



**HAL**  
open science

propriétés magnétiques et structurales de  
fe/mnas/gaas(001) et dynamique photo-induite des  
transitions de phases dans mnas/gaas(001)

Lounès Lounis

► To cite this version:

Lounès Lounis. propriétés magnétiques et structurales de fe/mnas/gaas(001) et dynamique photo-induite des transitions de phases dans mnas/gaas(001). Autre [cond-mat.other]. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. NNT : 2017PSLET017 . tel-02313766

**HAL Id: tel-02313766**

**<https://theses.hal.science/tel-02313766>**

Submitted on 11 Oct 2019

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

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

# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres  
PSL Research University

Préparée à Paris Sciences et Lettres

Propriétés magnétiques et structurales de Fe/MnAs/GaAs(001) et  
dynamique photo-induite des transitions de phase dans  
MnAs/GaAs(001)

**Ecole doctorale n°397**

PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX

**Spécialité** Physique des matériaux

**Soutenue par Lounès LOUNIS**  
**le 23 novembre 2017**

Dirigée par **Maurizio SACCHI**  
Co-dirigée par **Franck VIDAL**

## COMPOSITION DU JURY :

Mme CABARET Delphine  
IMPMC – UPMC  
Présidente du Jury

Mme WAROT-FONROSE Bénédicte  
CEMES – CNRS  
Rapporteuse

M. MARSÌ Marino  
LPS – Université Paris-Sud  
Rapporteur

Mme LAULHE Claire  
SOLEIL – Université Paris-Sud  
Examinatrice

M. VIDAL Franck  
INSP – UPMC  
Co-Directeur de thèse

M. SACCHI Maurizio  
INSP – UPMC  
Directeur de thèse



# Table des matières

0.1	Remerciements . . . . .	6
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>7</b>
1.1	MnAs et ses applications potentielles . . . . .	8
1.1.1	MnAs pour la magnéto-calorique . . . . .	8
1.1.2	MnAs pour la spintronique . . . . .	8
1.1.3	Contrôle thermique du renversement de l'aimantation (TIMS) . . . . .	9
1.2	Questions actuelles concernant MnAs . . . . .	9
1.2.1	Couplage d'échange avec MnAs . . . . .	9
1.2.2	Épaisseur limite . . . . .	10
1.2.3	Dynamique de la structure de MnAs . . . . .	10
1.3	Organisation de ce manuscrit . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Propriétés de MnAs et de Fe/MnAs</b>	<b>12</b>
2.1	Propriétés de MnAs en volume . . . . .	12
2.1.1	Propriétés des phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ . . . . .	12
2.1.2	Transition de phase $\alpha$ - $\beta$ . . . . .	14
2.1.3	Transition de phase $\beta$ - $\gamma$ . . . . .	16
2.1.4	Facteurs de structure des phases hexagonales et orthorhombique . . . . .	17
2.2	Propriétés de MnAs/GaAs(001) . . . . .	19
2.2.1	Relations d'épitaxie entre MnAs et GaAs(001) . . . . .	19
2.2.2	Coexistence des phases $\alpha$ et $\beta$ de MnAs . . . . .	20
2.2.3	Domaines magnétiques de MnAs . . . . .	22
2.2.4	Champ dipolaire de surface . . . . .	22
2.3	Propriétés de Fe/MnAs/GaAs(001) . . . . .	23
2.3.1	Relations d'épitaxie entre Fe et MnAs . . . . .	23
2.3.2	Couplage magnétique entre Fe et MnAs . . . . .	24
2.3.3	Renversement de l'aimantation de Fe par contrôle de la température dans Fe/MnAs/GaAs(001) . . . . .	24
2.3.4	Renversement de l'aimantation de Fe par impulsion laser . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Description expérimentale</b>	<b>28</b>
3.1	Croissance par épitaxie par jets moléculaires de MnAs . . . . .	28
3.2	Effet Kerr magnéto-optique . . . . .	30
3.2.1	Indice de réfraction d'un milieu magnétique . . . . .	30
3.2.2	Effet Kerr magnéto-optique . . . . .	30
3.2.3	Montage expérimental MOKE longitudinal de l'INSP . . . . .	31
3.3	Diffraction des rayons X . . . . .	32
3.3.1	Rayons X . . . . .	32



3.3.2	Structure cristalline . . . . .	33
3.3.3	Intensité diffractée par un cristal . . . . .	33
3.3.4	Diffractomètre de l'INSP . . . . .	35
3.4	Mesures sur grands instruments . . . . .	36
3.4.1	Diffusion résonnante de rayons X mous . . . . .	36
3.4.2	Diffraction des rayons X durs résolue en temps . . . . .	38
3.4.3	La ligne CRISTAL à SOLEIL . . . . .	38
3.4.4	La ligne XPP du laser à électrons libres LCLS . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Magnétisme et microstructure dans Fe/MnAs/GaAs(001)</b>	<b>44</b>
4.1	Contexte et motivations . . . . .	44
4.2	Mesures par diffusion résonnante de rayons X mous . . . . .	45
4.2.1	Micro-structure de MnAs vue par diffusion résonnante de rayons X mous . . . . .	45
4.2.2	Cycles d'hystérésis magnétique de Fe et de MnAs . . . . .	48
4.3	Mesures par effet Kerr magnéto-optique longitudinal . . . . .	51
4.3.1	Cycles d'hystérésis magnétique par MOKE . . . . .	51
4.4	Séparation des contributions magnétiques des couches de Fe et de MnAs	52
4.4.1	Signal magnétique d'une multicouche magnétique . . . . .	52
4.4.2	Cycles d'hystérésis magnétique de Fe et MnAs extraits des mesures MOKE longitudinal . . . . .	53
4.4.3	Comparaison des mesures par effet Kerr magnéto-optique et par XRMS . . . . .	55
4.5	Effets du couplage dipolaire magnétique sur la couche de Fe . . . . .	56
4.5.1	Répartition des domaines magnétiques du Fe dans Fe/MnAs . . . . .	56
4.5.2	Estimation du champ dipolaire $H_{dip}$ . . . . .	57
4.5.3	aimantation rémanente et à saturation du Fer et de MnAs . . . . .	59
4.5.4	Cycles thermiques à rémanence après saturation à basse température . . . . .	61
4.6	Conclusion . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Structure cristallographique de MnAs/GaAs(001)</b>	<b>64</b>
5.1	Contexte et motivations . . . . .	64
5.2	Géométrie de mesure et notation . . . . .	65
5.3	Etude par diffraction de MnAs : historique . . . . .	66
5.3.1	Dans le massif . . . . .	66
5.3.2	En couche mince . . . . .	66
5.4	Mesures des réflexions communes aux phases $\alpha$ et $\beta$ . . . . .	68
5.4.1	Diagrammes de diffraction en fonction de la température . . . . .	68
5.4.2	Intensités intégrées des réflexions 006, 026 et 406 . . . . .	74
5.4.3	Paramètres de maille . . . . .	77
5.4.4	Largeurs des pics de Bragg . . . . .	79
5.5	Mesures des réflexions exclusives à la phase $\beta$ . . . . .	81
5.5.1	Diagrammes de diffraction en fonction de la température . . . . .	81
5.5.2	Paramètres $c$ associés aux réflexions 105 et 505 . . . . .	82
5.5.3	Intensités intégrées des réflexions 105 et 505 . . . . .	84
5.6	Discussion . . . . .	85
5.6.1	Structure de la phase $\alpha$ dans MnAs/GaAs(001) . . . . .	85
5.6.2	Structure de la phase $\beta$ dans MnAs/GaAs(001) . . . . .	86

5.6.3	Structure à la coexistence des phases $\alpha$ et $\beta$ . . . . .	88
5.6.4	Effets des bandes $\alpha$ - $\beta$ sur la diffraction . . . . .	90
5.7	Conclusion . . . . .	91
<b>6</b>	<b>Dynamique de la structure de MnAs induite par excitation laser femtoseconde</b>	<b>92</b>
6.1	Contexte et motivations . . . . .	92
6.2	Effets d'une excitation laser femtoseconde . . . . .	93
6.2.1	Modèle à trois températures . . . . .	93
6.2.2	Modèle de Thomsen . . . . .	94
6.2.3	Diffusion thermique . . . . .	96
6.2.4	Diagramme de diffraction dans le cadre du modèle de Thomsen	96
6.3	Mesures des réflexions communes 006, 026 et 406 : de 70 ps à 1 $\mu$ s . . .	98
6.3.1	Intensité diffractée selon $q_z$ . . . . .	98
6.3.2	Intensité diffractée selon $q_x$ . . . . .	101
6.3.3	Intensité diffractée selon $q_y$ . . . . .	103
6.3.4	Intensités intégrées des pics des réflexions communes . . . . .	105
6.3.5	Paramètres de maille . . . . .	106
6.3.6	Largeurs des pics des réflexions communes . . . . .	109
6.4	Mesures de la réflexion 105 exclusive à la phase $\beta$ . . . . .	111
6.4.1	Intensités intégrées des pics 105 . . . . .	116
6.5	Discussion : échelle de temps allant de la ns à la $\mu$ s . . . . .	116
6.5.1	Formation de domaines $\beta$ et $\gamma$ . . . . .	116
6.5.2	Formation de bandes $\alpha$ - $\beta$ en régime dynamique . . . . .	120
6.5.3	Implications sur le renversement de l'aimantation du fer par excitation laser femtoseconde dans Fe/MnAs . . . . .	124
6.5.4	Origine du seuil en fluence dans le processus de renversement de $M^{Fe}$ . . . . .	125
6.6	Échelle de temps sub-ns . . . . .	127
6.6.1	Intensité diffractée selon $q_z$ . . . . .	127
6.6.2	Domaines transitoires $\gamma$ . . . . .	128
6.6.3	Formation d'une onde élastique . . . . .	128
6.6.4	Oscillations sub-picoseconde de l'intensité du pic $\beta$ 006 . . . . .	129
6.7	Conclusion . . . . .	132
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>133</b>
7.1	Magnétisme . . . . .	133
7.2	Structure cristallographique de MnAs/GaAs(001) . . . . .	133
7.3	Dynamique de MnAs . . . . .	134
7.3.1	Dynamique de la micro-structure de MnAs . . . . .	134
7.3.2	Dynamique de la structure cristallographique de MnAs . . . . .	134
7.4	Renversement de l'aimantation de Fe dans Fe/MnAs/GaAs(001) . . . . .	135

## 0.1 Remerciements

J'ai effectué ma thèse à l'Institut des NanoSciences de Paris dont je souhaite remercier le directeur Christophe Testelin pour m'avoir accueilli. Je remercie Max Marangolo et tous les membres de l'équipe *Croissance et propriétés de systèmes hybrides en couches minces* pour leur accueil. Merci à Yunlin pour toutes ses discussions extrêmement sérieuses, Bruno pour tous les moments partagés, Mahmoud pour qui l'approximation n'a que très rarement sa place, Leticia, Dominique, Paola, Stéphane, Marcel, Xiaorong et Louis-Charles. Je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse, Franck Vidal et Maurizio Sacchi, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse, ainsi que pour leur présence, leur encadrement, et leurs conseils prodigués tout au long de ces trois années.

Je souhaite remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je remercie Bénédicte Warot-Fonrose et Marino Marsi pour avoir accepté d'être rapporteur. Merci également à Delphine Cabaret pour avoir accepté d'être présidente de ce jury, ainsi qu'à Claire Laulhé pour ses conseils et pour avoir accepté d'être examinatrice. Merci à tous pour vos commentaires.

J'ai eu la chance de collaborer à plusieurs projets scientifiques au sein du laboratoire et en dehors. Je remercie Sarah Hidki pour son travail au service de diffraction. Je remercie Yannick Klein et Yanling Li pour leur travail sur la plateforme de Mesures Physiques à Basses Températures et en particulier pour le fonctionnement du SQUID et du VSM. Je remercie Francis Breton et Renaud Delaunay pour le développement du logiciel de contrôle du MOKE. Renaud, merci également pour ton travail sur les manip à Soleil et à Elettra. Merci à Mahmoud Eddrief, Hailong Wang et Jinhua Zhao pour la réalisation des échantillons de MnAs. Je remercie également Nicolas Moisan pour son accueil au LPS, et pour toutes les mesures résolues en temps. Je tiens également à remercier Carlo Spezzani pour son travail d'analyse, de laseriste et pour toutes les discussions que nous avons eu. Merci à toute l'équipe de la plateforme LASERIX pour tout leur travail, pour leur accueil et pour les mesures de diffusion magnétique résonante : Sophie Kazamias, Moana Pittman, Bruno Lucas, Olivier Guilbaud, Julien Demailly, et Elsa Baynard.

Je tiens à remercier Horia Popescu pour son travail à la préparation des expériences et à la réalisation des portes échantillons pour les expériences sur Sextants, Cristal et XPP. Merci également pour ton accueil sur Sextants. Je tiens également à remercier l'équipe de la ligne Circular Polarization du synchrotron ELETTRA pour leur travail. Merci également à Roberto Alonso-Mori, Matthew Seaberg et Matthieu Chollet pour leur accueil sur la ligne XPP et pour les mesures de TR-XRD. Merci à Eugenio Ferrari pour ses analyses de données. Je remercie Claire Laulhé et Alessandra Ciavardini pour leur accueil, pour leur travail sur la ligne CRISTAL et pour les très nombreuses mesures de diffraction. Travailler avec vous tous m'a beaucoup appris. Encore merci.

Merci à tous les doctorants, post-doctorants, stagiaires de l'INSP pour tous ses bons moments passés ensemble qui vont me manquer ! Un grand merci à toutes les personnes qui m'ont soutenu pendant ces trois années : Marilyne, Paul, Myrtille, et ma famille.

Aussi, rien n'aurait été possible sans le soutien de l'Université Paris Sciences et Lettres, de l'Université Pierre et Marie Curie, du CNRS, ainsi que des synchrotrons SOLEIL et ELETTRA.

Use of the Linac Coherent Light Source (LCLS), SLAC National Accelerator Laboratory, is supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences under Contract No. DE-AC02-76SF00515.

# Chapitre 1

## Introduction

L'arseniure de manganèse possède plusieurs propriétés remarquables à proximité de la température ambiante permettant d'envisager son utilisation pour diverses applications. MnAs peut être utilisé en spintronique pour réaliser des jonctions tunnels magnétiques [1]. Il permet également de réaliser des cycles frigorifiques basés sur l'effet magnéto-calorique à des températures proches de l'ambiante [2]. Ou encore, il permet d'utiliser la température comme paramètre de contrôle du renversement de l'aimantation d'une couche de Fe dans Fe/MnAs/GaAs(001) [3].

Bien que les premières références à la synthèse et à l'étude de MnAs aient plus d'un siècle [4], la plupart des études s'intéressant à ses propriétés magnétiques et structurales ont été réalisées à partir des années 50-60 [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. C'est durant cette période que le diagramme de phase de MnAs s'est précisé avec une phase  $\alpha$  ferromagnétique de structure hexagonale, une phase  $\gamma$  paramagnétique de structure également hexagonale, et une phase  $\beta$  de structure orthorhombique dont l'ordre magnétique est encore aujourd'hui sujet à débat. C'est grâce à la grande variation d'entropie magnétique à 313 K dû à la transition  $\alpha - \beta$  que son utilisation est envisagée pour la réalisation de cycles frigorifiques magnétiques à proximité de l'ambiante.

MnAs a fait l'objet d'un regain d'intérêt depuis quelques années grâce à sa bonne compatibilité avec des substrats semiconducteurs III-V tel que le GaAs et le AlAs [1, 12]. Cette compatibilité lui permet d'être épitaxié sur ce type de substrat avec une interface particulièrement abrupte alors que d'autres métaux ont tendance à diffuser dans le substrat lorsqu'ils sont déposés sur des semiconducteurs [13, 14]. Cette capacité de MnAs en fait un bon candidat pour la réalisation de jonctions tunnel magnétiques, ou de tout autre dispositif alliant les propriétés physiques des semiconducteurs à celles des matériaux magnétiques [15, 16].

De plus, les différentes contraintes appliquées aux couches épitaxiales de MnAs font apparaître des propriétés nouvelles telles qu'une coexistence entre ses phases  $\alpha$  et  $\beta$  sur une gamme de température dépendant du substrat, et qui peut être accompagnée de leur auto-organisation. Lorsque MnAs est épitaxié sur GaAs(001), ces deux phases coexistent sur une gamme de températures large d'environ 30 K incluant la température ambiante.

L'auto-organisation de MnAs sur substrat de GaAs(001) prend la forme de bandes  $\alpha$  ferromagnétique et  $\beta$  (sans aimantation rémanente). Cette structuration permet sans avoir à lithographier la couche l'émergence d'un champ dipolaire de surface pouvant être contrôlé par la température. Ce champ peut être utilisé pour renverser l'aimantation d'une couche de Fe déposée sur MnAs/GaAs(001) [3, 17]. En plus de la température,

ce renversement a également pu être induit par l'excitation laser femtoseconde de la surface de Fe/MnAs/GaAs(001) [18]. C'est le mécanisme à l'œuvre dans ce renversement suivant l'excitation laser femtoseconde qui est l'objet principal de cette thèse. La compréhension de ce mécanisme pourrait être exploitée dans la réalisation de nouveaux types de dispositifs dans lesquels l'état magnétique des bits serait contrôlé par le biais d'impulsion laser femtoseconde.

## 1.1 MnAs et ses applications potentielles

### 1.1.1 MnAs pour la magnétocalorique

L'effet magnéto-calorique se manifeste par une variation d'entropie d'un matériau soumis à un champ magnétique dans une transformation isotherme, ou d'une variation de température lorsque ce champ est appliqué dans une transformation adiabatique [19]. Ces variations de température et d'entropie sont exploitées dans des cycles frigorifiques permettant d'atteindre des températures inférieures à 1 K [20], mais peuvent également être utilisées à des températures proches de l'ambiante [21]. Les matériaux présentant un effet magnéto-calorique à proximité de la température ambiante font de bons candidats à la substitution des chlorofluorocarbure (CFC) massivement utilisé aujourd'hui pour la réfrigération et dont l'impact sur la couche d'ozone et sur l'effet de serre nous pousse à la recherche de solutions de remplacement.

MnAs manifeste un effet magnéto-calorique géant [2] lié à la transition entre ses phases  $\alpha$  et  $\beta$ . En effet, appliquer un champ magnétique à la phase  $\beta$  permet d'induire la transition vers la phase  $\alpha$  ce qui rétablit l'ordre ferromagnétique [22] et réduit fortement l'entropie magnétique. Certains des alliages de MnAs présentent également un effet magnétocalorique géant [23, 24].

Lorsque MnAs est épitaxié sur GaAs(001), les phases  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent et transitent progressivement de l'une vers l'autre entre environ 283 et 313 K. Dans toute cette gamme de températures, de grandes variations d'entropie sont observées et peuvent être exploitées dans des cycles frigorifiques magnétiques. Néanmoins, la présence d'une hystérésis thermique dans la transition  $\alpha$ - $\beta$  réduit fortement son potentiel frigorifique. Récemment, cette hystérésis thermique a pu être supprimée par impact d'ions lourds sur MnAs/GaAs(001) [25].

### 1.1.2 MnAs pour la spintronique

La spintronique se base sur les propriétés de transport liées au spin des électrons afin de réaliser des dispositifs semblables à ceux utilisés en électronique. Pour ce faire, les dispositifs spintroniques utilisent des courants polarisés en spin, ou encore la propagation d'ondes de spin. Dans les matériaux magnétiques, les densités d'états électroniques des bandes de spin majoritaire et minoritaire à l'énergie de Fermi sont différentes. Il devient alors possible d'y faire circuler des courants polarisés en spin. Au contraire, la densité d'états au niveau de Fermi ne dépend pas du spin des électrons dans les semi-conducteurs non-magnétiques et aucun courant polarisé en spin ne peut spontanément y apparaître. Pour exploiter le degré de liberté de spin dans des dispositifs à base de semi-conducteurs, il est alors nécessaire d'injecter des courants polarisés en spin. Il est également possible d'utiliser des semi-conducteurs magnétiques dilués mais leur faible

température de Curie, ne dépassant pas les 200 K [26], empêche encore leur utilisation à température ambiante.

La capacité de MnAs à s'épitaxier sur des substrats semi-conducteurs III-V et à conserver son ferromagnétisme jusqu'à 313 K lui a valu d'être utilisé dans l'étude de l'injection de courant polarisé en spin dans ces substrats (GaAs et AlAs [1, 27]). Pour ce faire, les effets de magnétorésistance tunnel d'hétérostructure incluant des couches de MnAs et semiconductrices III-V ont été étudiés dans MnAs/AlAs/MnAs/GaAs(111) [1] ou encore dans MnAs/AlAs/GaAs:MnAs/GaAs(001) où GaAs:MnAs correspond à une couche de GaAs incluant des clusters de MnAs [28, 29, 30, 27].

### 1.1.3 Contrôle thermique du renversement de l'aimantation (TIMS)

Les méthodes de renversement de l'aimantation TIMS (pour *Thermally Induced Magnetic Switching*) utilisent la température comme un moyen de contrôler ou de faciliter le renversement de l'aimantation d'un système [31, 32]. Cette méthode peut être utilisée pour l'écriture de données sur disque dur ou sur bande magnétique où une augmentation de la température permet de diminuer le champ coercitif du matériau et ainsi faciliter l'écriture. Les données stockées sur ces supports peuvent être conservées beaucoup plus longtemps grâce au fort champ coercitif du milieu de stockage en dehors de la phase d'écriture. On parle aussi aujourd'hui de stockage magnétique HAMR (pour *Heat-assisted magnetic recording* [33, 34]).

