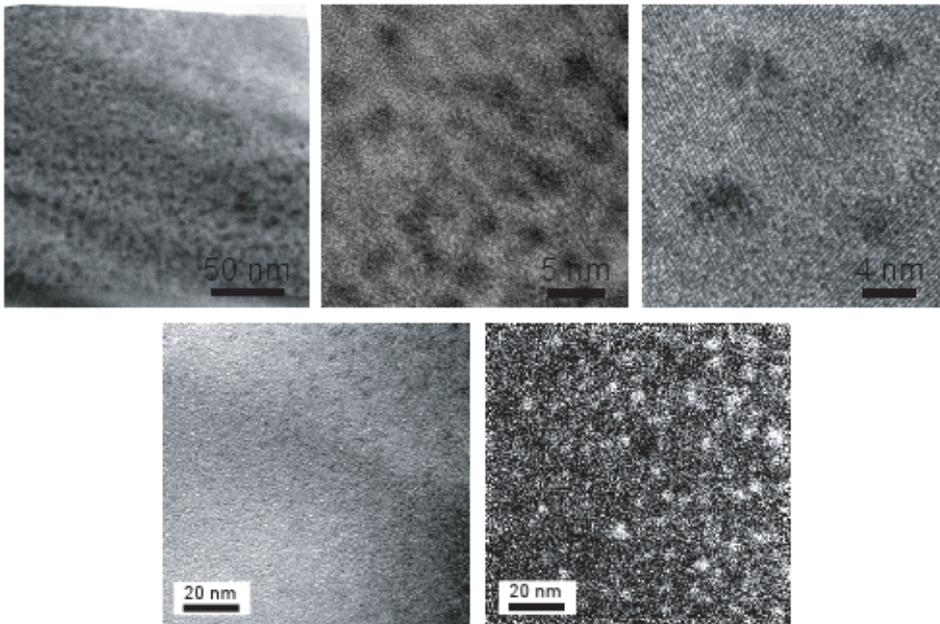
$$\Delta\vec{G} = \vec{G}_{GaAs} - \vec{G}_{cluster}$$

avec :

$$\|\Delta\vec{G}\| = 1/\lambda_{moiré}$$

où  $\lambda_{moiré}$  est la période des moirés dans un cluster.

Nous avons répertorié trois orientations des moirés. Ceci est en accord avec le fait qu'il existe, sur les quatre orientations existantes des clusters, trois projections possibles de leurs structures sur le plan de l'image, c'est-à-dire que la projection des axes [111] sur un plan (110) donne trois axes différents.

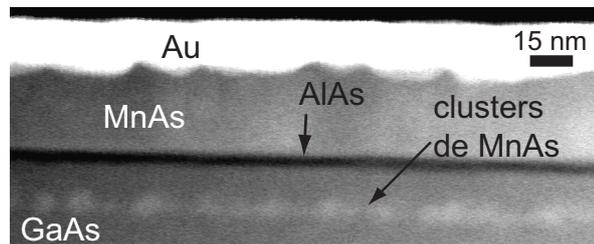


**Figure 3.7** – Ligne du haut : images par microscopie électronique en transmission réalisée sur un échantillon de clusters de MnAs. L'axe de zone est l'axe  $[1\bar{1}0]$  du GaAs ; ligne du bas : image filtrée en énergie sans perte d'énergie (gauche) et au seuil L du manganèse.

Les clusters plus petits ont un diamètre de environ 3-6 nm (fig. 3.7). Ces petits clusters sont observés pour un recuit autour de 500 °C. Nous n'avons pas pu déterminer la structure des petits clusters sur les images MET. Par contre, par un léger désalignement du faisceau d'électrons par rapport à l'axe

de zone ( $\sim 1^\circ$ ), on observe des moirés sur les clusters. La présence de ces moirés mène à la réflexion suivante : si les petits clusters étaient ZB, les contraintes épitaxiales à l'interface cluster-matrice imposeraient que leur paramètre de maille soit le même que celui de la matrice de GaAs. Mais, dans ce cas, le réseau réciproque de la matrice et des clusters se superposerait, c'est-à-dire que le vecteur  $\Delta\vec{G}$  serait nul et les moirés n'existeraient pas. On peut supposer que les petits clusters sont structurés, mais pas ZB. Contrairement aux gros clusters, les petits clusters sont confinés par une couche de AlAs. Ceci les rend plus attrayants comme électrode pour la réalisation d'une jonction tunnel.

Afin de s'assurer que les clusters observés sont bien des clusters de MnAs, nous avons réalisé des images de microscopie électronique en transmission filtrée en énergie (EFTEM de l'anglais *Energy filtered transmission electron microscopy*). Les images ont été réalisées au seuil L du manganèse (653,9 eV). Le principe de l'EFTEM est de reconstruire une image à partir des électrons qui ont subi une perte déterminée d'énergie. En choisissant comme énergie le seuil L du manganèse, l'image obtenue est principalement construite à partir des électrons qui sont rentrés en contact avec des atomes de manganèse. Il est alors possible de réaliser une cartographie chimique de l'échantillon. On observe sur la figure 3.7 deux images EFTEM, où la première a été réalisée avec les électrons qui n'ont subi aucune perte d'énergie et la deuxième image avec les électrons qui ont subi une perte correspondant au seuil L du manganèse. Dans les deux images, on détecte la présence des clusters. Ceci prouve que les clusters formés lors du recuit sont bien des précipités de Mn et non d'As [130].

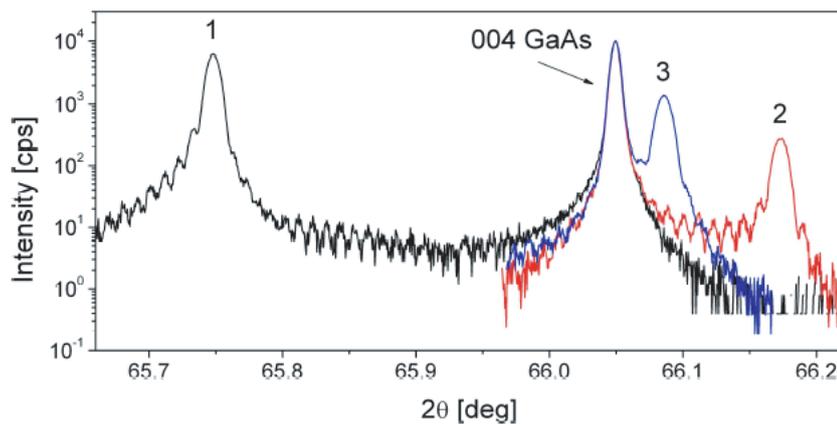


**Figure 3.8** – Image STEM d'une jonction tunnel Au/MnAs/AlAs/GaAs:MnAs/GaAs(001).

Il est intéressant de noter que, sur toutes les images MET, les clusters petits ou gros apparaissent toujours plus foncés que la matrice de GaAs. Le

fait qu'ils soient plus foncés signifie que la diffusion du faisceau d'électrons est plus forte sur les clusters que sur la matrice de GaAs. Or la diffusion est reliée à deux paramètres : le nombre atomique  $Z$  des atomes qui constituent le matériau et la densité atomique du matériau. Comme le MnAs est plus dense que le GaAs et que le nombre atomique  $Z$  du Mn n'est que très légèrement inférieur à celui du Ga, on s'attend effectivement à ce que la diffusion soit plus importante dans les clusters de MnAs que dans la matrice de GaAs. Ce raisonnement ne peut pas être appliqué pour les petits clusters car on ne connaît pas leur structure. Afin de comprendre pourquoi les petits clusters sont plus denses que la matrice de GaAs, nous avons réalisé (i) des mesures DRX sur la tache 004 du GaAs d'une couche de GaAs:MnAs et de l'imagerie STEM.

L'imagerie STEM consiste à focaliser un faisceau d'électrons sur un point de l'échantillon et à collecter les électrons diffusés à un certain angle. L'angle de détection est optimisé de façon à ce que le contraste entre les différents matériaux soit maximum. L'image STEM est construite en balayant avec le faisceau d'électrons toute une région de l'échantillon. La figure 3.8 représente l'image STEM d'une jonction tunnel Au/MnAs/AlAs/GaAs:MnAs/GaAs(001). La diffusion est la plus importante sur l'or ( $Z_{Au}=79$ ), puis sur le MnAs (plus dense que le GaAs) et les petits clusters, ensuite sur le GaAs ( $Z_{Ga}=31$ ) et enfin sur le AlAs ( $Z_{Al}=13$ ). De cette mesure, on conclut que les clusters de (Ga,Mn)As sont plus denses que le GaAs.



**Figure 3.9** – Mesures  $\theta - 2\theta$  d'une couche de  $\text{Ga}_{0.95}\text{Mn}_{0.5}\text{As}$  1 - non recuite, 2 - recuite à  $500^\circ\text{C}$  et 3 - recuite à  $600^\circ\text{C}$  [102].

La figure 3.9 montre les spectres de diffraction sur la famille de plans 004

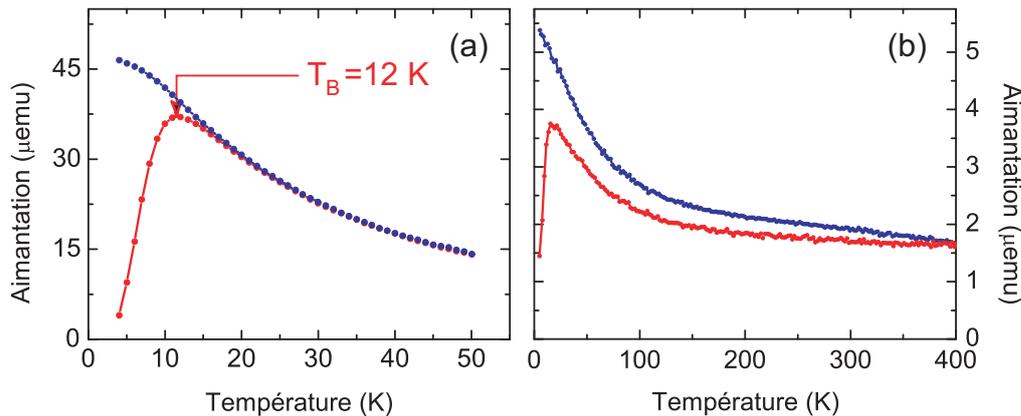
d'une couche de  $\text{Ga}_{0.95}\text{Mn}_{0.5}\text{As}$  avant et après recuit [102]. Avant le recuit, l'angle de Bragg de la couche est inférieur à celui du substrat de GaAs, c'est-à-dire que le paramètre de maille de la couche est supérieur à celui du substrat (en accord avec nos mesures de diffraction). Après un recuit à  $500^\circ\text{C}$ , l'angle de Bragg de la couche est supérieur à celui du substrat, ce qui signifie que le paramètre de maille est devenu inférieur à celui du substrat. Enfin, pour un recuit à  $600^\circ\text{C}$ , on observe que l'angle de Bragg de la couche se rapproche de celui du substrat, ce qui signifie que le paramètre de maille de la couche augmente tout en restant inférieur à celui du substrat. Cette drastique réduction du paramètre de maille du GaAs après le recuit à haute température pourraient être associée à la différence de densité entre les clusters et la matrice, et à la création de lacune de Ga ( $V_{\text{Ga}}$ ) lors de la formation des clusters. En effet, lors du recuit à  $500^\circ\text{C}$ , les atomes de Mn diffusent dans la matrice de GaAs pour former des clusters alors que, à cette température, les atomes de Ga diffusent peu et ne peuvent se recombinaer avec toutes les  $V_{\text{Ga}}$  créées par la diffusion des  $\text{Mn}_{\text{Ga}}$ . En revanche, pour un recuit à  $600^\circ\text{C}$ , les atomes de Ga pourrait avoir une mobilité assez importante pour quitter les clusters afin de se recombinaer avec les  $V_{\text{Ga}}$ . Ainsi, les clusters de (Ga,Mn)As créés à  $500^\circ\text{C}$  auraient une densité plus importante que ceux créés à  $600^\circ\text{C}$ . Par conséquent, ils exerceraient une pression plus importante sur la matrice de GaAs, conduisant à une réduction plus importante du paramètre de maille.

La caractérisation des couches des clusters de GaAs:MnAs a permis de mettre en évidence une structure hexagonale pour les clusters ayant une taille supérieure à 10 nm, avec une relation épitaxiale  $\text{MnAs}(00.1)//\text{GaAs}(111)$ . Ces gros clusters ne semblent pas respecter les limites de la couche de GaMnAs et peuvent déborder sur les couches voisines. De ce fait, des clusters plus petits sont plus adaptés à une utilisation en tant qu'électrode semiconductrice. Les clusters plus petits semblent être structurés et composés de Ga, Mn et As. Nous n'avons pas pu observer la structure cristalline de ces petits clusters. Toutefois, la présence de moirés sur les images MET indique qu'ils sont structurés. Nous avons aussi observé que la matrice de GaAs entourant les petits clusters est moins dense que le substrat de GaAs. On attribue cela à la création de  $V_{\text{Ga}}$  pendant le recuit à  $500^\circ\text{C}$ .

La caractérisation magnétique d'une couche de petits clusters dans une matrice de GaAs est présentée dans la prochaine section.

### 3.4 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des petits clusters (diamètre de environ 5 nm) ont été étudiées avec un SQUID (de l'anglais *superconducting quantum interference device*). La dépendance de l'aimantation d'une couche de clusters en fonction de la température et du champ magnétique ont été mesurées.

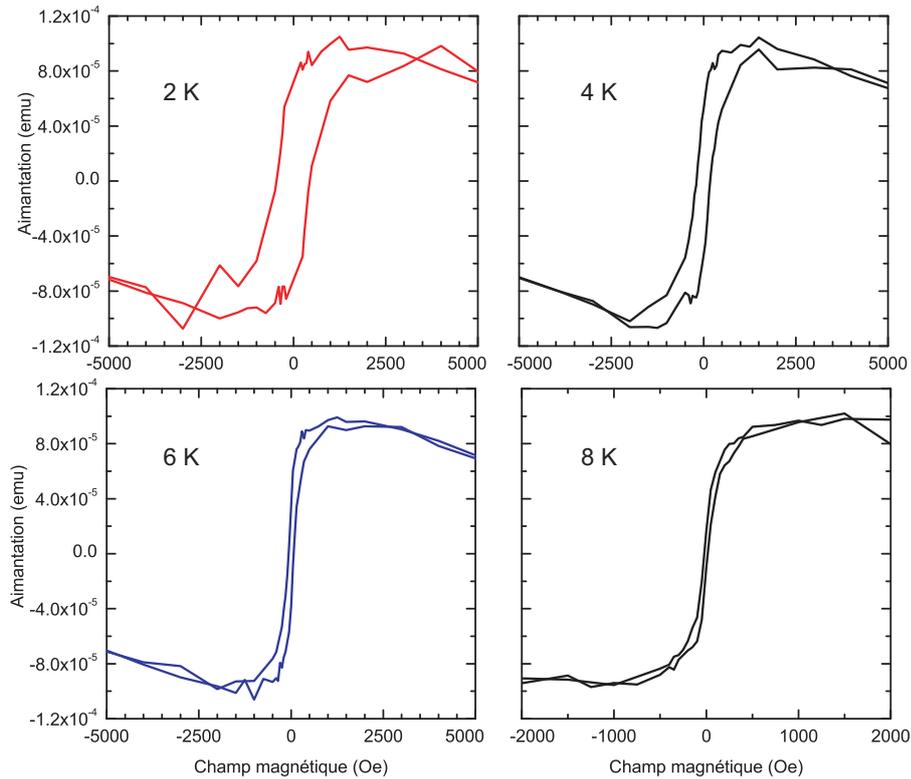


**Figure 3.10** – Variation de l'aimantation en fonction de la température pour (a) une couche élaborée avec une faible vitesse de croissance ( $\sim 3 \text{ nm/min}$ ) et (b) une couche élaborée avec une forte vitesse de croissance ( $\sim 18 \text{ nm/min}$ ). La température de la cellule de Mn a été utilisée pour les deux échantillons.

La figure 3.10 (a) représente une mesure de type FC-ZFC, avec un champ magnétique de 50 Oe appliqué dans le plan de la couche, effectuée sur un échantillon de GaAs:MnAs élaboré avec une faible vitesse de croissance ( $\sim 3 \text{ nm/min}$ ). On constate un maximum de la courbe ZFC à  $T_B = 12 \text{ K}$ , avec les deux courbes qui se rejoignent vers 25 K. Il est délicat de déduire une taille moyenne des clusters de MnAs à partir de la formule (1.3.4). En effet, il faudrait connaître la constante d'anisotropie  $K$  des clusters. Comme nous n'avons pas pu observer la structure des clusters, on ne sait pas s'il s'agit réellement de clusters de MnAs. De plus, si on fait l'hypothèse qu'il s'agit vraiment de clusters de MnAs, il faut prendre en compte le fait qu'ils sont plutôt sphériques et que le MnAs a une anisotropie uniaxiale (avec un axe de difficile aimantation et un plan de facile aimantation). Par conséquent, le retournement de l'aimantation se fait dans le plan basal de la maille hexagonale du MnAs. Enfin, la faible taille du MnAs fait augmenter considérablement le rapport surface/volume, et ainsi la contribution de surface à l'anisotropie magnétique.

En revanche, comme on a pu mesurer la température de blocage  $T_B=12$  K et la taille estimée des clusters (environ 4 nm de diamètre d'après les images MET), on peut déduire une anisotropie magnétique effective  $K_{eff}$ . A partir de l'équation (1.3.4), on obtient  $K_{eff} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ J.m}^{-3}$ . Cette anisotropie effective est environ 10 fois inférieure à celle du MnAs massif.

Pour une couche de GaAs:MnAs élaborée avec une plus grande vitesse de croissance ( $\sim 18$  nm/min), la température à laquelle les mesures FC et ZFC se rejoignent (400 K) est très différente de celle du maximum de la courbe ZFC. Dans ce cas, le maximum de la ZFC ne correspond plus à la température de blocage et l'interprétation des mesures est plus compliquée. Afin de rendre l'interprétation des mesures de transport plus simple, nous avons choisi une croissance lente ( $\sim 3$  nm/min) de la couche de clusters pour l'élaboration des jonctions tunnel.



**Figure 3.11** – Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour une couche élaborée à une vitesse de 3 nm/min et une concentration de Mn de environ 6 %.

La figure 3.11 représente les cycles hystérésis d'une couche de clusters de

MnAs à différentes températures. On observe que le cycle de hystérésis se referme au fur et à mesure que la température s'approche de la température de blocage. On utilisera ces courbes de  $M \times H$  comme référence pour la variation de l'aimantation d'une électrode de GaAs:MnAs en fonction du champ magnétique (7).

Cette faible température de blocage des clusters est un paramètre limitant pour les applications car elle implique qu'à partir de 12 K il n'y plus de mémoire magnétique dans la couche de clusters.



**Deuxième partie**

**Caractérisations avancées**



# Chapitre 4

## Domaines magnétiques au bord d'une couche de MnAs/GaAs(001)

*Je ne veux pas atteindre l'immortalité grâce à mon œuvre.*

*Je veux atteindre l'immortalité en ne mourant pas.*

Woody Allen

Dans ce chapitre, je présenterai l'étude réalisée en collaboration avec Jean-Christophe Girard et Christophe David (LPN, Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, France) sur l'organisation des domaines magnétiques sur la tranche d'une couche de MnAs/GaAs(001). Les échantillons ont été élaborés par MBE à l'Institut des NanoSciences de Paris et les images AFM/MFM ont été réalisées au LPN.

La compréhension, voire la maîtrise de la structure des domaines magnétiques sur le bord d'une couche ferromagnétique sont d'une importance fondamentale pour son utilisation dans des structures fonctionnelles. Il a été observé que pour des matériaux ayant une faible anisotropie magnétique les lignes de champ ont tendance à se refermer à l'intérieur de l'échantillon afin de diminuer l'énergie magnétique [131]. Dans le cas d'une électrode de Fe de quelques microns, il a été observé par MFM et confirmé par des calculs micromagnétiques qu'il y a une restructuration des domaines en rémanence

par rapport à la structure à saturation (aimantation homogène) [132]. Ce désordre local de l'aimantation dans une électrode FM peut réduire la polarisation en spin à l'interface FM/SC et ainsi nuire à l'injection d'un courant polarisé en spin [133]. De plus, selon que les lignes de champ se referment à l'extérieur ou à l'intérieur de la couche ferromagnétique, le champ magnétique créé par la couche peut être plus ou moins fort. Dans le cas où la couche a une forte anisotropie magnétique, les domaines ont tendance à rester alignés parallèlement à l'axe facile et à ne pas refermer les lignes de champ à l'intérieur de la couche. De ce fait, le champ de fuite créé par une couche magnétique à forte anisotropie magnétique peut être assez important. Récemment, il a été observé que, dans le cas d'une couche de quelques nanomètres de fer déposée sur une couche de MnAs/GaAs(001), un fort couplage dipolaire permet de manipuler l'aimantation du fer par le biais de celle de la couche de MnAs [27, 134]. En jouant sur la température, et donc sur la taille des domaines magnéto-structuraux  $\alpha - \beta$ , il est possible de retourner l'aimantation de la couche de fer sans avoir à appliquer un champ magnétique externe [28].

Évaluer le champ magnétique proche des bords d'une couche de MnAs peut aussi être pertinent pour les problèmes d'injection et détection électrique de courant polarisé en spin. En effet, la composante normale à la surface du canal de conduction peut faire précesser les spins injectés (effet Hanle) et ainsi réduire le temps de vie des spins [135]. Cette composante peut aussi réduire le temps de vie des spins par l'effet Hall local. Ce problème sera traité dans la prochaine section.

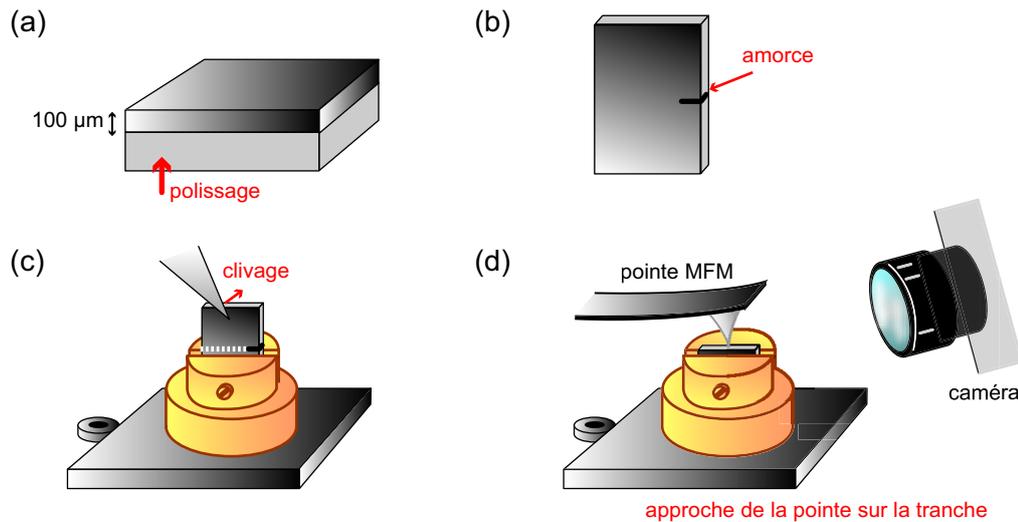
Comme nous l'avons vu, la structure des domaines magnétiques du MnAs est complexe. Afin de mieux comprendre leur structure, nous les avons étudié sur la face de croissance et de façon plus originale sur les faces de clivage (faces parallèles aux plan (110) et (1 $\bar{1}$ 0) du substrat de GaAs) par microscopie à gradient de force magnétique (X-MFM : *cross-section Magnetic Force Microscopy*) [136]. Chaque image MFM est accompagnée par une image de la topographie réalisée par microscopie à force atomique (X-AFM : *cross-section Atomic Force Microscopy*). L'analyse comparative des images AFM et MFM permet de déceler des artefacts sur les images MFM dus à une topographie trop accidentée. D'après notre recherche bibliographique, ceci constitue la première étude par X-AFM/X-MFM d'une couche mince magnétique. Par contre, d'autres techniques de microscopie en champ proche ont déjà été adaptées pour la réalisation de mesures sur la section transverse

d'un empilement de couches épitaxiées [137–140].

Je décrirai d'abord les mesures AFM et MFM réalisées sur la face de croissance d'une couche de MnAs et sur les deux faces de clivage, respectivement parallèles aux plans GaAs(001) (4.1), GaAs(110) et GaAs(1 $\bar{1}$ 0) (4.2). Ensuite, je montrerai par un calcul analytique du champ de fuite d'un barreau de MnAs que, selon l'orientation d'une électrode ferromagnétique (de MnAs en l'occurrence), ce champ peut avoir des effets néfastes sur la propagation d'un courant polarisé en spin (4.3). Enfin, je commenterai des résultats qui mettent en évidence une forte interaction entre la pointe MFM et la couche de MnAs (4.4).

### Préparation de l'échantillon - Technique expérimentale

La couche de MnAs sur GaAs(001) utilisée pour cette étude a été élaborée selon la méthode décrite dans la section 3.1. L'épaisseur nominale de la couche est de 200 nm.



**Figure 4.1** – Schéma de la préparation de l'échantillon pour des images en section transverse : (a) Polissage de la face arrière de l'échantillon ; (b) Réalisation de l'amorce avec une pointe diamantée ; (c) Installation de l'échantillon dans l'étau de la pelle Omicron et clivage par une légère pression sur la face avant de la couche ; (d) Approche de la pointe MFM ; la localisation de la région désirée se fait grâce à un télescope.

Préalablement à la réalisation des images X-AFM/X-MFM, il est impératif d'obtenir des surfaces latérales propres et lisses, par clivage de l'échantillon. La première étape est de polir mécaniquement le substrat jusqu'à atteindre une épaisseur d'environ 100 µm [4.1 (a)]. Ceci permet de faciliter le clivage. Ensuite, une amorce est réalisée avec un "scriber"<sup>1</sup> sur un bord de l'échantillon, parallèlement à un plan de clivage du GaAs [(110) ou à (1 $\bar{1}$ 0)] [4.1 (b)]. La force exercée par la pointe diamantée est équivalente au poids d'une masse de quelques grammes. L'échantillon est ensuite placé verticalement sur une pelle propre, spécialement dessinée pour ce type d'étude, avec

1. Appareil constitué d'une pointe de diamant contrôlée par un bras mécanique semi-automatique permettant la réalisation d'une amorce avec une bonne précision et un contrôle de la force exercée par la pointe sur l'échantillon.

l'amorce horizontale [4.1 (c)]. Cette pelle dispose d'un étai permettant de le fixer fermement dans cette position. Le clivage est ensuite effectué par une légère pression sur la partie libre de l'échantillon, du côté de la face de croissance<sup>2</sup>. Enfin, l'approche de la pointe MFM est effectuée sur la zone souhaitée, à l'aide d'un télescope pourvu d'un fort grossissement et dont la précision est de l'ordre du micron. En prenant un défaut de la surface comme repère, il est alors possible de sortir l'échantillon du microscope, de le réintroduire et de retrouver et imager la même zone de l'échantillon.

Les images AFM de la topographie de la surface ont été réalisées en mode "tapping" : la force est maintenue constante par une boucle de rétroaction et la trajectoire du cantilever est enregistrée. Les images MFM ont été réalisées en mode "lift"<sup>3</sup>. Après chaque balayage de la topographie de la surface, la pointe refait la même ligne, en suivant la trajectoire enregistrée, mais à une distance prédéfinie (lift) de l'échantillon. Ainsi, en mode lift, la pointe n'est en principe sensible qu'aux forces à très grandes portées. Avec une pointe et un échantillon magnétiques, la force la plus intense est la force magnétique.

Il existe plusieurs modes de mesures MFM dont les plus répandus sont la mesure de la phase, la mesure de l'amplitude et la mesure de la fréquence de résonance du cantilever. Ces trois grandeurs dépendent du gradient de force magnétique autour de la pointe. La force générée par l'échantillon modifie la raideur du cantilever où la pointe est fixée :

$$k_f = k - \frac{\partial F}{\partial z}$$

Or, une modification de raideur du cantilever décale la fréquence de résonance. Donc, en travaillant à une fréquence fixe, l'amplitude du mouvement du cantilever augmente si la fréquence de résonance se rapproche de la fréquence imposée à la pointe, et diminue si elle s'éloigne. Au signe près, il en va de même pour la phase. On peut ainsi déduire le gradient de force magnétique en mesurant l'amplitude ou la phase de la vibration du cantilever.

Il est aussi possible de mesurer la fréquence de résonance. Dans ce cas, une boucle de rétroaction sur l'amplitude de l'oscillation du cantilever permet de suivre la fréquence de résonance en fonction du gradient de force

---

2. Ce protocole de préparation est particulièrement utile pour l'introduction de l'échantillon dans un bâti de microscopie à effet tunnel (STM : *Scanning Tunneling Microscopy*) pour un clivage sous ultra vide.

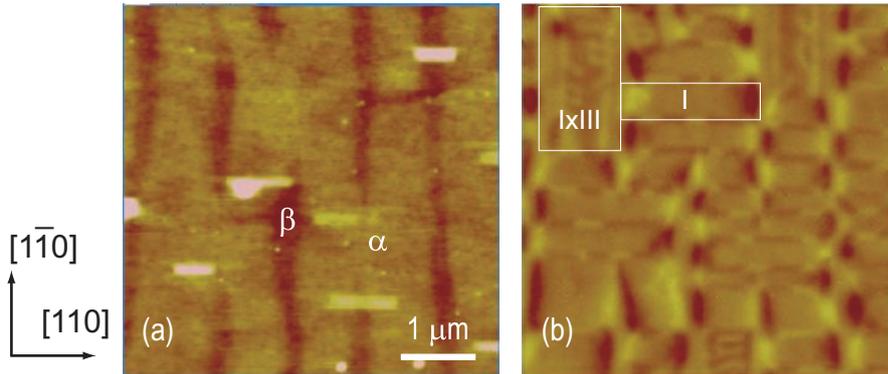
3. "lift mode" est une marque déposée d'un mode de SPM (*Scanning Probe Microscopy*) par Digital Instruments, CA, USA.

magnétique. Nous avons choisi de mesurer la phase qui, pour des mesures qualitatives, donne une meilleure résolution que les mesures de l'amplitude ou de la fréquence de résonance.