MnAs/GaAs(001) peut être utilisé pour renverser l'aimantation d'une couche ferromagnétique déposée à sa surface par un contrôle de sa température comme démontré dans Fe/MnAs/GaAs(001) [17, 35]. Dans ce système, les phases  $\alpha$  et  $\beta$  de MnAs coexistent en s'auto-organisant en bandes (voir 2.2.2) dont seules les bandes  $\alpha$  sont ferromagnétiques avec une aimantation dans le plan et perpendiculaire aux bandes. Organisés de la sorte, les domaines magnétiques dans MnAs génèrent un champ de fuite dont l'amplitude est supérieure au champ coercitif de la couche de Fe, ce qui force les domaines magnétiques de Fe à s'orienter dans la même direction que le champ de fuite. En réalisant des cycles thermiques, on peut faire apparaître puis disparaître ce champ et renverser l'aimantation de la couche de Fe (voir 2.3.3). Le renversement de l'aimantation de Fe par un contrôle de la température sera abordé au chapitre 4.

## 1.2 Questions actuelles concernant MnAs

### 1.2.1 Couplage d'échange avec MnAs

Dans l'étude de Fe/MnAs/GaAs(001), un couplage dipolaire magnétique entre les couches de Fe et de MnAs est observé. Mais l'étude des cycles d'hystérésis en température de ces deux couches (comme on le verra au chapitre 4) montre qu'il peut également exister un faible couplage d'échange entre elles. Néanmoins, c'est bien le couplage dipolaire qui reste prépondérant dans les couches que nous avons étudiées.

Pour limiter, voire supprimer, ce couplage d'échange, nous avons tenté d'intégrer une couche tampon de ZnSe entre les couches de Fe et de MnAs, mais aucun des échantillons obtenus ne possédait d'interfaces suffisamment bonnes pour limiter le couplage non dipolaire. La suppression de ce couplage indésirable permettrait d'améliorer la prédictibilité du couplage entre les deux couches (qui se limiterait alors au couplage

dipolaire) et pourrait également limiter la dégradation de l'efficacité du renversement parfois observée après de nombreux cycles thermiques.

### 1.2.2 Épaisseur limite

Les bandes  $\alpha$  -  $\beta$  observées dans MnAs/GaAs(001) possèdent sur une grande gamme de température une période d'environ  $5e_{MnAs}$  [36], où  $e_{MnAs}$  est l'épaisseur du film de MnAs. L'épaisseur du film est donc un paramètre important permettant de contrôler la période des bandes ou d'autres phénomènes qui en dépendent (comme l'amplitude du champ dipolaire). Il peut donc être intéressant de déterminer l'épaisseur minimale permettant l'apparition de bandes.

Des couches de MnAs épitaxié sur substrat de GaAs(001) d'épaisseurs allant de 20 à 180 nm ont été obtenues. Ces croissances montrent qu'aucune auto-organisation en bandes des phases  $\alpha$  et  $\beta$  n'est observée lorsque l'épaisseur est inférieure à 40 nm. Les couches de MnAs étudiées dans cette thèse ont des épaisseurs supérieures à 40 nm et forment toutes des bandes.

Un autre cas où des couches plus minces peuvent être intéressantes est lorsque l'on étudie l'effet de l'excitation laser femtoseconde à 800 nm de la surface de MnAs/GaAs(001), dont la longueur de pénétration est d'environ 20 nm. L'emploi de film d'épaisseur de l'ordre de la longueur de pénétration est alors préférable afin d'exciter de la façon la plus homogène possible la couche, ce qui simplifie l'interprétation des résultats.

### 1.2.3 Dynamique de la structure de MnAs

Certains matériaux épitaxiés relaxent les contraintes épitaxiales en faisant coexister deux phases dont la répartition dans le plan peut être périodique du fait de la cohérence de ces contraintes tout au long de l'interface entre la couche et son substrat [37, 38, 39, 40]. Cette structuration permet l'émergence de propriétés particulières dont la dynamique reste à explorer. C'est le cas dans l'épitaxie de type A de MnAs sur GaAs(001) pour laquelle des bandes  $\alpha$  -  $\beta$  se forment à proximité de la température ambiante comme on le verra en 2.2.2 et au chapitre 4.

Afin d'étudier la dynamique induite par excitation laser femtoseconde dans ces systèmes, Dean *et al.* se sont intéressés à la dynamique ultrarapide (sub-ns avec une résolution de  $\sim 200$  fs) de MnAs/GaAs(001) dans une expérience pompe optique - sonde optique en étudiant la génération de seconde harmonique dans MnAs [41] ainsi que l'intensité diffractée par les bandes sur des temps allant jusqu'à  $2 \mu s$  après l'excitation [42]. Leurs résultats montrent que l'excitation laser femtoseconde à une fluence de  $2,1 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  de la surface d'une couche de 150 nm de MnAs induit la formation d'une structure périodique entre 20 ns et 75 ns après l'excitation, c'est-à-dire pendant le retour à l'équilibre du MnAs.

Bien que la formation de structure périodique puisse être logiquement associée à la formation de bandes en régime hors équilibre, leurs mesures ne permettent pas de préciser les phases de MnAs présentes ni leur répartition au sein du film. Afin d'apporter des précisions sur la dynamique de la structure de MnAs sur ces échelles de temps, et en particulier de sa structure cristallographique, nous avons réalisé des expériences de diffraction des rayons X résolues en temps dont les résultats seront présentés au chapitre 6.

### 1.3 Organisation de ce manuscrit

Ce chapitre 1 permet de présenter diverses applications où l'utilisation de MnAs est envisagée, ainsi que certaines questions que soulève son utilisation. Les propriétés physiques du MnAs massif et épitaxié sur substrat de GaAs(001) ainsi que de l'hétérostructure Fe/MnAs/GaAs(001) sont présentées au chapitre 2. Les détails de la croissance du MnAs, des techniques expérimentales, des dispositifs expérimentaux, ainsi que des lignes de lumières utilisées sont présentés au chapitre 3.

Les résultats des expériences réalisées sont présentés et discutés dans les chapitres suivants. Dans le chapitre 4, les résultats des mesures magnétiques réalisées par diffusion résonante des rayons X (XRMS) et par effet Kerr magnéto-optique (MOKE) sur MnAs/GaAs(001) et sur Fe/MnAs/GaAs(001) sont discutés. Les mesures par XRMS permettent à la fois d'obtenir des informations sur l'évolution de la période des bandes en température, mais aussi de mesurer indépendamment les aimantations des couches de Fe et de MnAs. Nous verrons que les mesures MOKE permettent également de mesurer séparément les aimantations de Fe et MnAs en exploitant les différences observées dans les signaux magnétiques mesurés en rotation et en ellipticité Kerr.

L'évolution en température de la structure cristallographique de MnAs/GaAs(001) sera abordée au chapitre 5. Nous verrons qu'il existe dans MnAs des domaines  $\beta$  se différenciant par des distorsions orthorhombiques et des états de contraintes propres. Différentes signatures de la présence de bande dans le signal de diffraction seront également mises en évidence afin d'être exploitées au chapitre 6.

C'est au chapitre 6 que sera abordée la dynamique de la structure cristallographique de MnAs/GaAs induite par l'excitation laser femtoseconde de sa surface. La dynamique de MnAs/GaAs(001) y est sondée via des expériences pompe optique - sonde X réalisées sur les lignes de lumière CRISTAL du synchrotron SOLEIL et XPP du laser à électrons libres LCLS. Les résultats de ces expériences mettent en évidence l'excitation de phonons cohérents, la génération d'une onde de déformation, la nucléation de la phase  $\gamma$  et l'apparition de bandes auto-organisées pendant la phase de refroidissement du film. Enfin, ces résultats seront corrélés aux résultats sur le renversement de l'aimantation de Fe dans Fe/MnAs/GaAs(001) induit par excitation laser femtoseconde pour lequel un mécanisme est proposé.



# Chapitre 2

## Propriétés de MnAs et de Fe/MnAs

### 2.1 Propriétés de MnAs en volume

Le diagramme de phase de MnAs, déterminé par Menyuk *et al.* [11] et donné en figure 2.1, comporte trois phases notées  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  se distinguant par leurs structures cristallographiques et par leurs ordres magnétiques. Sur la figure 2.1 et à pression atmosphérique,  $\alpha$ -MnAs correspond à la phase  $B8_1$  ferromagnétique,  $\beta$ -MnAs à  $B31$ , et  $\gamma$ -MnAs à  $B8_1$  paramagnétique.

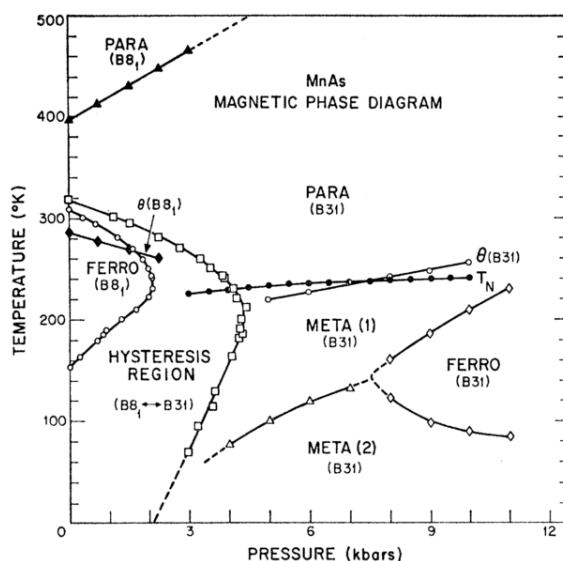


FIGURE 2.1 – Diagramme de phase de MnAs déterminé par Menyuk *et al.*. Figure tirée de [11].

#### 2.1.1 Propriétés des phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$

##### Structure cristallographique

$\alpha$ -MnAs et  $\gamma$ -MnAs possèdent la même structure hexagonale de groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . La distinction entre ces deux phases provient de leur propriété magnétique,  $\alpha$ -MnAs étant ferromagnétique tandis que  $\gamma$ -MnAs est paramagnétique. La phase  $\beta$  est de structure orthorhombique de groupe d'espace  $Pnma$ , qui est un sous-groupe du groupe  $P6_3/mmc$  des phases  $\alpha$  et  $\gamma$ . On peut donc décrire la structure hexagonale

( $\alpha$  et  $\gamma$ ) dans la notation du groupe  $Pnma$  de plus basse symétrie ce qui simplifiera la discussion et comparaison de leurs structures. Les vecteurs de base des mailles des structures hexagonales et orthorhombiques sont données en figure 2.2.

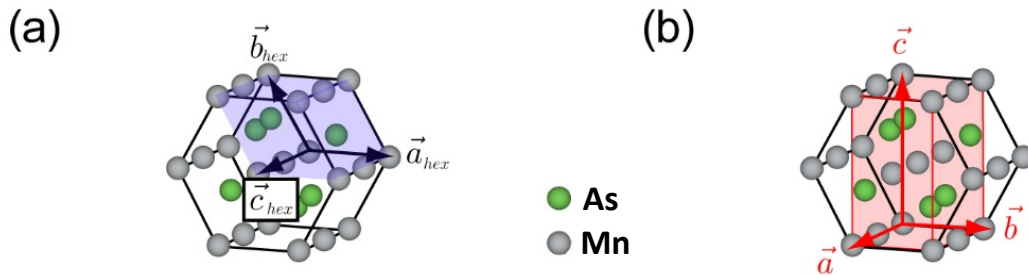


FIGURE 2.2 – Mailles et vecteurs du réseau (a) hexagonal et (b) orthorhombique.

Historiquement, la structure cristallographique de toutes les phases de MnAs a d'abord été décrite comme étant la structure hexagonale [6]. Plus tard, ce sont les travaux de Wilson et Kasper [10] qui mirent en évidence la structure orthorhombique de  $\beta$ -MnAs.

### Ordre magnétique

L'aimantation du MnAs massif ainsi que l'inverse de sa susceptibilité magnétique sont donnés en fonction de la température sur la figure 2.3. L'évolution en température de l'aimantation de la phase  $\alpha$  ( $T < 313$  K) est caractéristique d'un matériau ferromagnétique. À la transition  $\alpha - \beta$  ayant lieu à 313 K, l'aimantation de MnAs disparaît de façon discontinue et l'ordre ferromagnétique est perdu. Pour  $T > 400$  K, l'inverse de la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss indiquant que  $\gamma$ -MnAs est paramagnétique.

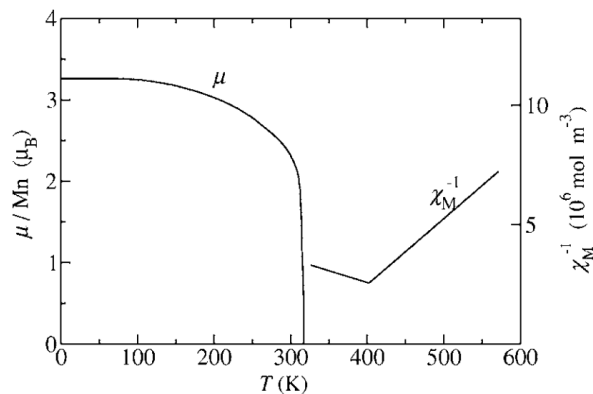


FIGURE 2.3 – Aimantation et inverse de la susceptibilité magnétique du MnAs massif en fonction de la température  $T$ . Figure tirée de [11] d'après les mesures réalisées par Guillaud [5].

Les propriétés magnétiques de  $\beta$ -MnAs sont encore aujourd'hui sujets à débat. En effet, les études s'intéressant au magnétisme dans MnAs ont montré que  $\beta$ -MnAs pouvait être antiferromagnétique ou paramagnétique. Les premières études sur MnAs identifie la transition  $\alpha - \beta$  comme étant ferromagnétique ( $\alpha$ ) vers antiferromagnétique

( $\beta$ ) [5]. En effet, l'aimantation rémanente de MnAs présente une discontinuité à la transition, ce qui n'est pas le comportement attendu lors d'une transition ferromagnétique vers paramagnétique où l'aimantation rémanente devrait disparaître continuellement à la température de Curie. L'antiferromagnétisme de  $\beta$ -MnAs permet également d'expliquer la pente négative de l'inverse de sa susceptibilité magnétique (voir figure 2.3). Mais des mesures de diffraction de neutron sur MnAs ont montré que  $\beta$ -MnAs ne possède pas d'ordre antiferromagnétique à longue portée [7] et serait donc paramagnétique. Suite à cette observation et à la détermination de la structure orthorhombique de  $\beta$ -MnAs par Wilson et Kasper [10], Bean et Rodbell [9] proposèrent un modèle, qui sera décrit en 2.1.2, permettant d'expliquer la perte d'aimantation discontinue à la transition  $\alpha - \beta$  en invoquant une dépendance au volume de l'énergie d'échange. Plus récemment, des calculs DFT réalisés par Łazewski *et al.* [43, 44] montrent que  $\beta$ -MnAs ne serait antiferromagnétique qu'à courte portée dû à la présence de fluctuations paramagnétiques, ce qui expliquerait les résultats obtenus par diffraction de neutron [7].

### 2.1.2 Transition de phase $\alpha - \beta$

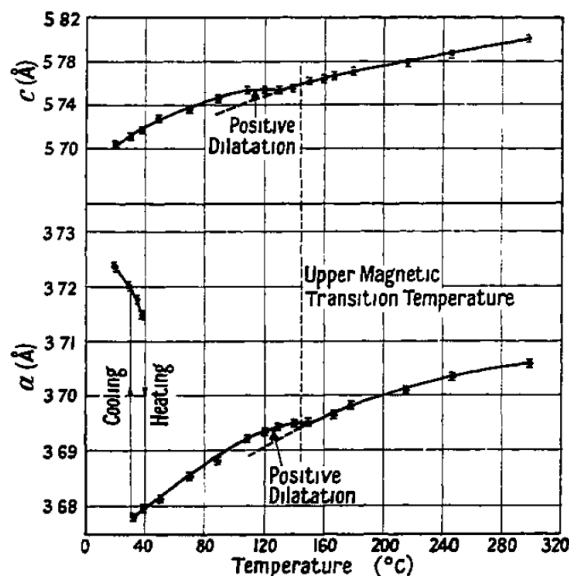


FIGURE 2.4 – Paramètre de maille  $a_{hexa}$  ( $a$  sur cette figure) et  $c_{hexa}$  ( $c$  sur cette figure) de MnAs en fonction de la température. Figure tirée de [6].

La transition  $\alpha - \beta$  est une transition magnéto-structurale du premier ordre ayant à lieu 313 K et présentant une hystérésis thermique d'environ 5 K. Lors de cette transition, la structure cristallographique de MnAs passe de la structure hexagonale ( $\alpha$ -MnAs) à l'orthorhombique ( $\beta$ -MnAs) [10], et s'accompagne d'une discontinuité en température du paramètre de maille  $a_{hexa}$  [6, 8] (figure 2.4).

Afin de décrire la transition  $\alpha - \beta$  dans l'hypothèse où  $\beta$ -MnAs serait paramagnétique, Bean et Rodbell [9] proposèrent un modèle afin d'expliquer la perte d'aimantation discontinue à la transition. Dans l'approximation du champ moléculaire, ils firent l'hypothèse centrale que la température de Curie de MnAs dépend du volume comme :

$$T_c = T_0 \left[ 1 + \beta \frac{(v - v_0)}{v_0} \right] \quad (2.1)$$

où  $T_c$  est la température de Curie,  $T_0$  est la température de Curie si le réseau était incompressible,  $v$  est le volume, et  $v_0$  est le volume en l'absence d'interaction d'échange. Cette hypothèse permet de prendre en compte une énergie d'échange qui dépend des distances inter-atomiques. En minimisant l'énergie libre de Gibbs (ou enthalpie libre) d'un système de  $N$  atomes magnétiques de moment angulaire total  $J$  dans l'approximation du champ moléculaire isotrope, Bean et Rodbell ont pu reproduire avec un bon accord le comportement en température de l'aimantation de MnAs. Sur la figure 2.5, les évolutions en fonction de la température réduite  $T/T_0$  (avec  $T_0 = 285$  K) de l'aimantation réduite  $\sigma$  de MnAs mesurée et calculée par ce modèle sont données. Ce modèle permet en particulier de décrire la discontinuité de l'aimantation à la transition. Néanmoins, certains comportements de MnAs ne sont pas décrits comme une transition haut-spin/bas-spin qui accompagnerait le changement de structure hexagonale/orthorhombique [45, 11], ou encore le fait que MnAs ne soit pas un milieu isotrope.

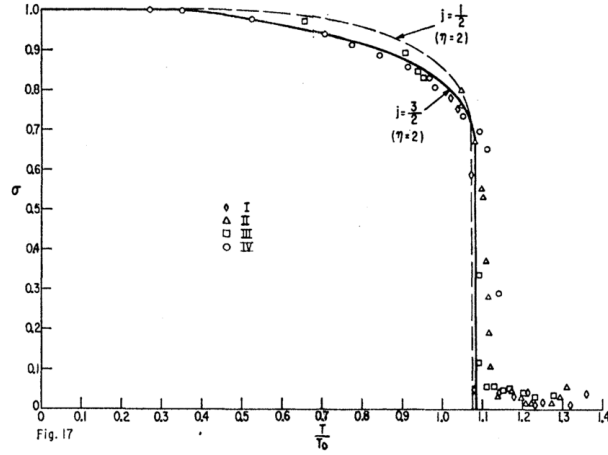


FIGURE 2.5 – Aimantation réduite  $\sigma = M/M_s$  (où  $M_s$  est l'aimantation maximale à saturation) en fonction de la température réduite  $T/T_0$ . Les points donnent les mesures de Bean et Rodbell(I-III), et de Guillaud(IV). La ligne continue est donnée par le modèle de Bean et Rodbell pour  $J = 3/2$  et  $\eta = 3Nk_B T_0 \beta^2 / 2 = 2$  (où  $k_B$  est la constante de Boltzmann), et  $J = 1/2$  et  $\eta = 2$  pour la ligne pointillée. Figure tirée de [9].

L'étude la plus récente s'intéressant aux transitions de phase dans MnAs a été réalisée par Łażewski *et al.* [43, 44]. Leurs calculs de DFT (pour *Density Functional Theory*) montrent que MnAs ne peut être ferromagnétique que si sa structure est hexagonale, et que la phase orthorhombique  $\beta$  serait antiferromagnétique à courte portée dû à la présence de fluctuations paramagnétiques, ou bien encore aurait des configurations magnétiques plus complexes non précisées. Dans leur modèle, la transition  $\alpha - \beta$  est d'origine entropique : du fait de la différence d'entropie magnétique entre ces deux phases, c'est la phase  $\beta$  antiferromagnétique à courte portée qui permet de minimiser l'énergie libre de MnAs au-delà de la température de transition comme on peut le voir sur la figure 2.6. Sur cette figure, l'énergie libre  $F$  du MnAs orthorhombique et antiferromagnétique à courte portée (noté *orthorhombic SR-AFM*) est inférieure à celle du MnAs hexagonale et ferromagnétique (noté *hexagonal FM*) lorsque  $T_c < T < T_t$ .

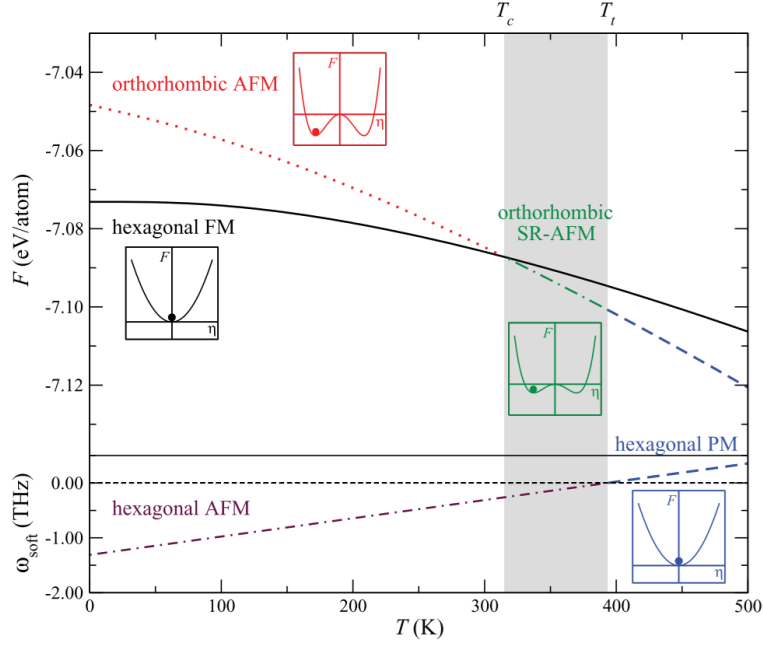


FIGURE 2.6 – En haut, énergie libre totale  $F$  de MnAs des structures hexagonale ferromagnétique, orthorhombique antiferromagnétique, et hexagonale paramagnétique en fonction de la température.  $T_c$  est la température de transition  $\alpha - \beta$ , et  $T_t$  celle de la transition  $\beta - \gamma$ . En bas, fréquence  $\omega_{soft}$  du phonon au point  $M$  de la première zone de Brillouin de la structure hexagonale en fonction de la température. La fréquence du mode est positive uniquement lorsque  $T > T_t$  où MnAs est de structure hexagonale et paramagnétique (PM). Les fréquences  $\omega_{soft}$  indiquées lorsque  $T < T_t$  sont calculées en supposant une structure hexagonale avec un ordre antiferromagnétique. Figure tirée de [44].

### 2.1.3 Transition de phase $\beta - \gamma$

La transition  $\beta - \gamma$  est une transition magnéto-structurale du second ordre. Lors de la transition  $\beta - \gamma$  à  $T = 400$  K (à pression atmosphérique), on observe des inflexions de ses paramètres de maille à la transition (figure 2.4) et de l'inverse de sa susceptibilité magnétique (voir 2.3). Lorsque la température augmente, la distorsion orthorhombique à la structure hexagonale de  $\beta$ -MnAs (voir 2.1.4) diminue jusqu'à s'annuler continument à la transition  $\beta - \gamma$ . En l'absence de distorsion orthorhombique,  $\gamma$ -MnAs retrouve la structure hexagonale de  $\alpha$ -MnAs [10].

Selon Łażewski *et al.* [43, 44], un phonon mou serait impliqué dans la transition  $\beta - \gamma$ . Un phonon mou est un phonon dont la fréquence diminue à mesure que l'on s'approche de la température de transition, puis s'annule continument lorsque la transition a lieu. On parle alors d'amollissement du phonon. Lorsque sa fréquence devient nulle, le phonon mou entraîne une distorsion de la structure en déplaçant les atomes au sein de la maille indépendamment du temps. Selon Łażewski *et al.*, il existerait un phonon mou permettant d'expliquer la transition  $\gamma$  vers  $\beta$  au point  $M$  de la première zone de Brillouin de la structure hexagonale dont la fréquence  $\omega_{soft}$  calculée par DFT est donnée en figure 2.6. Lorsque  $T > T_t$ , la fréquence  $\omega_{soft}$  de ce phonon dans  $\gamma$ -MnAs (noté "hexagonal PM" sur la figure) diminue à mesure que  $T$  s'approche de  $T_t$ , et s'annule à  $T_t$ .

Dans le cas où la transition se fait depuis  $\beta$ -MnAs vers  $\gamma$ -MnAs, le phonon mou

au point  $M$  de la première zone de Brillouin de la structure hexagonale se retrouve au point  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin de la structure orthorhombique. D'après Łażewski *et al.*, un amollissement de ce phonon au point  $\Gamma$  est également observé dans la transition  $\beta$  vers  $\gamma$  bien qu'ils ne donnent pas l'évolution de sa fréquence en fonction de la température. Dans leur modèle,  $\omega_{soft}$  est de l'ordre de 1 THz et dépend de l'aimantation de MnAs.

### 2.1.4 Facteurs de structure des phases hexagonales et orthorhombique

L'expression des facteurs de structure de MnAs est nécessaire à l'interprétation des résultats des mesures de diffraction des rayons X. En effet, les phases de structure hexagonale ( $\alpha$  et  $\gamma$ ) ne possèdent pas les mêmes facteurs de structure que la phase  $\beta$  de structure orthorhombique. Ceci permettra de distinguer les phases d'où proviennent les différents pics de diffraction.

Le groupe d'espace  $Pnma$  de la phase  $\beta$  de MnAs est un sous-groupe du groupe d'espace  $P6_3/mmc$  des phases  $\alpha$  et  $\gamma$ . Le groupe d'espace  $Pnma$  peut donc décrire la structure des trois phases de MnAs. Wilson et Kasper ont déterminé que les atomes de Mn et As se trouvent tous les deux en position de Wyckoff 4(c) dans ce groupe d'espace [10] (tableau 2.1).

Sites de Wyckoff 4(c) du groupe d'espace $Pnma$
(u, 1/4, w)
(-u+1/2, 3/4, w+1/2)
(-u, 3/4, -w)
(u+1/2, 1/4, -w+1/2)

TABLE 2.1 – Positions des sites de Wyckoff 4(c) du groupe d'espace  $Pnma$ .

Les valeurs de  $u$  et de  $w$  prises par les atomes de Mn et de As de chaque phase de MnAs sont données dans le tableau 2.2 et ont été déterminées par Wilson et Kasper [10].

Phase	$u_{Mn}$	$w_{Mn}$	$u_{As}$	$w_{As}$
$\alpha$ -MnAs, $\gamma$ -MnAs	0	1/4	1/4	-1/12
$\beta$ -MnAs	-0.0047	0.2229	0.2745	-0.0816

TABLE 2.2 – Valeurs de  $u$  et  $w$  permettant de décrire les positions atomiques relatives des atomes de Mn et de As dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  de MnAs. Les valeurs pour la phase  $\beta$  ont été déterminées par Wilson et Kasper à 328 K [10].

Les positions atomiques relatives des structures de symétrie hexagonale (phases  $\alpha$  et  $\gamma$ ) sont fixées par symétrie. Si les paramètres  $u$  et  $w$  sont différents de ceux du tableau 2.2, la structure n'est plus hexagonale mais devient orthorhombique. Ces paramètres peuvent varier avec la température pour la phase  $\beta$ , et leurs valeurs données dans le tableau 2.2 n'ont été déterminées qu'à 328 K. Connaissant les positions des atomes

de Mn et de As, on peut maintenant calculer les facteurs de structures des phases de MnAs à 9,5 keV, énergie des rayons X qui seront utilisés pour les expériences présentées aux chapitres 5 et 6.

Phase	$ F_{006} ^2$	$ F_{026} ^2$	$ F_{406} ^2$	$ F_{105} ^2$
$\alpha$ -MnAs, $\gamma$ -MnAs	13568	10697	9555	0
$\beta$ -MnAs	8941	7074	4676	6394

TABLE 2.3 –  $|F_{hkl}|^2$  calculés pour les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de MnAs à 9,5 keV. Les facteurs de structure de la phase  $\alpha$  sont indépendants de la température tandis que ceux de  $\beta$ -MnAs sont donnés à 328 K d'après [10].

### Distorsion orthorhombique

On peut montrer que toute distorsion orthorhombique de la structure hexagonale mène à une augmentation du facteur de structure des réflexions 105 et 505. Pour cela, on définit des facteurs de distorsion orthorhombique  $\delta_{Mn}$  et  $\delta_{As}$  comme :

$$\begin{aligned} u_{Mn} &= u_{Mn}^{hexa} + \delta_{Mn} \times (u_{Mn}^{beta} - u_{Mn}^{hexa}) \\ w_{Mn} &= w_{Mn}^{hexa} + \delta_{Mn} \times (w_{Mn}^{beta} - w_{Mn}^{hexa}) \\ u_{As} &= u_{As}^{hexa} + \delta_{As} \times (u_{As}^{beta} - u_{As}^{hexa}) \\ w_{As} &= w_{As}^{hexa} + \delta_{As} \times (w_{As}^{beta} - w_{As}^{hexa}) \end{aligned}$$

où les exposants *hexa* et *beta* font référence aux valeurs prises par les coefficients  $u_{Mn}$ ,  $w_{Mn}$ ,  $u_{As}$  et  $w_{As}$  pour la structure hexagonale et pour la structure de la phase  $\beta$  du massif à 328 K. Ces relations signifient que les positions atomiques des atomes de Mn et de As varient linéairement et indépendamment depuis les positions de la structure hexagonale jusqu'à celles de la structure orthorhombique. Lorsque  $\delta_{Mn} = \delta_{As} = 1$ , les positions atomiques sont celles de la phase  $\beta$  à  $T = 328$  K, et sont celles de la structure hexagonale lorsque  $\delta_{Mn} = \delta_{As} = 0$ .

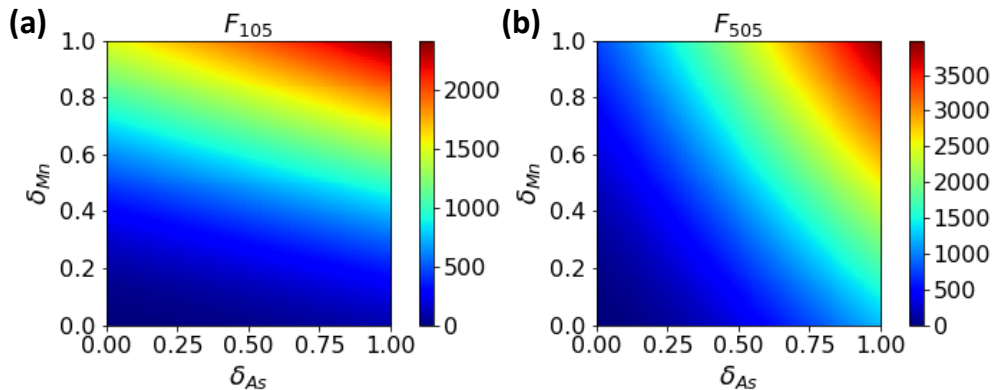


FIGURE 2.7 – Facteurs de structure (a)  $F_{105}$  et (b)  $F_{505}$  calculés à 9,5 keV en fonction de  $\delta_{Mn}$  et de  $\delta_{As}$ .

On peut alors calculer les facteurs de structure  $F_{105}$  et  $F_{505}$  à 9,5 keV en fonction de  $\delta_{Mn}$  et de  $\delta_{As}$  (figure 2.7).  $F_{105}$  et  $F_{505}$  ne sont nuls que lorsque  $\delta_{Mn}$  et  $\delta_{As}$  sont nuls.

Ces réflexions sont donc interdites à la phase  $\alpha$  et leurs intensités sont très sensibles à la distorsion orthorhombique.

## 2.2 Propriétés de MnAs/GaAs(001)

Par rapport aux propriétés du MnAs massif qui ont été exposées dans la partie précédente, plusieurs propriétés nouvelles apparaissent lorsque MnAs est épitaxié sur un substrat de GaAs(001) dont la croissance sera détaillée en 3.1.

### 2.2.1 Relations d'épitaxie entre MnAs et GaAs(001)

Deux types d'épitaxies ( $A$  et  $B$ ) de MnAs sur GaAs(001) existent et sont représentées schématiquement sur la figure 2.8, d'après [46]. Dans l'épitaxie de type  $A$ , le vecteur  $\vec{c}_{hexa}$  du MnAs est orienté dans le plan selon la direction  $[1\bar{1}0]$  du GaAs, tandis qu'il est orienté selon la direction  $[110]$  dans l'épitaxie de type  $B$ . Les différentes variantes de ces épitaxies sont définies selon l'inclinaison du vecteur  $\vec{c}_{hexa}$  par rapport au plan du film. Dans cette thèse, on ne s'intéresse qu'à l'épitaxie de type  $A_0$  de MnAs sur GaAs(001).

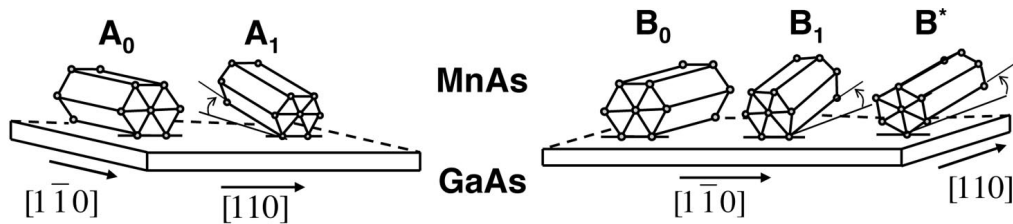


FIGURE 2.8 – Illustration des épitaxies de type  $A$  et  $B$  de MnAs sur GaAs(001), tirée de [46]. Dans le cas des variantes  $A_1$ ,  $B_1$  et  $B^*$ , le vecteur  $\vec{c}_{hexa}$  est inclinée par rapport au plan du film.



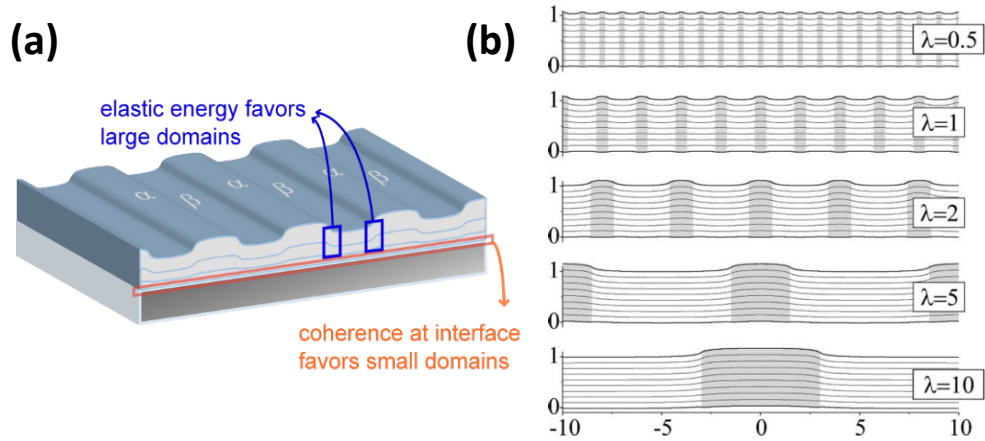
2.2.2 Coexistence des phases  $\alpha$  et  $\beta$  de MnAs


FIGURE 2.9 – (a) Compétition entre contrainte à l’interface et énergie élastique entre domaines permettant la formation de bandes. (b) Déplacement (agrandi 10×) de MnAs dans la direction normale au plan du film calculé par le modèle de Kaganer *et al.*, tiré de [47].  $2\lambda$  est la période des bandes,  $\xi$  la proportion de phase  $\alpha$ , le misfit entre les paramètres  $c$  des phases  $\alpha$  et  $\beta$  est de  $\eta = 0.01$ .

Dans l’épitaxie  $A_0$  de MnAs sur GaAs(001), une coexistence entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  apparaît entre environ 283 et 313 K. La croissance de l’épitaxie  $A_0$  de MnAs étant réalisée à haute température (dans sa phase  $\gamma$ , voir 3.1) et du fait des grandes différences entre les coefficients de dilatation thermique du MnAs et du GaAs, la couche de MnAs se retrouve contrainte élastiquement dans le plan lorsque la température diminue. La coexistence  $\alpha - \beta$  apparaît alors comme un moyen de minimiser l’énergie élastique du film, comme l’ont montré Kaganer *et al.* [47]. En effet, les paramètres de maille de la phase  $\beta$  sont inférieurs à ceux de la phase  $\alpha$  ce qui permet de relaxer les contraintes latérales. Ces bandes sont parallèles à la direction  $[1\bar{1}0]$  du GaAs(001), correspondant à l’axe  $\vec{c}_{hexa}$  ou  $\vec{a}_{ortho}$  de MnAs dans l’épitaxie de type A.

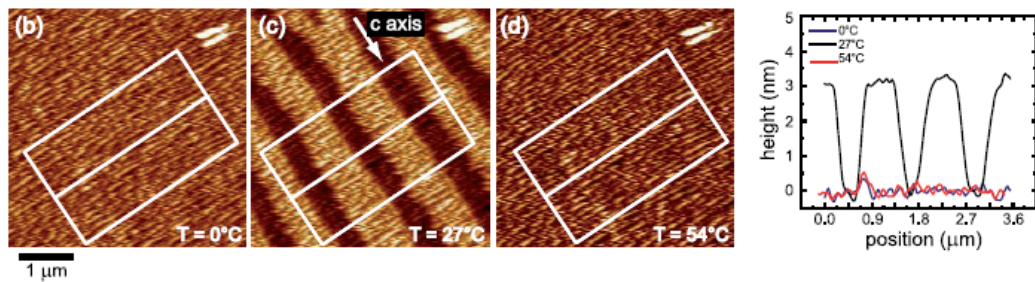


FIGURE 2.10 – Images STM d’une couche de 280 nm de MnAs épitaxiée sur GaAs(001) à 273, 300 et 327 K, et profil de hauteur selon l’axe perpendiculaire à l’axe  $c$  hexagonal. Figure adaptée de [36].

Lorsque les phases  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent dans MnAs/GaAs(001), deux effets s’opposent. Le long de l’interface MnAs/GaAs, la contrainte est cohérente (il s’agit d’une épitaxie) de période correspondant à quelques mailles atomiques ce qui favorise l’apparition d’une structure périodique en bandes  $\alpha$ - $\beta$  de courte période. Mais l’énergie élastique due aux interfaces entre domaines adjacents a un coût en énergie favorisant des domaines larges.

Ce mécanisme permet de relaxer la contrainte selon la direction  $[1\bar{1}0]$  du GaAs. Selon la direction  $[110]$ , c'est l'apparition d'un réseau de dislocations qui permet de relaxer ces contraintes. Ces deux contributions en compétition selon  $[1\bar{1}0]$ , représentées en figure 2.9(a), et l'apparition de dislocations selon  $[110]$  poussent les phases  $\alpha$  et  $\beta$  à coexister en s'auto-organisant sous forme de bandes périodiques orientées le long de l'axe  $[1\bar{1}0]$  du GaAs et de période  $p = 4.8e_{MnAs}$  où  $e_{MnAs}$  est l'épaisseur de la couche de MnAs. La figure 2.10 montre des images STM d'une couche de MnAs de 280 nm : une modulation de période  $p \simeq 1340$  nm de la hauteur de MnAs est observée avec une amplitude de 3 nm à 300 K.

La figure 2.9(b) représente un film de MnAs épitaxié sur GaAs(001) et déformée sous l'effet des contraintes épitaxiales suivant le modèle de Kaganer *et al.*. Comme les paramètres de maille des phases  $\alpha$  et  $\beta$  diffèrent d'environ 1% (voir figure 2.4) et que le film est toujours rattaché au substrat, il apparait une modulation de hauteur permettant d'observer les bandes par STM[36], ou encore de les étudier par diffraction [18].

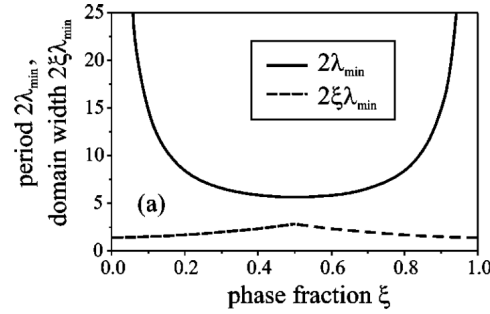


FIGURE 2.11 – Période des bandes  $2\lambda_{min}$  permettant de minimiser l'énergie élastique en fonction de la proportion  $\xi_\alpha$  de phase  $\alpha$  calculée selon le modèle de Kaganer *et al.* . Tiré de [47].

En réalité, la période des bandes dépend de la proportion volumique  $\xi_\alpha$  de la phase  $\alpha$  comme le montre la figure 2.11. Lorsque  $\xi_\alpha < 20\%$  ou lorsque  $\xi_\alpha > 80\%$  (c'est à dire lorsque  $\xi_\beta < 20\%$ ), la période des bandes augmente. En dehors de ces cas limites, la période peut être estimée à environ  $5e_{MnAs}$ .

La hauteur de la modulation de surface est donnée par la différence entre les paramètres de maille  $c_{ortho}$  des phases  $\alpha$  et  $\beta$  à la coexistence et a été mesuré en fonction de la température par diffraction des rayons X par Kaganer *et al.* (donnés en figure 2.12). L'écart relatif entre les paramètres  $c_{ortho}$  des bandes  $\alpha$  et  $\beta$  diminue linéairement avec la température entre 2 et 0,5% et se répercute entièrement sur la hauteur de la modulation de surface.

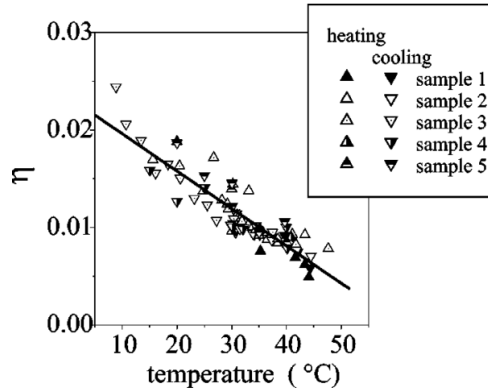


FIGURE 2.12 – Ecart relatif  $\eta$  entre les paramètres  $c$  des phases  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de la température dans MnAs/GaAs(001). Tiré de [47].