La pointe MFM utilisée est une pointe MESP-MM Veeco, composée d'un cœur de silicium et d'un revêtement de 50 nm de cobalt. Son aimantation nominale est de  $10^{-13}$  emu et est parallèle à l'axe de la pointe. Son champ coercitif est égal à 400 Oe.

#### 4.1 Surface de croissance : plan $(1\bar{1}.0)$ du MnAs

Les images AFM et MFM ont été réalisées à température ambiante (environ  $20^\circ\text{C}$ ). On peut observer sur l'image AFM de la surface de croissance, l'auto-organisation de la couche de MnAs en bandes  $\alpha$  et  $\beta$  [fig. 4.2 (a)], et, dans notre cas, la période des bandes est d'environ  $1\ \mu\text{m}$ .



**Figure 4.2** – Images (a) AFM et (b) MFM (lift=50 nm) faites sur la surface de croissance d'une couche de MnAs sur GaAs(001).

La figure 4.2 (b) est l'image MFM réalisée en même temps que l'image AFM 4.2 (a). Les parties noires de cette image correspondent à des régions où le gradient de force magnétique est négatif, c'est-à-dire à une force attractive (aimantation de l'échantillon parallèle à celle de la pointe). Les parties blanches correspondent à des régions où le gradient de force magnétique est positif, c'est-à-dire à une force répulsive (aimantation de l'échantillon anti-parallèle à celle de la pointe). La forte anisotropie uniaxiale du MnAs aligne l'aimantation perpendiculairement aux bandes  $\alpha - \beta$ . D'ailleurs, on observe que les parois de domaines magnétiques sont des parois de Bloch (lignes blanches et/ou noires perpendiculaires aux bandes séparant les domaines

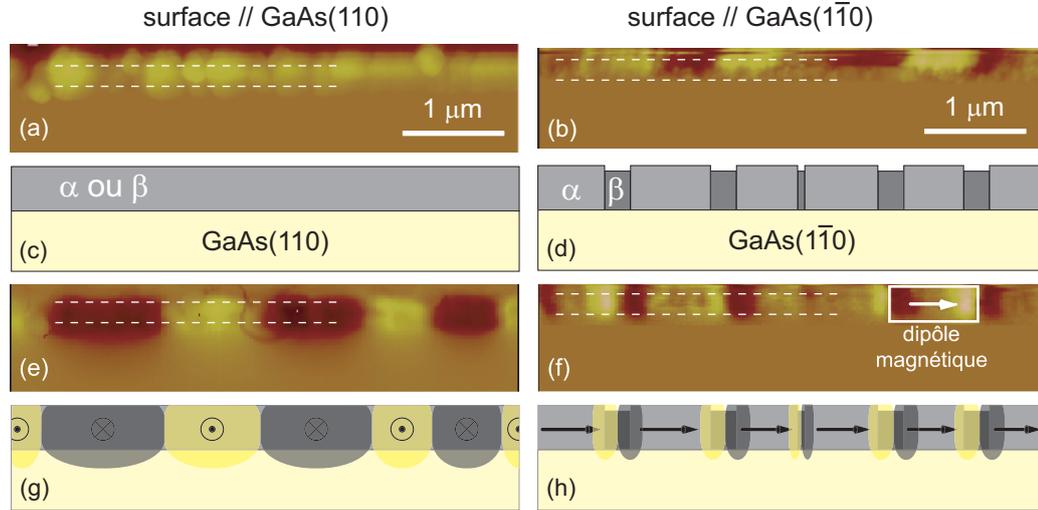
magnétiques à l'intérieur d'une bande  $\alpha$ ). Il est intéressant de remarquer que le gradient de force est presque nul au-dessus des bandes  $\alpha$ . Les régions où le gradient de force est le plus élevé, que ce soit noir ou blanc, sont au-dessus des bandes  $\beta$ . Cette remarque nous permet d'affirmer que les lignes de champ sortent majoritairement par les bandes  $\beta$ , et donc que l'aimantation des domaines magnétiques reste dans le plan de la couche. On remarque aussi que le couplage dipolaire inter-bande (entre différentes bandes  $\alpha$ ) aligne parallèlement l'aimantation des domaines magnétiques appartenant à des bandes  $\alpha$  voisines. On observe des domaines ayant une structure plus complexe en haut à gauche, en bas au milieu, et en haut à droite. Ces structures correspondent à un mélange de domaine de type I avec un domaine de type III (voir 1.2.3) [78]. Plake *et al.* ont montré que les domaines magnétiques autres que de type I sont plus stables pour des échantillons épais et pour une température de l'échantillon supérieure à la température ambiante [82].

La compréhension de la structure des domaines magnétiques d'une couche de MnAs/GaAs(001) sur la surface de croissance a beaucoup avancé ces dernières années. Cette structure dépend de plusieurs paramètres qui peuvent être intrinsèques (épaisseur, dimensions latérales, condition de croissance) ou extrinsèques (température, champ magnétique, histoire de l'échantillon). Il description complète des structures magnétique d'une couche de MnAs sur GaAs(001) est donnée dans la référence [79].

## 4.2 Surfaces latérales du MnAs

Les figures 4.3 (a) et (b) représentent les images AFM faites respectivement sur les faces de clivage (110) et ( $1\bar{1}0$ ) du GaAs. Sur les deux images, la couche de MnAs est matérialisée par des pointillés. On observe que la surface de GaAs ne présente aucune marche atomique, attestant un très bon clivage du GaAs. Par contre, la couche de MnAs est très rugueuse, avec une amplitude de crêtes à crêtes qui atteint 80 nm pour la face (110) et 180 nm pour la face ( $1\bar{1}0$ ). La résolution de l'image AFM est fortement perturbée par cette rugosité. Nous n'avons pas observé l'existence d'un plan de clivage sur la couche de MnAs.

Pour la face de clivage ( $1\bar{1}0$ ), les bandes  $\alpha$  et  $\beta$  sont perpendiculaires au plan de l'image [fig. 4.3 (d)]; l'axe de facile aimantation est dans le plan de l'image. On observe sur l'image MFM [fig.4.3 (f)] les dipôles des domaines magnétiques de l'extrémité de chaque bande  $\alpha$ . Les dipôles sont tous alignés

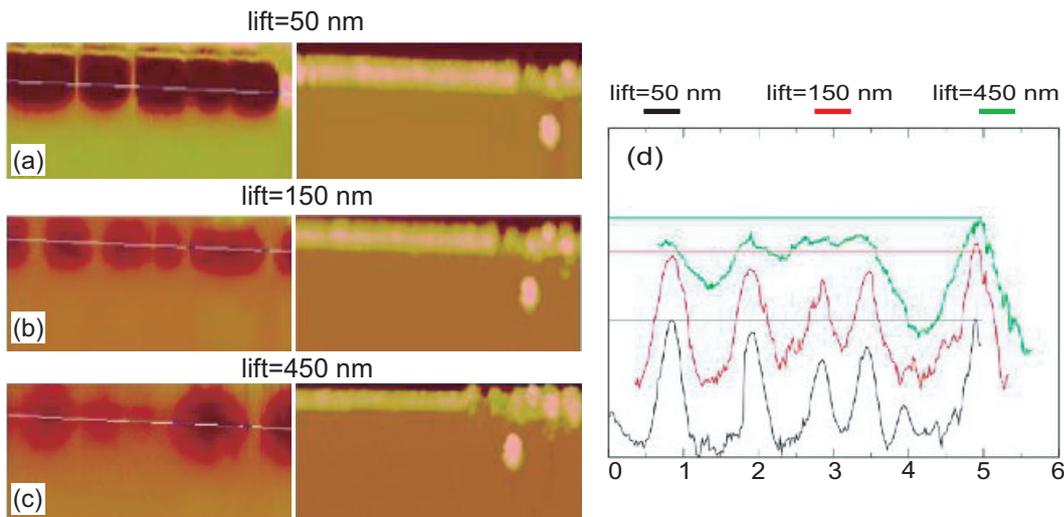


**Figure 4.3** – (a) et (b) Images AFM d'une couche de MnAs sur GaAs(001) faites respectivement sur les faces de clivage (110) et (1 $\bar{1}$ 0) du GaAs (parallèles aux plans (110) et (1 $\bar{1}$ 0) du MnAs); (c) Schéma représentant la bande  $\alpha$  ou  $\beta$  la plus proche du bord de la couche; (d) Schéma représentant l'extrémité des bandes  $\alpha$  et  $\beta$  sur le bord de la couche (e) et (f) Images MFM (lift=50 nm) faites en même temps que les images AFM (a) et (b); (g) et (h) Schémas représentant les pôles magnétiques observés sur les images MFM (e) et (f).

parallèlement, montrant que le couplage inter-bande reste fort au bord de la couche [fig.4.3 (h)].

Pour la face de clivage (110) du GaAs, la couche peut se terminer par une bande  $\alpha$  ou une bande  $\beta$  parallèle au bord de la couche [fig. 4.3 (c)]; l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au plan de l'image. Mohanty et *et al.* ont montré que, au bord d'une fissure, les propriétés magnéto-structurales de la couche de MnAs se rapprochent de celles du MnAs massif [54]. Ils observent qu'au bord d'une fissure d'une couche de MnAs, à température ambiante, la phase  $\alpha$  est plus stable. Naturellement, cette observation est aussi valable au bord de la couche. Ainsi, il semble raisonnable de supposer que la couche se termine par une bande  $\alpha$ . La figure 4.3 (e) représente l'image MFM de la face de clivage (110) du GaAs (parallèle au plan (110) du MnAs). Les contrastes noirs et blancs de la figure 4.3 (e) sont les pôles magnétiques de la bande  $\alpha$  la plus proche de la face de croissance [fig. 4.3 (g)]. On constate sur cette image que les pôles magnétiques s'étendent sur toute l'épaisseur de la couche (domaine de type I [78]) et même au-delà. Le champ magnétique

créé par la couche est ressenti à  $\sim 200$  nm à l'intérieur du substrat, loin de l'interface MnAs/GaAs. On reviendra sur l'amplitude de ce champ dans la prochaine section. Je voudrais signaler que sur toutes les mesures réalisées sur les surfaces latérales de la couche de MnAs nous n'avons observé que des domaines de type I.



**Figure 4.4** – Images AFM (colonne de droite) et MFM (colonne de gauche) faites sur la face de clivage (110) avec un lift égal à (a) 50 nm, (b) 150 nm et (c) 450 nm; (d) profil du signal MFM des trois images MFM. Les lignes selon lesquelles les profils ont été pris sont représentées sur chaque image par une ligne bleue.

Afin de vérifier que les domaines magnétiques restent ouverts avec la pointe MFM loin de l'échantillon, nous avons réalisé des images avec des lifts égaux à 50, 150 et 450 nm [fig. 4.4 (a), (b) et (c)]. Sur les trois images MFM, la structuration des domaines magnétiques est la même. Ceci est plus explicite lorsqu'on trace le profil du signal MFM (gradient de la force magnétique) le long de la couche, pour les trois lifts. On observe effectivement que le signal diminue graduellement quand le lift augmente, mais que la structuration des domaines magnétiques ne change pas. De ce fait, on peut supposer que les domaines magnétiques restent ouverts, même en l'absence de la pointe MFM proche de l'échantillon.

Les mesures MFM sur la section transverse d'une couche de MnAs sur GaAs(001) mettent en évidence une structure de domaines magnétiques sans renfermement des lignes de champ à l'intérieur de l'échantillon. Ce résultat

montre qu'une couche de MnAs se comporte comme un parallélépipède magnétique avec tous les moments magnétiques alignés parallèlement à l'axe facile du MnAs. Puisque l'anisotropie magnétique est plus forte à basse température qu'à température ambiante, l'observation précédente reste valable pour une température inférieure à la température ambiante. Il est donc possible de calculer le champ magnétique créé proche du bord d'une électrode de MnAs, dans la phase  $\alpha$  pure et uniformément aimantée. Évaluer le champ magnétique proche des bords d'une couche de MnAs peut être pertinent pour les problèmes d'injection et détection électrique de courant polarisé en spin. En effet, ce champ peut réduire le temps de vie des spins par le biais de l'effet Hanle [135] ou l'effet Hall local. Ce problème sera traité dans la prochaine section (4.3).

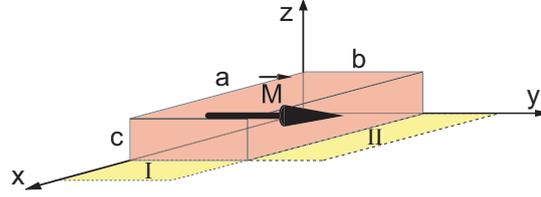
Nous avons observé, sur la face de clivage (110), une interaction entre la pointe MFM et la couche de MnAs. Cette interaction a pour effet de déformer et ou déplacer les domaines magnétiques afin de diminuer l'énergie magnétique. On traitera cette question en détail dans la section 4.4.

### 4.3 Champ magnétique créé par une couche de MnAs/GaAs(001), dans la phase $\alpha$ uniformément aimantée : conséquences pour l'injection de spin

Les images MFM ont montré que, (i) loin des bords de la couche, sur la surface de croissance, on peut observer des structures permettant le renfermement des lignes de champ à l'intérieur d'une bande  $\alpha$  et (ii) que les domaines magnétiques proches du bord sont uniformément aimantés (type I). Ces observations permettent de calculer le champ magnétique créé par un barreau (électrode) de MnAs dans des régions proches des bords.

A basse température ( $T < T_{C1}^{bas}$ ), les domaines magnétiques d'une couche de MnAs peuvent avoir une taille de plusieurs microns. Par conséquent, une électrode faisant quelques microns, et en rémanence, est monodomaine. On considère l'électrode représentée sur la figure 4.5. La surface du substrat est dans le plan  $(x0y)$ , à  $z = 0$ .

La composante du champ magnétique qui peut potentiellement créer l'effet Hanle ou l'effet Hall local est celle perpendiculaire à l'interface le MnAs et



**Figure 4.5** – Schéma d'une électrode de MnAs sur GaAs(001) avec les dimensions suivantes :  $a = 100 \mu m$ ,  $b = 10 \mu m$  et  $c = 0,2 \mu m$ .

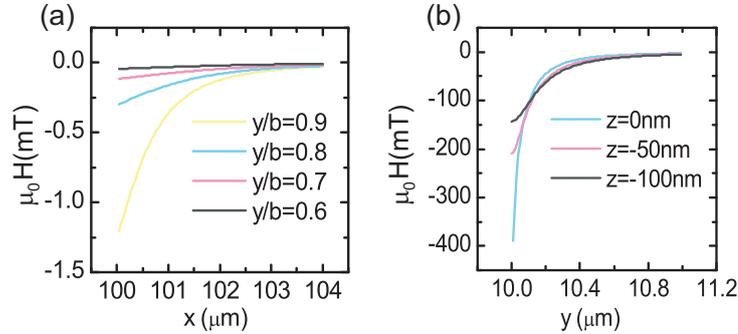
le GaAs, c'est-à-dire  $H_Z$ . Il est intéressant de connaître l'amplitude de cette composante du champ de fuite de l'électrode afin d'estimer l'effet que celle-ci aura sur un courant polarisé en spin se déplaçant dans le substrat, proche du bord de la couche.

L'expression de la composante du champ magnétique parallèle à  $z$  créée par un parallélépipède de dimension  $\{a,b,c\}$  s'écrit [141] :

$$H_Z(x, y, z) = \frac{M}{4\pi} \ln \left[ \frac{\sqrt{\beta^2 + (z - c)^2}(\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + z^2})}{\sqrt{\beta^2 + z^2}(\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + (z - c)^2})} \right] \bigg|_{\alpha=x-a}^{\alpha=x} \bigg|_{\beta=y-b}^{\beta=y} \quad (4.3.1)$$

Dans le cas d'un courant se déplaçant parallèlement à l'axe difficile du MnAs, dans la zone I de la figure 4.5, le champ de fuite est faible, avec une amplitude toujours inférieure à 1,5 mT [fig. 4.6 (a)] (les régions très proches des coins de l'électrode ne sont pas prises en compte). Par contre, dans le cas d'un courant se déplaçant parallèlement à l'axe facile du MnAs, dans la zone II de la figure 4.5, le champ de fuite peut atteindre plusieurs centaines de mT [fig. 4.6 (b)]. A une distance de 100 nm de l'interface MnAs/GaAs(001), l'intensité du champ est toujours supérieure à 100 mT.

On conclut que le champ magnétique créé par une électrode de MnAs peut avoir une intensité comparable aux champs magnétiques appliqués lors de la réalisation d'une mesure de magnétorésistance dans des conditions standards ( $H < 1$  T). Ce champ devrait être pris en compte lors de l'interprétation de ces mesures afin d'éviter une estimation erronée des grandeurs dépendantes du champ magnétique (effet Hanle, effet Hall local). Un choix judicieux de l'orientation de l'électrode par rapport au sens de propagation de courant peut permettre de réduire considérablement le champ créé par l'électrode dans la région concernée.



**Figure 4.6** – Composante parallèle à  $z$  du champ magnétique dans les régions (a) I ( $z=0$ ) et (b) II ( $x=a/2$ ) de la figure 4.5.

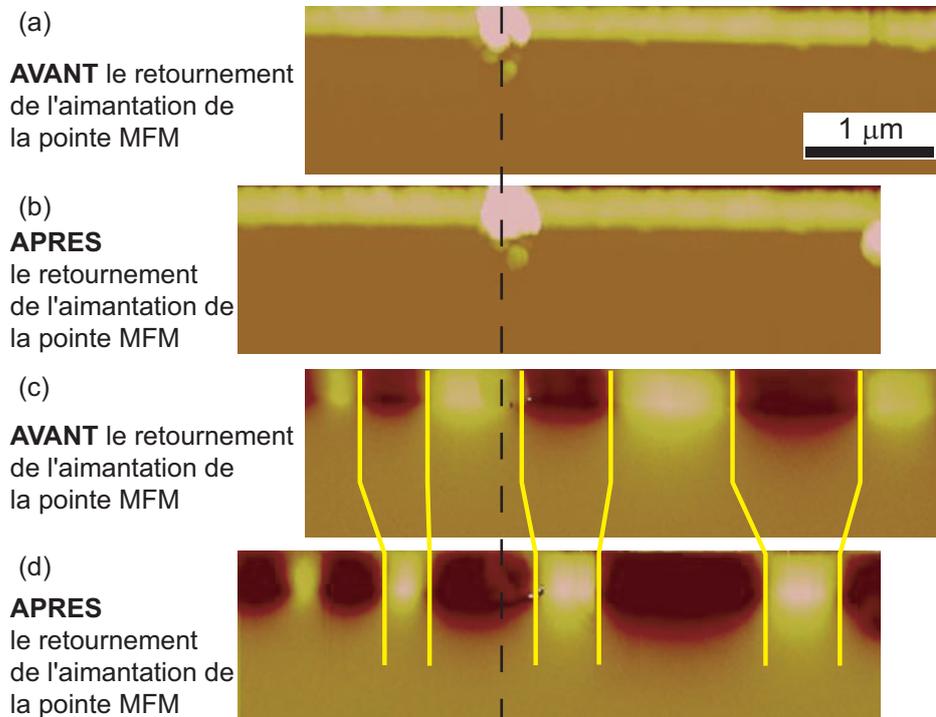
## 4.4 Interaction entre la pointe et les parois de domaines magnétiques

Un phénomène bien connu dans la microscopie à gradient de force magnétique est l'interaction entre la pointe et l'échantillon. Lors de la réalisation des images MFM sur la face de clivage (110), nous avons observé une déformation des domaines magnétiques. Cette déformation se manifeste par l'agrandissement des domaines magnétiques ayant une aimantation parallèle à celle de la pointe MFM. En effet, sur toutes les images réalisées sur cette face de l'échantillon, les régions où la force est attractive sont systématiquement plus grandes que celles où la force est répulsive.

Afin de mettre en évidence la forte interaction entre la pointe MFM et les domaines magnétiques, nous avons réalisé sur une même région de l'échantillon des images AFM et MFM avec la pointe MFM aimantée dans deux sens opposés. Dans un premier temps, la pointe a été aimantée vers l'échantillon<sup>4</sup> [fig. 4.7 (a) et 4.7 (c)]. Après la réalisation d'une première image AFM/MFM, la pointe a été retirée du microscope, un champ magnétique dans le sens opposé a été appliqué sur la pointe, puis elle a été réinstallée sur le microscope, et un deuxième couple d'image AFM/MFM a été réalisé sur la même région [fig. 4.7 (b) et 4.7 (d)]. Un défaut sur la surface de la couche de MnAs permet de repérer la même région de l'échantillon [fig. 4.7 (a) et 4.7 (b)].

On observe sur les images MFM 4.7 (c) et 4.7 (d) que les domaines magnétiques n'ont pas la même forme. Après le retournement de la pointe,

4. Un champ magnétique de environ 2 kOe a été utilisé pour aimanter la pointe MFM.



**Figure 4.7** – Images (a) AFM et (b) MFM réalisées avec l'aimantation de la pointe vers l'échantillon. Images (c) AFM et (d) MFM réalisées avec l'aimantation de la pointe dans le sens opposé.

les domaines grands et noirs (force attractive) sont devenus petits et blancs (force répulsive), et inversement. Ces images peuvent être interprétées par un déplacement des parois de domaine magnétique dû à la présence de la pointe MFM, qui permet de diminuer l'énergie de Zeeman de l'interaction entre la pointe et l'échantillon.

Il est difficile de quantifier le déplacement de la paroi de domaine car le calcul des énergies mises en jeu (énergie de Zeeman, énergie due à l'apparition de pôle magnétique sur la paroi et énergie due à l'élongation de la paroi) n'est pas trivial. En revanche, un calcul du gradient de force magnétique proche de la surface de l'échantillon où les mesures MFM sont réalisées peut nous permettre d'avoir un ordre de grandeur de l'amplitude du déplacement des parois de domaines magnétiques.

### Modélisation du gradient de force magnétique ressenti par la pointe magnétique

Le MFM mesure le gradient de la force magnétique parallèle à l'axe de la pointe. Cette force provient de l'interaction dipolaire entre la pointe  $\vec{m}_{tip}$  et le champ magnétique produit par l'échantillon  $\vec{H}$ . On peut exprimer la force par la dérivée de l'énergie magnétique due à cette interaction :

$$f_z(x, y, z) = \frac{\partial}{\partial z} \vec{m}_{tip} \cdot H(x, y, z) \quad (4.4.1)$$

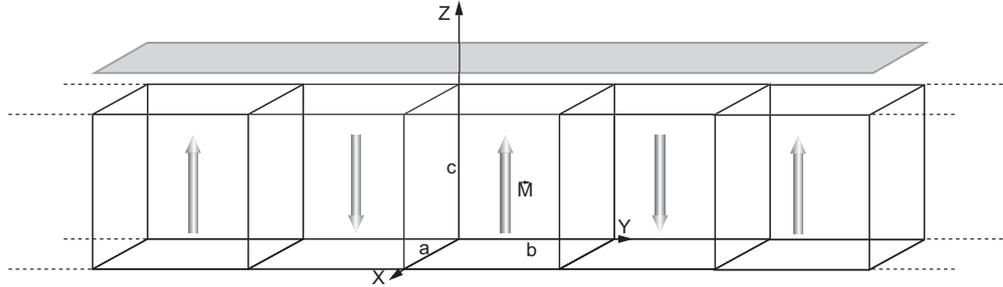
Pour simplifier le problème, je suppose que l'aimantation de la pointe est parfaitement alignée avec l'axe z. Dans ce cas, la force devient proportionnelle à la dérivée première de la composante selon z du champ magnétique. Le gradient de force s'exprime par :

$$\frac{\partial}{\partial z} f_z(x, y, z) = m_{tip} \frac{\partial^2 H_z(x, y, z)}{\partial z^2}$$

Les images MFM ont montré que les domaines magnétiques sur le bord de l'échantillon sont de type I, c'est-à-dire des parallélépipèdes avec l'aimantation parallèle à l'une des arêtes. L'expression de la composante parallèle à z du champ magnétique créé par un parallélépipède de dimension {a,b,c} s'écrit [141] :

$$H_z(x, y, z) = \frac{M}{4\pi} \left[ \arctan \left( \frac{\alpha\beta}{(z-c)\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + (z-c)^2}} \right) - \arctan \left( \frac{\alpha\beta}{z\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + z^2}} \right) \right] \Bigg|_{\alpha=x-a}^{\alpha=x} \Bigg|_{\beta=y-b}^{\beta=y}$$

Dans cette expression,  $H_z$  est la composante du champ magnétique parallèle à l'aimantation des domaines magnétiques, contrairement à l'expression (4.3.1) où  $H_z$  est une composante normale à l'aimantation de l'électrode. Seul les domaines de la bande  $\alpha$  la plus proche du bord de l'échantillon ont été considérés. La bande  $\alpha$  suivante étant à au moins 1  $\mu m$  du bord, le champ magnétique créé par celle-ci peut être négligé. Chaque domaine magnétique est représenté par un parallélépipède de dimension {a,b,c} (fig. 4.8). D'après les images MFM (fig. 4.3 et 4.2), les domaines ont approximativement une largeur égale à  $b = 1 \mu m$  et une hauteur égale à  $c = 1 \mu m$ . L'épaisseur des



**Figure 4.8** – La zone grise correspond à la zone où les calculs ont été réalisés.

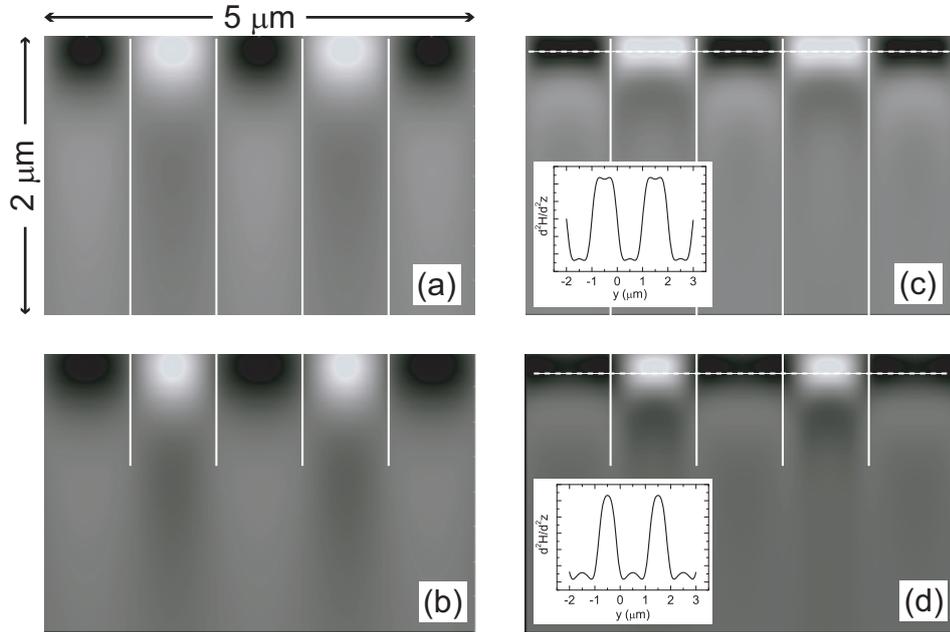
domaines est égale à celle de la couche de MnAs, c'est-à-dire égale à 200 nm nominal.

Pour ce calcul, nous avons représenté l'aimantation de la pointe par un dipôle magnétique. Ce dipôle effectif a été fixé arbitrairement à  $450 \mu\text{m}$  de son extrémité (la longueur de la pointe est de environ  $1,2 \mu\text{m}$ ). Il est difficile de déterminer précisément la localisation du dipôle de la pointe car la couche de Co (matériau magnétique de la pointe MFM) est déposée sur toute sa surface.

On peut ainsi calculer le gradient de la force magnétique  $\frac{\partial^2 H_z}{\partial^2 z}$  proche de l'échantillon et ainsi reproduire une image MFM. Afin d'éviter des effets de bord, le nombre de domaines pris en compte pour le calcul (15 domaines) dépasse largement le nombre de domaines dans la zone modélisée (5 domaines). La figure 4.9 (a) représente le champ magnétique  $H_z$  produit par l'échantillon sur la face de clivage (110) pour une distribution périodique de domaines magnétiques de largeur égale. L'image 4.9 (b) représente le gradient de force magnétique (signal MFM) sur ce même plan.

Les images 4.9 (c) et (d) représentent respectivement le calcul du champ et du gradient de force magnétique pour un léger déplacement ( $0,15 \mu\text{m}$ ) des parois de domaine afin d'agrandir les domaines ayant une aimantation parallèle à l'axe  $z$  et diminuer ceux alignés antiparallèlement à l'axe  $z$ . On suppose que les parois de domaine se déplacent sans déformation.

Les encarts des figures 4.9 (b) et (d) sont les profils du gradient de force magnétique selon les lignes pointillées. On observe que le profil du gradient de force magnétique de la figure 4.9 (d) est très semblable à celui d'une image MFM de la face de clivage (110) (fig. 4.4). D'après la modélisation des images MFM, un déplacement des parois de domaine magnétique de  $0,15 \mu\text{m}$  s'accorde bien avec les images MFM de la figure 4.7.



**Figure 4.9** – Calcul du champ (a) et du gradient (b) de force magnétique pour des domaines magnétiques de largeurs égales. Calcul du champ (c) et du gradient (d) de force magnétique pour des domaines magnétiques ayant alternativement une largeur de  $1,3 \mu\text{m}$  et  $0,7 \mu\text{m}$ ; encadré : gradient de force magnétique selon la ligne pointillée.

On remarque sur les images MFM obtenues par le calcul une structure au-dessus de l'endroit où est censé être le substrat de GaAs. Pourtant, cette structure est absente sur les images obtenues expérimentalement. L'absence de ces structures peut provenir de plusieurs facteurs. Premièrement, afin de simplifier le calcul, on suppose que l'aimantation de la pointe peut être approximée par un dipôle effectif qui, de plus, a été placé arbitrairement de façon à modéliser au mieux les images MFM. Deuxièmement, comme la dimension selon  $z$  des domaines magnétiques de l'échantillon (largeur de la bande  $\alpha \sim 1 \mu\text{m}$ ) est du même ordre de grandeur que la longueur de la pointe MFM, on s'attend à ce que l'interaction soit importante même à plusieurs centaines de nanomètres de la surface de l'échantillon. Cette délocalisation des pôles magnétiques de la pointe fait que, pour mieux reproduire les images MFM, il faudrait remplacer dans l'équation (4.4.1) le produit de l'aimantation  $m_{tip}$  et le champ magnétique  $H_z$  par un produit de convolution afin de prendre en compte la délocalisation des pôles magnétiques de la pointe MFM.

Ce produit de convolution aurait pour effet de faire disparaître les signaux les plus faibles et de détériorer considérablement la résolution de l'image.

Toutefois, la largeur des domaines magnétiques doit être respectée quelle que soit la résolution de l'image. De ce fait, on peut estimer le déplacement des parois de domaine à environ  $0,15 \mu\text{m}$ .

## 4.5 Conclusion

Grâce à des mesures MFM sur les faces de clivages d'un échantillon de MnAs/GaAs, nous avons montré que les domaines magnétiques sur le bord de couche sont toujours de type I. Parallèlement, nous avons calculé analytiquement la composante hors plan du champ magnétique créé par une couche de MnAs uniformément aimantée. Il en ressort que, selon la région, ce champ peut être assez intense ( $\sim 0,5 \text{ T}$ ) par rapport aux champs habituellement disponibles lors de mesures de magnétorésistance ( $< 1 \text{ T}$ ), et que par conséquent, il devrait être pris en compte lors de l'interprétation de mesures d'injection à partir d'une électrode de MnAs. De plus, nous avons observé une forte interaction entre la pointe MFM et les parois de domaines magnétiques. D'après la modélisation des images MFM par un calcul analytique, on déduit un déplacement des parois de domaines d'environ  $0,15 \mu\text{m}$ .

Quelques questions restent ouvertes. Le déplacement des parois de domaine est-il élastique ou plastique ? En d'autres termes, après le passage de la pointe, les parois reviennent-elles à leur position d'équilibre ? Y a-t-il un déplacement ou une déformation des parois ? L'expression des énergies mises en jeu lors de la déformation d'une paroi de domaine est complexe, ce qui rend la réalisation d'un calcul analytique difficile. En revanche, on pourrait envisager de modéliser la déformation des parois de domaines magnétiques avec des calculs micromagnétiques. Par ailleurs, pour étudier le déplacement des parois de domaine sur le bord de la couche lors du passage de la pointe, il faudrait faire appel à une mesure non locale. Pour cela, on pourrait envisager d'utiliser la technique mise au point par Vanhaverbeke *et al.*, où ils ont montré que le mouvement d'une paroi de domaine pourrait être détecté par une croix de Hall fabriquée à proximité de la zone étudiée [142].



# Chapitre 5

## Étude par photoémission X de la structure électronique du GaMnAs, du MnAs et du GaAs:MnAs

*La souris est un animal qui,  
tué en quantité suffisante et  
dans des conditions contrôlées,  
produit une thèse de doctorat.*

Woody Allen

Dans ce chapitre, je présenterai les résultats des expériences de spectroscopie de photoémission X (XPS de l'anglais *X-ray Photoemission Spectroscopy*) réalisées sur les différentes couches minces étudiées au cours de mon travail de thèse : MnAs, GaMnAs et GaAs:MnAs. Je commencerai par préciser quelques notions sur la spectroscopie de photoémission (PES de l'anglais *PhotoEmission Spectroscopy*) nécessaires à la compréhension des résultats expérimentaux (5.1). Ensuite, le travail réalisé est divisé en deux parties indépendantes.

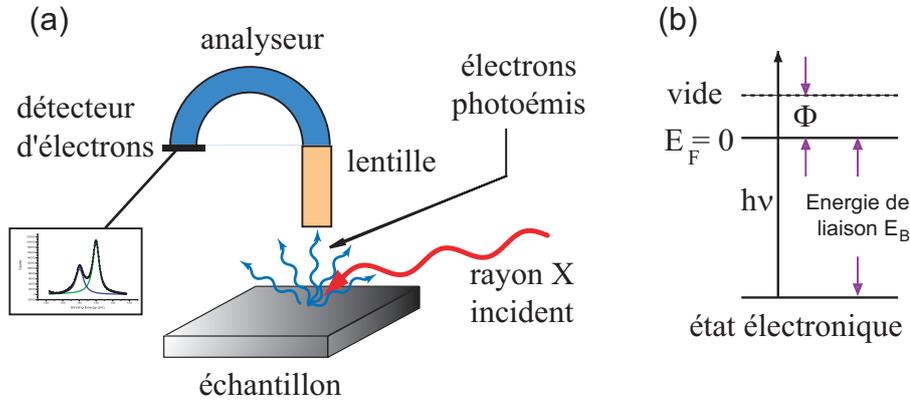
La première partie concernera l'étude XPS *in situ* réalisée sur des couches de GaAs, de GaMnAs et de GaAs:MnAs (5.2). Le but de cette étude était

d'observer le signal du Mn en surface de l'échantillon. Nous voulions vérifier si la quantité de Mn proche ou sur la surface évolue lors de la fabrication d'une couche de GaAs:MnAs. Cette information est pertinente pour la fabrication de jonctions tunnel magnétiques intégrant une couche de GaAs:MnAs ou GaMnAs comme électrode inférieure. En effet, un surplus de Mn à la fin de l'élaboration de l'électrode inférieure peut être néfaste pour la croissance d'une barrière tunnel de bonne qualité électrique.

Dans la deuxième partie, j'exposerai les mesures XPS *ex situ* réalisées à l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*). L'objectif était d'étudier la structure électronique des clusters de MnAs enfouis dans la matrice de GaAs (5.3). L'utilisation d'une source de haute énergie est vitale pour accéder à la structure électronique d'interfaces ou de particules enterrées. Par exemple, récemment, Moreno *et al.* ont réalisé des mesures PES, avec une énergie de photons égale à 750 eV, au niveau Mn2p ( $E_B \sim 640$  eV) d'une couche de GaAs:MnAs [143]. Les spectres publiés sont très différents de ceux obtenus par nos mesures. Les photoélectrons détectés par leurs mesures ne peuvent pas provenir des clusters de MnAs. En effet, la longueur de diffusion inélastique (LDI) dans le GaAs pour des photoélectrons ayant une énergie cinétique égale à 110 eV est d'environ 1 nm, c'est-à-dire très petite par rapport à la distance qui sépare les clusters de la surface de l'échantillon (et elle est aussi inférieure à la taille des clusters!). Grâce à un montage particulier dédié à la spectroscopie de photoémission à très haute énergie (expérience VOLPE, ligne ID16, énergie des photons  $h\nu=7$  keV), nous avons pu extraire des informations sur la structure électronique des clusters de MnAs.

## 5.1 Principe de la spectroscopie de photoémission

La spectroscopie de photoémission permet d'étudier la structure électronique des matériaux solides. L'expérience de photoémission consiste à exciter les électrons des états liants d'un matériau avec une lumière monochromatique, et ensuite de collecter les électrons photoémis en fonction de leur énergie cinétique. On peut ainsi tracer le spectre de photoémission, c'est-à-dire le nombre de photoélectrons détectés en fonction de l'énergie cinétique. Par convention, on fixe le zéro de l'énergie de liaison au niveau de Fermi. La relation reliant l'énergie cinétique des électrons photoémis  $E_{cin}$  à l'énergie du



**Figure 5.1** – (a) Schéma de l'expérience de photoémission de rayon X; (b) mécanisme de photoémission d'un électron dans un état de cœur.  $h\nu$  est l'énergie du photon,  $E_B$  est l'énergie de liaison et  $\Phi$  est le travail de sortie du matériau (dit "affinité électronique" pour les semiconducteurs). Par convention, le zéro de l'énergie de liaison est fixé au niveau de Fermi.

photon incident  $h\nu$  s'écrit :

$$E_{cin} = h\nu - |E_B| - \phi \quad (5.1.1)$$

où  $\phi$  est le travail de sortie du matériau, dit affinité électronique pour un SC, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi d'un matériau vers un état libre, et  $E_B$  est l'énergie de liaison. On définit généralement  $E_B$  comme une énergie positive. La PES sonde les états électroniques pleins, c'est-à-dire les états en dessous du niveau de Fermi<sup>1</sup>.

La mesure de l'énergie de liaison des niveaux de cœur de chaque élément d'un matériau permet d'accéder à des informations importantes sur leur environnement chimique et sur leur état de valence. En fonction de l'électro-négativité d'un atome par rapport à celle de son environnement, il peut y avoir un transfert de charge partiel entre les états de valence de l'atome et ceux des atomes voisins, pour les matériaux ioniques, ou vers des états plutôt délocalisés, pour les matériaux covalents. Cette variation de la population électronique des états de valence d'un atome change le champ d'attraction ressenti par les niveaux de cœur, et par conséquent change leur énergie de

1. Des techniques comme la photoémission inverse, la spectroscopie isochromatique de Bremsstrahlung ou l'absorption de rayons X permettent de sonder les états électroniques vides, c'est-à-dire au-dessus du niveau de Fermi.

liaison. Ce décalage de l'énergie de liaison des états de cœur par rapport à l'atome isolé est appelé déplacement chimique.

La PES a connu un grand essor grâce au développement de l'ultraviolet. En effet, pour que les électrons photoémis soient détectés, il faut que leur libre parcours moyens soit supérieur à la distance séparant l'échantillon du détecteur.

Cette technique spectroscopique est très répandue pour l'étude des états de surface car, avec une source de lumière de laboratoire ( $h\nu < 2 \text{ keV}$ ), les électrons s'échappant par la surface de l'échantillon proviennent essentiellement des couches atomiques proches de la surface. Il est alors important de pouvoir séparer la contribution des photoélectrons provenant des états de surface de ceux provenant du volume. Une grandeur pertinente à connaître lors des études de photoémission est la profondeur d'échappement  $\Delta$  des photoélectrons.

La profondeur d'échappement  $\Delta$ , c'est-à-dire l'épaisseur sondée, est reliée à la longueur de diffusion inélastique (LDI)  $\lambda_i$  des électrons dans le matériau par l'équation suivante (voir fig. 5.2 (b)) :

$$\Delta = \lambda_i \cos(\alpha)$$

où  $\alpha$  est l'angle que fait la trajectoire des photoélectrons avec la normale à la surface. Au premier ordre, une émission normale à la surface permet de maximiser le signal de photoémission. Toutefois, des effets tels que la diffraction des photoélectrons ou la dépendance angulaire de la section efficace des niveaux électroniques sondés peuvent rendre l'expression de la profondeur d'échappement des photoélectrons inexacte. On exprime l'intensité  $dI$  du signal de photoémission provenant d'une fine couche  $dz$  à une profondeur  $z$  de la surface, par l'expression :

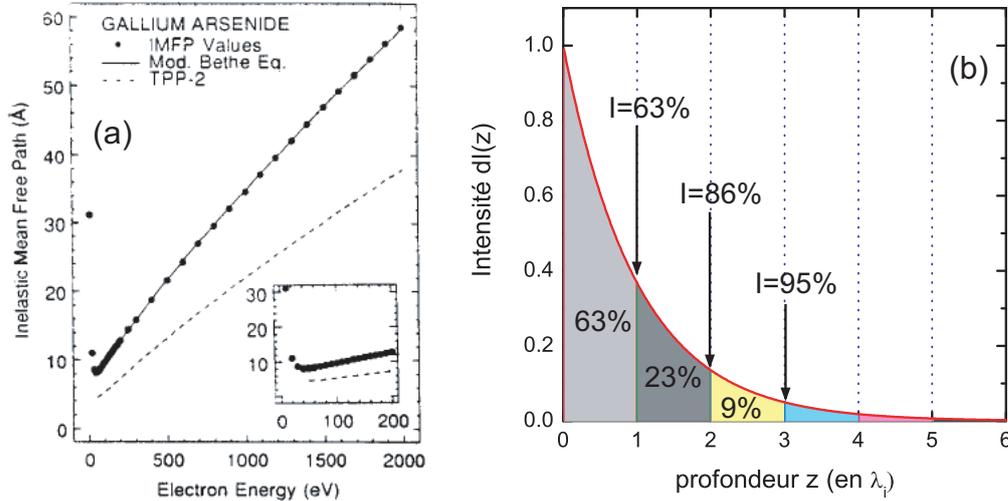
$$dI(z) = I_0 \exp(-z/\Delta) dz$$

Le plus souvent, il est plus simple de se référer à la LDI, qui dépend essentiellement de la structure électronique du matériau et de l'énergie cinétique  $E_{cin}$  des photoélectrons. La LDI obéit à une loi universelle : elle est élevée pour une énergie cinétique inférieure à 15 eV, a un minimum de 5-10 Å pour une énergie cinétique comprise entre 30 et 100 eV, et croît linéairement à partir de 100 eV avec une pente de  $10\text{-}35 \cdot 10^{-3} \text{ Å/eV}$  [144–146].

Tanuma *et al.* ont proposé une expression de  $\lambda_i$  en bon accord avec les valeurs expérimentales [146]

$$\lambda_i = \frac{E_{cin}}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E_{cin}) - (C/E_{cin}) + (D/E_{cin}^2)]} \quad (5.1.2)$$

où  $E_p = 28,8(N_V\rho/M)^{1/2}$  est l'énergie de plasmon, et  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $C$ ,  $D$  et  $U$  sont des paramètres à ajuster. La figure 5.2 (a) représente la variation de  $\lambda_i$  en fonction de  $E_{cin}$  dans le GaAs. L'ajustement par l'équation (5.1.2) est en très bon accord avec les données expérimentales.



**Figure 5.2** – (a) Longueur de diffusion inélastique dans du GaAs en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons [146]; (b) Intensité  $dI$  du signal photoémission provenant d'une fine couche d'épaisseur  $dz$ , à une profondeur  $z$  de la surface.

Selon que l'énergie du faisceau de rayon X est plus ou moins grande, la zone sondée sera plus ou moins profonde pour un niveau électronique donné. D'une part, la photoémission avec de faibles énergies de photons est utile pour l'étude des états proches de la surface de Fermi. En effet, la faible énergie cinétique des photoélectrons rend la mesure sensible à la dispersion des niveaux dans l'espace des vecteurs d'onde  $\vec{k}^2$ . L'utilisation de photons de faibles énergies permet aussi l'étude des états de surface. Toutefois, il faut faire attention à dissocier la contribution des états de volume et celle des

2. Une faible énergie de photon incident implique que seule la première zone de Brillouin est excitée. Il en résulte une bonne résolution angulaire de la mesure (ARPES de l'anglais *Angular Resolution PhotoEmission Spectroscopy*)

états de surface, chose souvent difficile à réaliser. D'autre part, l'utilisation de photons très énergétiques permet de réduire considérablement la contribution des états de surface, et par conséquent, d'accéder aux énergies des états de cœur du matériau massif. L'utilisation de photons très énergétiques permet aussi d'étudier les niveaux électroniques d'une interface ou d'une particule enterrée.

Dans ce qui suit, je présenterai deux études menées dans le but de sonder la structure électronique de la couche de GaAs:MnAs. Ces connaissances sont particulièrement importantes pour le transport électrique car elles aident à mieux comprendre la structure de bande des jonctions. Je présenterai tout d'abord des mesures XPS *in situ* réalisées à différentes étapes de l'élaboration d'une jonction tunnel magnétique. Le but étant de sonder l'évolution des énergies des niveaux de cœur à différentes étapes de la croissance et des recuits de la jonction (5.2). Dans une deuxième étude, je me suis intéressé aux propriétés de volume de clusters de MnAs enterrés dans une matrice de GaAs. Ceci a été possible par l'utilisation de photons de hautes énergies. Une étude comparative entre les niveaux électroniques des clusters par rapport aux propriétés de volume d'une couche de MnAs et d'une couche de GaMnAs a été réalisée (5.3).

## 5.2 Étude *in situ* de la structure électronique d'une couche de clusters de MnAs

Afin d'étudier l'évolution de la structure électronique d'une couche de GaMnAs avant et après un recuit à haute température (formation de clusters de MnAs), j'ai réalisé des mesures de XPS *in situ*. Cette étude a été réalisée sur un même échantillon, à différentes étapes du processus de préparation de la couche de clusters. Ces mesures ont pu être réalisées grâce à un bâti dédié à la photoémission, connecté par un tunnel ultraviolet au bâti de croissance MBE.

Dans un premier temps, je décrirai brièvement la structure de bande du GaMnAs. Ensuite, je présenterai les mesures de photoémission X *in situ* réalisées sur une série de couches déposées sur un même échantillon.

### 5.2.1 Structure électronique du GaMnAs

Le GaMnAs est un semiconducteur magnétique dilué de type p. La structure de bande du GaMnAs dépend essentiellement de la densité de trou dans la bande de valence et donc du dopage effectif de la couche. Le Mn métallique est dans une configuration électronique  $3d^5$ . Le Mn dans le GaAs peut se trouver dans plusieurs configurations électroniques différentes qui dépendent du site cristallin et de la façon dont il va satisfaire la valence des atomes environnants. D'une part, il peut être dans un site interstitiel, correspondant à site double donneur, d'autre part, il peut être dans un site substitutionnel, correspondant à un site accepteur. Dans ce cas, il est majoritairement dans la configuration électronique  $3d^5L^{-1}$  [147–149] où un électron est dans un état localisé autour du site du Mn et où un trou est délocalisé dans la bande de valence du GaAs. La densité de trous dans la bande de valence dépend de la proportion de Mn interstitiel-Mn substitutionnel. Notons que la densité de trous peut être réduite par l'incorporation d'As en position antisite (double donneur) dans la couche causée par la faible température de croissance. Cependant, l'utilisation d'une cellule d'As dotée d'un cracker permet de réduire leur densité à des valeurs négligeables.

La création de trous délocalisés dans la bande de valence induit un écrantage moins efficace des niveaux de cœur, et donc un décalage des énergies de liaison vers des valeurs plus élevées. Ce décalage dépend directement de la densité de trous au niveau de Fermi [150].

### 5.2.2 Spectroscopie de photoémission X *in-situ* d'une couche de GaMnAs avant et après recuit à haute température

Pendant la croissance du GaMnAs, le front de croissance est très riche en Mn [94]. La présence d'un excès de Mn sur la surface du GaMnAs est néfaste pour la reprise de croissance au-dessus de la couche de GaMnAs car elle peut réagir avec les éléments constituant la couche qu'on veut faire croître. L'objectif des mesures XPS décrites dans cette partie est d'observer l'évolution du spectre XPS après un recuit à haute température pour la formation de la couche de clusters de MnAs. Nous voulions plus particulièrement étudier l'évolution de ce surplus de Mn en surface. Notons que les clusters de MnAs ont tendance à se former loin de la surface. Les mesures XPS *in situ* effectuées

sur la couche de GaAs:MnAs ont pour but de sonder la structure électronique de la matrice de GaAs proche des clusters et non celle des clusters de MnAs.

Les mesures de XPS ont été réalisées sur un même échantillon, après chacune des étapes suivantes<sup>3</sup> :

1. la croissance d'une couche tampon de GaAs de 30 nm, épitaxiée dans des conditions standards (température de l'échantillon de 580 °C, reconstruction (2×4) pendant la croissance) ;
2. la croissance d'une couche de Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As de 10 nm ( $x = 6\%$ ) sans recuit post croissance ;
3. la croissance de 1 nm de GaAs à 200 °C ;
4. un recuit à 500 °C pendant 20 min ;
5. la croissance d'une couche de GaAs de 54 nm à 560 °C ;
6. la croissance d'une couche de MnAs de 10 nm ;
7. la croissance d'une couche d'or de 10 nm.

A chaque étape, les spectres des niveaux  $2p_{3/2}$  et  $3d$  du gallium (Ga $2p_{3/2}$  et Ga $3d$ ), du niveau  $3d$  de l'arsenic (As $3d$ ) et du niveau  $2p$  du manganèse (Mn $2p$ ) en fonction de l'énergie de liaison ont été enregistrés (fig. 5.3).

Nous avons utilisé des photons incidents d'énergie égale à 1253,48 eV (raie d'émission K $_{\alpha}$  du magnésium). A cette énergie de photon, les mesures ne sont que très peu sensibles à l'angle d'incidence du faisceau de rayons X. Le détecteur est placé normal à l'échantillon [fig. 5.1 (a)] et le faisceau incident à 45°.

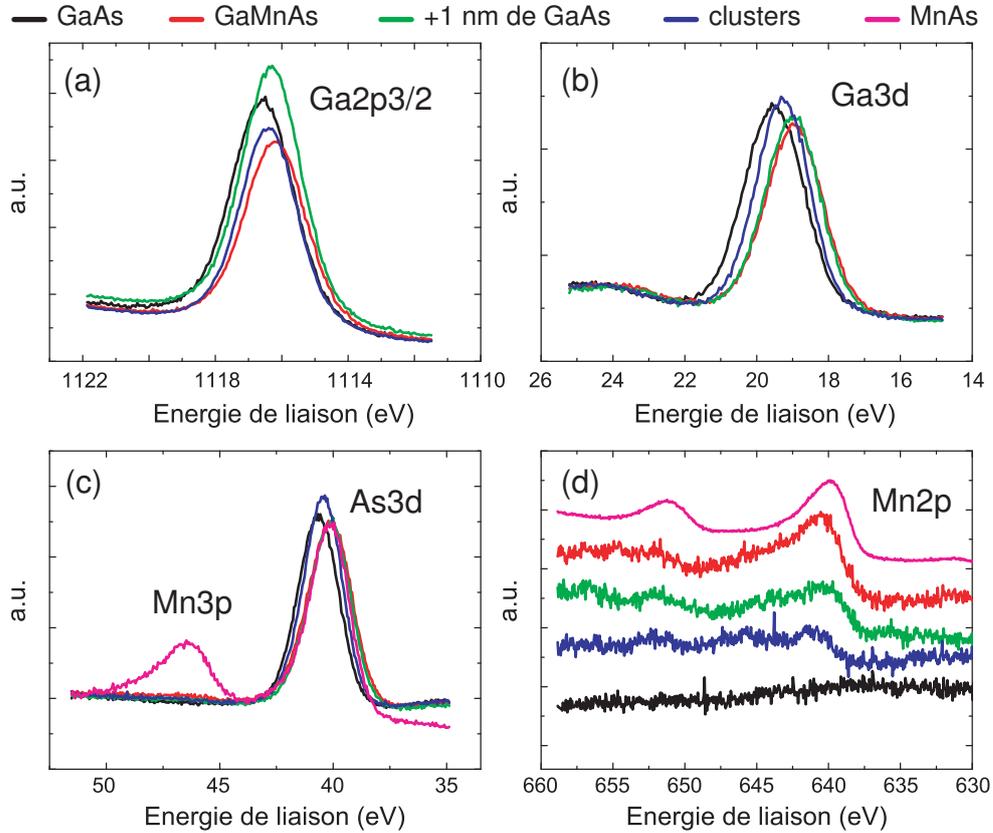
Les spectres du niveau 4f et du niveau de Fermi de l'or ont été utilisés comme étalon pour le spectromètre. Les énergies de liaison sont calculées par rapport au niveau de Fermi de l'or (étape 7).

Les niveaux de cœur de la couche tampon de GaAs (étape 1) ont les mêmes énergies de liaison que ceux de la couche de 54 nm de GaAs (étape 5). Les énergies de liaison mesurées des niveaux de cœur du GaAs sont en accord avec les valeurs tabulées [151, 152] (fig. 5.3). Pour plus de clarté, seuls les spectres de la couche tampon sont tracés.

Les spectres mesurés au niveau Mn $2p$  sont tracés sur la figure 5.3 (d). Sauf pour la couche de MnAs, le temps de mesure à été le même pour chaque spectre, de sorte que l'intensité du pic et le rapport signal sur bruit ne dépende que de la densité de Mn proche de la surface de l'échantillon. On

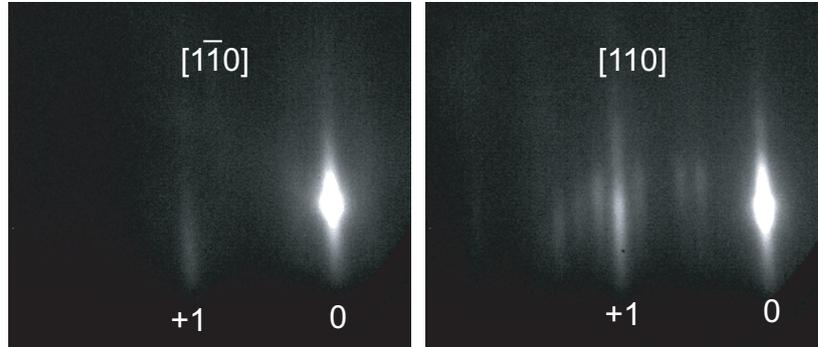
---

3. Les épaisseurs ont été déterminées par oscillations RHEED



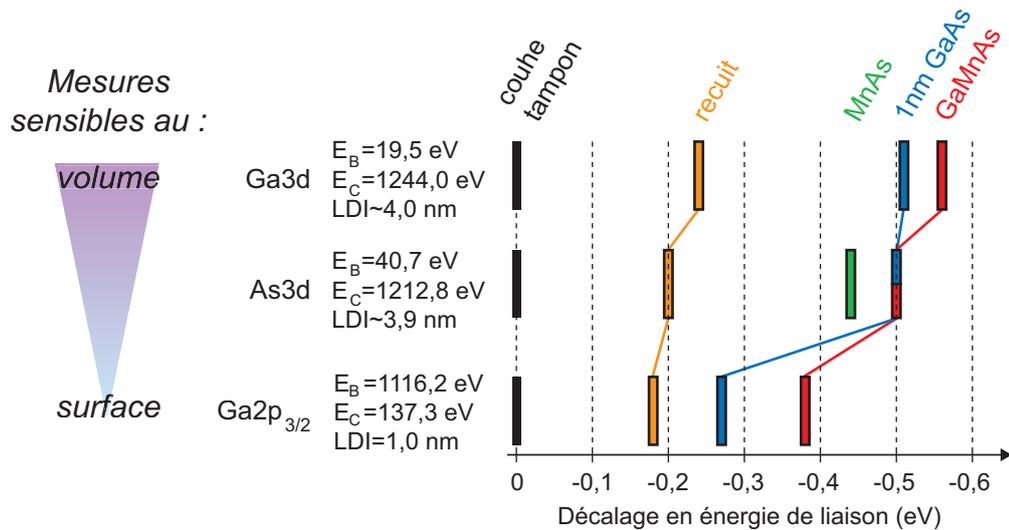
**Figure 5.3** – Spectres de photoémission X des niveaux (a)  $2p_{3/2}$  du gallium (Ga $2p_{3/2}$ ), (b)  $3d$  du gallium (Ga $3d$ ), (c)  $3d$  de l'arsenic (As $3d$ ) et (d)  $2p$  du manganèse (Mn $2p$ ) pour la couche tampon de GaAs, la couche de GaMnAs avec et sans 1 nm de GaAs dessus, la couche de GaAs:MnAs et la couche de MnAs. Pour plus de clarté, les spectres du niveau Mn $2p$  ont été décalés verticalement.

observe que le pic Mn $2p_{3/2}$  de la couche de GaMnAs est plus étalé vers les hautes énergies de liaison que celui de la couche de MnAs. Cet étalement vers les plus hautes énergies de liaison est causé par une contribution plus importante du transfert de charge entre les états  $3d$  du Mn et la bande de valence dans le GaMnAs. Cet effet sera expliqué plus en détail dans la partie consacrée aux mesures de XPS à très haute énergie (5.3). Le dépôt de 1 nm de GaAs sur le GaMnAs réduit considérablement ce signal. Après le recuit à 500 °C, le signal est encore plus faible. On conclut qu'à partir des spectre du niveau Mn $2p$  on ne détecte pas de diffusion du Mn vers la surface après le recuit. Je voudrais souligner que, pendant la croissance de la couche de



**Figure 5.4** – Diagramme reconstruit ( $4 \times 7$ ) de la surface de la couche de 1 nm de GaAs après le recuit à  $500^\circ\text{C}$ .

GaAs de 1 nm et le recuit à  $500^\circ\text{C}$ , le diagramme RHEED affichait une reconstruction ( $4 \times 7$ ), différente de celles habituellement connues pour le GaAs (voir fig. 5.4). Le rapport signal sur bruit des spectres du GaMnAs et de la couche recuite est trop faible pour que l'on puisse faire une étude quantitative des différentes contributions (Mn en surface, transfert de charge...). Il faudrait une source de rayon X plus intense pour augmenter le rapport signal sur bruit. De plus, il faudrait des photons plus énergétique afin d'accéder à la structure électronique des clusters de MnAs (5.3).



**Figure 5.5** – Décalage en énergie de liaison des niveaux de cœur par rapport aux niveaux de cœur du GaAs.  $E_B$  est l'énergie de liaison,  $E_C$  est l'énergie cinétique et LDI est la longueur de diffusion inélastique.

Le niveau  $Ga3d$  du GaAs a une énergie de liaison de 19,5 eV. L'énergie cinétique des électrons photoémis est égale à environ 1244,0 eV, qui, pour le GaAs, correspond à une LDI égale à environ 4,0 nm [146]. Pour une telle LDI, la contribution des atomes de surface est faible et peut être négligée. On mesure un décalage des pics des couches de GaMnAs, de GaMnAs recouverts de 1 nm de GaAs et de la couche de GaAs:MnAs vers des énergies de liaison plus faibles (fig. 5.3 (b)). Ce décalage est de respectivement 0,56 eV, 0,51 eV et 0,24 eV (fig. 5.5).

On attribue ce décalage de l'énergie de liaison du niveau  $Ga3d$  (niveau profond) principalement à l'alignement des niveaux de Fermi entre eux. Le décalage de 0,56 eV du pic de GaMnAs par rapport à celui du GaAs est comparable à celui reporté par Adell *et al.* [153]. Il signifie que le haut de la bande de valence du GaMnAs est à 0,14 eV du niveau de Fermi<sup>4</sup>. Après le dépôt de 1 nm de GaAs, le niveau  $Ga3d$  reste approximativement le même. En effet, la LDI des électrons photoémis est supérieure à 1 nm. De ce fait, une grande partie des électrons photoémis proviennent de la couche de GaMnAs.