### 2.2.3 Domaines magnétiques de MnAs

MnAs possède un axe magnétiquement dur selon  $\vec{c}_{hexa}$ . Combiné à l'anisotropie de forme due à l'épaisseur du film dans MnAs/GaAs(001), ceci conduit à une aimantation préférentiellement orientée dans le plan du film selon l'axe  $\vec{a}_{hexa}$  perpendiculaire aux bandes [48]. Les domaines magnétiques se répartissent majoritairement comme représenté sur la figure 2.13 montrant différentes configurations dans une bande  $\alpha$ .

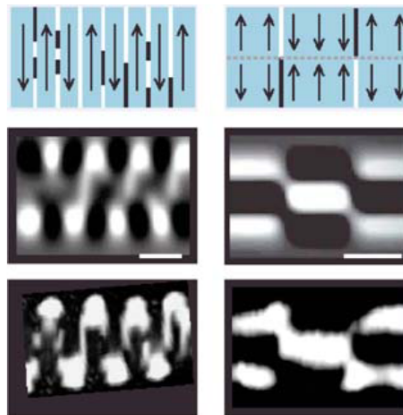


FIGURE 2.13 – Domaines magnétiques majoritaires dans MnAs. En haut : représentations schématiques de l'aimantation vue d'au-dessus du film. Les bandes noires et blanches entre les domaines correspondent à des parois de Bloch avec une aimantation pointant respectivement hors et dans le film. Au centre : Simulations d'images MFM (magnetic force microscopy) correspondant aux domaines représentés en haut de la figure. En bas : Mesures MFM d'une couche de 180 nm de MnAs. Figure adaptée de [48].

### 2.2.4 Champ dipolaire de surface

Dans les couches minces dont l'aimantation est orientée majoritairement dans le plan, le champ de fuite magnétique à proximité de la surface est très souvent faible et provient surtout des parois de domaines dont l'aimantation est orientée hors plan.

Dans MnAs, la formation de bandes  $\alpha$  -  $\beta$  permet l'apparition d'un champ dipolaire magnétique provenant des bandes  $\alpha$  que l'on peut représenter comme des pavés droits (voir 2.14). La composante  $H_x$  du champ de fuite est opposée à l'aimantation de MnAs aux positions  $x$  situées juste au-dessus de la bande  $\alpha$ , mais est dans la même direction en dehors.

Comme chaque bande  $\alpha$  est entourée de bandes  $\beta$  sans aimantation rémanente, le champ dipolaire magnétique des bandes  $\alpha$  n'est pas compensé par le champ dipolaire des bandes  $\alpha$  voisines et peut atteindre plusieurs centaines d'Oersted selon  $\vec{x}$  à proximité de la surface. Si les bandes  $\alpha$  ferromagnétiques sont trop proches, leurs champs dipolaires respectifs s'opposent et s'annule si celles-ci sont en contact : la présence de bande est donc un pré-requis à l'apparition de ce champ dipolaire.

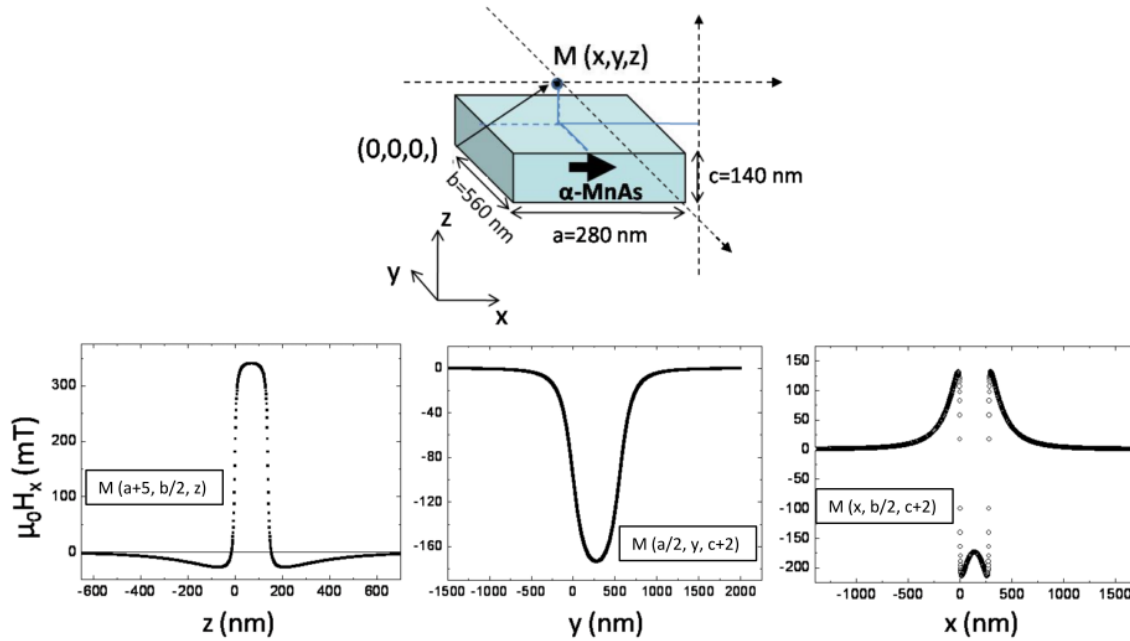


FIGURE 2.14 – En représentant les domaines magnétiques comme des pavés droits, on peut estimer l'amplitude du champ dipolaire magnétique dans la direction  $\vec{x}/\vec{a}_{hexa}$  ( $H_x(x, y, z)$ ) issue de chacun des domaines. Figure tirée de [49].

## 2.3 Propriétés de Fe/MnAs/GaAs(001)

### 2.3.1 Relations d'épitaxie entre Fe et MnAs

Les échantillons de Fe/MnAs/GaAs(001) sont obtenus par croissance épitaxiale d'une couche de Fe, dont la structure est cubique centrée, sur un échantillon de MnAs/GaAs(001) porté à 423 K. L'orientation des axes cristallographiques de la couche de Fe par rapport à ceux du MnAs et du GaAs est précisée en figure 2.15. Les épaisseurs typiques des couches de Fe étudiées sont de l'ordre de 2 à 3 nm. En épitaxiant Fe sur MnAs, une zone d'interdiffusion se forme et peut être observée par TEM dans le cas de couches plus épaisses [50], ce qui peut expliquer certains couplages magnétiques observés entre ces deux couches. De plus, la modulation de hauteur du film de MnAs se répercute sur la couche de Fe car la relation d'épitaxie entre Fe et MnAs force la couche de Fe à suivre la géométrie adoptée par la surface de MnAs.

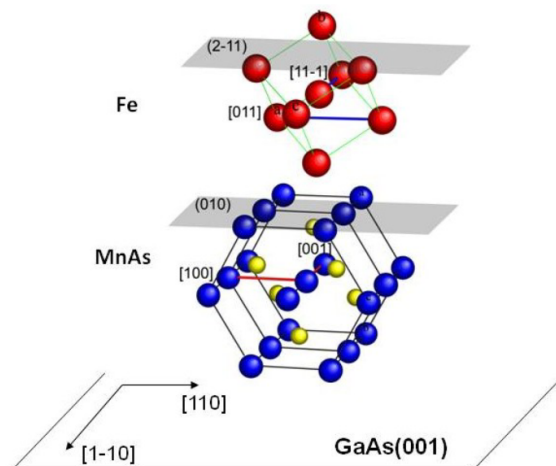


FIGURE 2.15 – Epitaxie de Fe MnAs/GaAs (001) avec les relations épitaxiales  $[1\bar{1}1]$  Fe //  $[001]$ MnAs et Fe $(\bar{2}11)$  // MnAs(010). Figure tirée de [49].

### 2.3.2 Couplage magnétique entre Fe et MnAs

Deux types de couplage sont observés entre les couches de Fe et de MnAs. Le premier est un couplage d'échange dans lequel l'aimantation de MnAs entraîne celle de Fe. On l'observe en réalisant des cycles d'hystérésis magnétiques (chapitre 4) principalement à basse température lorsque la proportion de  $\alpha$ -MnAs est importante.

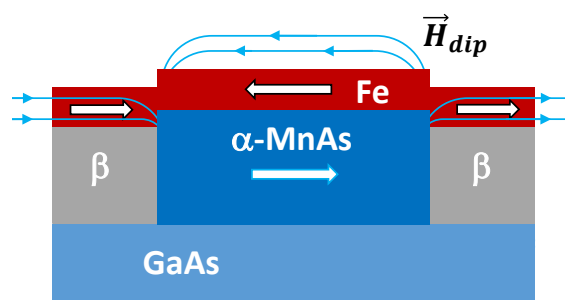


FIGURE 2.16 – Schéma représentant les lignes du champ dipolaire issu des bandes  $\alpha$  de MnAs (lignes bleues). Les domaines magnétiques de Fe situés au-dessus des bandes  $\alpha$  s'orientent antiparallèlement à l'aimantation de MnAs, tandis que ceux situés au-dessus des bandes  $\beta$  sont parallèles.

Le second couplage observé est dû au champ dipolaire issu des bandes  $\alpha$  décrit en 2.2.4. L'amplitude de ce champ dipolaire étant supérieure au champ coercitif des couches de Fe étudiées, les domaines magnétiques de Fe suivent l'orientation du champ dipolaire comme illustré en figure 2.16.

### 2.3.3 Renversement de l'aimantation de Fe par contrôle de la température dans Fe/MnAs/GaAs(001)

Quand le champ dipolaire est supérieur au champ coercitif du Fe, les orientations des domaines magnétiques de Fe sont représentatives de l'orientation du champ dipolaire local. Il a déjà été montré que ce couplage dipolaire peut être exploité afin d'orienter

dans un cycle thermique l'aimantation du Fe dans la direction opposée à celle de MnAs [35].

Le cycle thermique commence à basse température lorsque MnAs est entièrement dans sa phase  $\alpha$ . Les aimantations des couches de Fe et de MnAs sont saturées dans la même direction, puis sont laissées à rémanence : leurs aimantations sont alors parallèles. La configuration de départ est représentée en figure 2.17(1).

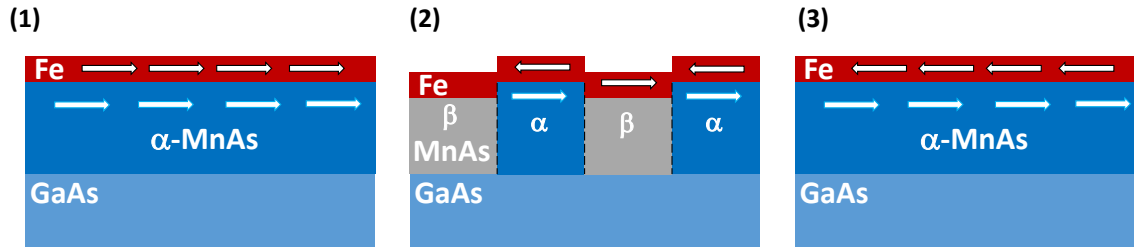


FIGURE 2.17 – Étape (1) : une impulsion magnétique sature les couches de Fe et de MnAs à basse température, les laissant orientées dans la même direction à rémanence. Étape (2) : En augmentant la température, des bandes se forment et le champ dipolaire magnétique apparaît et renverse uniquement l'aimantation des domaines magnétiques de Fe situés au-dessus de bandes  $\alpha$ , tandis que les autres domaines de Fe restent inchangés. Étape (3) : En revenant à la température de départ, MnAs retourne dans sa phase  $\alpha$  et l'aimantation de la couche de Fe se retrouve renversée par rapport à la configuration initiale (1).

Ensuite, on augmente la température de sorte à former des bandes dans MnAs. Le champ dipolaire issu des bandes  $\alpha$  renverse l'aimantation des domaines de Fe situés à leur aplomb, tandis que les domaines situés au-dessus des bandes  $\beta$  conservent leurs orientations de départ du fait de l'orientation du champ dipolaire donnée en figure 2.16. L'orientation des domaines magnétiques se retrouvent alors comme représenté sur la figure 2.17(2).

Enfin, on abaisse la température ce qui augmente dans un premier temps la largeur des bandes  $\alpha$ , puis fait disparaître les bandes. L'aimantation de Fe se renverse (figure 2.17(3)) alors de plus en plus à mesure que les bandes  $\alpha$  s'élargissent jusqu'à être entièrement renversée lorsque les bandes disparaissent. L'élément clef de ce processus de renversement est donc la formation de bandes  $\alpha - \beta$ .

### 2.3.4 Renversement de l'aimantation de Fe par impulsion laser

En plus du mécanisme décrit dans la partie 2.3.3, il est également possible de renverser localement l'aimantation de Fe en excitant la surface de Fe/MnAs/GaAs(001) via une impulsion laser femtoseconde. La preuve de concept ainsi que les premières informations sur le processus à l'œuvre ont été apportées via une expérience pompe optique - sonde X de diffusion résonante résolue en temps sur le laser à électrons libres FERMI [18] (voir 3.4.1 et 3.4.3).

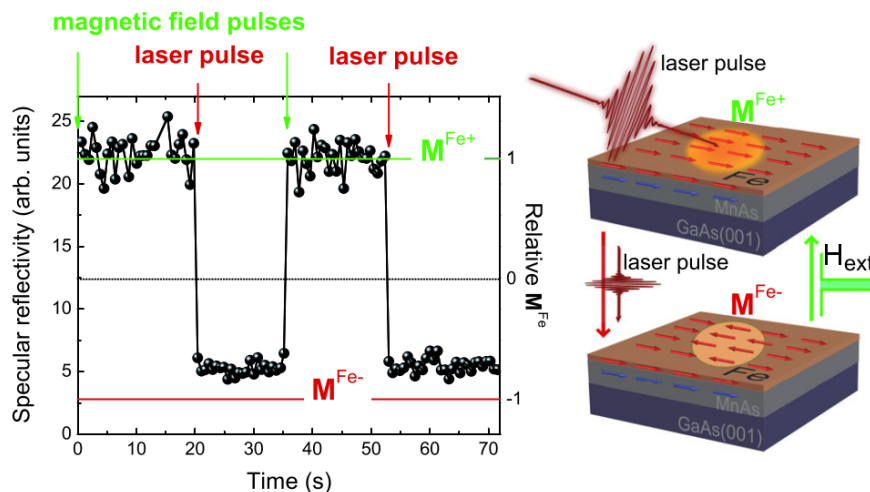


FIGURE 2.18 – A gauche : aimantation relative de la couche de Fe mesurée par diffusion résonnante de rayons X en fonction du temps. Une impulsion magnétique est appliquée (en vert) de sorte à obtenir la configuration initiale de la figure 2.17(1). Figure tirée de [18].

Un exemple de renversement de l'aimantation de Fe obtenu par excitation laser femtoseconde est donné en figure 2.18. Une impulsion magnétique est initialement appliquée afin d'obtenir la configuration magnétique déjà décrite en figure 2.17(1). Une impulsion laser d'une durée de 100 fs excite ensuite localement Fe/MnAs et l'on observe plusieurs millisecondes plus tard que l'aimantation de Fe a été renversée. Cette opération peut ensuite être répétée comme on peut le voir sur la figure 2.18.

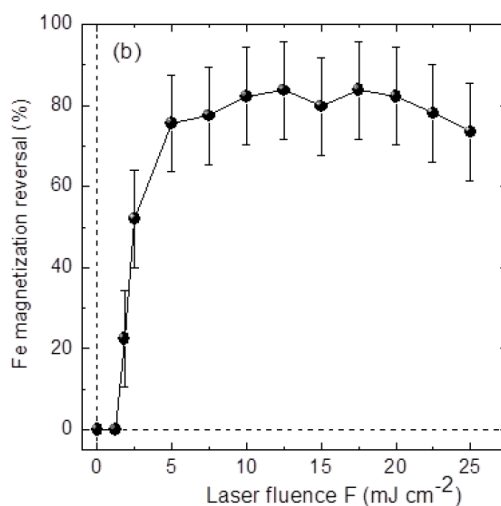


FIGURE 2.19 – Fraction de l'aimantation du Fe renversée après l'excitation laser en fonction de la fluence  $F$  des impulsions. Figure tirée de [51].

Ce processus de renversement possède un seuil en fluence comme on peut le voir sur la figure 2.19 donnant l'aimantation de Fe renversée en fonction de la fluence du laser excitant la surface de Fe/MnAs. Pour des fluences inférieures à environ  $1 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , l'aimantation de Fe n'est pas affectée par l'excitation laser. Mais pour des fluences plus importantes (entre 2 et  $5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour cet échantillon), l'aimantation de Fe se renverse

de plus à plus à mesure que l'on augmente la fluence jusqu'à atteindre un maximum d'aimantation renversée de  $\sim 80\%$  au-delà de  $\sim 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Il existe donc une fluence seuil dans le processus de renversement de l'aimantation de Fe dans Fe/MnAs induit par une impulsion laser femtoseconde. Les résultats de cette expérience montrent que la modulation de surface due aux bandes était moins marquée après l'excitation laser, et que des structures de périodes inférieures aux bandes peuvent se former.

Mais les détails du mécanisme à l'œuvre n'a pas pu être étudié à ce jour. En effet, cette expérience était limitée aux premières 400 ps suivant l'excitation laser, durée pendant laquelle aucun renversement n'avait encore eu lieu.

Afin d'obtenir d'avantage d'informations sur le mécanisme à l'œuvre dans le renversement de l'aimantation de Fe induit par excitation laser femtoseconde, des expériences pompe optique - sonde X de diffraction des rayons X résolue en temps ont été réalisées sur des échantillons de MnAs/GaAs(001) et seront présentées au chapitre 6.



# Chapitre 3

## Description expérimentale

### 3.1 Croissance par épitaxie par jets moléculaires de MnAs

Tout au long de cette thèse, on s'intéresse aux propriétés magnétiques et structurales de l'épitaxie de type  $A_0$  de MnAs sur GaAs(001) (voir 2.2.1) obtenue par épitaxie par jets moléculaires, ou MBE pour *molecular beam epitaxy*. La première croissance de MnAs épitaxié sur substrat de GaAs(001) a été réalisée par MBE en 1994 par Tanaka *et al.* [12]. Les couches étudiées dans cette thèse ont été réalisées suivant un protocole semblable sur le bâti de croissance de l'INSP, ainsi que sur celui du *State key laboratory of superlattices and microstructures*.

Le *State Key Laboratory for Superlattices and Microstructures* fait partie de l'*Institute for Semiconductors* de l'Académie des Sciences Chinoise à Beijing. Le laboratoire travaille dans le domaine des systèmes de basse dimensionnalité, comme les boîtes quantiques et les dispositifs pour l'électronique de spin. Pour la croissance des échantillons, le laboratoire est équipé de deux chambres MBE, une dédiée aux nanostructures à base de GaAs (boîtes quantiques, dispositifs optoélectroniques) [52], l'autre dédiée à la croissance de semi-conducteurs magnétiques [53, 54]. Cette dernière a été utilisée pour la croissance de couches MnAs épitaxiées sur GaAs [55]. Le laboratoire a préparé pour nos études une série d'échantillons avec des épaisseurs variant entre 20 et 180 nm. Les détails de la méthode de préparation sont les mêmes que pour la croissance effectuée à l'INSP (voir suite de cette partie).

L'épitaxie par jets moléculaires est une technique de croissance permettant d'obtenir des matériaux d'épaisseurs contrôlées à la couche atomique près, de haute qualité cristalline et épitaxiés sur des substrats monocristallins. Pour cela, on évapore des matériaux placés dans des cellules à effusion de Knudsen dont le flux de sortie, contrôlable par la température de la cellule, est dirigé vers la surface de l'échantillon. Ces opérations sont réalisées sous ultravide afin que la faible quantité d'atomes sortant des cellules atteigne la surface suivant une trajectoire balistique, et afin de limiter le nombre d'impuretés dans le film. Les atomes atteignant la surface sont ensuite adsorbés ou réagissent avec elle suivant différents processus physico-chimiques dépendants des éléments en jeu.

La croissance de l'épitaxie  $A_0$  du MnAs sur GaAs(001) nécessite de préparer l'état de surface du GaAs. Ce paramètre est crucial si l'on souhaite obtenir des couches de la bonne épitaxie. Pour ce faire, l'état de surface est suivi tout au long de la croissance par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED).

### Préparation du substrat de GaAs

Le substrat de GaAs(001) est d'abord dégazé à 473 K sous ultravide, puis est porté à 873 K sous flux de As afin de désorber la couche d'oxyde natif de GaAs sans dégrader la surface. Puis, on abaisse la température à 823 K (toujours sous flux de As) où une reconstruction  $c(2 \times 4)$  de la surface du GaAs apparaît. On fait alors croître une couche tampon de GaAs qui conserve cette reconstruction, suivi d'un recuit de 10 min à 873 K permettant d'obtenir une surface plus lisse.

Le substrat est ensuite lentement refroidit à 773 K sous flux de As ce qui permet la formation de dimères As-As en surface et la formation d'une reconstruction  $c(4 \times 4)$  riche en As. D'après Arai *et al.* [56], cette reconstruction favorise l'orientation de type  $A_0$  du MnAs. Un recuit à 623 K pendant 3 heures permet de stabiliser cette reconstruction avant de commencer la croissance de MnAs.

### Croissance de MnAs

La croissance de la couche de MnAs peut ensuite être réalisée à des températures comprises entre 473 et 573 K. En dehors, on n'observe aucune épitaxie et la croissance donne un film polycristallin [27].

La croissance de MnAs est amorcée par un flux de As à 473 K ce qui permet de favoriser l'épitaxie de type  $A_0$ , suivi par un flux de Mn très inférieur au flux de As (rapport As/Mn de l'ordre de 100) de sorte que la vitesse de dépôt soit très faible (de l'ordre d'une monocouche en 100 sec). Cette vitesse de déposition permet d'abaisser la rugosité due aux premières étapes de la croissance, où MnAs croît en formant des îlots, et laisse le temps aux adatoms de diffuser en surface [57]. Après cette première phase où les îlots se regroupent et forment un film, la température est augmentée à 523 K pour améliorer la qualité de la couche tout en augmentant le flux de Mn afin d'accélérer le dépôt, avec une vitesse de croissance d'environ 1,5 nm/min. Après que la couche de MnAs soit déposée, sa surface est lissée en effectuant un recuit à 573 K.