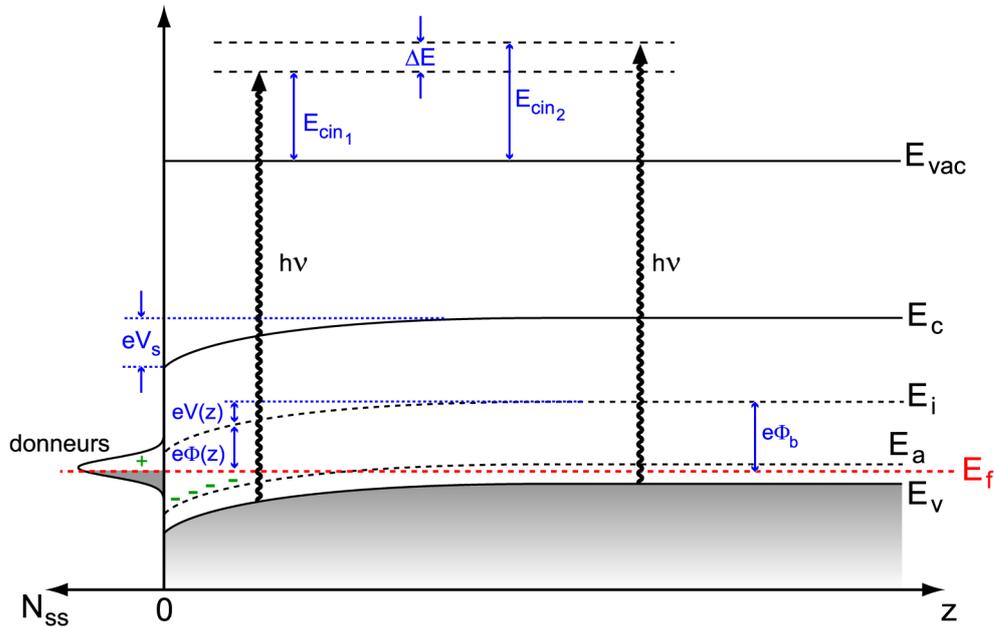


Figure 5.6 – Courbure de bande proche la surface.

4. Le gap du GaAs intrinsèque est de 1,4 eV. Pour un semiconducteur non dopé, le niveau de Fermi est au milieu du gap, c'est-à-dire à 0,7 eV du haut de la bande de valence du GaAs.

Après le recuit à 500 °C de la couche de GaMnAs, on observe une nette augmentation de l'énergie de liaison du niveau Ga3*d*. L'écart entre le pic du GaAs et celui du GaAs avec les clusters de MnAs, c'est-à-dire le GaMnAs recuit, est égal à 0,24 eV. Cet accroissement de l'énergie de liaison par rapport au GaMnAs non recuit indique que le niveau de Fermi du GaAs qui entoure les clusters n'est pas au milieu du Gap. On reviendra sur ce point dans ce qui suit.

L'énergie de liaison du niveau As3*d* du GaMnAs et du GaMnAs couvert avec 1 nm de GaAs est 0,50 eV inférieure à celle du niveau As3*d* du GaAs (40,7 eV). Cet écart en énergie de liaison est très légèrement inférieur à celui observé pour le niveau Ga3*d*. Cette réduction de l'écart d'énergie par rapport au GaAs intrinsèque est aussi observé pour la couche de GaAs:MnAs, en passant de 0,24 eV à 0,20 eV.

Ce comportement est plus accentué pour le niveau Ga2*p*<sub>3/2</sub>. L'écart en énergie de liaison entre les couches de GaMnAs, de GaMnAs recouvert avec 1 nm de GaAs et de GaAs:MnAs par rapport au GaAs non dopé est respectivement de 0,38 eV, 0,27 eV et 0,18 eV. Notons que ce niveau a une énergie de liaison beaucoup plus élevée ( $E_B = 1116,2$  eV) que celles des niveaux Ga3*d* et As3*d*, et par conséquent les photoélectrons ont une énergie cinétique beaucoup plus faible ( $E_C = 137,3$  eV). La LDI est réduite à 1 nm [146], ce qui rend cette mesure plus sensible aux couches atomiques proches de la surface, et donc à la structure de bande proche de la surface. Cette réduction de l'écart d'énergie entre le pic GaMnAs et le pic GaAs, au fur et à mesure qu'on sonde la structure de bande plus proche de la surface, peut être interprétée par l'existence d'une zone de déplétion à la surface de l'échantillon.

Prenons le cas du GaMnAs. La zone de déplétion peut être créée par des états donneurs en surface. Afin d'équilibrer le potentiel chimique entre les états en surface et la couche dopée, les états en surface ionisent les accepteurs (Mn substitutionnel) proches de la surface, accumulant ainsi des charges positives en surface (fig. 5.6). Cette distribution de charge induit un champ électrique local qui produit une courbure de la structure de bande. La distribution de charge proche de la surface est décrite par l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2V}{dz^2} = \frac{\rho(z)}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

où  $V$  est le potentiel local,  $\rho(z)$  est la densité de charge,  $\epsilon_r$  est la permittivité relative du milieu et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide. Pour un semiconducteur

fortement dopé, c'est-à-dire pour une déformation maximale de la structure de bande  $eV_S$  (voir fig. 5.6) grande devant l'agitation thermique  $k_B T$ , le taux d'ionisation change de 1 à 0 sur une distance faible devant la longueur de la zone de déplétion  $d$ . La distribution de charge  $\rho(z)$  peut être approximée par la fonction de Heaviside  $\rho(z) = eN_D H(z - d)$ . Il en résulte que, en intégrant deux fois l'équation de Poisson, on peut déduire le potentiel électrique local :

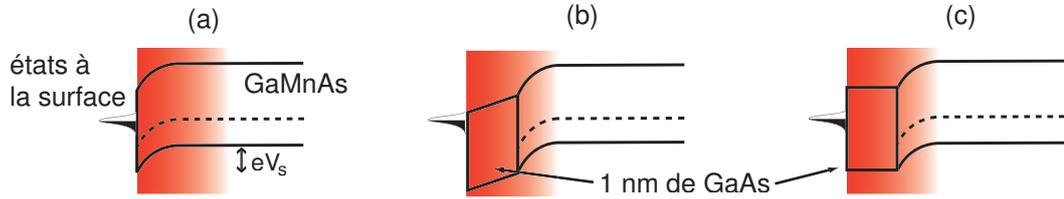
$$\Phi(z) = \Phi_b + \frac{eN_D}{\epsilon_r \epsilon_0} (z - d)^2$$

La longueur de la zone de déplétion  $d$  est alors :

$$d = \sqrt{-\frac{\epsilon_r \epsilon_0 V_S}{eN_D}} \quad (5.2.1)$$

Dans le cas du GaMnAs recouvert de 1 nm de GaAs, on remarque que la courbure de bande est plus marquée. Adell *et al.* avait déjà observé que le dépôt d'une couche de GaAs basse température (GaAs-BT) sur une couche de GaMnAs engendre un décalage des niveaux électroniques mesurés par XPS vers les plus hautes énergies de liaison [153]. Adell avança l'hypothèse que le GaAs-BT se comporte comme un GaAs dopé de type n, et donc que le décalage observé est lié à la courbure de bande à l'interface GaAs-BT/GaMnAs. Ceci expliquerait la différence d'énergie de liaison entre le GaMnAs et le GaMnAs couvert avec 1 nm de GaAs. La couche de GaAs basse température ioniserait les atomes de Mn du GaMnAs et accentuerait la courbure de bande. Tout de même, il n'est pas nécessaire que la couche de 1 nm soit dopée type n pour voir une différence d'énergie de liaison du niveau  $Ga2p_{3/2}$  entre le GaMnAs et le GaMnAs recouvert avec le GaAs. En effet, comme la croissance de GaAs-BT avec un cracker d'As et l'utilisation d'un rapport de flux As/Ga faible réduisent considérablement la concentration de  $As_{Ga}$ , le rôle joué par la couche de GaAs pourrait être seulement d'écartier spatialement les états donneurs en surface et la couche de GaMnAs (fig. 5.7). Dans ce cas, la bande du GaAs serait plate, et ainsi la zone où la déformation est maximale ( $eV_S$ ) est étirée sur 1 nm [fig. 5.7 (c)]. Par conséquent, une grande partie du signal XPS provient de la zone où la déformation est importante.

Revenons au décalage des niveaux de cœur de la matrice de GaAs entourant les clusters par rapport au GaAs. On sait que le niveau de Fermi du GaAs non dopé est au milieu du gap [fig. 5.8 (a)]. Or, on mesure un décalage vers les plus faibles énergies de liaison des niveaux de cœur de la couche de

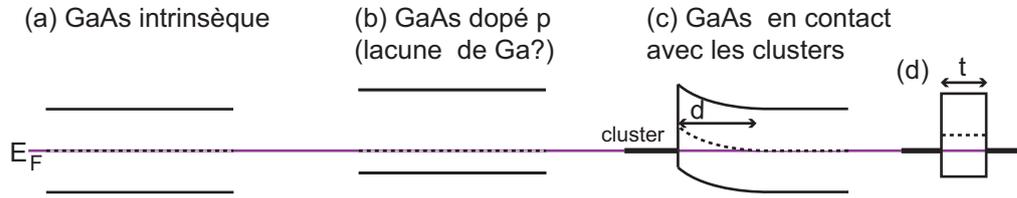


**Figure 5.7** – Schéma de la courbure de bande proche de la surface d'une couche (a) de GaMnAs, (b) de GaMnAs couvert avec 1 nm de GaAs dopé n et (c) de GaMnAs couvert avec 1 nm de GaAs intrinsèque. La zone rouge illustre la profondeur de l'échantillon sondée par la mesure XPS.

GaAs:MnAs de plus de 200 mV. Deux effets peuvent être à l'origine de ce décalage des niveaux de cœur. Le premier effet est la présence d'un dopage résiduel de type p de la matrice de GaAs. Le dopage peut être constitué d'atomes de Mn et/ou de  $V_{Ga}$ . Dans ce cas, le décalage de 200 mV proviendrait du fait que la densité de trou au niveau de Fermi est réduite mais reste importante [fig. 5.8 (b)]. Or, il a été démontré que la densité de Mn dilué dans la matrice de GaAs est très faible après un recuit à 500 °C (résistivité considérable). De ce fait, un dopage résiduel assez important pour décaler le niveau de Fermi de 200 mV n'est pas envisageable. Une théorie pour le décalage du niveau de Fermi de la couche de GaAs:MnAs est de dire que le niveau de Fermi des clusters est 200 mV en dessous du milieu du gap du GaAs (c'est-à-dire à 500 mV au-dessus de la bande de valence). En supposant que les clusters sont métalliques, on peut s'attendre à une déformation locale de la structure de bande du GaAs qui l'entoure (barrière Schottky) [fig. 5.8 (c)]. Il suffit que la distance moyenne entre les clusters soit supérieure à la zone de déplétion à l'interface cluster/GaAs pour que le niveau de Fermi de toute la matrice de GaAs soit décalé de 200 mV [fig. 5.8 (d)].

Les mesures XPS ne nous ont pas permis de mettre en évidence la nature des états de surface. Cependant, on sait que la surface du GaMnAs sans traitement de surface peut être très riche en Mn [94]. Ce surplus de Mn pourrait jouer un rôle de donneur et ainsi ioniser les atomes de Mn du GaMnAs.

Une courbure de bande moins importante est observée pour la couche de GaAs:MnAs. Comme la densité de trou est plus faible dans la couche de GaAs:MnAs que celle dans le GaMnAs, la longueur de la zone de déplétion  $d$  est plus grande (voir équation (5.2.1)) et une courbure plus douce est attendue.



**Figure 5.8** – Schéma de la structure de bande d’une couche de (a) GaAs intrinsèque, (b) d’une couche de GaAs dopée p et (c) d’une couche de GaAs en contact avec un métal ( $d$  est la longueur de la zone de déplétion), (d) cas où la distance moyenne séparant les clusters  $t$  est grande par rapport à  $d$ . La ligne bleue est le niveau de Fermi du détecteur.

### 5.2.3 Conclusion

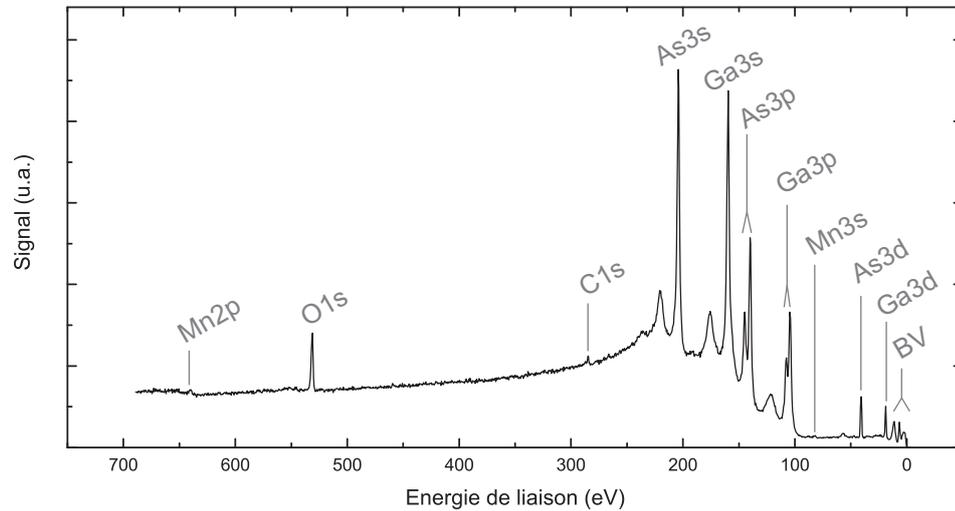
Deux résultats majeurs ressortent de ces mesures XPS *in situ* :

1. Une courbure de bande a été observée à la surface d’une couche de GaMnAs. Cette courbure de bande peut être associée à un surplus de Mn sur la surface de l’échantillon.
2. Les niveaux de cœur d’une couche de GaAs:MnAs sont décalés vers les plus hautes énergies de liaison par rapport à une couche de GaAs non dopée. De ce fait, la structure de bande de la matrice entourant les clusters serait de type p.

Ce deuxième point pourrait être corroboré par des mesures de transport de type Van der Pol ou d’effet Hall. On pourrait ainsi déterminer le type et la concentration de porteurs de charge dans la couche. Toutefois, les résultats devraient être interprétés avec attention puisque le modèle utilisé pour le calcul de la concentration de porteurs n’est valable que dans le cas d’une couche homogène. Dans le cas de la couche de GaAs:MnAs, des canaux de conduction passant à travers les clusters peuvent altérer la conductivité de la couche et ainsi mener à une mauvaise interprétation des résultats.

### 5.3 Spectroscopie de photoémission X à très haute énergie (HAXPES)

Les mesures de spectroscopie de photoémission X à très haute énergie (HAXPES de l'anglais *HARD X-ray PhotoEmission Spectroscopy*), ont permis de comparer l'environnement chimique des atomes de Mn des clusters de MnAs avec ceux d'une couche métallique de MnAs couverte avec 5 nm de GaAs et ceux d'une couche de GaMnAs. Toutes les mesures ont été réalisées à une température égale à 200 K.

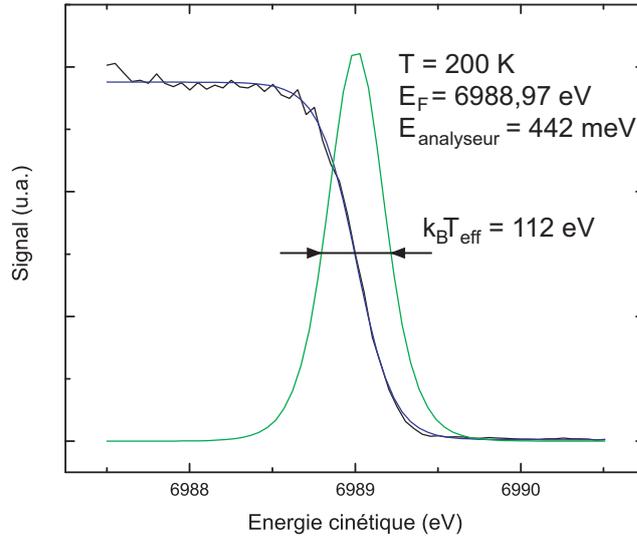


**Figure 5.9** – Spectre HAXPES d'une couche de GaAs:MnAs.

La figure 5.9 montre un spectre de photoémission de la couche de clusters de MnAs effectué entre le niveau de Fermi et une énergie de liaison égale à  $E_B = 690$  eV. On remarque que le signal provenant des niveaux de cœur du Mn est très faible par rapport à celui provenant des atomes de As ou de Ga. Ceci est dû à la faible quantité d'atome de Mn sondé. Pour avoir un signal raisonnable sur un niveau du Mn, les mesures ont été moyennées pendant environ 12 heures. Afin de s'assurer que le faisceau X incident ait gardé la même énergie pendant toutes les mesures, nous avons réalisé régulièrement des spectres au niveau de Fermi d'une lamelle d'or, et effectivement, le niveau Fermi de l'or est resté à la même énergie à 20 meV près.

### 5.3.1 Niveau de Fermi de l'or

Le spectre du niveau de Fermi de l'or a été utilisé comme référence pour les autres spectres de photoémission. De plus, ces mesures ont permis de déterminer la résolution de l'analyseur.



**Figure 5.10** – Mesure XPS à 200 K au niveau de Fermi d'une lamelle d'or (noir), ajustement par une fonction de fermi (bleu) et fonction de résolution de l'analyseur (jaune).

Lors des mesures XPS, le spectre observé représente le produit de convolution de la densité d'états électronique et de la résolution de l'analyseur (décrite par une gaussienne). Une méthode pour mesurer la résolution de l'analyseur est d'effectuer un spectre au niveau de Fermi d'un métal (décrite par une fonction de Fermi). Ce spectre peut être ajusté par le produit de convolution d'une fonction de Fermi et d'une gaussienne. La largeur à mi-hauteur  $E_{analyseur}$  de la gaussienne est la résolution de l'analyseur. Des simulations numériques ont montré que la convolution du niveau de Fermi avec la fonction de résolution de l'analyseur peut être ajustée par une fonction de Fermi [154] :

$$f(E) = \frac{A}{1 + e^{\frac{E}{k_B T_{eff}}}} \quad (5.3.1)$$

où  $T_{eff}$  est une température effective telle que :

$$T_{eff} = \sqrt{\left(\frac{E_{analyseur}}{4k_B}\right)^2 + (T)^2}$$

Le spectre du niveau de Fermi d'une lamelle d'or est représenté sur la figure 5.10. En ajustant ce spectre par la fonction (5.3.1) on obtient  $E_{cin} = 6989,0$  eV (énergie cinétique des photoélectrons du niveau de Fermi) et  $E_{analyseur} = 442$  meV.

### 5.3.2 Niveau Mn 3s

Les mesures de photoémission peuvent être sensibles au couplage d'échange entre deux niveaux électroniques. Le couplage d'échange entre deux niveaux polarisés engendre une levée de dégénérescence de l'état parallèle et l'état antiparallèle. L'excitation d'un électron  $s$  résulte en un état final avec un moment  $J = S = \pm\frac{1}{2}$ . De ce fait, l'interaction d'échange entre le trou du niveau  $3s$  et les électrons de l'orbitale  $3d$  (configuration haut spin) résulte en une levée de dégénérescence du niveau  $3s$ . L'écart d'énergie  $\Delta E$  entre ces deux niveaux est proportionnel au moment de spin  $(2S+1)$  de l'état fondamental du niveau  $3d$ . Il est maximum pour une occupation de la bande  $3d$  égale à  $n_d = 5$  (environ 7 eV) et décroît linéairement jusqu'à atteindre 0 pour une bande totalement vide  $n_d = 0$  ou totalement pleine  $n_d = 10$  (voir fig. 5.11).

Les spectres de photoémission du niveau  $3s$  des trois échantillons sont représentés sur la figure 5.12. Un fond continu linéaire à été soustrait aux données expérimentales. On observe que l'écart en énergie de liaison  $\Delta E$  dû à la polarisation du niveau  $3s$  est environ le même pour le GaMnAs, le MnAs et les clusters de MnAs. Il est respectivement égal à 5,0 eV, 4,8 eV et 4,7 eV. Si on compare ces mesures de photoémission à celles réalisées sur les manganesites et les dihalides [156, 157], on remarque qu'elles correspondraient à une occupation de l'état fondamentale du niveau  $3d$  égale à  $n_d=4$  ou 6. Or, plusieurs mesures réalisées par différentes méthodes ont montré que le GaMnAs a une bande  $3d$  avec une occupation égale à environ  $n_d \approx 5$  [147–149, 158]. Cet écart entre le taux d'occupation du GaMnAs et celui qu'on déduit du spectre du niveau  $3s$  (fig. 5.12) peut provenir de différents phénomènes, comme par exemple la délocalisation des électrons  $d$ , qui résulte en une diminution du couplage spin-orbite et donc une réduction de l'énergie  $\Delta E$ .

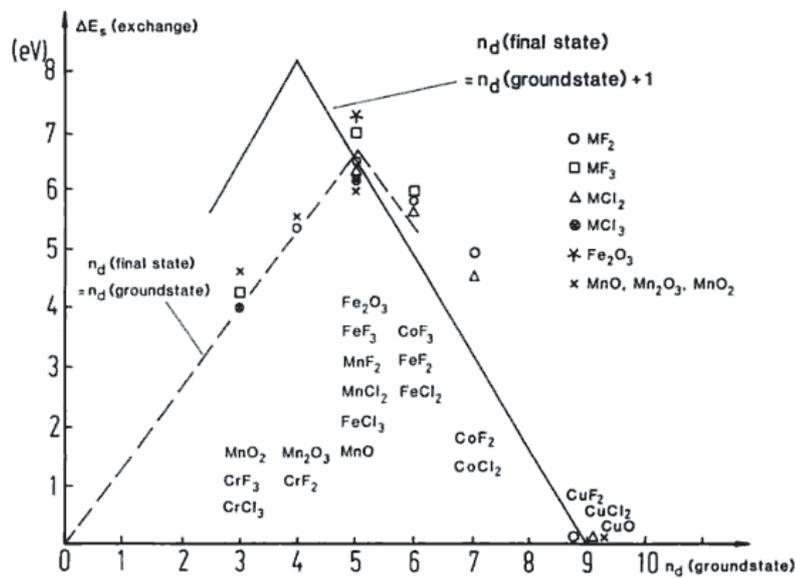


Figure 5.11 – Écart en énergie  $\Delta E$  des pics du niveau  $3s$  en fonction du taux d'occupation du niveau  $3d$  pour des matériaux ioniques [155].

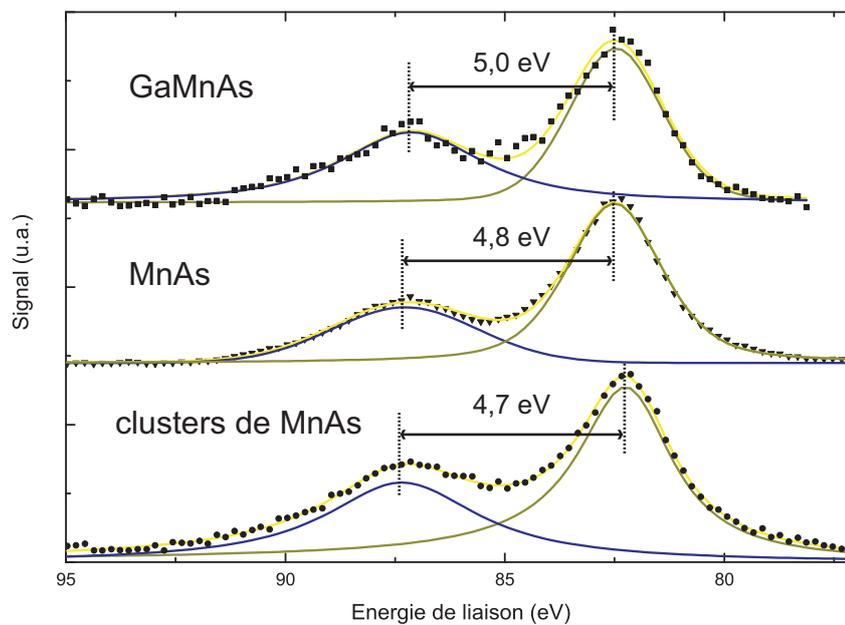


Figure 5.12 – Spectre HAXPES du niveau  $3s$  du manganèse.

Dans le cas présent, même si les matériaux sont très différents du point de vue structural, électrique ou magnétique, les mêmes éléments chimiques sont présents dans ces trois matériaux. Comme la photoémission est surtout sensible à l'environnement chimique des atomes, on peut se permettre d'utiliser la couche de GaMnAs comme référence pour l'occupation de la bande  $3d$  de la couche de GaAs:MnAs. Ceci indiquera que, malgré les différences entre ces trois échantillons, l'état fondamental des trois matériaux a environ le même taux d'occupation du niveau  $3d$ , c'est-à-dire  $n_d=5$ .

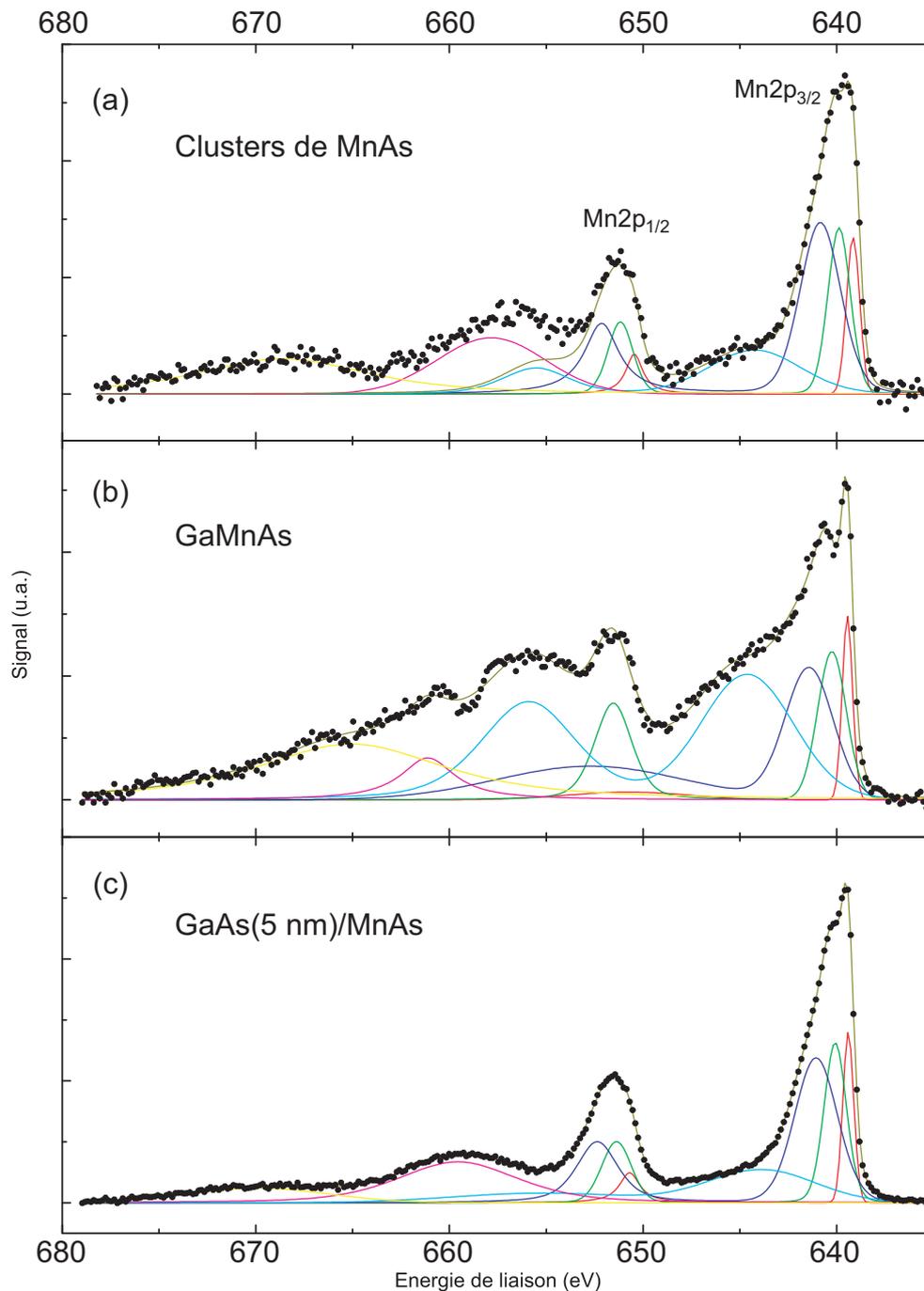
### 5.3.3 Niveau Mn $2p$

On observe aussi une levée de dégénérescence du niveau  $2p$  du manganèse. Ce dédoublement du niveau Mn $2p$  est lié au couplage spin-orbite (SO). Un électron du niveau  $2p$  a un moment orbital  $L=1$  et un moment de spin  $S=1/2$ , et peut alors avoir un moment angulaire total  $J$  égal à  $J=3/2$  ( $L+S$ ) ou  $J=1/2$  ( $L-S$ ). L'écart en énergie de liaison entre ces deux niveaux dépend du couplage SO ; il est égal à environ 11,2 eV pour le Mn $2p$  [159].

Les spectre HAXPES du niveau Mn $2p$  des trois échantillons sont représentés sur la figure 5.13. Une fonction de Shirley [160] a été soustraite des données brutes afin de mieux visualiser la forme des pics de photoémission. Après la soustraction du fond continu, chacun des deux pics du niveau Mn $2p$  a été ajusté par la somme de quatre composantes (C1, C2, C3 et C4), où l'ajustement a été effectué avec le logiciel *XPSpeak4.1*. Nous avons fixé l'écart d'énergie entre les pics  $C_{1/2}$  et  $C_{3/2}$  à 11,2 eV (couplage SO), et le rapport de la surface des pics à  $C_{1/2}/C_{3/2}=0,5$  (rapport statistique). Cette décomposition a notamment été effectuée pour le MnTe [161]. Chaque composante est représentée par le produit d'une gaussienne et d'une lorentzienne<sup>5</sup>. Dans ce qui suit, nous nous référerons uniquement aux pics  $C_{3/2}$  en négligeant l'indice  $3/2$ . Le tableau 5.14 résume les énergies de liaison (en prenant la composante C2 comme référence), la largeur à mi-hauteur et l'aire intégrée  $I$  de chaque pic.

---

5. Un ajustement plus correct pourrait être effectué en utilisant une fonction de Voigt (produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne), où la largeur à mi-hauteur de la gaussienne est la résolution du spectromètre.



**Figure 5.13** – Spectre HAXPES du niveau Mn2p pour (a) une couche de clusters de MnAs, une couche de GaMnAs et (c) une bicouche de GaAs(5 nm)/MnAs. Chaque spectre est ajusté avec quatre double pics, écarté de 11,2 eV (couplage spin-orbite), plus deux pics de plasmons à plus haute énergie. Le fond continu a été corrigé par une fonction de Shirley [160].

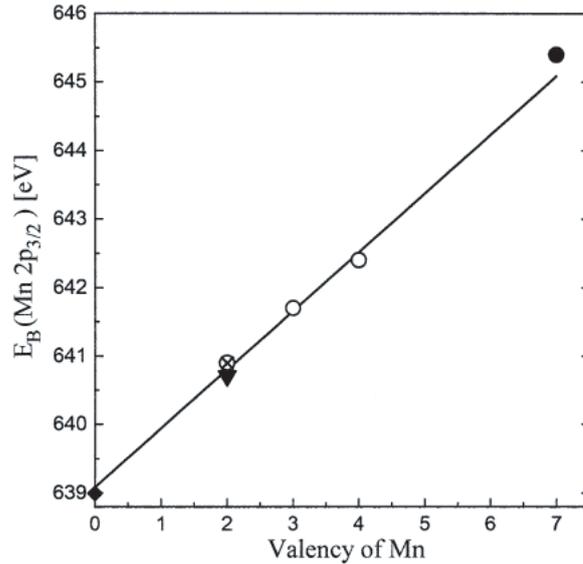
| Mn2 <i>p</i>      | MnAs   | GaMnAs | GaAs:MnAs |
|-------------------|--------|--------|-----------|
| $I_{C1}$          | 11.6   | 8.0    | 11.8      |
| FWHM              | 0.66   | 0.63   | 0.79      |
| $I_{C2}$          | 22.3   | 17.9   | 24.3      |
| FWHM              | 1.36   | 1.74   | 1.37      |
| $I_{C3}$          | 42.4   | 26.5   | 41.4      |
| FWHM              | 2.61   | 2.93   | 2.49      |
| $I_{C4}$          | 23.7   | 47.6   | 22.5      |
| FWHM              | 6.50   | 5.57   | 5.57      |
| E(C2)             | 640.07 | 640.24 | 639.87    |
| $\Delta E(C1-C2)$ | -0.68  | -0.80  | -0.72     |
| $\Delta E(C3-C2)$ | 1.99   | 1.18   | 0.97      |
| $\Delta E(C4-C2)$ | 3.78   | 4.36   | 4.36      |

**Figure 5.14** – Tableau avec l’aire intégrée  $I_{C_i}$  (en % de l’aire intégrée totale du pic) et la largeur à mi-hauteur de chaque pic FWHM, l’énergie de liaison de la composante C2 et les énergies relatives des autres composantes (C1, C3 et C4).

### Composante C1

On observe que, dans les trois échantillons, la composante à la plus faible énergie liaison  $E(C1)$  a une énergie de liaison autour de 639,3 eV. Iwanowski *et al.* ont inventorié l’énergie de liaison du niveau Mn2*p* de plusieurs composés, et ont tracé la valence de l’atome de Mn en fonction de l’énergie de liaison [161]. L’état de valence de la configuration électronique de l’atome Mn est plus faible pour la composante à plus faible énergie de liaison, et croît linéairement avec celle-ci. Une énergie de liaison de 639,3 eV correspond à une valence (q) comprise entre 0 (Mn métallique) et 1. Iwanowski attribue cette composante aux liaisons brisées Mn-*ligand* lors du clivage ou polissage de la surface [162]. Il observe que, après avoir exposé l’échantillon à l’air, cette composante disparaît. Or, nos échantillons ont été exposés à l’air et n’ont pas été particulièrement préparés avant l’introduction dans le bâti HAXPES. Je voudrais faire remarquer que les rapports  $I_{C1}/I_{C2}$  sont très approximativement les même pour les trois échantillons (0,45 pour le GaMnAs et 0,48 pour les clusters et le MnAs). Il serait alors raisonnable que cette composante ai une autre origine. On pourrait, par exemple, l’attribuer aussi à des liaisons

Mn-Mn ou Mn-Ga.



**Figure 5.15** – Variation de l'énergie de liaison du pic  $C_{23/2}$  en fonction de la valence du Mn dans des oxydes, le Mn métallique et quelques chalcogenides. Cercles vides - moyenne des  $E_B$  du MnO,  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MnO<sub>2</sub>; losange plein - Mn pur; cercle plein - KMnO<sub>4</sub>, triangle plein - MnTe (structure NiAs), croix -  $\alpha$ -MnS. Les énergies de liaisons sont tirées des références de l'article [161].

### Composante C2, C3 et C4

L'interprétation des autres composantes est également délicate. Il est difficile de déduire la configuration électronique initiale et finale des atomes de Mn sans un travail théorique approfondi et avec un modèle approprié. En effet, l'utilisation d'un modèle conçu pour les matériaux très ionique, dans lequel on approxime le champ de ligand par une orbitale moléculaire, ne prend pas en compte la délocalisation des électrons dans la bande de valence. Ceci a bien été illustré dans le cas du métal Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> [163]. Les auteurs soulignent le fait que non seulement on ne peut pas appliquer un modèle de champ moléculaire à un métal, mais qu'il n'existe pas de modèle qui puisse ajuster tous les matériaux covalents. Nous nous restreindrons ainsi à une description qualitative des spectre de photoémission du niveau Mn $2p$ . Toutefois, comme nous l'avons précisé précédemment, ces trois matériaux restent similaires du point de vue chimique. Cela nous permet d'utiliser les couches de MnAs et

de GaMnAs comme référence pour la couche de GaAs:MnAs.

On remarque que, malgré les différences entre les trois systèmes, le niveau électronique  $Mn2p$  a grossièrement la même structure. Il en ressort surtout que le spectre de photoémission de la couche de clusters enfouis dans le GaAs est presque identique à celui de la couche de MnAs couverte avec une fine couche de GaAs et relativement différent de celui de la couche de GaMnAs. Cela prouve que les clusters ont la même structure électronique que le MnAs en couche mince. En se référant au tableau 5.14, on observe que la différence entre le GaMnAs et les deux autres couches est surtout lié à la composante C4 qui est bien plus importante dans le GaMnAs.

On sait que lors de la photoexcitation d'un électron, celui-ci peut interagir avec les électrons et les atomes environnant et ainsi transférer une partie de son énergie. Le processus d'excitation d'un électron est un problème à plusieurs corps, et donc très complexe. Il n'est pas question dans ce manuscrit de traiter en détail les processus mis en jeu lors de ces transferts d'énergie. Ces interactions ont un certain coût énergétique qu'elles puisent dans l'énergie cinétique de l'électron photoémis. Il en résulte sur le spectre de photoémission un signal supplémentaire du côté des plus grandes énergies de liaison (plus faibles énergies cinétiques). On peut distinguer deux processus inélastiques qui contribuent à ce signal de photoémission supplémentaire.

Le premier processus est la possibilité que l'électron perde de l'énergie cinétique pendant son voyage vers la surface, après le processus de photoexcitation (collision électron-phonon, collision électron-électron). Cette contribution est dite *extrinsèque*. Elle crée un élargissement du pic de photoémission vers les plus grandes énergies de liaison. Le deuxième processus est la possibilité qu'il y ait, en plus de la configuration finale correspondant simplement à la soustraction d'un électron, d'autres configurations associées à une réorganisation du nuage électronique. Chaque pic sur le spectre de photoémission (pics satellites) est lié à une configuration supplémentaire. Cette contribution au signal PES est dite *intrinsèque*.

Plusieurs matériaux contenant du Mn présentent un satellite du niveau  $Mn2p$  à une énergie de liaison environ 4-7 eV plus grande que le pic principal. Ces satellites sont dus à un transfert de charge des états délocalisés (bande de valence) du ligand vers des états localisés du Mn. Ce phénomène est possible quand la création d'un trou dans un niveau de cœur du métal attire son niveau  $d$  en dessous du niveau de Fermi. Alors, le système peut abaisser son énergie en transférant un électron de la bande de valence (niveau  $sp$  du

ligand) vers le niveau  $d$  du métal. Les configurations électroniques initiales et finales du système peuvent s'écrire :

$$\alpha 3d^n + \beta 3d^{n+1}L^{-1} + \gamma 3d^{n+2}L^{-2} \quad \text{État initial} \quad (5.3.2)$$

$$\alpha' 3d^{n-1} + \beta' 3d^n L^{-1} + \gamma' 3d^{n-1}L^{-2} \quad \text{État final} \quad (5.3.3)$$

où  $L$  représente la bande de valence du ligand.

Je voudrais signaler le fait que les pics de photoémission associés au transfert de charge sont très dépendant du champ de ligand. Ce qui signifie que toute modification du champ de ligand entraîne un décalage de leur énergie de liaison. Par contre, un pic de photoémission pour lequel il n'y a pas de transfert de charge est plutôt insensible à une modification du champ de ligand [164].

D'un côté, l'énergie de liaison du pic C2 est presque la même pour les trois matériaux. Elle est environ égale à 640,24 eV pour le GaMnAs, 640,07 eV pour le MnAs et 639,87 eV pour les clusters de MnAs. Notons que l'écart d'énergie entre le MnAs et GaMnAs est égal à 0,17 eV, c'est-à-dire, à 0,01 eV près, le même que celui mesuré par XPS *in situ*<sup>6</sup>. On déduit que la composante C2 est, au premier ordre, indépendante du champ de ligand et ne serait donc pas associé à un transfert de charge. Dans le cas d'un isolant, cette énergie de liaison correspond à une valence de environ 1 [161]. D'un autre côté, l'énergie des pics C3 et C4 sont très différentes d'un échantillon à l'autre. L'énergie de liaison de la composante C4 du GaMnAs, du MnAs et des clusters sont respectivement égales à 644,60 eV, 643,87 eV et 644,23 eV. On peut conclure que l'énergie de ces composantes dépendent du champ de ligand, et donc, qu'elles sont associées à un transfert de charge entre du ligand (As) vers le métal (Mn).

### Satellites à plus +11 eV

Les spectres du niveau Mn2p des trois échantillons présentent deux pics à une énergie égale à 660 et 670 eV. Aucun consensus n'a encore été trouvé sur leur nature. Ils pourraient être attribué à des processus impliquant augers [148], des excitons [165] ou des plasmons. Ils ne seront pas étudié dans ce manuscrit.

---

6. L'écart d'énergie pour les mesures XPS *in situ* est obtenu en comparant le décalage du niveau As3d du MnAs et du Ga3d du GaMnAs par rapport au GaAs.

### 5.3.4 Conclusion

Les mesures HAXPES réalisées sur les couches de GaAs(5 nm)/MnAs, GaMnAs et GaAs:MnAs ont permis, grâce à la très haute énergie des photons, d'étudier la structure électronique des clusters de MnAs enfouis dans le GaAs. Le spectre au niveau Mn3s de chacune des trois couches présentent deux pics séparés par environ la même énergie. Comme l'écart entre ces pics est directement relié à la configuration électronique du niveau Mn3d, et que nous savons que le Mn du GaMnAs est dans une configuration  $3d_5$ , nous avons pu déduire que les clusters de MnAs sont dans une configuration  $3d_5$ . Cette information est importante pour la compréhension du transport électronique dans la couche de GaAs:MnAs. La comparaison des spectres du niveau Mn2p de ces couches nous a permis de montrer que l'environnement chimique des atomes de Mn des clusters est similaire à celui du Mn dans le MnAs. La différence la plus marquante entre le spectre Mn2p de la couche de MnAs et de GaAs:MnAs par rapport à celui de la couche de GaMnAs est la plus faible contribution d'une composante liée au transfert de charge. On déduit que les clusters ont une structure électronique similaire à celle du MnAs.

## Troisième partie

Transport tunnel polarisé en  
spin dans des jonctions

MnAs/SC

III-V/GaAs:MnAs/GaAs(001)



## Introduction

Les jonctions tunnel magnétiques ont un grand potentiel pour les applications en tant que capteur magnétique, tête de lecture pour disque dur et mémoire magnétique non volatile. De plus, les jonctions tunnel magnétiques ont aussi un intérêt plus fondamental, qui est la mesure de la polarisation du courant tunnel. Ceci est un premier pas avant l'injection et la détection électrique d'un courant polarisé en spin à l'intérieur d'un semiconducteur. Une jonction tunnel est constituée de deux électrodes ferromagnétiques séparées par une fine couche isolante. La résistance pour un courant passant perpendiculairement aux couches dépend de l'orientation relative de l'aimantation des électrodes<sup>7</sup>.

La réalisation d'une jonction tunnel magnétique avec une barrière semiconductrice serait une avancée importante de l'électronique de spin. On peut souligner deux avantages majeurs à l'utilisation des semiconducteurs par rapport aux oxydes isolants :

- le plus petit gap des semiconducteurs par rapport aux oxydes isolants, comme MgO ( $E_{gap} \approx 7,8$  eV), permet de réduire la résistance surfacique des jonctions tunnel. Il en résulterait une plus faible consommation d'énergie et un chauffage par effet joule moins important ;
- le gap ajustable des SCs et/ou la combinaison de différents semiconducteurs permet la réalisation de structures plus compliquées mettant en jeu des effets de confinement (barrière avec un puits quantique, boîtes quantiques).

Une des grandes difficultés dans l'élaboration de ces structures est la différence de température de croissance des semiconducteurs et des métaux magnétiques. La croissance d'une couche semiconductrice III-V est optimale pour une température autour de 580 °C. Or, la croissance d'une couche de métal à cette température est accompagnée par une forte interdiffusion à l'interface métal/SC, détériorant ainsi la qualité structurale et électrique du SC et les propriétés magnétiques du métal. Inversement, la croissance d'une barrière semiconductrice à basse température réduit considérablement la mo-

---

7. La dépendance de la résistance avec le champ magnétique est appelée magnétorésistance. Ce phénomène se produit non seulement dans les jonctions tunnel mais dans divers types de structures. En fonction de la structure et des matériaux étudiés, l'effet de magnétorésistance peut être dû à différents phénomènes physiques (magnétorésistance tunnel, magnétorésistance géante, magnétorésistance anisotrope...).

bilité des adatoms, et par conséquent ne permet pas au cristal de croître de manière parfaitement ordonnée. On observe par exemple que la densité de défauts ponctuels dans un SC III-V, tels que les antisites d'As, augmente quand la température du substrat pendant la croissance diminue.

Une des façons de réduire la densité d'antisites d'As lors de la croissance à basse température d'un SC III-V (SC-BT) consiste à utiliser une cellule d'As équipée d'un cracker. Le cracker permet de transformer les molécules de  $As_4$  en  $As_2$ , qui a une mobilité plus grande, facilitant ainsi une meilleure structuration du SC. Une autre façon d'améliorer la qualité d'un SC-BT est de le recuire à haute température. Le recuit à haute température permet en effet aux atomes de diffuser à l'intérieur du cristal afin de retrouver un site cristallin plus stable. Il a été observé qu'un recuit à une température supérieure à  $580^\circ C$  augmente significativement la qualité du SC-BT [166]. Toutefois, le recuit d'une barrière tunnel n'est généralement pas envisageable car il engendre une interdiffusion à l'interface métal/SC.

L'équipe de Tanaka de l'université de Tokyo a proposé une jonction tunnel permettant de recuire la barrière semiconductrice à haute température sans faire diffuser le métal dans la barrière semiconductrice [22]. La structure est composée d'une électrode inférieure de clusters de MnAs dans une matrice de GaAs, d'une barrière semiconductrice et d'une électrode supérieure de MnAs. L'astuce dans l'élaboration de cette hétérostructure est de séparer la préparation de l'électrode inférieure en deux parties : (i) la croissance d'une couche de GaMnAs ; (ii) un recuit à haute température (entre  $500^\circ C$  et  $600^\circ C$ ) afin de faire diffuser le Mn et ainsi de créer des clusters métalliques de MnAs dans une matrice de GaAs. En déposant la barrière semiconductrice sur le GaMnAs, on s'attend à améliorer sa qualité pendant le recuit à haute température. Cette procédure a effectivement permis d'observer des effets de TMR plus importants que ceux obtenus avec les jonctions MnAs/GaAs/MnAs.

Cette partie est consacrée aux mesures de magnéto-transport réalisées sur des jonctions tunnel magnétiques de type MnAs/SC III-V/GaAs:MnAs. Dans le chapitre 6, je décrirai tout d'abord le mécanisme de transport tunnel polarisé en spin, et ensuite j'exposerai quelques résultats récents de magnéto-résistance dans ce type de jonction. Dans le chapitre 7, je présenterai les mesures de transport polarisé en spin effectuées sur des jonctions tunnel de type MnAs/SC III-V/GaAs:MnAs/GaAs(001):p.

# Chapitre 6

## Transport tunnel polarisé en spin

*With no power, comes no responsibility.*

Kick Ass

L'effet tunnel est la possibilité qu'un système puisse franchir une barrière d'énergie supérieure à son énergie propre. Ceci est une illustration marquante de la nature ondulatoire de la matière. La probabilité que l'effet tunnel s'effectue est exprimée par la règle d'or de Fermi :

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle 2 | H | 1 \rangle|^2 \rho_1 \rho_2 \delta(E_2 - E_1) \quad (6.0.1)$$

où  $|2\rangle$  et  $|1\rangle$  sont l'état final et l'état initial,  $E_i$  et  $\rho_i$  ( $i=1$  ou  $2$ ) sont les énergies propres et les densités d'états, et  $H$  est l'hamiltonien qui décrit le potentiel. Donc, dans le cas du transport tunnel, le courant tunnel est proportionnel au produit des densités d'états au niveau de Fermi de part et d'autre de la barrière tunnel.

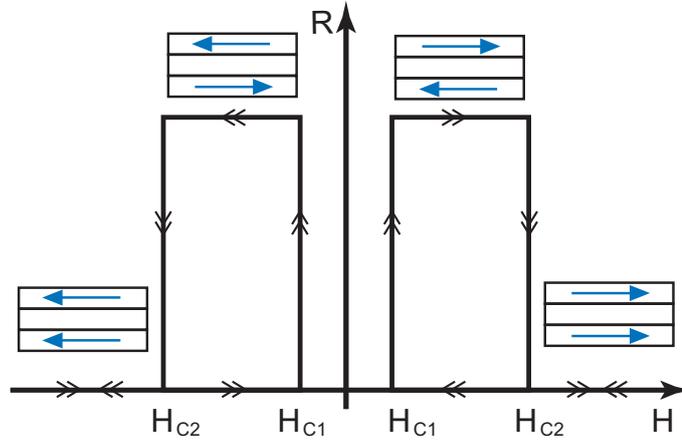
Le modèle de Jullière permet de décrire le transport tunnel polarisé en spin de manière relativement simple. Dans ce modèle, on considère les états de polarisation majoritaire et minoritaire comme des systèmes isolés avec des densités d'états différentes. De plus, on fait l'hypothèse que le spin est conservé à travers la barrière tunnel. Sachant que la conductance est proportionnelle à la probabilité qu'une charge traverse la barrière tunnel, on

peut l'exprimer, dans le cas où les électrodes ferromagnétiques sont dans une configuration parallèle (P), de la forme suivante :

$$G^P = \rho_1 \uparrow \rho_2 \uparrow + \rho_1 \downarrow \rho_2 \downarrow$$

Dans le cas où les électrodes ferromagnétiques sont dans une configuration antiparallèle (AP), la conductance s'écrit :

$$G^{AP} = \rho_1 \downarrow \rho_2 \uparrow + \rho_1 \uparrow \rho_2 \downarrow$$



**Figure 6.1** – Illustration de la variation de la résistance en fonction de l'alignement respectif de l'aimantation des électrodes ferromagnétiques.

La magnétorésistance tunnel est la différence relative des conductances (ou des résistances) entre une configuration parallèle et une configuration antiparallèle :

$$TMR = \frac{G^P - G^{AP}}{G^{AP}} = \frac{R^{AP} - R^P}{R^P} \quad (6.0.2)$$

En définissant la polarisation au niveau de Fermi des électrodes comme :

$$P_i = \frac{\rho_i \downarrow - \rho_i \uparrow}{\rho_i \downarrow + \rho_i \uparrow} \text{ avec } i=1 \text{ ou } 2 \quad (6.0.3)$$

on peut réécrire l'expression de la magnétorésistance tunnel dans le cadre du modèle de Jullière en fonction de la polarisation :

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (6.0.4)$$

Généralement, la résistance de la jonction tunnel est minimale lorsque les électrodes sont dans une configuration parallèle et maximale lorsqu'elles sont dans une configuration antiparallèle. La figure 6.1 illustre la variation de la résistance d'une jonction tunnel magnétique en fonction de l'alignement respectif des électrodes. Les flèches indiquent le sens de variation de la résistance en fonction du sens de variation du champ magnétique.

Même si ce modèle est en très bon accord avec plusieurs résultats expérimentaux, il ne permet pas d'expliquer un certain nombre de résultats reporté dans la littérature. Rigoureusement, la magnétorésistance ne dépend pas seulement de la polarisation au niveau de Fermi des électrodes ferromagnétiques. Ceci est très bien illustré par les travaux publiés par De Teresa *et al.* en 1999. Dans un premier article, ils ont montré que, contrairement à ce que le modèle de Jullière suppose, la TMR d'une jonction  $\text{Co}/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  dépend de la polarisation au niveau de Fermi de la bande d du cobalt et non de la polarisation totale [167]. Dans un deuxième article, ils ont montré que d'un côté la TMR est positive sur des jonctions  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  et  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , et que d'un autre côté la TMR est négative sur des jonctions  $\text{Co}/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  et  $\text{Co}/\text{Ce}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{O}_{1.845}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [168]. De ces résultats, ils concluent que l'effet de TMR ne dépend pas seulement de la polarisation des électrodes mais aussi de celle de l'interface. Cette étude met en évidence le rôle majeur de l'interface électrode/barrière dans l'effet TMR. Des modèles plus sophistiqués permettent d'expliquer ces divergences entre les résultats expérimentaux et le modèle de Jullière. Par exemple, celui proposé par Slonczewski [169] considère que la TMR dépend de la polarisation du courant tunnel et non de celles intrinsèques aux électrodes, ce qui prend en compte les effets d'interface. En 2004, Yuasa *et al.* ont montré que, sur des jonctions  $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ , la symétrie des états évanescents de la barrière peut filtrer les électrons en fonction de leur spin, résultant ainsi en un fort effet de magnétorésistance [170]. De manière générale, on peut toujours définir la TMR dans le cadre du modèle de Jullière avec  $P_i$  comme un paramètre phénoménologique. Toute la difficulté consiste à relier ce paramètre à des processus microscopiques. Il n'en reste pas moins que ce modèle peut être utilisé à titre de comparaison d'une expérience à l'autre.

### Transport tunnel avec une barrière semiconductrice

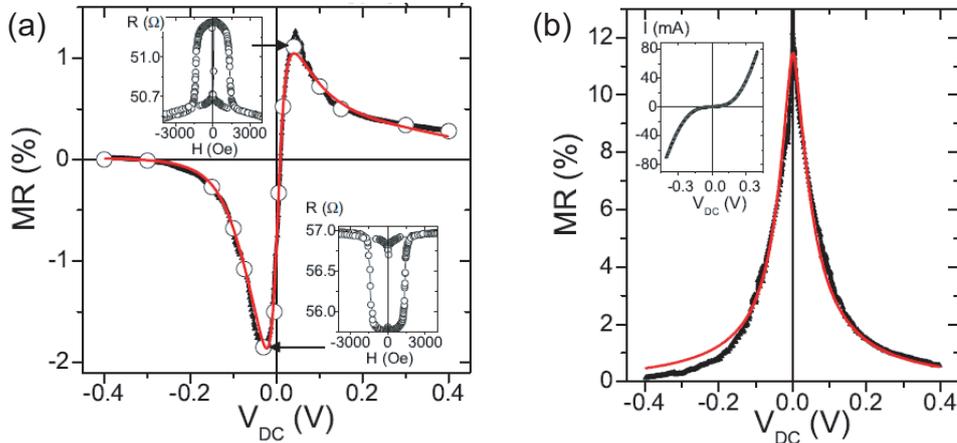
Plusieurs couples métal/semiconducteur ont déjà été étudiés dans le but d'injecter un courant polarisé en spin à l'intérieur du semiconducteur. Toutefois, les effets de TMR restent faibles par rapport à ceux observés avec des barrières d'oxydes. En 2004, les groupes de Parkin, IBM aux EUA, et de Yuasa, Spintronics Research Center (AIST) au Japon, ont publié des résultats de magnétorésistance obtenus sur des jonctions Fe/MgO/Fe respectivement de 220 % et de 180 % à température ambiante [170, 171]. Depuis, des effets de magnétorésistance encore plus élevés ont déjà été obtenus, tel que celui mesuré sur une jonction Co/MgO/Co (TMR=410% à température ambiante) [172].

Dans le cas des jonctions Fe/SC/Fe, on prévoit un effet très important de TMR, bien supérieur à ceux reportés dans la littérature [173, 174]. Les faibles effets mesurés sont essentiellement dus aux défauts dans la barrière, à l'interface, et dans les électrodes. En effet, la croissance du Fe doit être réalisée à très faible température ( $\sim 10^\circ\text{C}$ ) afin d'éviter l'interdiffusion à l'interface Fe/SC. De plus, la croissance d'un SC ZB sur le fer, qui a une structure cubique centrée, engendre des parois d'antiphase dans le SC, ce qui tend à augmenter le désordre dans la barrière SC.

De forts effets de TMR dus à un filtrage de spin dans la barrière ont aussi été prévus pour des jonctions tunnel Fe/ZnSe/Fe [173]. De plus, il a été observé que ces jonctions ont une interface abrupte et avec une faible réactivité. Pourtant, l'effet de MR reste faible, et le problème de l'incompatibilité des paramètres de croissance, qui engendre une forte densité de défauts dans la barrière, n'est pas résolu. Récemment, des calculs *ab initio* ont montré que les états d'interface Fe/ZnSe ont une faible polarisation en spin, rendant ce couple de matériaux moins attrayant [16].

Du point de vue de la croissance, le couple MnAs/SC III-V est le plus prometteur pour la réalisation de jonctions tunnel magnétiques métal/SC. Les images TEM d'une couche de MnAs/GaAs ont montré une interface nette et n'ont détecté aucune interdiffusion (voir la figure 2.6 pour l'épitaxie sur un substrat de GaAs(001) et voir la référence [175] pour l'épitaxie sur un substrat de GaAs(111)B). Les premiers effets de TMR ont été mesurés en 2002 par Tanaka *et al.* sur une jonction tunnel MnAs/AlAs/MnAs/GaAs(111)B, avec un effet maximum de 1,4% à 10 K [176]. Peu de temps après, l'équipe de Samarth, de la *Penn State University*, a mesuré 30 % de TMR à 5 K sur des

jonctions tunnel MnAs/AlAs/GaMnAs [177].



**Figure 6.2** – Variation de la TMR en fonction de la tension dans une jonction MnAs/GaAs/MnAs pour une distribution (a) asymétrique et (b) symétrique d’antisites d’As dans la barrière de GaAs [21].

Dans la thèse de V. Garcia, effectuée dans cette même collaboration entre l’Institut des NanoSciences de Paris et l’Unité Mixte CNRS/Thales, le transport polarisé en spin dans des jonctions tunnel MnAs/GaAs/MnAs/GaAs(111)B a été étudié [21]. Au cours de cette thèse, une étude systématique des effets de TMR en fonction des conditions de croissance de la barrière semiconductrice de GaAs a permis de mettre en évidence le rôle majeur des antisites d’As dans le transport tunnel. Les résultats de MR ont pu être modélisé par un transport tunnel assisté par une bande d’états localisés (antisites d’As) dans le gap du GaAs (voir fig. 6.2). A partir de l’ajustement des courbes de TMR en fonction de la tension, des paramètres importants tels que la polarisation à l’interface ont pu être déterminés. D’après ces calculs, la polarisation à l’interface MnAs/GaAs(111) est au moins égale à 50 %. En réduisant la densité de défauts dans la barrière semiconductrice, on devrait s’attendre à une augmentation significative des effets de magnétorésistance tunnel.

Au cours de ma thèse, j’ai élaboré des jonctions tunnel du type :



Grâce au protocole de croissance utilisé (voir chapitre 3 et 4), la barrière tunnel de ces jonctions est recuite à au moins 500 °C. Ce recuit permet de réduire

la concentration d'antisites d'As et ainsi d'améliorer la qualité cristalline de la barrière.