### Croissance de Fe

La croissance de Fe est également réalisée par MBE. Le substrat de MnAs/GaAs(001) est maintenu à 433 K. À cette température, MnAs est dans sa phase  $\gamma$  et sa surface est lisse en l'absence de bandes. Le Fe est évaporé depuis une cellule de Knudsen à 1693 K. Dans ces conditions, la vitesse de croissance est de 2 Å/min. Cette croissance permet d'obtenir une couche de Fe épitaxiée sur MnAs avec les relations d'épitaxie  $(2\bar{1}1)_{Fe} // (1\bar{1}00)_{MnAs} // (001)_{GaAs}$  et  $[11\bar{1}]_{Fe} // [001]_{MnAs} // [1\bar{1}0]_{GaAs}$  [3] comme schématisé sur la figure 2.15 du chapitre précédent.

### Couche protectrice de ZnSe et de GaAs

Pour éviter que les couches de Fe et de MnAs ne s'oxydent, une couche de ZnSe ou de GaAs est déposée sur le substrat de MnAs/GaAs ou de Fe/MnAs/GaAs. Leur efficacité en termes de protection est identique, et tous deux sont transparents à la longueur d'onde de 800 nm utilisée pour la pompe laser dans les expériences résolues en temps (voir chapitre 6). 5 nm de ZnSe sont déposés lors des croissances réalisées sur le bâti de l'INSP, tandis que 5 nm de GaAs sont déposés pour celles réalisées sur celui du *State key laboratory of superlattices and microstructures*.

## 3.2 Effet Kerr magnéto-optique

L'effet Kerr magnéto-optique, ou MOKE pour *magneto-optical Kerr effect*, est une technique expérimentale permettant d'accéder aux propriétés magnétiques d'un milieu par voie optique. L'effet Kerr consiste à mesurer les effets induits par la réflexion sur un matériau magnétique d'un faisceau polarisé. Il s'agit d'un changement soit de polarisation du faisceau (en rotation ou en ellipticité) soit de l'intensité lumineuse.

### 3.2.1 Indice de réfraction d'un milieu magnétique

On considère ici un milieu magnétique isotrope lorsque son aimantation s'annule et de tenseur de perméabilité magnétique  $\mu = 1$ . L'apparition d'une aimantation dans le milieu entraîne une anisotropie pour des raisons de symétrie. Si l'aimantation pointe dans une direction, le tenseur diélectrique  $\epsilon_M$  est de symétrie cylindrique autour de cette direction et des termes non-diagonaux apparaissent dans  $\epsilon_M$  qui peut être écrit, au premier ordre en l'aimantation :

$$\epsilon_M = \begin{bmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{bmatrix} + i\epsilon \begin{bmatrix} 0 & -Q_V m_P & Q_V m_T \\ Q_V m_P & 0 & -Q_V m_L \\ -Q_V m_T & Q_V m_L & 0 \end{bmatrix}$$

où  $Q_V$  est le paramètre de Voigt (complexe) dépendant du matériau, de la longueur d'onde et est proportionnel à l'aimantation [58]. L'évolution en température de  $Q_V$  provient principalement de la dépendance en température de l'aimantation  $M(T)$  [58].  $\vec{M}$  est l'aimantation du milieu et  $\vec{m}$  l'orientation de l'aimantation définie comme :

$$\vec{m} = (m_L, m_T, m_P) = \vec{M}/\|\vec{M}\|$$

où  $m_L$ ,  $m_T$ , et  $m_P$  sont parallèles aux composantes longitudinales, transverses et polaires de l'aimantation (voir figure 3.1). L'anisotropie du tenseur diélectrique entraîne l'apparition d'une biréfringence dépendant de  $\vec{M}$ . Selon la polarisation de la lumière droite (R) ou gauche (L), l'indice de réfraction du milieu  $n$  sera :

$$n_{R,L} = n(1 \pm Q_V \vec{m} \cdot \vec{u}_k) \quad (3.1)$$

où  $\vec{u}_k$  est la direction du vecteur d'onde  $\vec{k}$  de l'onde plane. L'expression de  $n_{R,L}$  se déduit des équations de propagation dans le milieu de constante diélectrique  $\epsilon_M$ .

### 3.2.2 Effet Kerr magnéto-optique

Comme les milieux magnétiques sont biréfringents, leurs réponses optiques en réflexion, transmission, et absorption dépendent de leurs propriétés magnétiques. Expérimentalement, la réponse optique de ces milieux est exploitée dans différentes géométries de mesures. Dans l'effet Faraday, on s'intéresse au changement de polarisation d'un faisceau incident transmis à travers le milieu, tandis que l'effet Kerr magnéto-optique s'intéresse aux effets en réflexion. On peut également citer les effets Voigt et Cotton-Mouton (dans les liquides) qui sont des effets magnéto-optiques dépendant de  $M^2$  contrairement aux deux précédents.

Trois géométries de mesures typiques sont exploitées dans l'effet Kerr magnéto-optique. La géométrie polaire permet de mesurer la composante hors plan de l'aimantation, la longitudinale donne accès à la composante de  $\vec{M}$  contenue dans le plan

d'incidence, tandis que la géométrie transverse donne accès à la composante perpendiculaire au plan d'incidence. Ces trois géométries sont représentées sur la figure 3.1. La géométrie polaire nécessite que le faisceau incident soit le plus proche possible de la normale. Dans les géométries polaire et longitudinale, la polarisation du faisceau réfléchi tourne et devient elliptique proportionnellement à l'aimantation de l'échantillon. Dans la géométrie transverse, c'est l'intensité du faisceau qui est modifiée selon l'aimantation du milieu.

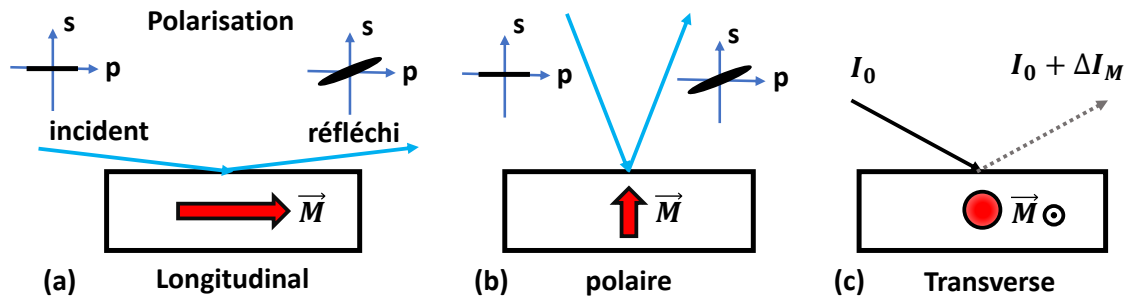


FIGURE 3.1 – Géométries de mesures MOKE (a) longitudinale, (b) polaire et (c) transverse.

### 3.2.3 Montage expérimental MOKE longitudinal de l'INSP

Le dispositif expérimental MOKE longitudinale de l'équipe *Croissance et propriétés de systèmes hybrides en couches minces* de l'INSP est schématisé en figure 3.2. Il est adapté à des mesures sur MnAs dont l'aimantation est dans le plan.

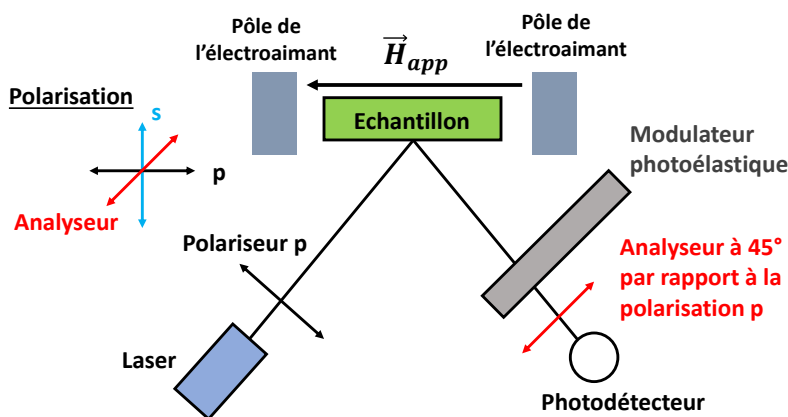


FIGURE 3.2 – Schéma du dispositif expérimental de l'INSP permettant de réaliser des mesures MOKE longitudinal. L'échantillon peut être placé sur un module Peltier équipé d'un thermocouple afin de contrôler sa température.

Ce montage permet de mesurer des signaux proportionnels à la rotation Kerr  $\theta_K$  et à l'ellipticité Kerr  $\epsilon_K$  induite par la réflexion sur la surface de l'échantillon dû à la biréfringence d'origine magnétique du milieu (effet Kerr magnéto-optique). Les ellipses de polarisation pour le faisceau incident et réfléchi sont représentées sur la figure 3.3.

Du fait qu'il existe une relation affine entre les indices de réfraction des deux polarisations circulaires et l'aimantation (voir équation 3.1),  $\theta_K$  et  $\epsilon_K$  sont proportionnelles à l'aimantation dans la direction sondée, qui est dans notre cas la longitudinale.

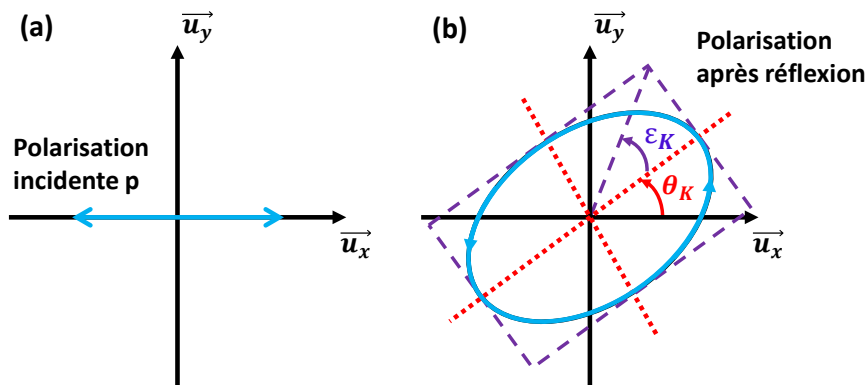


FIGURE 3.3 – Représentation de l'ellipse de polarisation pour (a) le faisceau incident de polarisation  $p$  et (b) pour le faisceau réfléchi. La polarisation du faisceau réfléchi est ici circulaire droite. La direction  $\vec{u}_x$  est située dans le plan d'incidence, tandis que  $\vec{u}_y$  lui est perpendiculaire.

Les propriétés de MnAs dépendant de la température, l'échantillon est fixé sur un module Peltier situé entre les pôles d'un électroaimant refroidi à l'air. La température de l'échantillon est contrôlée par un générateur de courant continu, tandis que le champ magnétique est contrôlé par une autre alimentation de courant. La source lumineuse utilisée est une diode laser émettant à 450 nm. La lumière sortant du laser passe ensuite à travers un polariseur  $p$  permettant de contrôler finement la polarisation du faisceau incident. Le faisceau réfléchi par l'échantillon est analysé en passant successivement à travers un modulateur photoélastique (PEM) et un analyseur placé à  $45^\circ$  par rapport à la polarisation  $p$ . Un photodétecteur vient ensuite mesurer son intensité  $I(t)$  pouvant dans notre cas s'écrire :

$$I(t) \simeq I_0[1 + 2\theta_K J_0(A_0) - 4\epsilon_K J_1(A_0) \sin(\omega t) + 4\theta_K J_2(A_0) \cos(2\omega t)]$$

où  $A_0$  est l'amplitude du retard introduit par le PEM à la pulsation  $\omega$  et où les  $J_n$  sont les fonctions de Bessel.  $I(t)$  contient un terme indépendant du temps et deux termes oscillants aux pulsations  $\omega$  et  $2\omega$  respectivement proportionnels à  $\epsilon_K$  et  $\theta_K$ . Expérimentalement, on choisit  $A_0 = 2,405$  rad pour lequel  $J_0(A_0) = 0$  de sorte que le terme  $2\theta_K J_0(A_0)$  soit négligeable. En utilisant la détection synchrone sur  $I(t)$  à  $\omega$  ou  $2\omega$ , on mesure des signaux proportionnels à  $\epsilon_K$  ou à  $\theta_K$ , et donc également proportionnels à l'aimantation. Ces signaux seront notés  $S(\epsilon_K)$  et  $S(\theta_K)$  au chapitre 4.

## 3.3 Diffraction des rayons X

### 3.3.1 Rayons X

Les rayons X sont utilisés à différentes fins : imagerie médicale, scanner de sécurité, étude du magnétisme et des propriétés cristallographiques des matériaux, etc. Aujourd'hui, le tube à rayon X est la source la plus répandue : une tension élevée (plusieurs dizaines de kilovolts) est appliquée entre une cathode (qui prend la forme

d'un filament) et une anode placées toutes deux dans un environnement sous vide. Des électrons sont alors arrachés à la cathode et viennent heurter l'anode après avoir été accélérés par la tension appliquée. La collision des électrons avec l'anode génère alors des rayons X suivant deux processus physiques. D'une part, les électrons sont freinés par la collision et émettent un rayonnement de freinage contenant des rayons X du fait de leur énergie. D'autre part, ces électrons ont suffisamment d'énergie pour exciter les électrons des couches internes des atomes contenus dans l'anode. En se désexcitant, ces atomes émettent des rayons X dont l'énergie dépend des éléments présents dans l'anode. D'autres sources de rayons X plus intenses et bien plus versatiles existent également comme les synchrotrons (voir 3.4.1 et 3.4.3) et les lasers à électrons libres (3.4.4).

### 3.3.2 Structure cristalline

Les cristaux sont constitués d'atomes s'ordonnant périodiquement dans l'espace. Les ensembles possibles d'opérations de symétrie des cristaux périodiques sont dénombrables, et au nombre de 230 (groupes d'espace). La structure cristalline peut ainsi être décrite par un motif élémentaire se répétant dans l'espace suivant les translations du réseau cristallin, dont les normes et orientations relatives sont contraintes par le groupe d'espace de la structure.

### 3.3.3 Intensité diffractée par un cristal

L'agencement périodique des atomes dans les cristaux peut être étudié par diffraction des rayons X. Dans la suite, le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est défini comme  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  où  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_f$  sont respectivement les vecteurs d'onde des rayons X incidents et diffusés. Afin de calculer l'intensité diffractée par le cristal  $I(\vec{q})$ , on considère les atomes  $j$  de facteur de diffusion  $f_j$  et situés en  $\vec{r}_j$  au sein du motif du cristal. Le facteur de diffusion  $f_j$  (disponible dans les tables internationales de cristallographie) dépend de l'élément chimique, de la longueur d'onde  $\lambda$  et de l'angle de diffusion  $2\theta$ . On note les mailles du cristal  $m$  et leurs positions  $\vec{R}_m$ . Dans le cas d'un cristal parfait non soumis à l'agitation thermique, on a :

$$I(\vec{q}) \propto \left| \sum_m \sum_j f_j e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j + \vec{R}_m)} \right|^2$$

En supposant que la zone irradiée est un parallélépipède de  $N_x \times N_y \times N_z$  mailles :

$$I(\vec{q}) \propto \left| \sum_j f_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 \frac{\sin^2(N_x \vec{q} \cdot \vec{a}/2)}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{a}/2)} \frac{\sin^2(N_y \vec{q} \cdot \vec{b}/2)}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{b}/2)} \frac{\sin^2(N_z \vec{q} \cdot \vec{c}/2)}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{c}/2)} \quad (3.2)$$

L'intensité diffractée est alors maximum lorsque :

$$\vec{q} \cdot \vec{a} = 2\pi h \quad ; \quad \vec{q} \cdot \vec{b} = 2\pi k \quad ; \quad \vec{q} \cdot \vec{c} = 2\pi \ell$$

où  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont les vecteurs de base de la maille, et où  $h$ ,  $k$ , et  $\ell$  sont des entiers. Ces conditions sont remplies lorsque  $\vec{q}$  correspond à l'une des positions du réseau réciproque (relation de Laue), et ne peuvent être obtenues que si  $\lambda$  est de l'ordre des distances inter-atomiques (quelques Ångström). Les vecteurs de base du réseau réciproque  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ , et  $\vec{c}^*$  sont définis comme :

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})} \quad (3.3)$$

$\vec{b}^*$ , et  $\vec{c}^*$  peuvent être obtenus par permutation circulaire des termes de droite de la relation 3.3. Finalement, l'expression de l'intensité diffractée au point  $\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*$  s'écrit alors :

$$I_{hkl} \propto N_x^2 N_y^2 N_z^2 \left| \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)} \right|^2 = N_x^2 N_y^2 N_z^2 |F_{hkl}|^2$$

où  $F_{hkl}$  est le facteur de structure et ne dépend que des positions des atomes au sein de la maille et de leur facteur de diffusion.

L'intensité diffractée prend la forme de pics dont les largeurs à mi-hauteur dépendent de la taille du cristal comme le montre l'équation 3.2. Plus le cristal est large dans une direction ( $N_x$ ,  $N_y$  ou  $N_z$  grand), plus le pic est étroit. Cette propriété sera utilisée aux chapitres 5 et 6 afin d'estimer l'évolution de la largeur des bandes en fonction de la température et du délai pompe-sonde.

## Expérience

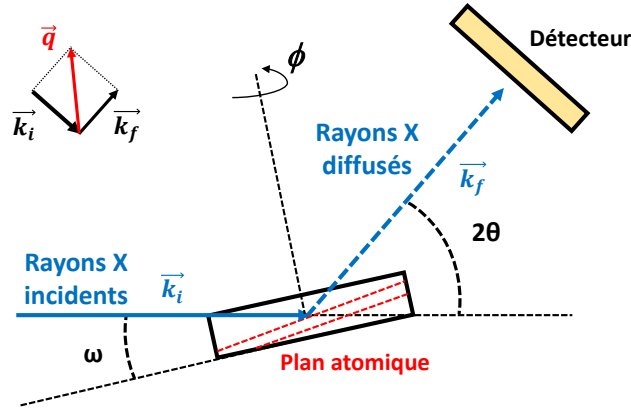


FIGURE 3.4 – Schéma du dispositif expérimental de diffraction de rayons X. L'angle d'incidence  $\omega$  des rayons X correspond à l'angle entre la surface de l'échantillon et le vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ . Cet angle est contrôlé en tournant l'échantillon (sur synchrotron) ou la source (cas du tube à rayons X au laboratoire) dans le plan d'incidence. L'angle  $2\theta$  est défini comme l'angle entre les faisceaux incidents et diffracté, tandis que  $\phi$  est l'azimut de l'échantillon.

Expérimentalement, on mesure l'intensité diffractée en fonction du vecteur de diffusion  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  en faisant varier l'angle d'incidence  $\omega$  des rayons X, l'angle du détecteur  $2\theta$ , et l'azimut de l'échantillon  $\phi$ . Un schéma du dispositif expérimental est donné en figure 3.4. Deux types de scans ont été réalisés durant ce travail de thèse :

- Des scans dits « $\theta - 2\theta$ » lors desquels l'échantillon tourne d'un angle  $\omega = \theta$ , et le détecteur d'un angle  $2\theta$ . Partant d'une position  $\vec{q}$  de l'espace réciproque, ces scans permettent de mesurer l'intensité diffractée le long de la direction de  $\vec{q}$  (voir figure 3.5(a)).
- Des scans dits «en  $\omega$ », ou «rocking curves», lors desquels l'échantillon tourne d'un angle  $\omega$  alors que le détecteur reste fixe. Partant d'une position  $\vec{q}$  de l'espace réciproque, ces scans permettent de mesurer l'intensité diffractée le long de la direction perpendiculaire à  $\vec{q}$  et contenue dans le plan  $(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$  (voir figure 3.5(b)).

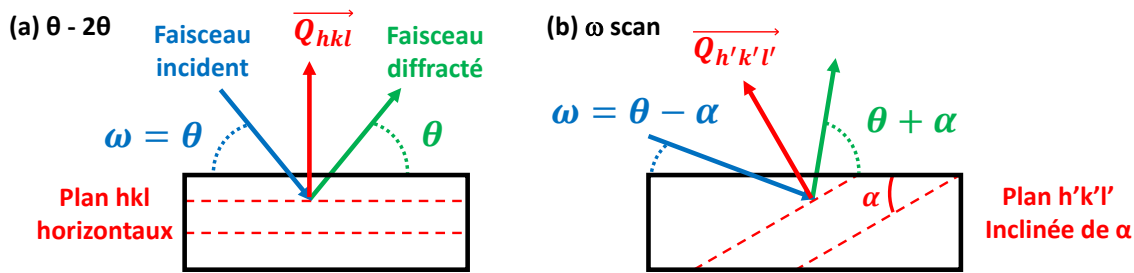


FIGURE 3.5 – Schéma représentant (a) un  $\theta - 2\theta$  scan et (b) un  $\omega$  scan. L'angle d'incidence des rayons X est indiqué en bleu, tandis que l'angle d'émergence (angle entre faisceau diffracté et la surface de l'échantillon) est indiqué en vert.