### État de l'art du transport tunnel polarisé en spin avec des clusters de MnAs

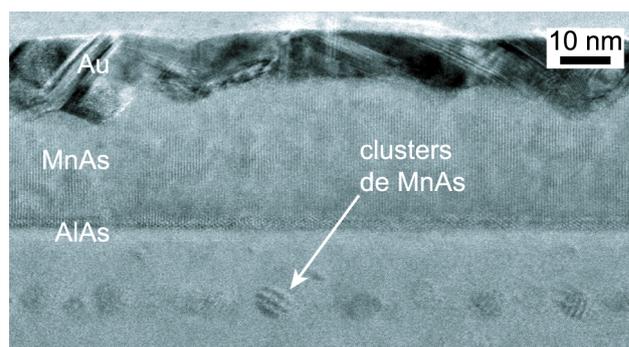
Le transport tunnel polarisé en spin dans des structures de type MnAs/SC III-V/GaAs:MnAs a été réalisé pour la première fois en 2006 par Tanaka [22]. Il a observé un effet de magnétorésistance d'environ 5 % à 7 K, et 0,15 % à 300 K. Cette même année, Tanaka a observé un effet de filtrage de spin dans la barrière d'AlAs, conduisant à une oscillation de la TMR en fonction de l'épaisseur d'AlAs avec une TMR maximum d'environ 18 % [178]. En 2008, Tanaka a mis en évidence la possibilité d'injecter un courant polarisé dans la bande de conduction d'une barrière épaisse (tunnel de Fowler-Nordheim) de GaAs (entre 10 nm et 30 nm) à partir d'une électrode supérieure de MnAs, et ensuite de détecter avec la couche de clusters de MnAs [179]. Plus récemment, en 2009, cette même équipe a observé un effet de MR de l'ordre de 10<sup>5</sup>% sur des structures avec des petits clusters. Ils ont mis en évidence la création d'une force électromotrice entre l'électrode supérieure de MnAs et les clusters [29]. Barnes a décrit ce phénomène par une généralisation de la loi de Faraday où il prend en compte, en plus du dipôle électrique, le dipôle magnétique [180, 181]. D'après la loi de Faraday généralisée, le retournement d'un spin  $S$  soumis à un champ magnétique  $H$  génère une force électromotrice avec une amplitude égale à  $2g\mu_B SH$ , où  $g$  est le facteur de Landé et  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. Ils ont attribué la force électromotrice au retournement de l'aimantation des clusters.

# Chapitre 7

## Transport dans une jonction MnAs/AlAs/GaAs:MnAs

*J'ai des questions à toutes vos réponses.*

Woody Allen



**Figure 7.1** – Jonction tunnel magnétique ayant la structure suivante :  
Au/MnAs(45 nm)/GaAs(1 nm)/AlAs(3 nm)/GaAs:MnAs(10 nm)/GaAs(001).

Dans ce chapitre, je présente les mesures de magnétorésistance obtenues sur des échantillons ayant la structure décrite dans la figure 7.1. Les jonctions tunnel ont été élaborées directement sur un substrat dopé p, sans faire croître de couche tampon de GaAs. Le protocole d'élaboration de la couche

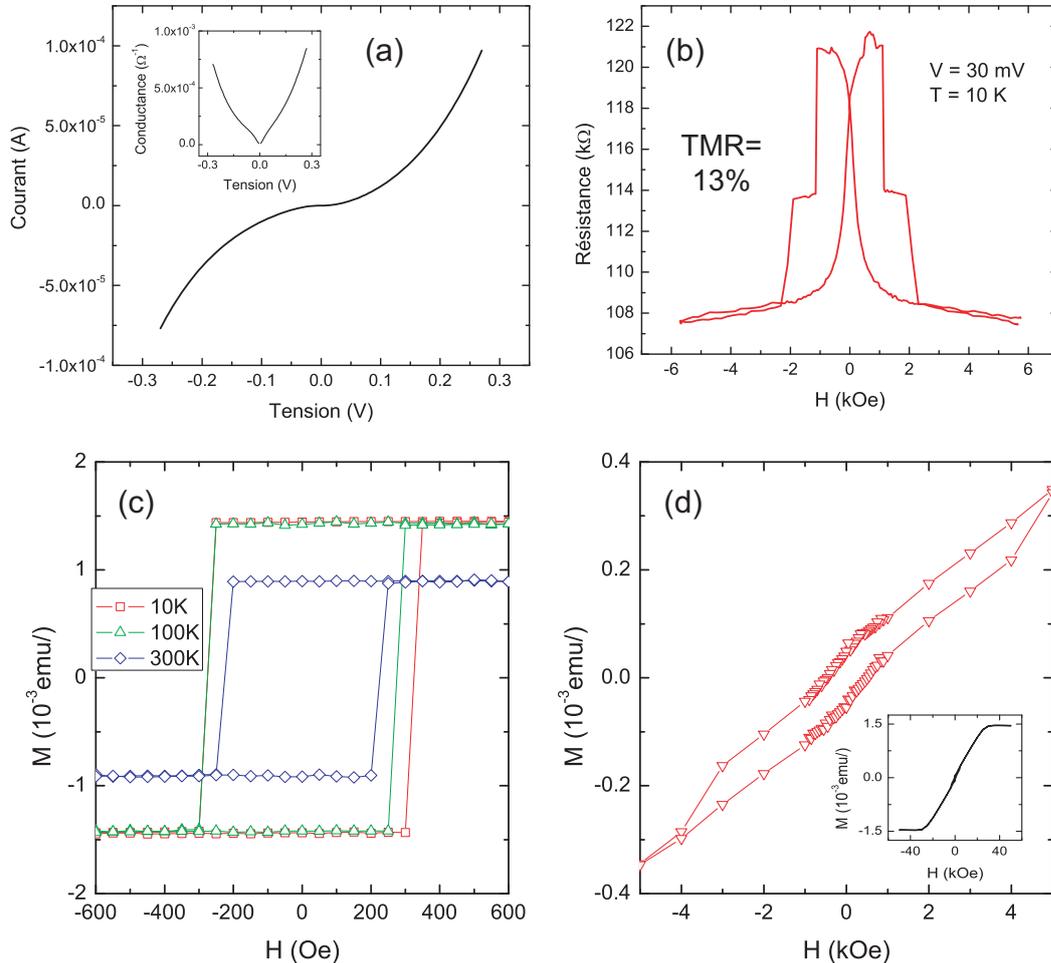
de clusters, de la barrière et de la couche de MnAs est décrit dans les chapitres 3 et 4. L'utilisation d'un substrat de type p assure une faible résistance d'interface entre la couche de clusters (type p, voir mesures XPS dans le chapitre 6) et le substrat. Nous avons observé que l'utilisation d'un substrat de type n crée une barrière Schottky en série avec la barrière tunnel d'AlAs, masquant les effets de magnéto-résistance à cause de cette résistance en série supplémentaire ajoutée en série dans le circuit.

Les résultats de magnéto-transport présentés dans cette partie ont été obtenus sur deux séries d'échantillons différentes. J'exposerai d'abord les résultats obtenus sur les échantillons de la première série, où la barrière de AlAs a une épaisseur de 3 nm (7.1). Ensuite, je présenterai les résultats obtenus sur les échantillons de la deuxième série, où la barrière de AlAs a une épaisseur de 2 nm (7.2). Sur ces derniers échantillons, de forts effets de MR ont été obtenus à haut champ magnétique (jusqu'à 7 Tesla).

## 7.1 Effet tunnel à faible champ magnétique

Les résultats présentés dans cette section ont été mesurés sur des jonctions tunnel avec une barrière d'AlAs de 3 nm. La courbe de la figure 7.2 (a) est la variation du courant en fonction de la tension appliquée à 10 K. La variation non linéaire du courant où la conductance [encart de la figure 7.2 (a)] augmente avec la tension appliquée est caractéristique d'un courant tunnel. La figure 7.2 (b) représente la résistance en fonction du champ magnétique appliqué selon l'axe facile de la couche de MnAs [ $R(H)$ ], à 10 K. Les variations abruptes de la résistance à 1150 Oe et 1900 Oe correspondent au renversement de l'aimantation de la couche de MnAs. La variation continue de la résistance entre +1150 et -1150 Oe correspond au renversement progressif de la couche de clusters de MnAs. Comme la température à laquelle les mesures ont été faites est très proche de la température de blocage de la couche de clusters, à champ nul, les clusters sont dans un état désordonné (3.11).

Les figures 7.2 (c) et (d) sont respectivement les mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué selon l'axe facile et selon l'axe difficile. On n'observe sur la mesure selon l'axe facile uniquement le renversement de la couche de MnAs avec un champ coercitif de l'ordre de 300 Oe. Le signal de l'aimantation des clusters est faible par rapport à celui de la couche de MnAs, et est écrasé par celui-ci. Selon l'axe difficile du MnAs, on observe

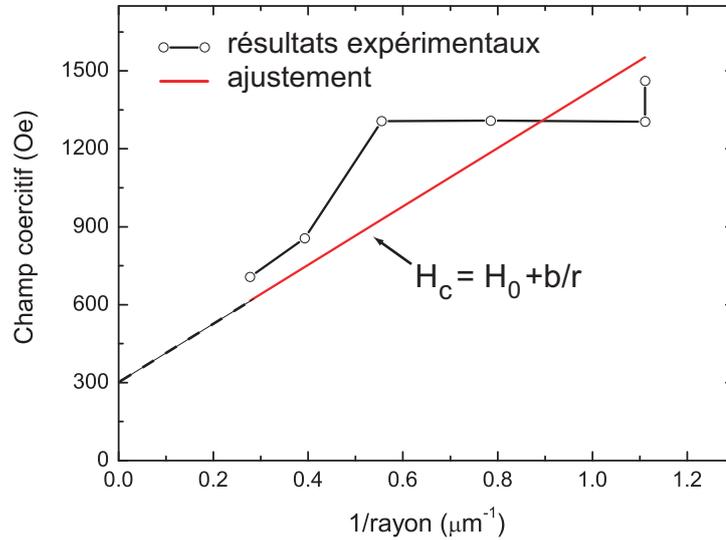


**Figure 7.2** – (a) Résistance en fonction du champ magnétique pour une température égale à 10 K ; (b) courant en fonction de la tension appliquée à  $T=10\text{ K}$  ; aimantation en fonction du champ magnétique appliqué selon (c) l'axe facile et (d) selon l'axe difficile.

une variation continue de l'aimantation avec la saturation à environ 3,3 T. Ce comportement correspond bien à ce à quoi on s'attend pour l'axe difficile du MnAs de type A. A plus faible champ, on observe une petite hystérésis entre +4 kOe et -4 kOe. Cette contribution pourrait être assimilée à du MnAs type B, qui a son axe de facile aimantation parallèle au champ magnétique appliqué. Ce faible signal du MnAs type B doit probablement provenir d'une zone proche de l'interface car on n'a pas détecté cette orientation du MnAs avec le RHEED pendant la croissance. A cela s'ajoute une plus faible contribution

qui varie entre -1 kOe et +1 kOe. Cette contribution peut être associée au retournement de l'aimantation de la couche de GaAs:MnAs tel qu'on peut observer sur la figure 3.11.

On remarque sur la mesure  $R(H)$  que le renversement de l'aimantation de la couche de MnAs est effectué en deux fois, avec un champ coercitif d'un ordre de grandeur supérieur à celui d'une couche de MnAs non lithographiée (autour de 300 Oe). Cette augmentation du champ coercitif peut être liée à la création de défauts sur la jonction pendant le processus de lithographie. En ef-



**Figure 7.3** – Variation du champ coercitif en fonction de l'inverse du rayon de la jonction tunnel (noir) et ajustement par une droite (rouge).

fet, comme le renversement de l'aimantation se fait par déplacement de paroi magnétique, un accroissement de la densité de défauts résulte en une augmentation du piégeage des parois, et donc du champ coercitif de l'électrode de MnAs. D'ailleurs, nous avons observé que le champ coercitif augmente quand la dimension de la jonction diminue. La figure 7.3 représente la variation du champ coercitif de la couche de MnAs en fonction de l'inverse du rayon de la jonction. Une des explications possible de la variation du champ coercitif avec la température est le piégeage des parois de domaine magnétique par les bords des jonctions. D'après le modèle de Stoner-Wohlfarth [107], le champ coercitif de la couche correspond au champ auquel l'énergie de Zeeman est égale à la barrière d'énergie que l'aimantation doit franchir pour changer de sens. En posant  $\epsilon_{\text{piege}}$ , la densité linéique d'énergie due au piégeage des parois

de domaine magnétique sur le bord de la jonction, on peut écrire :

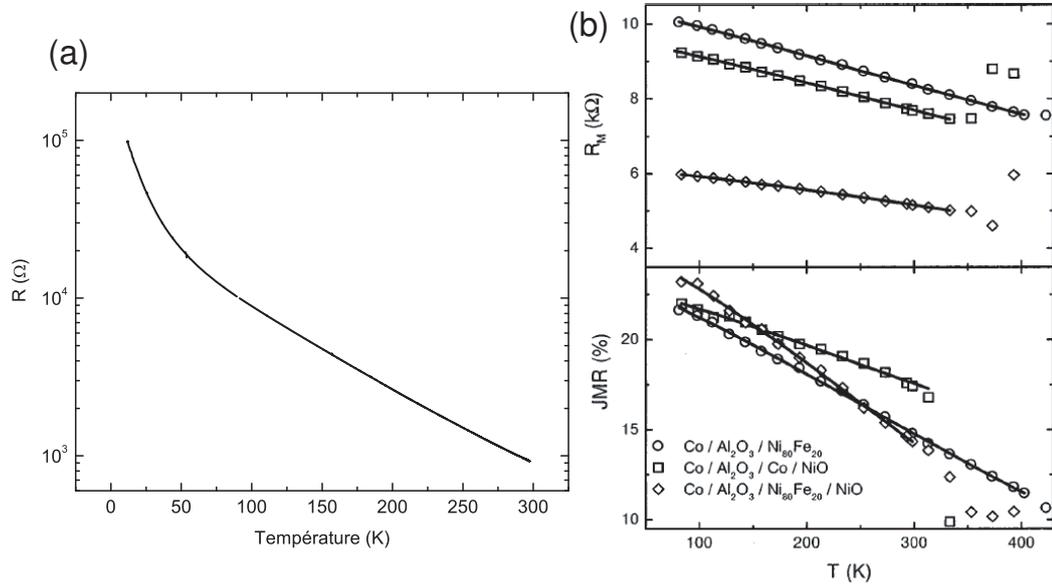
$$\mu_0 H_c M_s t \pi R^2 = K t \pi R^2 + \epsilon_{\text{piege}} 2\pi R \quad (7.1.1)$$

où le membre de gauche est l'énergie de Zeeman, le premier terme du membre de droite est l'énergie d'anisotropie magnétique, et le deuxième terme du membre de droite est l'énergie due au piégeage des parois de domaine;  $\mu_0$  est la perméabilité du vide,  $M_s$  est l'aimantation à saturation du MnAs ( $\sim 650 \text{ emu/cm}^3$ ),  $t$  est l'épaisseur du film (45 nm) et  $R$  est le rayon de la jonction. On peut réécrire l'équation (7.1.1) de la forme suivante :

$$H_c = \frac{K}{\mu_0 M_s} + \frac{2\epsilon_{\text{piege}}}{\mu_0 M_s t} \frac{1}{R} \quad (7.1.2)$$

En faisant tendre le rayon vers l'infini (film mince de MnAs), le champ coercitif est égal à  $\frac{K}{\mu_0 M_s}$ , c'est-à-dire à celui d'une couche de MnAs non lithographiée. D'après les mesures magnétométriques (avec un SQUID), ce champ vaut 303 Oe à 10 K [fig. 7.2 (c)]. En ajustant les points expérimentaux par l'équation (7.1.2) (voir fig. 7.3), on déduit une énergie linéique  $\epsilon_{\text{piege}}$  égale à  $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ J.m}^{-1}$ . Bien entendu, cette valeur de l'énergie de piégeage des parois de domaine magnétique sur le bord des jonctions peut varier d'un échantillon à l'autre. Elle dépend fortement du processus de lithographie utilisé. Si l'on compare cette énergie à celle du piégeage des parois de domaine magnétique par des défauts volumiques dans une couche de MnAs/GaAs(001), on déduit une largeur seuil à partir de laquelle le piégeage par les bords devient plus faible de  $26 \mu\text{m}$ . Ceci souligne le fait que les propriétés magnétiques de l'électrode de MnAs, comme celles d'une couche non lithographiée, est fortement dépendante de sa qualité structurale.

Revenons aux mesures de magnéto-transport. La figure 7.4 (a) représente la variation de la résistance d'une jonction avec la température [R(T)]. On observe que la résistance augmente de deux ordres de grandeur entre la température ambiante et 10 K. Le cas d'un transport tunnel direct est illustré dans la figure 7.4 (b), où on observe des R(T) et des TMR(T) mesurées sur une jonction avec une barrière d'  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [182]. Contrairement à mes mesures, la résistance tunnel à travers une barrière exempte de défauts varie peu avec la température. La forte diminution de la résistance avec la température observée sur mes échantillons est caractéristique d'un transport tunnel assisté par des défauts. En augmentant la température, on permet aux électrons d'emprunter de nouveaux canaux de conduction activés thermiquement. On



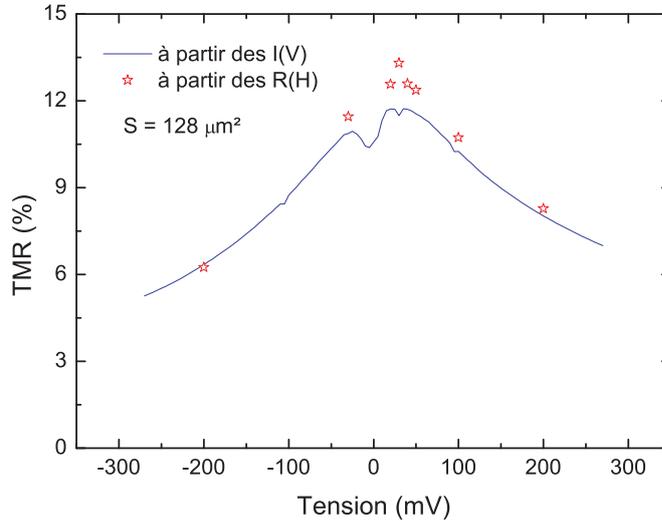
**Figure 7.4** – Variation de la résistance en fonction de la température (a) pour une jonction tunnel MnAs/GaAs/AlAs/GaAs:MnAs ( $V=10$  mV) et (b) pour une jonction tunnel avec une barrière d’Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [182].

observe que, même à 10 K, la variation de la résistance avec la température reste toujours très forte. En d’autres termes, la mesure  $R(T)$  montre que, contrairement à nos attentes, la barrière de AlAs contient une forte concentration de défauts.

La figure 7.5 montre la variation de la TMR en fonction de la tension. On remarque que la TMR est presque symétrique par rapport à une tension nulle et ne présente pas d’inversion. Au vu des variations de la TMR en fonction de la température (fig. 7.4) et de la tension (fig. 7.5), il semble que le tunnel dominant implique des mécanismes de transport par “hopping” à au moins un saut. Ce comportement est typique de défauts répartis de manière homogène ou symétrique dans la barrière.

## 7.2 Effet tunnel à fort champ magnétique

Afin de favoriser le transport tunnel direct, nous avons élaboré une nouvelle série d’échantillons où l’épaisseur de la barrière de AlAs est de 2 nm au lieu de 3 nm. Les mécanismes de transport type hopping sont évidemment beaucoup plus favorables lorsque l’épaisseur de la barrière augmente [183].



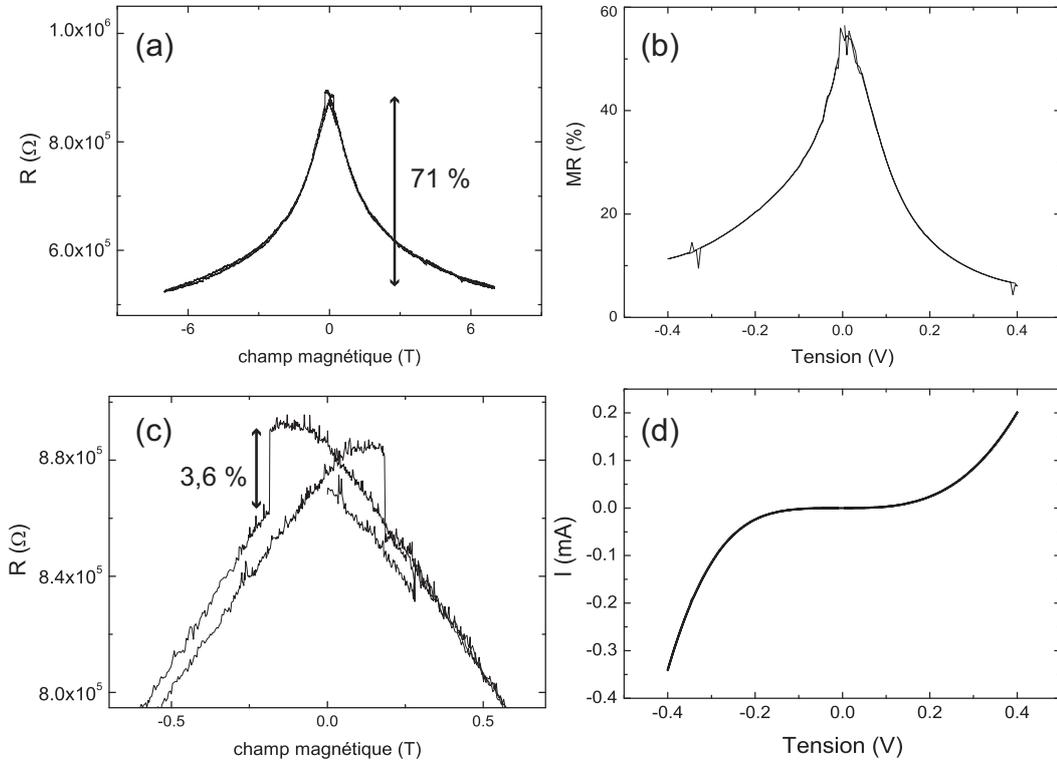
**Figure 7.5** – Variation de la TMR en fonction de la tension.

Quelques échantillons avec une barrière de 3 nm ont aussi été élaborés afin de vérifier la reproductibilité des résultats de MR.

Les résultats obtenus sur cette deuxième série ont montré qu'il existe un problème de reproductibilité des jonctions tunnel. En effet, les effets obtenus sur une jonction identique à celle où l'on a mesuré une TMR de 13 % [fig. 7.2 (b)] ont montré des effets plus faibles ( $\sim 1-5$  %). En revanche, nous avons observé de forts effets de MR à fort champ magnétique ( $\sim 7$  Tesla).

Habituellement, lorsque le champ magnétique est supérieur aux champs de saturation des électrodes ferromagnétiques, c'est-à-dire que les électrodes sont dans une configuration parallèle, la résistance d'une jonction tunnel magnétique reste constante. Or, nous avons observé sur les mesures de magnétorésistance une variation de la résistance pour un champ magnétique appliqué supérieur au champ de saturation des deux électrodes, qui est de l'ordre de 1400 Oe pour la couche de GaAs:MnAs et au plus 300 Oe pour la couche de MnAs.

Afin de vérifier si cet effet est relié à un renversement de l'aimantation des clusters, nous avons réalisé des mesures avec un champ allant jusqu'à 7 Tesla. La figure 7.6 (a) montre une mesure  $R(H)$  effectuée à 1,5 K. L'effet de magnétorésistance est de l'ordre de 70%, c'est-à-dire bien supérieur à celui mesuré à plus bas champ magnétique. On peut remarquer que cet effet était déjà visible sur les échantillons de la première série (décroissance de la résistance pour  $H > 3000$  Oe sur la figure 7.2). De par le fait qu'on observe



**Figure 7.6** – (a) et (c) Variation de la résistance en fonction du champ magnétique pour une tension de 10 mV à 1,5 K; (b) variation de l'effet de magnétorésistance en fonction de la tension à 2 K; (d) variation du courant en fonction de la tension (la variation non linéaire montre que la résistance est une résistance tunnel).

une variation de la résistance en fonction du champ magnétique après la saturation de l'aimantation des électrodes, l'origine de l'effet ne peut pas être attribué à l'arrangement P ou AP des électrodes. L'effet de TMR à plus bas champ, qui a été relié au renversement des électrodes, est toujours visible sur cet échantillon ( $\approx 3,6\%$ ) mais avec une plus faible amplitude que ceux mesurés sur les échantillons de la première série. On peut relier la dégradation de la TMR à bas champ et l'apparition d'un effet à plus haut champ à plusieurs phénomènes.

Une première hypothèse est de décrire les clusters de MnAs comme des objets cœur-coquille, avec un plus gros volume (plus grande aimantation) dans le cœur du cluster et une plus forte anisotropie magnétique pour la coquille. Dans ce cas, les mesures  $M(H)$  seraient plus sensibles à l'aimantation

du cœur des clusters, alors que les mesures de magnéto-transport seraient plus sensibles à l'aimantation (polarisation) de la coquille (interface métal ferromagnétique/SC).

Une deuxième hypothèse est d'attribuer la variation de la résistance avec le champ magnétique à une diffusion des spins dans la barrière. Des courbes de magnétorésistance similaires à celle de la figure 7.6 (a) ont été obtenues pour des mesures réalisées dans des systèmes granulaires métalliques CuCo [184, 185]. La diminution de la résistance en fonction du champ magnétique a été associée à une diffusion des spins sur les clusters magnétiques de Co. Dans le modèle proposé, la diffusion avec et sans conservation du spin sur le cœur ainsi qu'à la surface des clusters sont prises en compte. On pense que les centres diffuseurs pourraient être des atomes de Mn paramagnétiques dans la barrière semiconductrice. D'après l'étude par XPS exposée dans le chapitre 6, la surface de la couche de GaMnAs peut contenir une quantité importante de Mn en surface. Ainsi, ce surplus de Mn pourrait alors être incorporé dans la barrière pendant sa croissance et/ou pendant le recuit qui sert à créer les clusters. En supposant que les centres diffuseurs soient des atomes isolés de Mn, on s'attend effectivement à un champ de plusieurs Tesla pour aligner leur moment magnétique parallèlement. Toutefois, on ne peut pas transposer un modèle élaboré pour le transport dans un système métallique à un transport dans un système hybride métal/semiconducteur. Un travail théorique de modélisation en prenant en compte la présence d'impuretés paramagnétiques dans la barrière semiconductrice pourrait tester la validité de cette hypothèse.

### 7.3 Discussion et perspectives

Nous avons observé des effets de TMR de l'ordre 13 % sur des jonctions tunnel MnAs/SC III-V/GaAs:MnAs. Ces résultats confirment les résultats précédemment publiés par Tanaka dans lesquels il a observé des effets de TMR du même ordre de grandeur sur des jonctions tunnel ayant la même structure [178]. Cependant, ces résultats restent faibles par rapport aux prédictions théoriques ( $P=50\% \Rightarrow \text{TMR}=67\%$ ) [21].

Nous avons observé une forte variation de la résistance avec la température de l'échantillon. Ce résultat montre que, malgré le recuit à haute température de la barrière, le transport tunnel est assisté par des défauts. Le fait que la dépendance de la TMR avec la tension soit symétrique indique

que la distribution de défauts dans la barrière est symétrique.

Les effets de magnéto-résistance obtenus à fort champ magnétique ne sont pas encore compris. On attribue cette chute de la résistance avec le champ magnétique à une diffusion des spins par des impuretés paramagnétiques dans la barrière semiconductrice (atome de Mn). Notons que nous avons évoqué la présence d'un surplus de Mn sur la surface du GaMnAs après la croissance. Ce surplus de Mn s'incorporerait dans la barrière d'AlAs pendant sa croissance. Nous pensons que ces défauts peuvent être des atomes de Mn qui ont été incorporés dans la barrière pendant sa croissance. Les mesures  $R(T)$  remettent en question la faisabilité d'une barrière semiconductrice exempte de défauts électroniques.

La conclusion très générale de cette étude est que la réalisation de structures alternées ferromagnétiques/SC/ferromagnétiques exemptes de défauts tant à l'interface que dans la barrière semi-conductrice s'avère un point particulièrement bloquant. Surmonter cette difficulté nécessite la maîtrise de l'interface à un niveau de raffinement qui implique un long travail de compréhension et de caractérisation de la croissance de ces interfaces sans garantie de résultats.

Dans le cas des électrodes de DMS (GaMnAs) ou des clusters de MnAs dans le GaAs, on souligne deux étapes cruciales dans l'optimisation de la croissance de ces structures. La première étape est le contrôle de la stœchiométrie de surface de l'électrode inférieure qui dépend essentiellement de la température de croissance et de la concentration de Mn. Une concentration trop élevée de Mn sur la surface de l'électrode inférieure peut contaminer le SC lors de sa croissance et nuire à la qualité électronique de la barrière. Par conséquent, la température optimale pour la croissance de l'électrode inférieure est comprise dans une fenêtre où la borne supérieure est limitée par la concentration en Mn en surface qui augmente avec la température de croissance, et la borne inférieure est limitée par la qualité structurale et magnétique qui se dégrade pour une plus faible température.

Une deuxième étape essentielle dans l'optimisation de la structure est la température de croissance de la barrière. Il a été observé que la barrière doit être déposée avant le recuit de l'électrode inférieure afin d'empêcher une diffusion du Mn vers la surface. Or, une température de Mn trop faible engendre une forte densité de défauts tels que des antisites d'As. Là encore, la température de croissance doit être maximisée afin d'optimiser la qualité cristalline de la barrière SC tout en restant en dessous de la température de

diffusion des atomes de Mn vers la surface.



# Conclusion et perspectives

*La réponse est oui. Mais quelle était la question?*

Woody Allen

Cette thèse a été consacrée à l'étude des propriétés structurales, magnétiques et électriques de structures hybrides MnAs/SC III-V. Nous avons étudié parallèlement les propriétés d'une couche mince de MnAs/GaAs(001) et d'une couche de clusters de MnAs dans une matrice de GaAs (GaAs:MnAs), ainsi que le transport tunnel polarisé en spin dans des jonctions MnAs/SC III-V/GaAs:MnAs.

Lors de la première partie de ce travail, nous avons optimisé les paramètres de croissance des couches de MnAs et GaAs:MnAs. Au cours de cette thèse, un nouveau bâti de croissance MBE dédié aux matériaux III-V a été installée. J'ai eu l'opportunité de participer aux différentes étapes d'installation, au chargement de la machine et finalement à sa calibration. Cette nouvelle MBE nous a permis d'avoir un meilleur contrôle des paramètres de croissance et une plus grande reproductibilité.

En ce qui concerne les couches de MnAs/GaAs(001), une étude sur la structuration des domaines magnétiques sur les bords de la couche a été menée par AFM/MFM sur la tranche de l'échantillon. Cette étude AFM/MFM sur la tranche est la première de son genre qui a été rapportée dans la littérature. Nous avons montré que, sur le bord d'une couche de MnAs/GaAs(001), il n'y a pas de renfermement des lignes de champ à l'intérieur de la couche. Ce travail montre que la couche de MnAs reste bien ordonnée magnétiquement sur ses bords, ce qui est un point positif pour la réalisation d'électrodes pour l'injection de spin. En effet, une réorganisation de l'aimantation implique une

réduction de l'aimantation rémanente de la couche, et donc une réduction de la polarisation à l'interface. Un calcul analytique du champ magnétique créé par la couche de MnAs a montré que, selon les régions, celui-ci peut être relativement intense ( $\sim 0,4$  T) par rapport au champ magnétique habituellement disponible lors de mesures de magnéto-résistance ( $< 1$  T). Par conséquent, il doit être pris en compte lors de l'interprétation de ce type de mesure. Nous avons aussi observé que, sur la face de clivage parallèle au plan  $(1\bar{1}0)$  du GaAs, le champ magnétique créé par la pointe MFM déforme ou déplace les parois de domaines magnétiques de la couche de MnAs/GaAs(001). Il serait intéressant d'effectuer une étude du déplacement des parois de domaine par un champ dipolaire magnétique, qui naturellement devrait être réalisé par une mesure non locale du déplacement de la paroi. On pourrait envisager d'utiliser la technique mise au point par Vanhaverbeke *et al.* [142] qui consiste à déterminer le déplacement d'une paroi de domaine magnétique en mesurant la tension aux bornes d'une croix de Hall placée à proximité de la paroi.

Nous menons en ce moment une étude des propriétés magnétiques par microscopie en champ proche sur des couches de GaAs:MnAs/GaAs(001). Cette étude permettra notamment d'accéder au comportement magnétique d'un seul cluster en fonction de sa taille, de sa forme, etc. Dans le cas des clusters de MnAs, les mesures devront être réalisées à une température inférieure à la température de blocage ( $\sim 12$  K), sans quoi les clusters sont dans l'état superparamagnétique et ne peuvent pas être détectés par la pointe MFM. Des mesures STM polarisé en spin peuvent aussi être envisagées pour une étude des propriétés magnétiques et électrique des clusters.

L'étude des propriétés physiques des clusters de MnAs enfouis dans le GaAs n'est pas triviale. En effet, comme on ne connaît pas l'état de contrainte des clusters et sachant que le MnAs a un caractère magnétostrictif très prononcé, il est difficile d'accéder à des informations importantes comme son anisotropie magnéto-cristalline ou sa structure. Nous avons observé que les gros clusters ont la structure hexagonale du MnAs massif et qu'il existe une relation épitaxiale entre les clusters et la matrice de GaAs. En revanche, pour les clusters ayant une taille inférieure à 5 nm nous n'avons pas pu déterminer la structure cristalline ni l'anisotropie magnétique. Une étude FMR, en collaboration avec Jurgen Von Bardeleben de l'Institut des NanoSciences de Paris, est en cours pour déterminer les constantes d'anisotropie magnétique des différents types de clusters (obtenus pour différentes températures de recuit). Ces mesures permettront aussi de mieux comprendre l'évolution du

magnétisme avec le recuit de la couche de GaMnAs.

Le processus de formation des clusters pendant le recuit n'est pas encore très clair. On observe que le recuit de la couche provoque une variation de son paramètre de maille. Avant recuit, le paramètre de maille est celui du GaMnAs (supérieur à celui du GaAs), il est minimum (inférieur à celui du GaAs) pour un recuit de environ 500 °C, puis il augmente progressivement vers le paramètre de maille du GaAs pour un recuit à une température supérieure. Je propose le scénario suivant pour expliquer ce phénomène : la plus faible diffusion du Ga par rapport au Mn pour une température autour de 500 °C conduit à la formation de clusters très dense de (Ga,Mn)As et une forte densité de lacunes de Ga ( $V_{Ga}$ ) créées par la diffusion des Mn substitutionnels ( $Mn_{Ga}$ ). Ils exercent alors l'équivalent d'une pression sur la matrice qui conduit à une réduction de son paramètre de maille. Un recuit autour de 600 °C provoque une plus forte diffusion du Ga, qui va pouvoir quitter les clusters pour se recombinaison avec les  $V_{Ga}$ . Il en résulte une plus faible densité de  $V_{Ga}$  ainsi que la création de clusters de MnAs, ce qui se manifeste par une réduction de la pression exercée sur la matrice.

Afin de sonder la structure électronique de la couche de clusters enfouis dans le GaAs, nous avons réalisé une étude de spectroscopie par photoémission X de la couche de clusters de MnAs, ainsi que des couches de GaMnAs, MnAs et GaAs. Dans un premier travail, nous avons réalisé des mesures XPS *in situ* à différentes étapes de l'élaboration de la couche de GaAs:MnAs. Nous avons observé une courbure de structure de bande proche de la surface sur les couche de GaAs:MnAs et GaMnAs. L'observation de cette courbure de la structure de bande implique la présence d'états électroniques donneurs en surface juste après la croissance de la couche de GaMnAs, de même après le recuit à haute température pour la création des clusters de MnAs. Nous pensons que ces états donneurs peuvent être liés à un surplus de Mn qui flotte sur le front de croissance. Ce surplus de Mn est néfaste pour la reprise de croissance au-dessus du GaMnAs car il constituerait une source de dopage non intentionnel pour une éventuelle reprise de croissance. Ces mesures ont aussi permis de montrer que les niveaux de cœur de la couche de GaAs:MnAs sont décalés de 0,2 eV vers les plus faibles énergies de liaison, c'est-à-dire que la couche de GaAs:MnAs est de type p. On attribue cela à deux causes : la présence d'un dopage résiduel dans la matrice de GaAs et/ou un travail de sortie des clusters de MnAs plus important que celui du MnAs. Ce résultat est en accord avec des mesures de transport qui ont montré la présence d'une

barrière Schottky entre la couche de clusters et une couche de GaAs de type n.

Dans une deuxième étude par photoémission, nous voulions accéder à la structure électronique des clusters de MnAs enfouis dans le GaAs. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de photoémission X à très haute énergie ( $h\nu=7000$  eV) sur l'expérience VOLPE, à la ligne ID 16 de l'ESRF. La haute énergie des photons incidents permet de sonder en profondeur et ainsi d'être certain d'exciter les états électroniques des clusters. En utilisant les couches de GaAs(5 nm)/MnAs et de GaMnAs comme références, nous avons montré que les clusters de MnAs ont une structure électronique très proche de celle de la couche de MnAs recouverte par une fine couche de GaAs. Par la comparaison des spectres du niveau Mn2*p* des ces trois couches, nous avons montré que les clusters de MnAs sont dans une configuration électronique  $3d^5$ .

Enfin, nous avons réalisé des jonctions tunnel magnétiques en intégrant une couche de clusters de MnAs dans une matrice de GaAs comme électrode inférieure : MnAs/SC III-V/GaAs:MnAs. Le protocole d'élaboration de la jonction tunnel permet de recuire la barrière semiconductrice à haute température afin d'améliorer la qualité de la barrière. Nous avons observé des effets de TMR de l'ordre de 13 % où l'on peut distinguer le renversement de l'aimantation de la couche de MnAs et celui de la couche de clusters de MnAs. Sur certains échantillons, nous avons observé une diminution continue de la résistance en fonction du champ magnétique, même pour un champ supérieur aux champs de saturation des électrodes ( $\sim 300$  Oe pour la couche de MnAs et  $\sim 1000-2000$  Oe pour celle de clusters). L'effet de TMR à fort champ est de l'ordre de 70 %. Ce comportement à fort champ n'est pas encore bien compris et nécessite un travail approfondi de modélisation du courant tunnel à travers la structure MnAs/GaAs/AlAs/GaAs:AlAs. Les mesures de la résistance en fonction de la température ont montré que, même à 10 K, le transport tunnel est assisté par des défauts dans la barrière. Cela voudrait dire que le recuit de la barrière à haute température n'est pas effectif. Nous avons aussi observé que le champ coercitif des jonctions tunnel augmente quand le rayon de celle-ci diminue. On pourrait interpréter cela par la création de défauts sur les bords des jonctions pendant le processus de lithographie qui bloqueraient le déplacement des parois de domaines magnétiques.

Nous pensons que cet effet de MR à fort champ magnétique peut être dû à une diffusion des spins par des impuretés paramagnétiques dans la barrière

---

tunnel. Ces impuretés pourraient être des atomes isolés de Mn incorporés dans la barrière pendant la croissance. Ils proviendraient du surplus de Mn après la croissance de la couche de GaMnAs mis en évidence par les mesures XPS *in situ*. Ces résultats remettent en question l'utilisation de la couche de GaAs:MnAs en tant qu'électrode inférieure d'une jonction tunnel magnétique. Malheureusement, même si le recuit à haute température ( $> 500^\circ\text{C}$ ) permet de réduire la densité d'antisites d'As, il ne permet pas d'éliminer le surplus de Mn incorporé lors de la croissance. On note que cette réflexion peut aussi être faite pour le GaMnAs. D'un côté, une croissance à plus basse température de la couche de GaMnAs pourrait réduire la concentration de Mn en surface et ainsi diminuer celle dans la barrière, d'un autre côté, une croissance à plus basse température augmente l'incorporation d' $As_{Ga}$  dans la barrière.

Je voudrais enfin mentionner une prometteuse voie d'étude des électrodes de MnAs ou de GaAs:MnAs : l'élaboration de structure latérale pour l'injection et la détection électrique de spin dans un semiconducteur. De nos jours, la plus grande difficulté réside dans la détection électrique du courant polarisé. Cela est dû au fait que la résistance d'interface de la plupart des jonctions MF/SC est trop élevée, conduisant à une dépolarisation du courant dans le canal semiconducteur. Il a été observé que, contrairement à la plupart des jonctions MF/SC, l'interface MnAs/GaAs a une résistance suffisamment faible pour que la détection du courant polarisé soit possible [186]. De ce fait, on pourrait ajuster la résistance d'interface MnAs/GaAs afin d'optimiser l'effet de MR par l'insertion d'une barrière tunnel de AlGaAs (MnAs/AlGaAs/GaAs).



# Bibliographie

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21):2472–2475, Nov 1988.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39(7):4828–4830, Mar 1989.
- [3] Claude Chappert, Albert Fert, and Frederic Nguyen Van Dau. The emergence of spin electronics in data storage. *Nature Materials*, 6(11):813–823, Nov 2007.
- [4] Sankar Das Sarma. A new class of device based on electron spin, rather than on charge, may yield the next generation of microelectronics. *American Scientist*, 89(6):516, Nov. 2001.
- [5] T Jungwirth, KY Wang, J Masek, KW Edmonds, J Konig, J Sinova, M Polini, NA Goncharuk, AH MacDonald, M Sawicki, AW Rushforth, RP Campion, LX Zhao, CT Foxon, and BL Gallagher. Prospects for high temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)As semiconductors. *Physical Review B*, 72(16):165204, Oct 2005.
- [6] KY Wang, RP Campion, KW Edmonds, M Sawicki, T Dietl, CT Foxon, and BL Gallagher. Magnetism in (Ga,Mn)As thin films with  $T_C$  up to 173K. In Menendez, J and VanDeWalle, CG, editor, *Physics of Semiconductors, Pts A and B*, volume 772 of *AIP CONFERENCE PROCEEDINGS*, pages 333–334, 2 HUNTINGTON QUADRANGLE, STE 1N01, MELVILLE, NY 11747-4501 USA, 2005. Int Union Pure & Appl Phys; Natl Sci Fdn; AF Off Sci Res; Off Naval Res; Army Res Off; Defense Adv Res Project Agcy; European Off Aerosp Res Dev; Asian Off Aerosp Res & Dev; Lawrence Berkeley Natl Lab; Natl

- Inst Standards & Technol; Amer Phys Soc, Forum Ind & Appl Phys, AMER INST PHYSICS. 27th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS-27), Flagstaff, AZ, JUL 26-30, 2004.
- [7] D. Saha, M. Holub, P. Bhattacharya, and Y. C. Liao. Epitaxially grown MnAs/GaAs lateral spin valves. *Applied Physics Letters*, 89(14):142504, 2006.
- [8] M. Ramsteiner, H. Y. Hao, A. Kawaharazuka, H. J. Zhu, M. Kästner, R. Hey, L. Däweritz, H. T. Grahn, and K. H. Ploog. Electrical spin injection from ferromagnetic MnAs metal layers into GaAs. *Physical Review B*, 66(8):081304, Aug 2002.
- [9] H. J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H.-P. Schönherr, and K. H. Ploog. Room-Temperature Spin Injection from Fe into GaAs. *Physical Review Letters*, 87(1):016601, Jun 2001.
- [10] Berend T. Jonker, George Kioseoglou, Aubrey T. Hanbicki, Connie H. Li, and Phillip E. Thompson. Electrical spin-injection into silicon from a ferromagnetic metal/tunnel barrier contact. *Nature Physics*, 3(8):542–546, Aug 2007.
- [11] M. W. Ruckman, J. J. Joyce, and J. H. Weaver. Interdiffusion and reaction at the Fe/GaAs(110) interface. *Physical Review B*, 33(10):7029–7035, May 1986.
- [12] Y. B. Xu, E. T. M. Kernohan, D. J. Freeland, A. Ercole, M. Tselepi, and J. A. C. Bland. Evolution of the ferromagnetic phase of ultrathin Fe films grown on GaAs(100)- $4 \times 6$ . *Physical Review B*, 58(2):890–896, Jul 1998.
- [13] V. Garcia, H. Jaffrès, J.-M. George, M. Marangolo, M. Eddrief, and V.H. Etgens. Spectroscopic measurement of spin-dependent resonant tunneling through a 3D disorder: the casa of MnAs/GaAs/MnAs junctions. *Physical Review Letters*, 97:246802, 2006.
- [14] BT Jonker. Progress toward electrical injection of spin-polarized electrons into semiconductors. *Proceedings of the IEEE*, 91(5):727–740, May 2003.
- [15] O Wunnicke, P Mavropoulos, R Zeller, PH Dederichs, and D Grundler. Ballistic spin injection from Fe(001) into ZnSe and GaAs. *Physical Review B*, 65(24):241306.1–241306.4, Jun 15 2002.

- [16] Massimiliano Marangolo and Fabio Finocchi. Fe-induced spin-polarized electronic states in a realistic semiconductor tunnel barrier. *Physical Review B*, 77(11):115342, Mar 2008.
- [17] V. Garcia, Y. Sidis, M. Marangolo, F. Vidal, M. Eddrief, P. Bourges, F. Maccherozzi, F. Ott, G. Panaccione, and V. H. Etgens. Biaxial Strain in the Hexagonal Plane of MnAs Thin Films: The Key to Stabilize Ferromagnetism to Higher Temperature. *Physical Review Letters*, 99:117205, 2007.
- [18] F. Schippan, A. Trampert, L. Däweritz, and K. H. Ploog. Kinetics of MnAs growth on GaAs(001) and interface structure. volume 17, pages 1716–1721. AVS, 1999.
- [19] Naresh Chand. MBE growth of high-quality GaAs. *Journal of Crystal Growth*, 97(2):415 – 429, 1989.
- [20] M. Heiblum, E. E. Mendez, and L. Osterling. Growth by molecular beam epitaxy and characterization of high purity GaAs and AlGaAs. *Journal of Applied Physics*, 54(12):6982–6988, 1983.
- [21] Vincent Garcia. *Structures hybrides MnAs/GaAs : de la croissance aux propriétés de transport tunnel polarisé en spin*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, novembre 2006.
- [22] P.N. Hai, M. Yokoyama, S. Ohya, and M. Tanaka. Spin polarized tunneling in III-V-based heterostructures with a ferromagnetic MnAs thin film and GaAs:MnAs nanoclusters. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 32:416–418, 2006.
- [23] Z. Heusler. *Angew. Chem.*, 17:290–296, 1904.
- [24] M. Tanaka, J. P. Harbison, T. Sands, T. L. Cheeks, V. G. Keramidas, and G. M. Rothberg. Molecular beam epitaxy of MnAs thin films on GaAs. volume 12, pages 1091–1094. AVS, 1994.
- [25] C. P. Bean and D. S. Rodbell. Magnetic Disorder as a First-Order Phase Transformation. *Physical Review*, 126(1):104–115, Apr 1962.
- [26] D. H. Mosca, F. Vidal, and V. H. Etgens. Strain Engineering of the Magnetocaloric Effect in MnAs Epilayers. *Physical Review Letters*, 101(12):125503, 2008.
- [27] Maurizio Sacchi, Massimiliano Marangolo, Carlo Spezzani, Leticia Coelho, Romain Breitwieser, Julian Milano, and Victor H. Etgens. Uniaxial anisotropy and temperature driven magnetization reversal of Fe

- deposited on a MnAs/GaAs(001) magnetic template. *Physical Review B*, 77(16):165317, 2008.
- [28] Maurizio Sacchi, Massimiliano Marangolo, Carlo Spezzani, Romain Breitwieser, Horia Popescu, Renaud Dealaunay, Benjamin Rache Salles, Mahmoud Eddrief, and Victor H. Etgens. Thermal switching of the magnetization in an iron film on a magnetically active template MnAs/GaAs(001). *Physical Review B*, 81(22):220401, Jun 2010.
- [29] Pham Nam Hai, Shinobu Ohya, Masaaki Tanaka, Stewart E. Barnes, and Sadamichi Maekawa. Electromotive force and huge magnetoresistance in magnetic tunnel junctions. *Nature*, 458(7237):489–U2, Mar 26 2009.
- [30] Takanobu Suzuki and Hideaki Ido. Relation between Structural and Magnetic Properties of Compound  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.275$ ). *Journal of the Physical Society of Japan*, 51(10):3149–3156, 1982.
- [31] R. W. De Blois and D. S. Rodbell. Magnetic First-Order Phase Transition and Anisotropy in Single-Crystal MnAs. *Journal of Applied Physics*, 34(4):1101–1103, 1963.
- [32] L. Lovesey. *Theory of neutron scattering from condensed matter*. Oxford University Press, New York, 1984.
- [33] G.L. Squires. *Introduction to the thermal neutron scattering*. Cambridge University Press, Cambridge, England, 1982.
- [34] BTM Willis and HP Rooksby. Magnetic Transitions and Structural Changes in Hexagonal Manganese Compounds. *Proceedings Of The Physical Society Of London Section B*, 67(412):290–296, 1954.
- [35] RH Wilson and JS Kasper. Crystal Structure Of MnAs Above 40 Degrees C. *Acta Crystallographica*, 17(2):95–&, 1964.
- [36] GA Govor. Study of MnAs Crystalline-Structure. *Fizika Tvergado Tela*, 23(5):1444–1447, 1981.
- [37] A. Smits, H. Gering, and F. V. Mast. *Z. Physik. Chem. Bodenstein Festland (Leipzig)*, page 357, 1931.
- [38] L. F. Bates. The Specific Heats of Ferromagnetic Substances. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 117(778):680–691, 1928.

- [39] R. Koch, C. Pampuch, H. Yamaguchi, A. K. Das, A. Ney, L. Däweritz, and K. H. Ploog. Magnetoelastic coupling of *MnAs/GaAs*(001) close to the phase transition. *Physical Review B*, 70(9):092406, Sep 2004.
- [40] Ivan Runger and Stefano Sanvito. *Ab initio* study of the magnetostructural properties of MnAs. *Physical Review B*, 74:024429, 2006.
- [41] N. Menyuk, J. A. Kafalas, K. Dwight, and J. B. Goodenough. Effects of Pressure on the Magnetic Properties of MnAs. *Physical Review*, 177(2):942–951, Jan 1969.
- [42] C. Guillaud. Les points de transformation des composés définis MnAs, MnBi en relation avec un mécanisme probable d’antiferromagnétisme. *J. Phys. Radium*, 12:223, 1951.
- [43] G. E. Bacon and R. Street. Magnetic Structure of Manganese Arsenide. *Nature*, 175:518, Mar 1955.
- [44] J. B. Goodenough and J. A. Kafalas. High-Pressure Study of the First-Order Phase Transition in MnAs. *Physical Review*, 157(2):389–395, May 1967.
- [45] L. M. Sandratskii and E. Şaşıoğlu. Unusual sequence of phase transitions in MnAs : First-principles study. *Physical Review B*, 74(21):214422, Dec 2006.
- [46] E. Bauer, R. Belkhou, S. Cherifi, A. Locatelli, A. Pavlovska, and N. Rougemaille. Magnetostructure of MnAs on GaAs revisited. volume 25, pages 1470–1475. AVS, 2007.
- [47] Y. Takagaki, L. Däweritz, and K. H. Ploog. Abrupt changes in the temperature coefficient of resistivity induced by the phase transition in MnAs films on GaAs. *Physical Review B*, 75:035213, 2007.
- [48] M. Tanaka, J. P. Harbison, M. C. Park, Y. S. Park, T. Shin, and G. M. Rothberg. Epitaxial orientation and magnetic properties of MnAs thin films grown on (001) GaAs: Template effects. *Applied Physics Letters*, 65(15):1964–1966, 1994.
- [49] M. Tanaka, K. Saito, and T. Nishinaga. Epitaxial MnAs/GaAs/MnAs trilayer magnetic heterostructures. *Applied Physics Letters*, 74(1):64–66, 1999.
- [50] B. Jenichen, D. Satapathy, W. Braun, L. Däweritz, and K. H. Ploog. Microstructure of epitaxial MnAs films on GaAs(001): An in situ x-ray study. *Journal of Applied Physics*, 96(11):6103–6108, 2004.

- [51] C. Adriano and C. Giles and O. D. D. Couto and M. J. S. P. Brasil and F. Iikawa and L. Däweritz. Strain redistribution at the phase transition of MnAs/GaAs(001) films. *Applied Physics Letters*, 88(15):151906, 2006.
- [52] V.M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, and K.H. Ploog. Strain-mediated phase coexistence in MnAs heteroepitaxial films on GaAs. *Physical Review B*, 66:045305, 2002.
- [53] Y. Takagaki, M. Moreno, P. Schutzendube, M. Ramsteiner, and C. Herrmann. Cracking of epitaxial MnAs films on GaAs(001). *Journal of Applied Physics*, 107(2):023510, 2010.
- [54] J. Mohanty, T. Hesjedal, A. Ney, Y. Takagaki, R. Koch, L. Däweritz, and K. H. Ploog. Effect of strain on the local phase transition temperature of MnAs/GaAs(001). *Applied Physics Letters*, 83(14):2829–2831, 2003.
- [55] V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, and K. H. Ploog. Strain-Mediated Phase Coexistence in Heteroepitaxial Films. *Physical Review Letters*, 85(2):341–344, Jul 2000.
- [56] P. J. von Ranke, Sergio Gama, A. A. Coelho, A de Campos, A. Magnus G. Carvalho, F. C. G. Gandra, and N. A. de Oliveira. Theoretical description of the colossal entropic magnetocaloric effect: Application to MnAs. *Physical Review B*, 73(1):014415, Jan 2006.
- [57] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, S. Miraglia, E.K. Hlil, and P. Wolfers. Modelling of the magnetocaloric effect in  $Gd_{1-x}Tb_x$  and MnAs compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316(2):e558 – e561, 2007. Proceedings of the Joint European Magnetic Symposia.
- [58] A. K. Das, C. Pampuch, A. Ney, T. Hesjedal, L. Däweritz, R. Koch, and K. H. Ploog. Ferromagnetism of MnAs Studied by Heteroepitaxial Films on GaAs(001). *Physical Review Letters*, 91(8):087203, Aug 2003.
- [59] D. Kolovos-Vellianitis, C. Herrmann, L. Däweritz, and K. H. Ploog. Structural and magnetic properties of epitaxially grown MnAs films on GaAs(110). *Applied Physics Letters*, 87(9):092505, 2005.
- [60] L. Däweritz, L. Wan, B. Jenichen, C. Herrmann, J. Mohanty, A. Trampert, and K. H. Ploog. Thickness dependence of the magnetic properties of MnAs films on GaAs(001) and GaAs(113)A: Role of a natural array

- of ferromagnetic stripes. *Journal of Applied Physics*, 96(9):5056–5062, 2004.
- [61] K. Akeura, M. Tanaka, M. Ueki, and T. Nishinaga. Epitaxial ferromagnetic MnAs thin films grown by molecular beam epitaxy on Si (001) substrates. *Applied Physics Letters*, 67(22):3349–3351, 1995.
- [62] J. Varalda, A. J. A. de Oliveira, A. Ouerghi, M. Eddrief, M. Marangolo, D. Demaille, V. H. Etgens, N. Mattoso, and D. H. Mosca. Growth and magnetic properties of MnAs epitaxied on GaAs(111)B. *Journal of Applied Physics*, 100(9):093524, 2006.
- [63] F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, C. Adriano, O. D. D. Couto, C. Giles, P. V. Santos, L. Däweritz, I. Rungger, and S. Sanvito. Lattice Distortion Effects on the Magnetostructural Phase Transition of MnAs. *Physical Review Letters*, 95(7):077203, Aug 2005.
- [64] V. Garcia, M. Bibes, B. Vodungbo, M. Eddrief, D. Demaille, and M. Marangolo. Magnetic and structural properties of MnAs thin films on GaAs(111)B: influence of the growth temperature. *Applied Physics Letters*, 92:011905, 2008.
- [65] M. Ramsteiner. Spin injection from epitaxial ferromagnetic films into GaAs. *Microelectronic Engineering*, 63(1-3):3 – 9, 2002.
- [66] Li Wan, Jinsi Shangguan, Haijun Luo, Yunmi Huang, and Ning-Hua Tong. Tilt growth of MnAs on the GaAs(001) substrate. *Physics Letters A*, 367(4-5):373–378, Jul 30 2007.
- [67] KH Ploog. Materials engineering of advanced device structures by heteroepitaxy of large misfit systems. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 4(6):451–457, Dec 2001. International Conference on Material for Advanced Technologies, SINGAPORE, SINGAPORE, JUL 01-06, 2001.
- [68] Toshiaki Arai, Motoo Suzuki, Yuriko Ueno, Jun Okabayashi, and Junji Yoshino. Initial growth of MnAs on GaAs(001)-c(4×4) reconstructed surface. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40(2):332 – 334, 2007. International Symposium on Nanometer-Scale Quantum Physics.
- [69] A. Trampert, F. Schippian, L. Däweritz, and K. H. Ploog. Phase-transition-induced residual strain in ferromagnetic MnAs films epitaxially grown on GaAs(001). *Applied Physics Letters*, 78(17):2461–2463, 2001.

- [70] A. Trampert and K. H. Ploog. Heteroepitaxy of Large-Misfit Systems: Role of Coincidence Lattice. *Crystal Research and Technology*, 35(6-7):793–806, 2000.
- [71] DK Satapathy, B Jenichen, VM Kaganer, W Braun, L Daweritz, and KH Ploog. In situ investigation of MnAs/GaAs(001) growth and interface structure using synchrotron x-ray diffraction. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 22(4):2079–2083, Jul-Aug 2004. 31st Annual Conference on the Physics and Chemistry of Semiconductor Interfaces (PCSI-31), Kailua, HI, JAN 18-22, 2004.
- [72] D. K. Satapathy, V. M. Kaganer, B. Jenichen, W. Braun, L. Däwe-ritz, and K. H. Ploog. Periodic array of misfit dislocations at the MnAs/GaAs interface studied by synchrotron x-ray diffraction. *Physical Review B*, 72(15):155303, Oct 2005.
- [73] L.B. Steren, J. Milano, V. Garica, M. Marangolo, M. Eddrief, and V. H. Etgens. Magnetization reversal and anomalous dependence of the coercive field with temperature in MnAs epilayers grown on GaAs. *Physical Review B*, 74:144402, 2006.
- [74] E. D. Fraser, C. H. Kim, S. Hegde, H. Zeng, H. Luo, and P. K. Wei. Magnetization reversal in epitaxial MnAs thin films. *Journal of Applied Physics*, 104(3):033921, 2008.
- [75] T. Plake, M. Ramsteiner, V. M. Kaganer, B. Jenichen, M. Kastner, L. Daweritz, and K. H. Ploog. Periodic elastic domains of coexisting phases in epitaxial MnAs films on GaAs. *Applied Physics Letters*, 80(14):2523–2525, 2002.
- [76] R. Breitwieser, F. Vidal, I. L. Graff, M. Marangolo, M. Eddrief, J.-C. Boulliard, and V. H. Etgens. Phase transition and surface morphology of MnAs/GaAs(001) studied with in situ variable-temperature scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 80(4):045403, Jul 2009.
- [77] Kwang-Su Ryu, Hun-Sung Lee, Sung-Chul Shin, and Hiro Akinaga. The pinning role of nonferromagnetic beta phase in the domain wall motion of ferromagnetic MnAs film on GaAs(001). volume 103, page 07B106. AIP, 2008.
- [78] R. Engel-Herbert, J. Mohanty, A. Ney, T. Hesjedal, L. Daweritz, and K. H. Ploog. Understanding the submicron domain structure of MnAs thin films on GaAs(001): Magnetic force microscopy measurements and simulations. *Applied Physics Letters*, 84(7):1132–1134, 2004.

- [79] R. Engel-Herbert, T. Hesjedal, and D. M. Schaadt. Three-dimensional micromagnetic domain structure of MnAs films on GaAs(001): Experimental imaging and simulations. *Physical Review B*, 75(9):094430, Mar 2007.
- [80] T Tolinski, J Lindner, K Lenz, K Baberschke, A Ney, T Hesjedal, C Pampuch, L Daweritz, R Koch, and KH Ploog. Magnetic coupling and exchange stiffness in striped MnAs films. *Europhysics Letters*, 68(5):726–732, Dec 2004.
- [81] R. Engel-Herbert and T. Hesjedal. Magnetic coupling of ferromagnetic stripe arrays: Analytical model for the  $\alpha - \beta$  -phase coexistence regime of MnAs/GaAs(001). *Physical Review B*, 78(23):235309, Dec 2008.
- [82] T. Plake, T. Hesjedal, J. Mohanty, M. Kastner, L. Daweritz, and K. H. Ploog. Temperature-dependent magnetic force microscopy investigation of epitaxial MnAs films on GaAs(001). *Applied Physics Letters*, 82(14):2308–2310, 2003.
- [83] L. N. Coelho, B. R. A. Neves, R. Magalhaes-Paniago, F. C. Vicentin, Jr. H. Westfahl, R. M. Fernandes, F. Iikawa, L. Daweritz, C. Spezzani, and M. Sacchi. Magnetic reconfiguration of MnAs/GaAs(001) observed by magnetic force microscopy and resonant soft x-ray scattering. *Journal of Applied Physics*, 100(8):083906, 2006.
- [84] T. Manago, H. Kuramochi, and H. Akinaga. Thickness dependence of magnetic domains of MnAs films. *Surface Science*, 600(18):4155 – 4159, 2006. Berlin, Germany: 4-9 September 2005, Proceedings of the 23th European Conference on Surface Science.
- [85] K Ono, J Okabayashi, M Mizuguchi, M Oshima, A Fujimori, and H Akinaga. Fabrication, magnetic properties, and electronic structures of nanoscale zinc-blende MnAs dots (invited). *Journal of Applied Physics*, 91(10, Part 3):8088–8092, May 15 2002. 46th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, SEATTLE, WASHINGTON, NOV 12-16, 2001.
- [86] M. Hilse, Y. Takagaki, J. Herfort, M. Ramsteiner, C. Herrmann, S. Breuer, L. Geelhaar, and H. Riechert. Ferromagnet-semiconductor nanowire coaxial heterostructures grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 95(13):133126 – 133126–3, Sep 28 2009.