L'étude d'une famille de plans réticulaires ( $hkl$ ) dans une couche de MnAs nécessite de travailler à une valeur de  $\vec{q}$  vérifiant la condition de diffraction  $\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*$ . Une expression équivalente est donnée par la loi de Bragg  $2d_{hkl} \sin(\theta) = \lambda$ ,  $\lambda$  étant la longueur d'onde du rayonnement X utilisé. La figure 3.5(a) représente la famille de plans réticulaires ( $hkl$ ) en condition de diffraction, dans le cas où ces plans sont parallèles à la surface de l'échantillon. Pour sonder des plans inclinés d'un angle  $\alpha$  par rapport à la surface, il faut compenser l'inclinaison  $\alpha$  des plans en choisissant un angle d'incidence ( $\theta - \alpha$ ) et un angle d'émergence (angle entre le faisceau diffracté et la surface de l'échantillon) de ( $\theta + \alpha$ ) (voir figure 3.5(b)). L'angle de diffraction, défini entre les faisceaux incident et diffracté, vaut toujours  $2\theta$ ,  $\theta$  étant calculé à partir de la loi de Bragg. Il est à noter que certains pics de diffraction deviennent inaccessibles à la mesure à cause de l'angle d'inclinaison des plans  $\alpha$  par rapport à la surface, dans les situations où le substrat bloque le passage du faisceau incident ou diffracté.

### 3.3.4 Diffractomètre de l'INSP

Le diffractomètre Rigaku SmartLab du Service de diffraction de rayons X de l'INSP fonctionne avec une anode tournante en cuivre. Un monochromateur à deux réflexions en Ge(220) permet de sélectionner la longueur d'onde Cu  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Le détecteur est un scintillateur NaI (linéaire jusqu'à  $5 \times 10^5$  coups/sec) devant lequel des atténuateurs sont insérés automatiquement selon l'intensité à mesurer. Les 5 cercles correspondent aux 3 angles d'Euler pour la platine de l'échantillon ( $\omega$ ,  $\phi$ ,  $\xi$ ) et aux 2 angles  $2\theta$  et  $2\theta_{\xi}$  pour le détecteur. Les scans réalisés sur MnAs impliquent principalement  $\omega$ ,  $2\theta$ , et  $\phi$ .

L'une des limitations de ce type de diffractomètre à anode tournante est due à la largeur spectrale intrinsèque de la raie Cu  $K_{\alpha}$  qui doit être monochromatisée (monochromateur en Ge(220) sur le Rigaku SmartLab), et à la divergence du faisceau que l'on peut ajuster avec des collimateurs (des fentes amovibles sur le Rigaku). Enfin, la longueur d'onde utilisée est relativement grande comparée à celle que l'on peut atteindre en utilisant d'autres sources de rayons X ce qui limite le nombre de réflexions accessible.



## 3.4 Mesures sur grands instruments

Plusieurs des expériences présentées dans cette thèse ont été réalisées sur des sources synchrotron (SOLEIL, ELETTRA) et sur laser à électrons libres (LCLS). Ces grands instruments sont des sources de rayons X intenses, polarisées et accordables en énergie. Elles offrent également la possibilité de réaliser des mesures résolues en temps avec une résolution de 70 ps à SOLEIL et de moins de 50 fs à LCLS.

### 3.4.1 Diffusion résonnante de rayons X mous

La diffusion résonnante magnétique de rayons X mous, ou XRMS (pour *X-ray Resonant Magnetic Scattering*), permet de réaliser des mesures de la composante d'aimantation liée à un élément chimique choisi en utilisant des photons polarisés et d'énergie accordée à des transitions électroniques depuis des niveaux de cœur vers la bande de conduction du matériau étudié. L'utilisation de rayons X polarisés permet d'exciter préférentiellement les électrons vers les bandes de conduction de spin minoritaire ou majoritaire. La sensibilité magnétique de la méthode provient alors des différences de densités d'états disponibles entre ces deux bandes, lesquelles entraînent des variations de l'absorption et de la réflectivité en fonction de la polarisation des photons incidents. C'est la spécificité à chaque élément des énergies des niveaux de cœur qui offre à la XRMS une sélectivité chimique. Dans la suite, nous nous intéresserons aux énergies des photons correspondant aux résonances  $2p \rightarrow 3d$  (seuils  $L_{2,3}$ ) dans Fe et Mn.

De plus, la diffusion élastique des rayons X mous (non résonants) permet d'étudier des structures périodiques dont la période est du même ordre de grandeur que leur longueur d'onde (1 - 20 nm). Lorsque la structure d'un échantillon est ordonnée (latéralement ou en profondeur), des interférences constructives peuvent avoir lieu et des pics de diffraction représentatifs de la structure apparaissent.

La XRMS est donc bien adaptée à l'étude de Fe/MnAs/GaAs (001) car ce système présente des propriétés structurales corrélées au magnétisme (bandes  $\alpha$  et  $\beta$ ) avec des périodicités allant de quelques centaines de nanomètres au micron. De plus, la sélectivité chimique de la XRMS permet de sonder indépendamment le magnétisme au sein des couches de Fe et de MnAs.

### La ligne Circular Polarisation à ELETTRA

Les mesures XRMS nécessitent une source de rayons X polarisés accordable en énergie ainsi qu'un instrument d'analyse permettant de faire varier l'angle d'incidence et l'angle du détecteur. Nos mesures ont été réalisées au synchrotron ELETTRA (Trieste, Italie), sur la ligne de lumière Circular Polarization (CiPo) dont les caractéristiques principales sont résumées dans le tableau 3.1.

Caractéristique de la source	
Type de source	Wiggler elliptique électromagnétique
Polarisation	Variable (linéaire hor./vert., circulaire droite/gauche)
Taille de la source (x,z)	0,24 mm ; 0,043 mm
Divergence (x,z)	30 $\mu$ rad ; 17 $\mu$ rad
Caractéristiques du faisceau X	
Gamme d'énergie	5 - 1000 eV
$\Delta E/E$	$10^{-5}$ à 48 eV (Ne-L <sub>1</sub> ) ; $10^{-4}$ à 850 eV (Ne-K)
Flux	$10^{12}$ ph./sec à 100 eV (courant anneau de 200mA)
Taille du faisceau	500 $\mu$ m en horizontal taille de la fente de sortie en vertical

TABLE 3.1 – Principales caractéristiques de la ligne de lumière Circular Polarization à ELETTRA (Trieste, Italie). D'après [59].

La ligne Circular Polarisation (CiPo) est équipée de deux monochromateurs qui peuvent être utilisés alternativement : un en incidence rasante couvre la gamme d'énergie de 30 à 1000 eV et l'autre, à incidence normale, celle de 5 à 40 eV. La ligne utilise le faisceau produit par un onduleur/wiggler électromagnétique, lequel permet une inversion rapide de l'hélicité de la lumière circulairement polarisée. La polarisation linéaire de la lumière (verticale et horizontale) est aussi disponible sur cette ligne. Pour nos mesures, l'énergie des photons a été balayée sur la gamme 630 – 730 eV, incluant les seuils d'absorption L<sub>3</sub> de Mn (640 eV) et de Fe (707 eV).

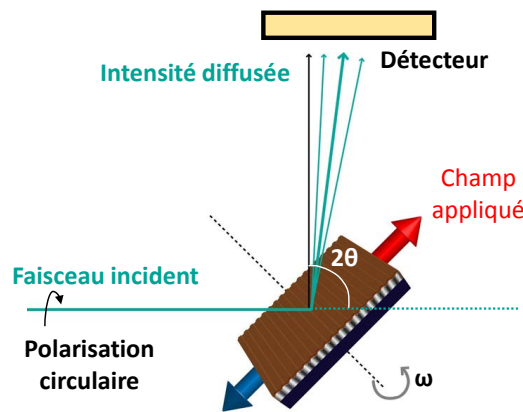


FIGURE 3.6 – Illustration d'une expérience de XRMS réalisée sur MnAs/GaAs(001). Les bandes sont placées perpendiculairement au plan d'incidence. L'angle d'incidence est  $\omega$ , l'angle du détecteur est  $2\theta$ .

Les mesures ont été effectuées en utilisant le réflectomètre IRMA [60]. L'intensité diffusée a été détectée par une diode GaAs équipée d'une fente, avec une acceptance angulaire de 0,04°. Puisque les propriétés du système Fe/MnAs/GaAs(001) dépendent de la température, le porte-échantillon était équipé d'un dispositif à effet Peltier capable de contrôler la température du système entre environ 250 K et 380 K. Pour la mesure des propriétés magnétiques, un champ extérieur pouvait être appliqué par un électroaimant

en fer à cheval fixé sur le porte-échantillon (champ maximal d'environ 0,15 T). La géométrie de l'expérience est représentée sur la figure 3.6.

### 3.4.2 Diffraction des rayons X durs résolue en temps

On utilise les expériences pompe-sonde pour étudier des phénomènes ultra-brefs déclenchés à l'aide d'impulsions laser femtoseconde. Pour cela, le système est perturbé par une impulsion de pompe avant d'être sondé après un délai  $\Delta t$  par une autre impulsion dite de sonde. Les caractéristiques des impulsions de pompe et de sonde dépendent du phénomène étudié. Dans cette thèse, on s'intéresse à la dynamique de la structure cristallographique de MnAs/GaAs(001) après excitation par une impulsion laser femtoseconde de longueur d'onde 800 nm et déposant une énergie par unité de surface et par impulsion (fluence  $F$ ) de l'ordre du  $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La structure cristallographique est ensuite sondée par diffraction des rayons X (voir 3.3). Pour cela, les impulsions de rayons X utilisés pour sonder la dynamique de la structure proviennent des lignes de lumière CRISTAL du synchrotron SOLEIL et de la ligne XPP du laser à électron libres LCLS.

Les dispositifs expérimentaux de ces deux expériences sont analogues et sont schématisés sur la figure 3.7. Dans les deux cas, on sonde la surface avec des rayons X à 9,5 keV, mais la durée des impulsions varie de 3 ordres de grandeurs : elle est de 70 ps sur la ligne CRISTAL tandis qu'elle est inférieure à 50 fs sur la ligne XPP. Une autre différence réside dans l'angle d'incidence des impulsions de pompe. Elle est normale à la surface de l'échantillon dans l'expérience réalisée sur CRISTAL, mais presque colinéaire aux rayons X (écart d'environ  $1^\circ$  dans le plan d'incidence) sur XPP.

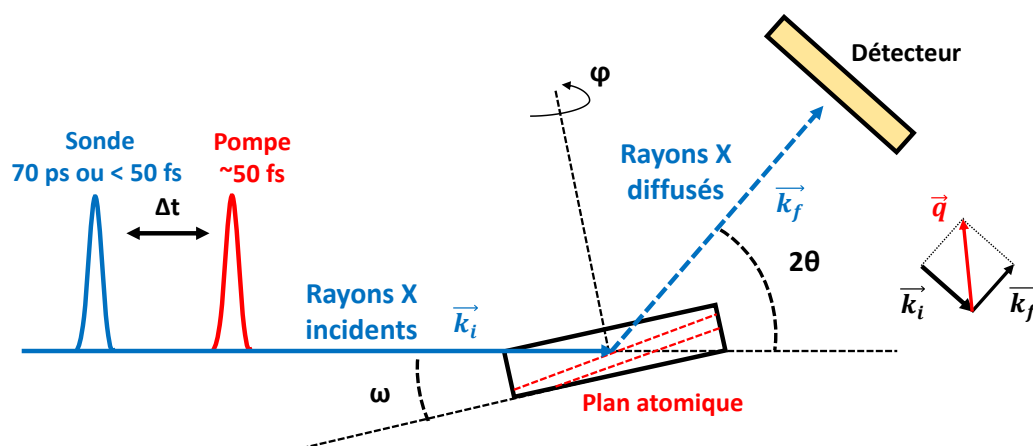


FIGURE 3.7 – Schéma du dispositif expérimental de diffraction des rayons X résolue en temps. Un délai  $\Delta t$  est placé entre la pompe et la sonde. Après que la pompe ait excité l'échantillon, la sonde est utilisée pour étudier la structure cristallographique par diffraction des rayons X à l'instant  $\Delta t$  après l'excitation en suivant le même schéma expérimental que celui de la figure 3.4.

### 3.4.3 La ligne CRISTAL à SOLEIL

La ligne de lumière CRISTAL du synchrotron SOLEIL est dédiée aux mesures de diffraction des rayons X durs. La présence d'un laser femto-seconde permet d'y réaliser

des mesures de diffraction des rayons X résolues en temps pour lesquels le synchrotron SOLEIL possède plusieurs modes dédiés : un mode paquet unique et un mode 8 paquets dans lesquels l'anneau de stockage contient seulement un ou huit paquets d'électron, et un mode hybride dans lequel l'anneau de stockage est rempli de façon normale sur 3/4 de sa circonférence tandis que le dernier quart ne contient qu'un paquet isolé. Nos mesures ont été principalement réalisées en mode paquet unique.

La source est un onduleur de 20 mm de période avec 100 répétitions, permettant de couvrir une grande gamme d'énergies de photons (1,5 – 30 keV) avec une forte brillance [61]. L'énergie minimale disponible est limitée à environ 4 keV par les différents éléments de la ligne (miroirs, monochromateur). Le monochromateur est un double cristal Si(111) à sortie fixe. Autour de 9 keV, sa reproductibilité a été estimée à mieux que 0,5 eV. Deux miroirs, dont l'un courbable, permettent de rejeter les harmoniques transmises par le monochromateur et de focaliser tangentiellement le faisceau X au point expérimental choisi. Au niveau du diffractomètre 6-cercles que nous avons utilisé, la largeur à mi-hauteur du faisceau est d'environ 30  $\mu\text{m}$  en vertical.

Le diffractomètre 6-cercles (voir figure 3.8) offre une précision angulaire pour chaque axe de l'ordre de 0,001°. La sphère de confusion, définie comme la plus petite sphère pouvant englober l'ensemble des positions d'un échantillon obtenues en faisant varier les angles du goniomètre, possède un diamètre de l'ordre de 80  $\mu\text{m}$ . Le bras de fixation du détecteur peut supporter des détecteurs lourds comme le XPAD 3.2 utilisé pour nos mesures.



FIGURE 3.8 – Diffractomètre 6-cercles de la ligne CRISTAL à SOLEIL.

Le détecteur XPAD 3.2 de la ligne CRISTAL (Figure 3.9) permet la réalisation de mesures résolues en temps grâce à la possibilité de synchroniser ses acquisitions sur une source externe. Le détecteur se compose de 560×960 pixels de 130×130  $\mu\text{m}^2$  chacun, couvrant une surface utile de 72,8×124,8  $\text{mm}^2$ . Dans nos expériences, il était placé à 745 mm de l'échantillon.

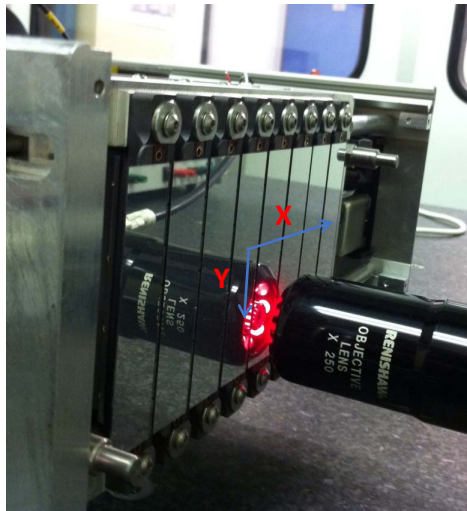


FIGURE 3.9 – Face avant du détecteur XPAD 3.2 de la ligne CRISTAL. La partie active est formée par les modules vissés sur la face avant.

Les échantillons étaient montés sur un module Peltier permettant de contrôler la température et de la maintenir de façon précise et stable. Afin d'éviter toute instabilité thermique liée à la température de sa face arrière, le Peltier était collé à un support en cuivre où circulait de l'eau maintenue à 293 K par un bain thermostaté. Pour descendre le plus bas possible en température, un flux d'azote était maintenu en permanence à proximité de l'échantillon afin d'abaisser localement le point de rosée (voir figure 3.10).

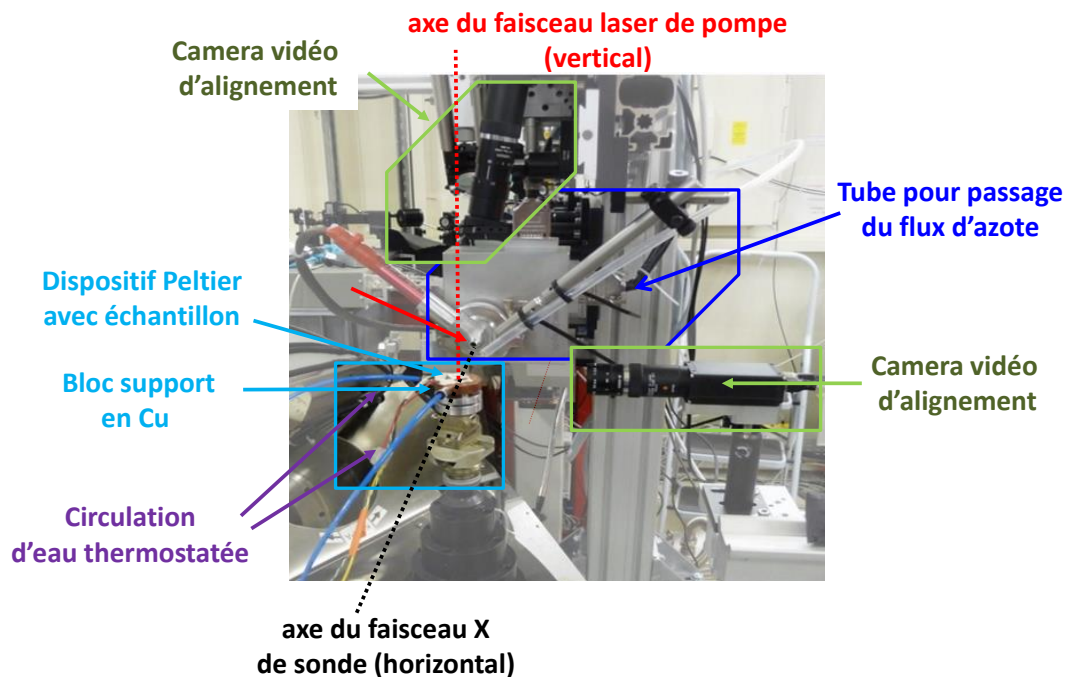


FIGURE 3.10 – Vue du montage sur le diffractomètre 6-cercles de la ligne CRISTAL permettant de réaliser nos mesures de diffraction des rayons X résolues en temps.

L'échantillon était excité en utilisant le faisceau d'un laser femtoseconde Ti:saphire avec un taux de répétition de 1 kHz. Les impulsions possédaient une longueur d'onde centrale de 800 nm et une largeur temporelle de 35 fs (FWHM). La détection des rayons

X par le XPAD 3.2 était synchronisée sur le laser de pompe à 1 kHz de manière à ne compter que les photons X diffractés après l'excitation du film. Le décalage temporel entre pompe laser et sonde X était défini à mieux que 5 ps en utilisant une carte TimBel et un modulateur IQ [62]. L'intensité des rayons X diffusés par l'échantillon a été mesurée en fonction de la fluence  $F$  déposée par la pompe et du délai  $\Delta t$  entre la pompe et la sonde. Ce dernier paramètre variait entre -1 ns (rayons X arrivant avant le laser, mesure représentative des conditions avant excitation laser) et 1  $\mu$ s (temps nécessaire au retour à l'équilibre du système après excitation laser).

### 3.4.4 La ligne XPP du laser à électrons libres LCLS

Un laser à électrons libres (FEL, pour *Free Electron Laser*) est un laser dans lequel des électrons libres sont utilisés comme milieu d'émission. Dans ce but, ces électrons se déplacent à des vitesses relativistes dans un champ magnétique intense et modulé périodiquement dans l'espace [63]. La conception et la réalisation de ce type de laser a plusieurs dizaines d'années [64, 65], mais la gamme de longueurs d'onde produite était initialement limitée par l'utilisation de miroirs réfléchissants à incidence quasi-normale, comme dans un laser optique. C'est seulement depuis dix ans que des FEL capables d'atteindre des amplifications suffisantes en un seul passage (*single pass*), et ne nécessitant donc pas de miroirs, sont entrés en fonction. Deux approches sont généralement utilisées : l'auto-amplification de l'émission spontanée (SASE, pour *Self-Amplified Spontaneous Emission*) [66] et le *seeding*, où le paquet d'électrons est préalablement modulé par l'interaction avec un faisceau laser classique [67]. Pour les sources FEL de dernière génération, la longueur d'onde émise est accordable de façon continue et peut aller des micro-ondes jusqu'aux rayons X durs comme dans le cas du FEL LCLS (*Linear Coherent Light Source*). Sa brillance (nombre de photons délivrés par unité de temps, de surface, d'angle solide et dans une bande passante d'énergie donnée) est 9 à 10 ordres de grandeur supérieure à celle des sources synchrotrons modernes.

La station expérimentale XPP (pour *X-ray Pump-Probe*) [69, 70] utilise les rayons X émis par le FEL LCLS pour étudier les états transitoires de la matière générés par une impulsion optique femtoseconde. Ses caractéristiques principales sont résumées dans le tableau 3.2. La station se caractérise par une grande versatilité de ses instruments, permettant des expériences sur des échantillons en phase gazeuse, liquide ou solide, et en utilisant des techniques aussi variées que la diffraction, la diffusion à petits angles, les spectroscopies d'absorption et d'émission X. En ce qui concerne les transitions de phase photo-induites, les mesures de diffraction résolue en temps réalisé sur XPP permettent d'obtenir des informations sur la dynamique de la structure cristalline à des échelles de temps difficilement accessibles sur d'autres instruments.

Les impulsions X produites par le FEL à 120 Hz ont une indétermination sur leur temps d'arrivée (*jitter*) de l'ordre de 200-300 fs, ce qui limite considérablement la résolution temporelle d'expériences qui utilisent une pompe et une sonde avec une largeur de l'ordre de 30-40 fs (voir tableau 3.2). Pour corriger le jitter, un *Timing-Tool* (TT) a été développé. Cet outil permet de réduire l'indétermination sur le délai entre pompe et sonde à moins de 10 fs [71]. Les trois composantes principales du TT sont un faisceau laser en lumière blanche dispersée (durée de l'impulsion largement supérieure au jitter), une cible transparente aux rayons X placée sur le trajet du faisceau FEL et un spectromètre. L'analyse du spectre du faisceau blanc réfléchi par la cible après interaction avec le faisceau X permet de donner le temps d'arrivée de ce dernier avec

une précision meilleure que 10 fs.

<b>Source X LCLS</b>	
Fréquence	0.5, 1, 5, 10, 30, 60, <b>120 Hz</b> ou impulsion unique à la demande
Durée des impulsions	<b>30-40 fs</b> ; 100-200 fs en mode "chirped" < 8 fs en mode "short pulse"
Énergie par impulsion	<b>&gt; 2 mJ</b> ~0.5 mJ en mode "chirped" 0.2 mJ en mode "short pulse"
<b>Caractéristiques des photons sur XPP</b>	
Gamme d'énergie des photons X	4-10 keV (fondamentale); 10 - 25 keV (harmoniques)
Taille du faisceau X	500x500 $\mu\text{m}^2$ à 3x3 $\mu\text{m}^2$ , <b>100x100 <math>\mu\text{m}^2</math></b>
Résolution en énergie des X	$1.4 \times 10^{-4}$ avec Si(111); <b><math>5 \times 10^{-5}</math> avec C(111)</b>
<b>Propriétés du laser optique</b>	
Longueur d'onde	fondamentale à <b>800 nm (centrale)</b> harmoniques à 400 nm et 266 nm gamme 478-590 nm avec OPA
Énergie par impulsion	<b>10 mJ (800 nm)</b> ; 1 mJ (400 nm) 0.3 mJ (266 nm); OPA (> 50 $\mu\text{J}$ )
Durée de l'impulsion	<b>30 fs FWHM</b> jusqu'à 5 ps en mode "chirped"
Précision de la synchronisation du délai laser/X	<b>&lt; 10 fs en utilisant le "timing tool" [71]</b>  stabilité meilleur que 200 fs/h
<b>Détecteurs CS-PAD 140K</b>	388x370 pixels de 110x110 $\mu\text{m}^2$ sensibilité à un photon unique à 8 keV dynamique de $10^3$ coups/pixel à 8 keV lecture jusqu'à 120 Hz

TABLE 3.2 – Caractéristiques principales de la station expérimentale XPP de LCLS. Les paramètres utilisés dans nos expériences sont donnés en rouge.

Toujours dans le but de préserver la meilleure résolution temporelle possible, les faisceaux pompe et sonde sont presque colinéaires ( $1^\circ$  de séparation dans le plan horizontal) de manière à optimiser le recouvrement temporel au niveau de l'échantillon. Pendant nos mesures, le faisceau X était partagé entre deux stations expérimentales (XPP et CXI). Seule une partie de la bande d'émission du FEL (large de  $\sim 10$  eV) était dirigée vers XPP en utilisant le monochromateur LODCM (*Large Offset Double Crystal Monochromator*). Son premier élément est une lame fine en diamant qui extrait une bande passante de  $\sim 0,5$  eV à 9,5 keV, en laissant le reste se propager vers la station expérimentale en aval. Enfin, le faisceau FEL est focalisé par une série de lentilles réfractives en béryllium qui permettent de déplacer le point focal et d'adapter la taille du faisceau (entre 3 et 500  $\mu\text{m}$ ). Dans nos mesures, nous avons utilisé une taille de  $\sim 100$   $\mu\text{m}$  pour le faisceau de la sonde X. Pour assurer l'homogénéité de l'excitation induite par la pompe sur la région sondée, la taille du faisceau de pompe optique était focalisé à  $\sim 300$   $\mu\text{m}$  sur l'échantillon, soit 3 fois la taille du faisceau X. Pour évi-



ter d'endommager l'échantillon, l'intensité du faisceau X incident peut être contrôlée par une série d'atténuateurs en diamant et saphir qui peuvent être insérés de manière indépendante. Trois moniteurs de faisceau relèvent pour chaque impulsion l'intensité avant le monochromateur, entre le monochromateur et les atténuateurs, et après les atténuateurs. De cette manière, il devient possible de corriger de façon très précise et tir par tir l'intensité diffractée par rapport aux fluctuations de la source.

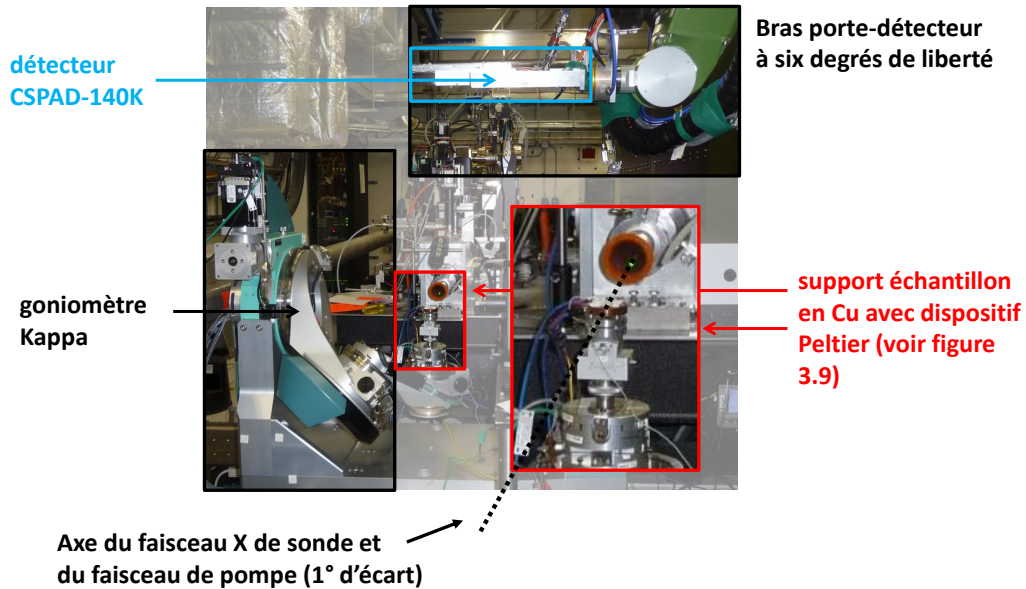


FIGURE 3.11 – Montage utilisé pour nos mesures de diffraction sur la station expérimentale XPP de LCLS. Le support échantillon en Cu refroidi est le même que celui utilisé sur la ligne Cristal du synchrotron Soleil (voir 3.4.3).

Dans nos mesures de diffraction, nous avons utilisé le goniomètre Kappa de XPP, couplé au bras porte-détecteur à six degrés de liberté. L'intensité diffusée était récoltée par le détecteur bidimensionnel CSPAD-140K (voir tableau 3.2), capable d'une lecture des données à 120 Hz. Ceci permet de sauver une image complète pour chaque impulsion X et d'effectuer une analyse a posteriori image par image (notamment, la correction par l'intensité incidente). Le montage des échantillons sur le goniomètre s'est fait à l'aide du même support décrit en 3.4.3 pour les mesures faites au synchrotron. Une vue du montage expérimental est donnée en figure 3.11.



# Chapitre 4

## Magnétisme et microstructure dans Fe/MnAs/GaAs(001)

### 4.1 Contexte et motivations

Dans MnAs/GaAs(001), les bandes formées lors de la coexistence des phases  $\alpha$  et  $\beta$  entraînent une modulation périodique de la hauteur de la couche de MnAs. Sous cette forme, les bandes  $\alpha$  (qui sont ferromagnétiques) génèrent un champ de fuite magnétique (voir 2.2.4) suffisant pour renverser l'aimantation d'une couche ferromagnétique, de Fe dans notre cas, déposée au dessus du MnAs.

Dans ce chapitre, la microstructure du système hétéroépitaxial Fe/MnAs/GaAs(001) et le couplage magnétique entre Fe et MnAs via le champ dipolaire  $H_{dip}$  de MnAs sont étudiés par XRMS et par MOKE. La XRMS est ici particulièrement bien adaptée : les longueurs d'onde utilisées sont suffisamment courtes pour étudier la modulation de surface dû aux bandes, et les aimantations du Fe et du MnAs sont indépendamment mesurables grâce à sa sélectivité chimique (voir 3.4.1). La XRMS permet donc des mesures difficiles à réaliser par d'autres techniques de magnétométrie se basant sur la mesure du champ de fuite.

Néanmoins, la XRMS nécessite l'utilisation de sources intenses et accordables de rayons X mous polarisés (synchrotron, HHG, FEL, ...), lesquelles sont difficiles d'accès. D'autres techniques de magnétométrie optiques existent, tel que l'effet Kerr magnéto-optique (MOKE, voir 3.2), qui permettent d'obtenir des informations sur l'aimantation dans la profondeur de l'échantillon. Contrairement à la XRMS, le MOKE est une technique peu couteuse et qui peut être mise en œuvre à l'aide de sources disponibles en laboratoire.

Différents échantillons de Fe/MnAs ont été mesurés par XRMS et MOKE. Ce chapitre se concentre en particulier sur les résultats obtenues pour l'hétérostructure Fe<sub>3nm</sub>/MnAs<sub>200nm</sub> épitaxiée sur GaAs(001) et protégée par 5 nm de ZnSe.

## 4.2 Mesures par diffusion résonnante de rayons X mous

Les résultats des mesures de diffusion résonnante de rayons X mous (voir 3.4.1) sont présentés dans cette partie. Ces mesures permettent d'obtenir la gamme de température où une modulation de surface apparaît sous l'effet des bandes  $\alpha / \beta$ , d'étudier l'amplitude du champ dipolaire  $H_{dip}$  provenant des bandes  $\alpha$ , ainsi que l'effet de ce champ sur la couche de Fe.

### 4.2.1 Micro-structure de MnAs vue par diffusion résonnante de rayons X mous

Dans Fe/MnAs/GaAs(001), des bandes  $\alpha - \beta$  sont toujours présentes dans MnAs mais leur période augmente avec l'épaisseur de la couche de Fe [72]. Leur présence se répercute sur la couche de Fe qui se déforme suivant la même période  $p$  (voir 2.3.1). La surface de Fe/MnAs/GaAs(001) forme alors un réseau pouvant être étudié par diffraction de longueurs d'ondes suffisamment courtes tels que les rayons X.

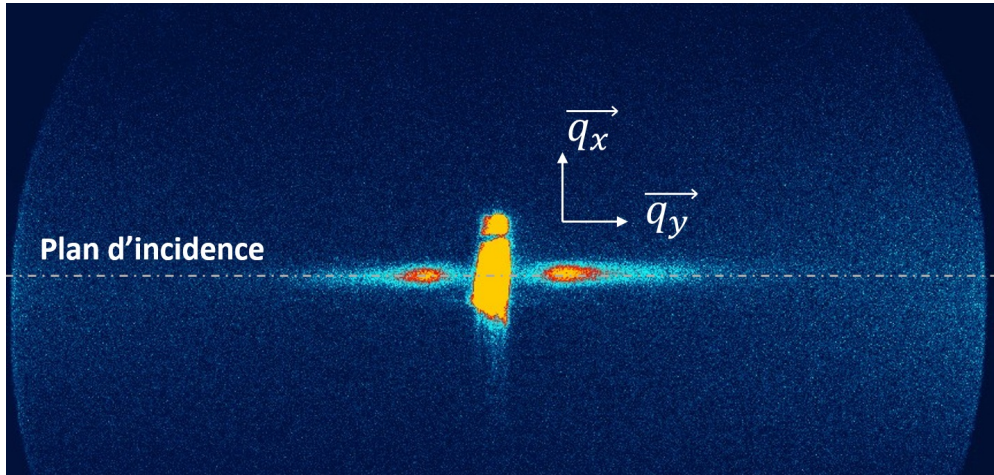


FIGURE 4.1 – Intensité diffractée par MnAs mesurée par un détecteur bidimensionnel. L'intersection avec le plan d'incidence contenant le vecteur  $\vec{q}_y$  est indiquée par la ligne pointillée.

La période  $p$  des bandes peut être déterminée en mesurant l'intensité diffractée par la surface de MnAs. Les vecteurs du réseau réciproque  $\vec{q}_x$ ,  $\vec{q}_y$ , et  $\vec{q}_z$  sont respectivement parallèles aux vecteurs  $\vec{x}$ ,  $\vec{y}$ , et  $\vec{z}$  liés à MnAs. Ces directions peuvent être définies en fonction des vecteurs de la maille orthorhombique de MnAs :

$$\vec{x} = \frac{\vec{a}_{ortho}}{a_{ortho}} ; \quad \vec{y} = \frac{\vec{b}_{ortho}}{b_{ortho}} ; \quad \vec{z} = \frac{\vec{c}_{ortho}}{c_{ortho}}$$

L'intensité diffractée par l'échantillon  $\text{Fe}_{3nm}/\text{MnAs}_{200nm}$  à  $T = 298$  K et mesurée par un détecteur bidimensionnel est donnée en figure 4.1 où l'intersection avec le plan contenant le vecteur  $\vec{q}_y$  est indiquée par la ligne pointillée horizontale. Dans cette géométrie de mesure, le vecteur  $\vec{q}_x$  est perpendiculaire au plan d'incidence, tandis que  $\vec{q}_y$  est contenu dans ce plan. La modulation périodique de la surface induite par les bandes entraîne l'apparition de deux pics de Bragg situés en  $q_x = 0$  et  $q_y \neq 0$ .

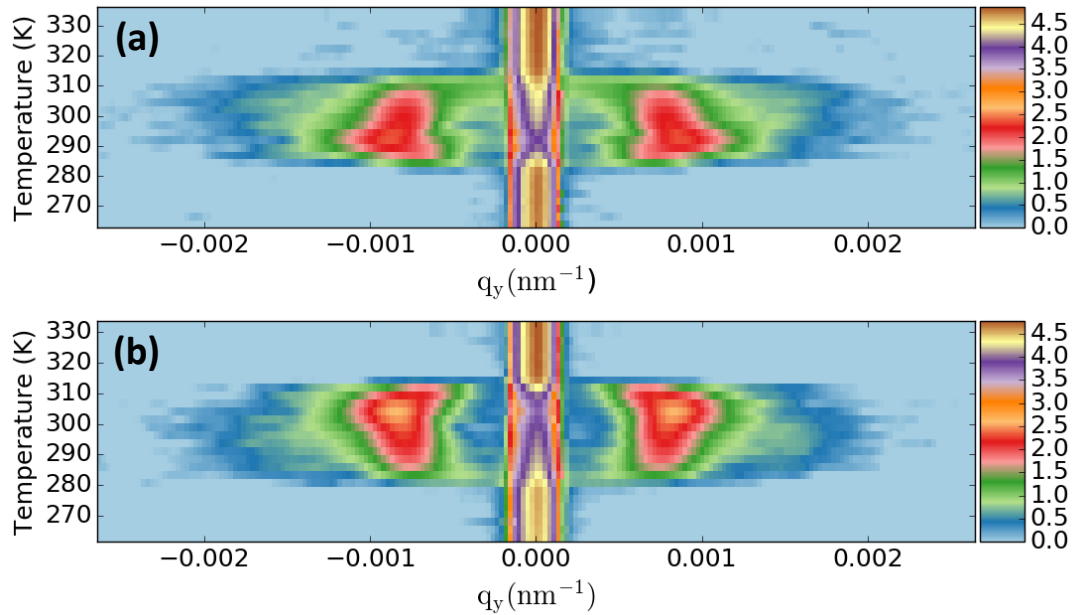


FIGURE 4.2 – Logarithme de l'intensité diffusée en fonction de  $T$  et de  $q_y$  mesurée pour des températures (a) croissantes, et (b) décroissantes. Deux pics de Bragg sont visibles autour du pic spéculaire en  $\vec{q}_y = 0$ .

La gamme de température dans laquelle des bandes  $\alpha - \beta$  sont présentes peut être déterminée en mesurant l'intensité intégrée des pics de Bragg liés aux bandes en fonction de la température. L'intensité diffusée par MnAs en fonction de la température et de la composante  $q_y$  du vecteur de diffusion est donnée en figure 4.2(a) et (b) selon que l'on mesure respectivement en augmentant la température depuis la phase  $\alpha$ , ou en la diminuant depuis la phase  $\beta$ . Des diagrammes tirés à quelques températures de 4.2(a) en fonction de  $q_y$  sont donnés en figure 4.3. Lorsque les bandes sont présentes, deux pics de Bragg sont visibles dont les positions et intensités permettent de décrire la modulation de surface.

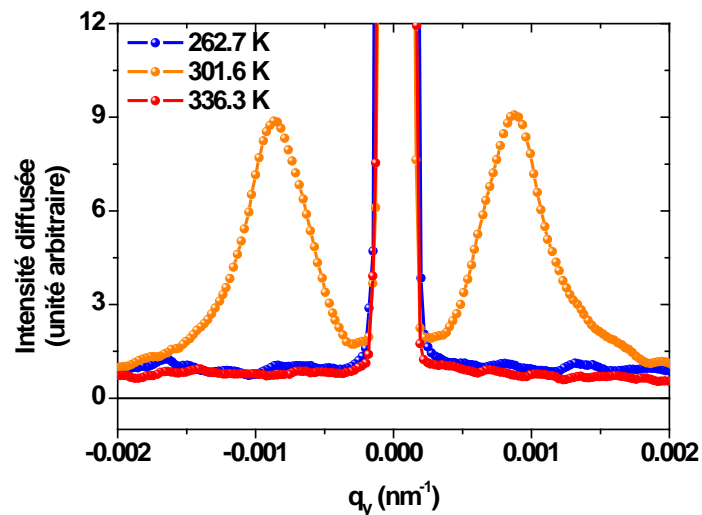


FIGURE 4.3 – Intensité diffusée en fonction de la composante  $q_y$  du vecteur de diffusion à 262,7, 301,6 et 336,3 K, mesurée en augmentant la température. Deux pics de Bragg en  $|q_y| = 8,688 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$  sont visibles à 301,6 K correspondant à une structure de période 1151 nm.

L'évolution en température de la moyenne des intensités des pics de Bragg normalisée à l'intensité du pic spéculaire est donnée en figure 4.4(a). Cette normalisation permet de lisser les variations d'intensité de la source, et est utile pour déterminer la largeur des bandes à l'aide de la relation 4.2. Ces pics ne sont visibles qu'entre environ 285 et 310 K en chauffant, puis entre environ 305 et 280 K en refroidissant, correspondant donc également aux températures où des bandes  $\alpha$  -  $\beta$  sont présentes. La figure 4.4(b) donne l'évolution de la période  $p$  des bandes en fonction de la température, où  $p$  est déterminée comme  $p = 2\pi/q_y^B$  où  $q_y^B$  est la position du pic de Bragg. Sur ces deux figures, l'hystérésis thermique de la transition  $\alpha$  -  $\beta$  affecte les périodes et les intensités normalisées et peut être estimée à environ 5 K.

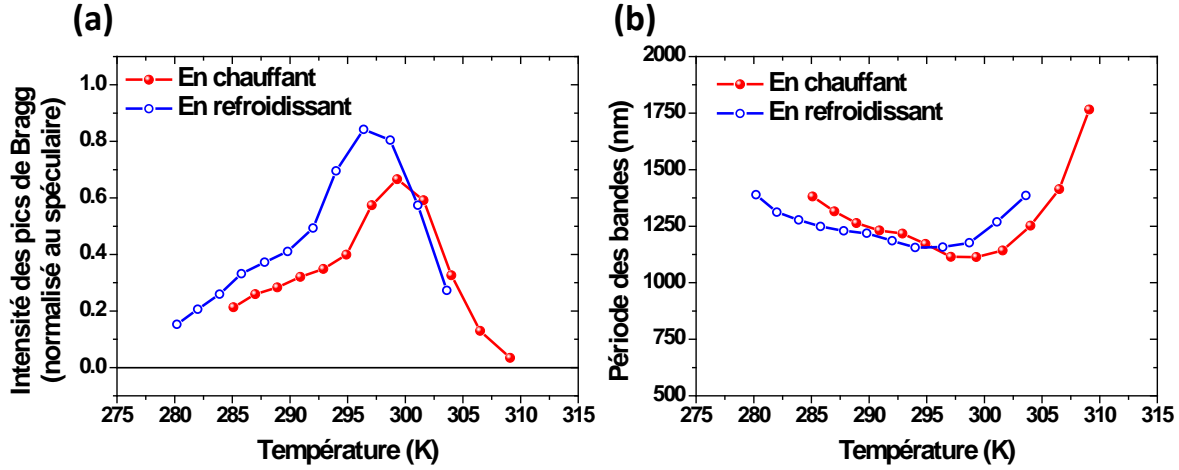


FIGURE 4.4 – (a) Intensité moyenne des pics de Bragg de la figure 4.2 et (b) période des bandes associée à leur position, mesurées en fonction de la température. En rouge (disques pleins), les mesures sont prises en augmentant la température depuis la phase  $\alpha$ , en bleu (cercles) en la diminuant depuis la phase  $\beta$ .

D'après la figure 4.4(b), la période des bandes est supérieure à celle attendue en l'absence de Fe qui devrait être d'environ 5 fois l'épaisseur [47] soit environ 1000 nm ( $p \approx 5e_{MnAs}$  avec  $e_{MnAs}$  l'épaisseur de la couche de MnAs). La période minimale est ici d'environ 1125 nm en chauffant, et de 1150 nm en refroidissant. On ne s'intéresse qu'à la période minimale car l'on sait déjà que la période diverge lorsque la proportion de la phase  $\alpha$  ou de la  $\beta$  s'approche de 0 [47]. Ces mesures sont donc en accord avec une étude précédente montrant une augmentation de la période des bandes avec l'épaisseur de la couche de Fe [72].