- [87] DG Ramlan, SJ May, JG Zheng, JE Allen, BW Wessels, and LJ Lauhon. Ferromagnetic self-assembled quantum dots on semiconductor nanowires. *Nano Letters*, 6(1):50–54, Jan 2006.
- [88] M. Tortarolo, M. Sirena, J. Milano, L. B. Steren, F. Vidal, B. Rache Salles, V. H. Etgens, M. Eddrief, G. Faini, and L. I. Pietrasanta. Size effects on the phase coexistence in MnAs/GaAs(001) ribbons. *Physical Review B*, 81(22):224406, Jun 2 2010.
- [89] J. De Boeck, R. Oosterholt, A. Van Esch, H. Bender, C. Bruynseraede, C. Van Hoof, and G. Borghs. Nanometer-scale magnetic MnAs particles in GaAs grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 68(19):2744–2746, 1996.
- [90] J. De Boeck, R. Oosterholt, H. Bender, A. Van Esch, C. Bruynseraede, C. Van Hoof, and G. Borghs. Controlled formation of nanoscale MnAs magnetic clusters in GaAs. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 156(1-3):148 – 150, 1996. Proceedings of the Second International Symposium on Metallic Multilayers.
- [91] Th. Hartmann, M. Lampalzer, P. J. Klar, W. Stolz, W. Heimbrodtt, H. A. Krug von Nidda, A. Loidl, and L. Svistov. Ferromagnetic resonance studies of (Ga,Mn)As with MnAs clusters. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 13(2-4):572 – 576, 2002.
- [92] C. Michel, S. D. Baranovskii, P. Thomas, W. Heimbrodtt, M. T. Elm, P. J. Klar, B. Goldlücke, U. Wurstbauer, M. Reinwald, and W. Wegscheider. Quantitative modeling of the annealing-induced changes of the magnetotransport in  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  alloys. *Journal of Applied Physics*, 102(7):073712, 2007.
- [93] R.P. Champion, K.W. Edmonds, L.X. Zhao, K.Y Wang, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, and C.R. Staddon. The growth of GaMnAs films by molecular beam epitaxy using arsenic dimers. *Journal of Crystal Growth*, 251:311–316, 2003.
- [94] R. P. Champion, K. W. Edmonds, L. X. Zhao, K. Y. Wang, C. T. Foxon, B. L. Gallagher, and C. R. Staddon. High-quality GaMnAs films grown with arsenic dimers. *Journal of Crystal Growth*, 247(1-2):42 – 48, 2003.
- [95] M. Moreno, A. Trampert, B. Jenichen, L. Däweritz, and K. H. Ploog. Correlation of structure and magnetism in GaAs with embedded Mn(Ga)As magnetic nanoclusters. *Journal of Applied Physics*, 92(8):4672–4677, 2002.

- [96] M. Moreno, B. Jenichen, V. Kaganer, W. Braun, A. Trampert, L. Däweritz, and K. H. Ploog. MnAs nanoclusters embedded in GaAs studied by x-ray diffuse and coherent scattering. *Physical Review B*, 67(23):235206, Jun 2003.
- [97] M. Moreno, A. Trampert, L. Däweritz, and K. H. Ploog. MnAs nanoclusters embedded in GaAs: synthesis and properties. *Applied Surface Science*, 234(1-4):16 – 21, 2004. The Ninth International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces,.
- [98] M. Moreno, B. Jenichen, L. Däweritz, and K. H. Ploog. Lattice distortion of MnAs nanocrystals embedded in GaAs: Effect on the magnetic properties. *Applied Physics Letters*, 86(16):161903, 2005.
- [99] M. Moreno, V.M. Kaganer, B. Jenichen, A. Trampert, L. Däweritz, and K.H. Ploog. Micromechanics of MnAs nanocrystals embedded in GaAs. *Physical Review B*, 72:115206, 2005.
- [100] H Akinaga, J De Boeck, G Borghs, S Miyanishi, A Asamitsu, W Van Roy, Y Tomioka, and LH Kuo. Negative magnetoresistance in GaAs with magnetic MnAs nanoclusters. *Applied Physics Letters*, 72(25):3368–3370, Jun 22 1998.
- [101] H. Shimizu and M. Tanaka. Magneto-optical properties of semiconductor-based superlattices having GaAs with MnAs nanoclusters. volume 89, pages 7281–7283. AIP, 2001.
- [102] J. Bak-Misiuk, K. Lawniczak-Jablonska, E. Dynowska, P. Romanowski, J. Z. Domagala, J. Libera, A. Wolska, M. T. Klepka, P. Dłuzewski, J. Sadowski, A. Barcz, D. Wasik, A. Twardowski, and W. Caliebe. New evidence for structural and magnetic properties of GaAs:(Mn,Ga)As granular layers. *arXiv*, 2010.
- [103] M. Yokoyama, H. Yamaguchi, T. Ogawa, and M. Tanaka. Zinc-blende-type MnAs nanoclusters embedded in GaAs. *Journal of Applied Physics*, 97:10D317, 2005.
- [104] T. Ogawa, M. Shirai, N. Suzuki, and I. Kitagawa. First-principles calculations of electronic structures of diluted magnetic semiconductors (Ga,Mn)As. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 196-197:428 – 429, 1999.
- [105] Stefano Sanvito and Nicola A. Hill. Ground state of half-metallic zinc-blende MnAs. *Physical Review B*, 62(23):15553–15560, Dec 2000.

- [106] J. E. Pask, L. H. Yang, C. Y. Fong, W. E. Pickett, and S. Dag. Six low-strain zinc-blende half metals: An *ab initio* investigation. *Physical Review B*, 67(22):224420, Jun 2003.
- [107] EC Stoner and EP Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 240(826):599–642, 1948.
- [108] William Fuller Brown. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle. *Physical Review*, 130(5):1677–1686, Jun 1963.
- [109] C. Papusoi Jr. The particle interaction effects in the field-cooled and zero-field-cooled magnetization processes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 195(3):708 – 732, 1999.
- [110] W. Z. Wang, J. J. Deng, J. Lu, B. Q. Sun, and J. H. Zhao. Memory effect in a system of zincblende Mn-rich Mn(Ga)As nanoclusters embedded in GaAs. *Applied Physics Letters*, 91(20):202503, 2007.
- [111] Tomihiro Hashizume, Q.-K. Xue, A. Ichimiya, and T. Sakurai. Determination of the surface structures of the GaAs(001)-(2 × 4) As-rich phase. *Physical Review B*, 51(7):4200–4212, Feb 1995.
- [112] Tomihiro Hashizume, Q. K. Xue, J. Zhou, A. Ichimiya, and T. Sakurai. Structures of As-Rich GaAs(001)-(2x4) Reconstructions. *Physical Review Letters*, 73(16):2208–2211, Oct 1994.
- [113] A.F. Pun, X. Wang, S.M. Durbin, and J.P. Zheng. Reduction of thermal oxide desorption etching on gallium arsenide. *Thin Solid Films*, 515:4419–4422, 2007.
- [114] C. Deparis and J. Massies. Surface stoichiometry variation associated with GaAs (001) reconstruction transitions. *Journal of Crystal Growth*, 108(1-2):157 – 172, 1991.
- [115] D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup, and L.-E. Swartz. Surface reconstructions of GaAs(100) observed by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 41(9):5701–5706, Mar 1990.
- [116] Qikun Xue, T. Hashizume, J. M. Zhou, T. Sakata, T. Ohno, and T. Sakurai. Structures of the Ga-Rich 4 × 2 and 4 × 6 Reconstructions of the GaAs(001) Surface. *Physical Review Letters*, 74(16):3177–3180, Apr 1995.

- [117] H. H. Farrell and C. J. Palmstrøm. Reflection high energy electron diffraction characteristic absences in GaAs(100) ( $2 \times 4$ )-As: A tool for determining the surface stoichiometry. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 8(4):903–907, 1990.
- [118] A. R. Avery, C. M. Goringe, D. M. Holmes, J. L. Sudijono, and T. S. Jones. Mechanism for Disorder on GaAs(001)- ( $2 \times 4$ ) Surfaces. *Physical Review Letters*, 76(18):3344–3347, Apr 1996.
- [119] M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, J. Massies, P. Calverie, N. Jedrecy, J. Bonnet, and I. K. Robinson. Fractional Stoichiometry of the GaAs(001)  $c(4 \times 4)$  Surface: An In-Situ X-Ray Scattering Study. *Physical Review Letters*, 62(5):563–566, Jan 1989.
- [120] T. Arai, M. Suzuki, Y. Ueno, J. Okabayashi, and J. Yoshino. Structure transition between two GaAs(001)- $c(4 \times 4)$  surface reconstruction in  $As_4$  flux. *Journal of Crystal Growth*, 301-302:22–25, 2007.
- [121] M. Kästner, F. Schippan, P. Schützendübe, L. Däweritz, and K. Ploog. Ferromagnetic MnAs grown on GaAs(001): In situ investigations. volume 18, pages 2052–2056. AVS, 2000.
- [122] Zhenyu Zhang and Max G. Lagally. Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth. *Science*, 276(5311):377–383, 1997.
- [123] E. Bauer. Chapter 2 The many facets of metal epitaxy. In Ph.D. (Rand) Sc.D. (East Anglia) F.R.S. D.A. King, B.Sc. and Ph.D. D.Sc. (Warwick) D.P. Woodruff, B.Sc. (Bristol), editors, *Growth and Properties of Ultrathin Epitaxial Layers*, volume 8 of *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, pages 46 – 65. Elsevier, 1997.
- [124] M A Herman, W Richter, and H Sitter. *Epitaxy, Physical Principles and Technical Implementation*. Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- [125] A.J.P. Meyer and P. Tanglang. *J. Phys. Radium*, 14:82, 1953.
- [126] L X Zhao, R P Champion, P F Fewster, R W Martin, B Ya Ber, A P Kovarsky, C R Staddon, K Y Wang, K W Edmonds, C T Foxon, and B L Gallagher. Determination of the Mn concentration in GaMnAs. *Semiconductor Science and Technology*, 20(5):369, 2005.
- [127] A. Shen, F. Matsukura, S. P. Guo, Y. Sugawara, H. Ohno, M. Tani, H. Abe, and H. C. Liu. Low-temperature molecular beam epitaxial

- growth of GaAs and (Ga,Mn)As. *Journal of Crystal Growth*, 201-202:679 – 683, 1999.
- [128] Y U A Burenkov, Y U M Burdukov, and Nikanorov S P Davydov, S U. Temperature Dependence of the Elastic Constants of GaAs. *Soviet Physics-Solid State*, 15(6):1175–1177, 1973.
- [129] G.M. Schott, W. Faschinger, and Molenkamp L. W. Lattice constant variation and complex formation in zincblende gallium manganese arsenide. *Applied Physics Letters*, 79:1807, 2001.
- [130] M. Luysberg, H. Sohn, A. Prasad, P. Specht, Z. Liliental-Weber, E. R. Weber, J. Gebauer, and R. Krause-Rehberg. Effects of the growth temperature and As/Ga flux ratio on the incorporation of excess As into low temperature grown GaAs. *Journal of Applied Physics*, 83(1):561–566, 1998.
- [131] R Schafer. Domains in ‘extremely’ soft magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 215(Sp. Iss. SI):652–663, Jun 2000. 14th International Symposium on Soft Magnetic Materials (SMM14), BALATONFURED, HUNGARY, SEP 08-10, 1999.
- [132] M. Barthelmess, A. Thieme, R. Eiselt, and G. Meier. Stray fields of iron electrodes for spin-polarized transport. *Journal of Applied Physics*, 93(10):8400–8402, 2003.
- [133] X. F. Han, S. F. Zhao, F. F. Li, T. Daibou, H. Kubota, Y. Ando, and T. Miyazaki. Switching properties and dynamic domain structures in double barrier magnetic tunnel junctions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 282:225 – 231, 2004. International Symposium on Advanced Magnetic Technologies.
- [134] R. Breitwieser, M. Marangolo, J. Lüning, N. Jaouen, L. Joly, M. Ed-drief, V. H. Etgens, and M. Sacchi. Imaging the antiparallel magnetic alignment of adjacent Fe and MnAs thin films. *Applied Physics Letters*, 93(12):122508, 2008.
- [135] C. Awo-Affouda, O. M. J. van ’t Erve, G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, M. Holub, C. H. Li, and B. T. Jonker. Contributions to Hanle lineshapes in Fe/GaAs nonlocal spin valve transport. *Applied Physics Letters*, 94(10):102511, 2009.
- [136] B. Rache Salles, M. Marangolo, C. David, and J. C. Girard. Cross-sectional magnetic force microscopy of MnAs/GaAs(001). *Applied Physics Letters*, 96(5):052510, 2010.

- [137] A. C. Diebold, M. R. Kump, J. J. Kopanski, and D. G. Seiler. Characterization of two-dimensional dopant profiles: Status and review. volume 14, pages 196–201. AVS, 1996.
- [138] ET Yu. Cross-sectional scanning tunneling microscopy. *Chemical Reviews*, 97(4):1017–1044, Jun 1997.
- [139] P. Eyben, D. Alvarez, M. Jurczak, R. Rooyackers, A. De Keersgieter, E. Augendre, and W. Vandervorst. Analysis of the two-dimensional-dopant profile in a 90 nm complementary metal–oxide–semiconductor technology using scanning spreading resistance microscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 22(1):364–368, 2004.
- [140] J.-M. Jancu, J.-Ch. Girard, M. O. Nestoklon, A. Lemaître, F. Glas, Z. Z. Wang, and P. Voisin. STM Images of Subsurface Mn Atoms in GaAs: Evidence of Hybridization of Surface and Impurity States. *Physical Review Letters*, 101(19):196801, Nov 2008.
- [141] J. Norpoth, S. Dreyer, and Ch Jooss. Straightforward field calculations for uniaxial hardmagnetic prisms: stray field distributions and dipolar coupling in regular arrays. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 41(2):025001, Jan 21 2008.
- [142] A. Vanhaverbeke, O. Klein, M. Viret, and J. Ben Youssef. Nonlocal properties of a multidomain magnetic configuration. *Physical Review B*, 80(18):184414, Nov 2009.
- [143] M. Moreno, J. I. Cerdá, K. H. Ploog, and K. Horn. Enhanced electron correlation, local moments, and Curie temperature in strained MnAs nanocrystals embedded in GaAs. *arXiv*, 2010.
- [144] S Tanuma, CJ Powell, and DR Penn. Calculations of electron inelastic mean free path .5. Data for 14 organic-compounds over the 50-2000 eV range. *Surface and Interface Analysis*, 21(3):165–176, Mar 1994.
- [145] S Tanuma, CJ Powell, and DR Penn. Calculations of electron inelastic mean free path .2. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range. *Surface and Interface Analysis*, 17(13):911–926, Dec 1991.
- [146] S Tanuma, CJ Powell, and DR Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. VIII. Data for 15 elemental solids over the 50-2000 eV range. *Surface and Interface Analysis*, 37(1):1–14, Jan 2005.

- [147] M. Linnarsson, E. Janzén, B. Monemar, M. Kleverman, and A. Thilderkvist. Electronic structure of the *GaAs : MnGas* center. *Physical Review B*, 55(11):6938–6944, Mar 1997.
- [148] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka. Core-level photoemission study of  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ . *Physical Review B*, 58(8):R4211–R4214, Aug 1998.
- [149] J. Szczytko, A. Twardowski, K. Świątek, M. Palczewska, M. Tanaka, T. Hayashi, and K. Ando. Mn impurity in *Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As* epilayers. *Physical Review B*, 60(11):8304–8308, Sep 1999.
- [150] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. *Physical Review B*, 63(19):195205, Apr 2001.
- [151] J. A. Bearden and A. F. Burr. Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels. *Review of Modern Physics*, 39(1):125–142, Jan 1967.
- [152] M. Cardona and L. Ley. *Photoemission in Solids I: General Principles*. Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [153] M. Adell, J. Adell, L. Ilver, J. Kanski, and J. Sadowski. Photoemission study of the valence band offset between low temperature GaAs and (GaMn)As. *Applied Physics Letters*, 89(17):172509, 2006.
- [154] T. J. Kreutz. PhD thesis, University of Z?Eich, 1997.
- [155] S. Hüffner. *Photoemission Spectroscopy : Principles and Applications*. Springer-Verlag, Berlin, third edition edition, 2003.
- [156] V. R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N. A. Ovechkina, E. Z. Kurmaev, N. I. Lobachevskaya, Ya. M. Mukovskii, J. Mitchell, and D. L. Ederer. Mn 3s exchange splitting in mixed-valence manganites. *Physical Review B*, 65(11):113102, Feb 2002.
- [157] B. Hermsmeier, C. S. Fadley, M. O. Krause, J. Jimenez-Mier, P. Gerard, and S. T. Manson. Direct Evidence from Gas-Phase Atomic Spectra for an Unscreened Intra-Atomic Origin of Outer-Core Multiplet Splittings in Solid Manganese Compounds. *Physical Review Letters*, 61(22):2592–2595, Nov 1988.
- [158] T. Jungwirth, J. Mašek, K. Y. Wang, K. W. Edmonds, M. Sawicki, M. Polini, Jairo Sinova, A. H. MacDonald, R. P. Campion, L. X. Zhao, N. R. S. Farley, T. K. Johal, G. van der Laan, C. T. Foxon, and B. L.

- Gallagher. Low-temperature magnetization of (Ga,Mn)As semiconductors. *Physical Review B*, 73(16):165205, Apr 2006.
- [159] John C. Fuggle and Nils Mårtensson. Core-level binding energies in metals. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 21(3):275 – 281, 1980.
- [160] D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B*, 5(12):4709–4714, Jun 1972.
- [161] R. J. Iwanowski, M. H. Heinonen, and E. Janik. X-ray photoelectron spectra of zinc-blende MnTe. *Chemical Physics Letters*, 387(1-3):110 – 115, 2004.
- [162] R.J. Iwanowski, M.H. Heinonen, W. Paszkowicz, R. Minikaev, T. Story, and B. Witkowska. X-ray photoelectron study of  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  semimagnetic semiconductors. *Applied Surface Science*, 252(10):3632 – 3641, 2006.
- [163] L. Sangaletti, G. Drera, E. Magnano, F. Bondino, C. Cepek, A. Sepe, and A. Goldoni. Atomic approach to core-level spectroscopy of delocalized systems: Case of ferromagnetic metallic  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ . *Physical Review B*, 81(8):085204, Feb 2010.
- [164] M. A. van Veenendaal and G. A. Sawatzky. Intersite interactions in Cu L-edge XPS, XAS, and XES of doped and undoped Cu compounds. *Physical Review B*, 49(5):3473–3482, Feb 1994.
- [165] D. K. G. de Boer, C. Haas, and G. A. Sawatzky. Exciton satellites in photoelectron spectra. *Physical Review B*, 29(8):4401–4419, Apr 1984.
- [166] K. A. McIntosh, K. B. Nichols, S. Verghese, and E. R. Brown. Investigation of ultrashort photocarrier relaxation times in low-temperature-grown GaAs. *Applied Physics Letters*, 70(3):354–356, 1997.
- [167] J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, and A. Vaurès. Inverse Tunnel Magnetoresistance in  $\text{Co}/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ : New Ideas on Spin-Polarized Tunneling. *Physical Review Letters*, 82(21):4288–4291, May 1999.
- [168] J. M. D. Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J.-P. Contour, F. Montaigne, and P. Seneor. Role of metal/oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions. *Science*, 286:507, 1999.

- [169] J. C. Slonczewski. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. *Physical Review B*, 39(10):6995–7002, Apr 1989.
- [170] S Yuasa, T Nagahama, A Fukushima, Y Suzuki, and K Ando. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions. *Nature Materials*, 3(12):868–871, Dec 2004.
- [171] SSP Parkin, C Kaiser, A Panchula, PM Rice, B Hughes, M Samant, and SH Yang. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers. *Nature Materials*, 3(12):862–867, Dec 2004.
- [172] Shinji Yuasa, Akio Fukushima, Hitoshi Kubota, Yoshishige Suzuki, and Koji Ando. Giant tunneling magnetoresistance up to 410% at room temperature in fully epitaxial Co/MgO/Co magnetic tunnel junctions with bcc Co(001) electrodes. *Applied Physics Letters*, 89(4), Jul 24 2006.
- [173] J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, W. H. Butler, and Xindong Wang. Layer KKR approach to Bloch-wave transmission and reflection: Application to spin-dependent tunneling. *Physical Review B*, 59(8):5470–5478, Feb 1999.
- [174] Ph. Mavropoulos, N. Papanikolaou, and P. H. Dederichs. Complex Band Structure and Tunneling through Ferromagnet /Insulator /Ferromagnet Junctions. *Physical Review Letters*, 85(5):1088–1091, Jul 2000.
- [175] V. Garcia, M. Marangolo, M. Eddrief, H. Jaffrès, J.-M. George, and V. H. Etgens. *MnAs/GaAs/MnAs* : Morphology and interfacial properties. *Physical Review B*, 73(3):035308, Jan 2006.
- [176] Satoshi Sugahara and Masaaki Tanaka. Tunneling magnetoresistance in fully epitaxial MnAs/AlAs/MnAs ferromagnetic tunnel junctions grown on vicinal GaAs(111)B substrates. *Applied Physics Letters*, 80(11):1969–1971, 2002.
- [177] S. H. Chun, S. J. Potashnik, K. C. Ku, P. Schiffer, and N. Samarth. Spin-polarized tunneling in hybrid metal-semiconductor magnetic tunnel junctions. *Physical Review B*, 66(10):100408, Sep 2002.
- [178] P.N. Hai, M. Yokoyama, S. Ohya, and M. Tanaka. Tunneling magnetoresistance of MnAs thin film/GaAs/AlAs/GaAs/GaAs:MnAs nanoclus-

- ters and its AlAs barrier thickness dependence. *Applied Physics Letters*, 89:242106, 2006.
- [179] P.N. Hai, Y.Sakata, M. Yokoyama, S. Ohya, and M. Tanaka. Spin valve effect by ballistic transport in ferromagnetic metal (MnAs)/semiconductor (GaAs) hybrid heterostructures. *Physical Review B*, 77:214435, 2008.
- [180] S. E. Barnes and S. Maekawa. Generalization of Faraday's Law to Include Nonconservative Spin Forces. *Physical Review Letters*, 98(24):246601, Jun 2007.
- [181] S.E. Barnes. Spin motive forces, "measurements", and spin-valves. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2, Part 3):2035 – 2037, 2007. Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism, The International Conference on Magnetism.
- [182] Chang He Shang, Janusz Nowak, Ronnie Jansen, and Jagadeesh S. Moodera. Temperature dependence of magnetoresistance and surface magnetization in ferromagnetic tunnel junctions. *Physical Review B*, 58(6):R2917–R2920, Aug 1998.
- [183] Y. Lu, M. Tran, H. Jaffrès, P. Seneor, C. Deranlot, F. Petroff, J-M. George, B. Lépine, S. Ababou, and G. Jézéquel. Spin-Polarized Inelastic Tunneling through Insulating Barriers. *Physical Review Letters*, 102(17):176801, Apr 2009.
- [184] Shufeng Zhang and Peter M. Levy. Conductivity and magnetoresistance in magnetic granular films (invited). volume 73, pages 5315–5319. AIP, 1993.
- [185] E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, and M. Knobel. Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys. *Physical Review B*, 56(10):6086–6093, Sep 1997.
- [186] M. Tran. *Phénomène d'injection de spin dans un semiconducteur à partir d'un contact ferromagnétique*. PhD thesis, Thèse de doctorat de l'université Paris Sud XI, 2009.



## Liste des publications

M. Tortarolo, M. Sirena, J. Milano, L.B. Steren, F. Vidal, B. Rache Salles, V. H. Etgens, M. Eddrief, G. Faini and L. I. Pietrasanta. “Size effects on the phase coexistence in MnAs/GaAs(001) ribbons”. *Physical Review B* **81**, 224406 (2010)

M. Sacchi, M. Marangolo, C. Spezzani, R. Breitwieser, H. Popescu, R. Dea-launay, B. Rache Salles, M. Eddrief and V. H. Etgens. “Thermal switching of the magnetization in an iron film on a magnetically active template MnAs-/GaAs(001)” *Physical Review B* **81**, 220401 (2010)

B. Rache Salles, M. Marangolo, C. David, and J. C. Girard “Cross-sectional magnetic force microscopy of MnAs/GaAs(001)”. *Applied Physics Letter* **96**, 052510 (2010)

B. Rache Salles, F. Vidal, V. H. Etgens, R. Breitwieser, M. Marangolo, and M. Eddrief. “Unforeseen properties of MnAs epilayer grown on GaAs semiconductor”. *Physica B* **404**, 2684 (2009)

B. Rache Salles, K. Kunc, M. Eddrief, V. H. Etgens, F. Finocchi, and F. Vidal. “Hexagon-on-cube versus cube-on-cube epitaxy: the case of ZnSe(111) on SrTiO<sub>3</sub>(001)”. *Physical Review B* **79**, 155312 (2009)



Le couplage d'un métal ferromagnétique (MF) et d'un semiconducteur (SC) permettrait d'intégrer un nouveau degré de liberté - le spin - aux propriétés logiques et optiques des semiconducteurs. Cependant, l'élaboration de jonctions tunnel magnétiques (JTM) couplant ces deux types de matériaux (barrières MF/SC/MF) présente des difficultés majeures. En effet, à la température de croissance optimale de la barrière semiconductrice ( $\sim 580^\circ\text{C}$ ), le métal de l'électrode inférieure diffuse à travers l'interface pour s'incorporer à la barrière et ainsi réduire les effets de magnétorésistance. Pour éviter l'interdiffusion, la barrière doit être élaborée à basse température. Ce procédé implique l'incorporation d'antisites d'As dans la barrière SC qui réduit, encore une fois, les effets magnétorésistifs.

Le couple MnAs/GaAs est considéré comme un bon candidat pour la réalisation de jonction hybride MF/SC /MF à cause de la faible réactivité et de la forte polarisation à l'interface. Afin de faire croître des JTM de bonne qualité chimique et cristalline, nous avons étudié des jonctions tunnel originales où l'électrode inférieure est une couche de clusters de MnAs dans une matrice de GaAs (GaAs:MnAs). Cet électrode est couvert par une barrière de SC III-V et par une électrode supérieure composée par une couche continue de MnAs. Le protocole de croissance de l'électrode inférieure (recuit *in situ* d'une couche de GaMnAs à  $T > 500^\circ\text{C}$ ) permet simultanément de recuire la barrière semiconductrice et d'augmenter considérablement la qualité structurale et chimique de la barrière.

Ce travail a été réalisé en trois parties. Dans un premier temps, les conditions d'élaboration de couches de GaAs:MnAs/GaAs(001) et de MnAs/GaAs(001) ont été optimisées. Ensuite, nous avons mené des études originales de microscopie à gradient de force magnétique et de spectroscopie de photoémission (*in situ* et au synchrotron). Ces mesures ont permis de faire ressortir des informations pertinentes pour l'intégration de ces couches en tant qu'électrode magnétique pour l'électronique de spin. Enfin, une étude du transport tunnel polarisé en spin a été conduite sur des jonctions tunnel MnAs/SC III-V/GaAs:MnAs.



High quality growth of ferromagnetic metals/III-V semiconductors heterostructures is an interesting challenge since it allows the integration of the robust magnetism of metals to the semiconductor technology. Nevertheless, the growth conditions of these two materials are totally different, making the growth of hybrid structures quite complicated (i.e. magnetic tunnel junction). Indeed, at the optimal growth temperature of the III-V SC, the diffusion at the FM/SC III-V interface is very important and result in a rough and un-defined interface. In order to prevent diffusion at the MF/SC III-V at the interface, the SC is grown at low temperature. The method results in a SC barrier with a poor quality.

The low reactivity and high spin polarization at the MnAs/GaAs interface make this couple of materials a good candidate for FM/SC junctions growth. Recently, MnAs nano-clusters embedded in a GaAs matrix showed quite important magnetoresistance effects. After the MnAs clusters, by annealing a GaMnAs/GaAs(001) layer at high temperature ( $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), others III-V compounds can be grown on top of it, making this granular layer very attractive for magnetic tunnel junction heterostructures growth. We studied magnetic tunnel junctions MnAs/SC III-V/clusters of MnAs in a GaAs matrix (GaAs:MnAs), which the growth conditions of the bottom electrode (*in situ* annealing of a GaMnAs layer at  $T>500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) can significantly increase the structural and chemical quality of the SC barrier.

This work can be divided into three parts. Firstly, the growth conditions of GaAs:MnAs/GaAs(001) and MnAs/GaAs(001) layers have been optimized. Then, original studies of magnetic force microscopy and photoemission spectroscopy (*in situ* and at the ESRF synchrotron) studies have been carried on MnAs/GaAs(001), GaAs:MnAs/GaAs(001) and GaMnAs/GaAs(001) thin films. This measurements lead to important informations to the elaboration of hybrid structures. Finally, the spin polarized transport through MnAs/SC III-V/GaAs:MnAs junctions has been studied.