Pour déterminer la largeur de chacune des bandes  $\alpha$  et  $\beta$ , on représente le profil de hauteur  $h(y)$  du film par la fonction carrée de période  $p$  donnée par l'équation 4.1 où  $s$  est la largeur des bandes  $\beta$  dont la hauteur est la plus faible.

$$h(y) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < y < s \\ h & \text{si } s < y < p \end{cases} \quad (4.1)$$

D'après [73], le rapport entre l'intensité des pics de Bragg et l'intensité du pic spéculaire peut s'écrire :

$$\frac{I(q_y = 2\pi/p)}{I(q_y = 0)} = \frac{16 \sin(hq_z/2) \sin(\pi s/p)^2 / (2\pi/p)^2}{s^2 + (p-s)^2 + 2 \cos(hq_z)p(p-s)} \quad (4.2)$$

Comme ce rapport d'intensité a été mesuré en 4.4(a), il reste à déterminer la hauteur de la modulation d'épaisseur  $h$  pour calculer  $s$ . Cette modulation en hauteur donne également naissance à des pics de Bragg en  $q_z = n2\pi/h$  (où  $n$  est un entier) où l'on doit donc se placer pour mesurer les pics de la figure 4.2.  $q_z = 2\pi/h$  a été préalablement mesuré à températures ambiantes, et l'on considère que cette position est invariante car les variations de  $h$  en température sont faibles. En effet,  $h$  dépend de l'écart entre les paramètres  $c$  des phases  $\alpha$  et  $\beta$  qui n'est que d'environ 2% au maximum (voir figure 2.12). L'équation 4.2 peut alors être simplifiée en :

$$\frac{I(q_y = 2\pi/p)}{I(q_y = 0)} = \frac{16 \sin(\pi s/p)^2 / (2\pi/p)^2}{s^2 + (p - s)^2} \quad (4.3)$$

L'équation 4.3 permet de déterminer la largeur des bandes des deux phases,  $s$  et  $(p - s)$ , en utilisant la période  $p$  et l'intensité des pics de Bragg normalisée à l'intensité du pic spéculaire données en figure 4.4. Les largeurs et la période ont été déterminées à chaque température et sont données en figure 4.5.

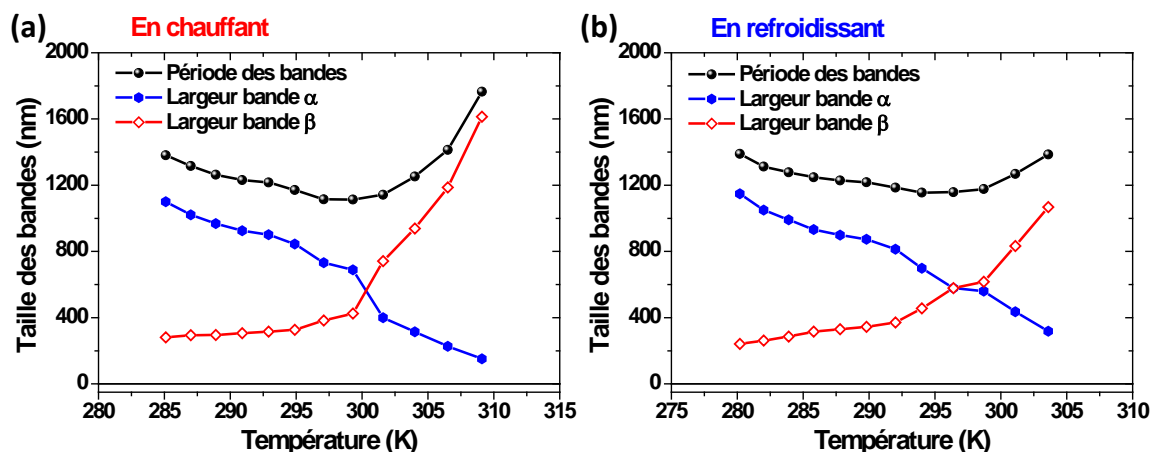


FIGURE 4.5 – Périodes et largeurs des bandes  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de la température, selon que l'on (a) chauffe ou (b) refroidisse l'échantillon, obtenues à l'aide de la relation 4.3.

Lorsque les proportions de phase  $\xi_\alpha$  et  $\xi_\beta$  sont de 50%, la période des bandes est minimale en accord avec le modèle de Kaganer *et al.* [47], et l'intensité diffractée est maximale en accord avec la relation 4.3.

## 4.2.2 Cycles d'hystérésis magnétique de Fe et de MnAs

Les cycles qui suivent ont été mesurés par XRMS aux seuils  $L_3$  du fer et du manganèse à des températures comprises entre 273 K et 328 K. La première mesure est prise à 261 K où l'on trouve uniquement  $\alpha$ -MnAs, puis la température est progressivement augmentée.

### Cycles d'hystérésis de MnAs

Les cycles d'hystérésis du MnAs obtenus au seuil  $L_3$  du manganèse sont donnés en figure 4.6, et sont analogues à ceux que l'on peut trouver dans la littérature [48, 74]. L'aimantation à saturation du MnAs diminue à mesure que sa température s'approche de la transition à 313 K où la phase  $\alpha$  disparaît totalement au profit de la  $\beta$ . Pour  $T > 313$  K, l'aimantation devient nulle indiquant que MnAs a entièrement transité dans sa phase  $\beta$ .

On observe aussi une augmentation du champ coercitif  $H_c^{MnAs}$  de MnAs ainsi qu'une diminution de l'aimantation rémanente lorsque la température augmente. Ces effets proviennent du rétrécissement des bandes  $\alpha$  ayant lieu à mesure que la phase  $\alpha$  disparaît. En effet, plus les bandes sont étroites, et plus l'aimantation dans le film est désordonnée avec des domaines magnétiques alternant aimantation dans le plan et hors plan [48].

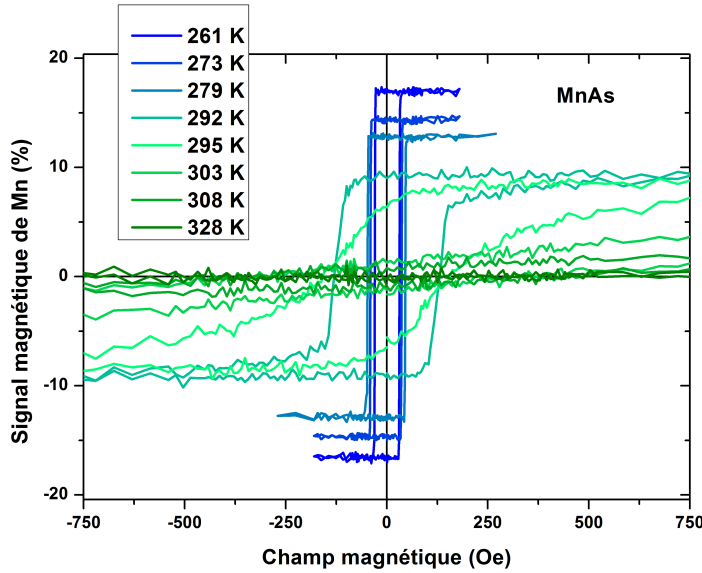


FIGURE 4.6 – Cycles d'hystérésis mesurés par XRMS au seuil  $L_3$  Mn en commençant à 261 K puis en augmentant la température.

### Cycles d'hystérésis du fer en l'absence de $H_{dip}$

Les cycles d'hystérésis mesurés au seuil  $L_3$  du fer donnés en figure 4.7 sont obtenus en chauffant. À 261, 273 et 328 K, on n'observe pas de coexistence des phases  $\alpha$ - $\beta$  comme on l'a vu en 4.2.1, et donc aucun champ dipolaire  $H_{dip}$  n'est présent (voir 2.2.4). À ces trois températures, les aimantations à saturation du Fe  $M_s^{Fe}$  sont identiques, tout comme les rapports  $M_r^{Fe}/M_s^{Fe}$ , où  $M_r^{Fe}$  est l'aimantation rémanente du Fe, qui sont tous très proches de 1. Cette évolution de  $M_s^{Fe}$  est attendue du fait de la température de Curie du Fe massif qui est d'environ 1050 K et est donc très supérieure aux températures utilisées ici.

Sur les cycles à 273 K de la figure 4.8, l'aimantation du Fe varie de manière abrupte aux alentours du champ coercitif de MnAs alors que le champ dipolaire  $H_{dip}$  est absent. A 328 K ( $T > 313$  K), MnAs perd son aimantation et on n'observe plus ces sauts d'aimantation sur les cycles du Fe. Ces mesures révèlent donc la présence d'un couplage d'échange magnétique entre Fe et MnAs n'ayant un effet visible que sur la couche de

Fe. Il n'a pas été possible d'observer cet effet de façon reproductible (amplitude et occurrence ou non) pendant les mesures. Notons toutefois que l'effet de ce couplage y est faible devant celui du couplage dipolaire : il n'entraîne qu'une partie de l'aimantation du Fe, tandis que le champ dipolaire est capable de totalement renverser l'aimantation du fer (voir la suite).

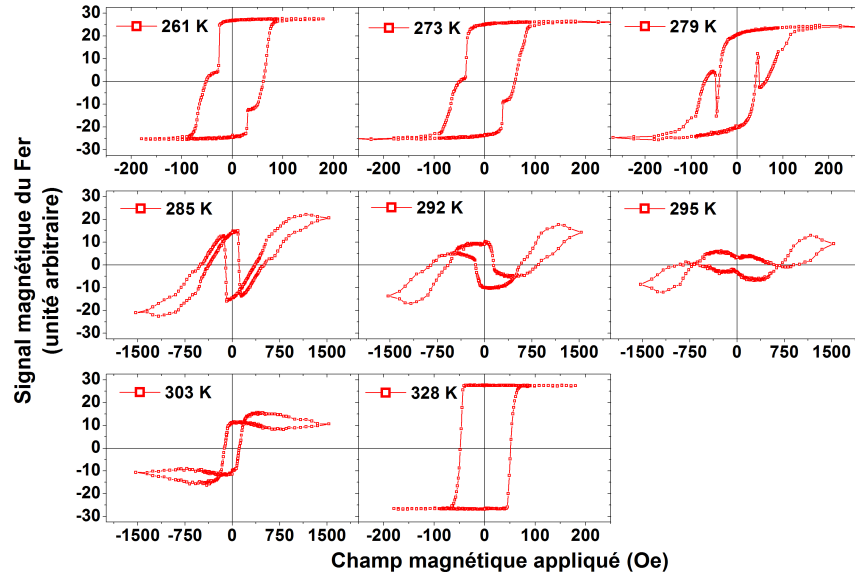


FIGURE 4.7 – Cycles d'hystérésis mesurés par XRMS au seuil  $L_3$  Fe.

Cycles d'hystérésis du fer en présence de  $H_{dip}$

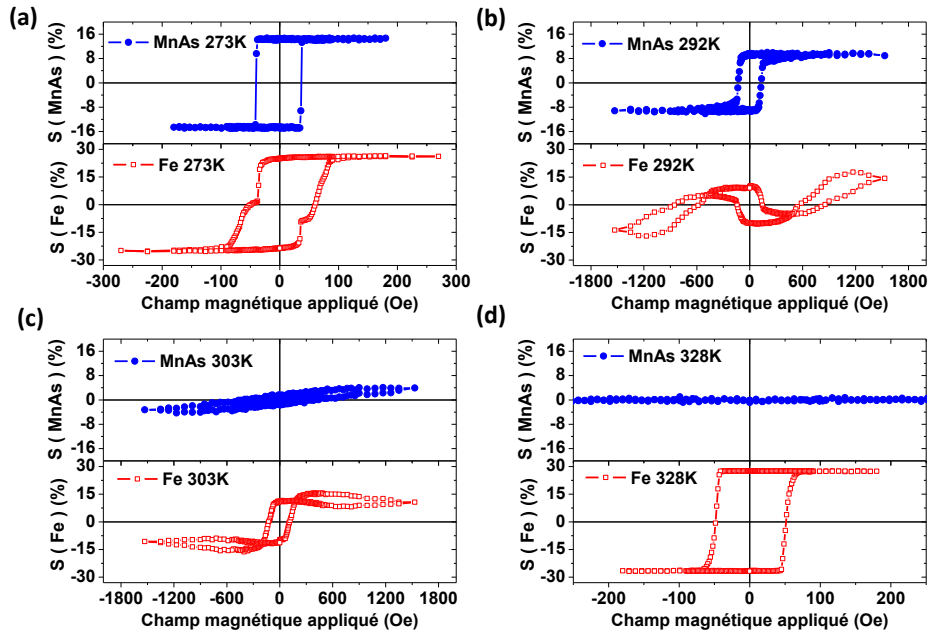


FIGURE 4.8 – Cycles d'hystérésis magnétique mesurés par XRMS aux seuils  $L_3$  Fe (rouge) et  $L_3$  Mn (bleu) à (a) 273 K, (b) 292 K, (c) 303 K et (d) 328 K.

Entre 285 et 310 K, des bandes sont présentes et un champ dipolaire  $H_{dip}$  est produit par les bandes  $\alpha$  (voir 2.2.4). Ce champ  $H_{dip}$  modifie le champ effectif appliqué à la



couche de Fe (somme du champ appliqué et du champ dipolaire  $H_{dip}$ ) et lui donne une forme caractéristique de ce couplage[35]. En particulier, dans cette gamme de température, l'aimantation rémanente de Fe peut être opposée à celle de MnAs sous l'effet de  $H_{dip}$  comme on peut le voir à 292 et 303 K sur la figure 4.8. En exploitant les cycles des deux couches, on peut obtenir des informations sur le champ dipolaire  $H_{dip}$  ainsi que sur le champ coercitif du Fe  $H_c^{Fe}$  comme on le verra dans la suite.

### 4.3 Mesures par effet Kerr magnéto-optique longitudinal

Les mesures d'aimantation qui suivent ont été réalisées par effet Kerr magnéto-optique (MOKE) en géométrie longitudinale (voir 3.2) sur un échantillon de  $Fe_{3nm}/MnAs_{200nm}$  identique à celui étudié dans la partie précédente.

Aucune mesure d'aimantation n'a pu être réalisée en balayant la température à champ magnétique fixe. En effet, les mesures MOKE doivent être réalisées suffisamment rapidement pour éviter des dérives des contributions non-magnétiques au cours du temps. Dans le cas des balayages en température, la durée des acquisitions est trop longue pour limiter ces dérives et permettre des acquisitions de signaux exploitables.

#### 4.3.1 Cycles d'hystérésis magnétique par MOKE

Les cycles d'hystérésis ont été mesurés par MOKE longitudinal en rotation et ellipticité avec un laser bleu à 450 nm. D'autres mesures ont été réalisées avec un laser rouge à 637 nm et ont donné des résultats similaires, mais leur rapport signal sur bruit est inférieur à celui des mesures à 450 nm.

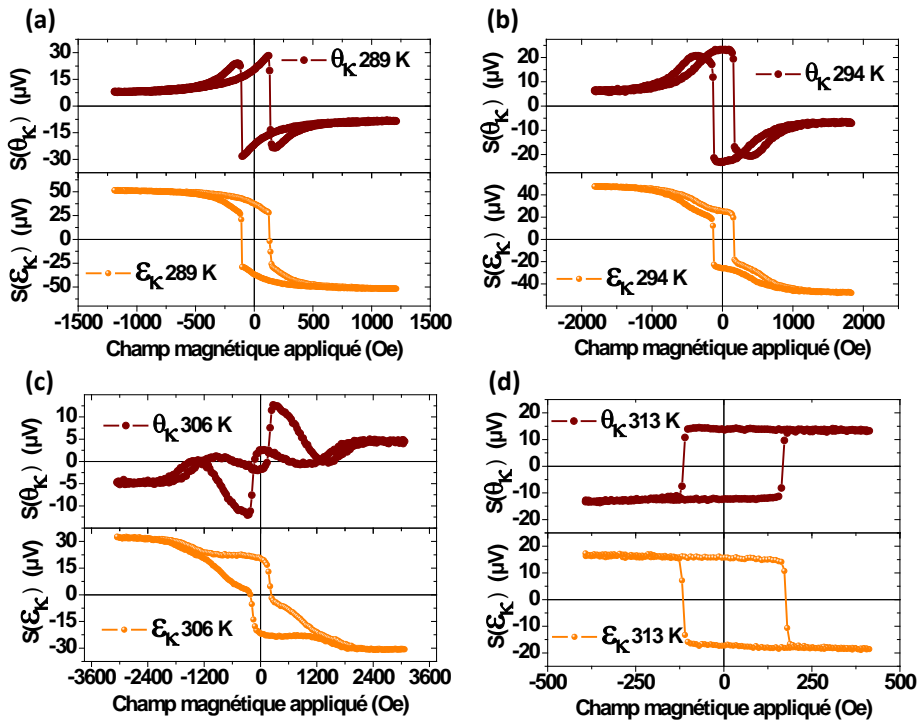


FIGURE 4.9 – Cycles d'hystérésis mesurés par MOKE à 450 nm en ellipticité,  $S(\epsilon_K)$ , et en rotation,  $S(\theta_K)$ , à (a) 289 K, (b) 294 K, (c) 306 K et (d) 313 K.



Les cycles d'hystérésis en rotation et en ellipticité sont mesurés successivement à l'air en maintenant une température constante comprise dans la gamme de température où les phases  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent et au-delà. Aucune mesure n'a pu être réalisée sur la phase  $\alpha$ -MnAs pure car la température ne pouvait pas être suffisamment abaissée sans que de l'eau ne se condense sur la surface, empêchant alors toute mesure.

La figure 4.9 regroupe des cycles d'hystérésis obtenus en rotation  $S(\theta_K)$  et en ellipticité  $S(\epsilon_K)$  à quelques températures. Entre 289 et 306 K, on peut noter que  $S(\theta_K)$  et  $S(\epsilon_K)$  ne sont pas homothétiques. En particulier, le rapport entre signaux à rémanence et à saturation dépend du type de mesure (rotation ou ellipticité). Ces différences peuvent s'expliquer par les différences de contribution au signal magnétique des couches de Fe et de MnAs dépendant du type de mesure.

## 4.4 Séparation des contributions magnétiques des couches de Fe et de MnAs

Plusieurs expériences ont montré que l'aimantation d'un système multi-couche peut être mesurée dans sa profondeur par effet Kerr magnéto-optique.[75, 76, 77, 78, 79] En particulier, Višňovský *et al.* [79] ont traité des cas de bicouches magnétiques en présence d'autres couches non magnétiques. L'un de ces systèmes, donné en figure 4.10(a), contient deux couches magnétiques, séparées par une couche non magnétique, sur substrat non magnétique et recouvert d'une couche également non magnétique.

Ce modèle recouvre le cas de notre échantillon (schématisé en figure 4.10(b)) lorsque l'épaisseur de la couche séparatrice (3) est nulle. Notons que ce modèle est valable dans la limite où les couches (1-3) sont d'épaisseurs faibles devant la longueur d'onde utilisée, ce qui est notre cas.

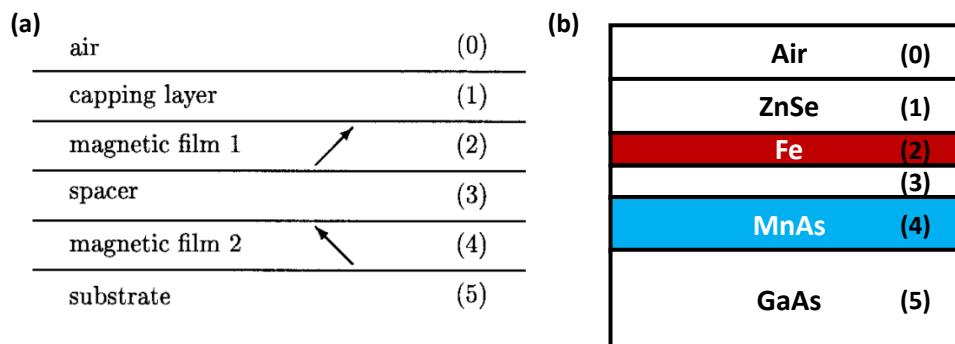


FIGURE 4.10 – (a) Schéma du système traité par Višňovský *et al.* [79] et (b) de notre échantillon ZnSe/Fe/MnAs/GaAs(001) pour lequel la couche (3) est d'épaisseur nulle.

### 4.4.1 Signal magnétique d'une multicouche magnétique

D'après les calculs de Višňovský *et al.* [79], les signaux magnétiques mesurés en ellipticité et en rotation peuvent être écrits comme des combinaisons linéaires des aimantations de chaque couche dont les coefficients dépendent de la structure du film, des constantes optiques et de la géométrie de mesure :

$$S(\epsilon_K) = a_\epsilon^{Fe} M_\ell^{Fe} + a_\epsilon^{MnAs} M_\ell^{MnAs} \quad (4.4)$$

$$S(\theta_K) = a_\theta^{Fe} M_\ell^{Fe} + a_\theta^{MnAs} M_\ell^{MnAs} \quad (4.5)$$

$M_\ell^{Fe}$  et  $M_\ell^{MnAs}$  sont les composantes longitudinales de l'aimantation des couches de Fe et de MnAs.  $a_\epsilon^{Fe}$ ,  $a_\epsilon^{MnAs}$ ,  $a_\theta^{Fe}$  et  $a_\theta^{MnAs}$  sont des coefficients dépendant des constantes optiques, de l'épaisseur, de la polarisation et de la géométrie des mesures.  $S(\theta_K)$  et  $S(\epsilon_K)$  sont respectivement les signaux mesurés par effet Kerr magnéto-optique longitudinal en rotation et en ellipticité. Si cette relation est vérifiée, alors il est possible de déterminer les composantes de l'aimantation  $M_\ell^{Fe}$  et  $M_\ell^{MnAs}$  comme des combinaisons linéaires des signaux  $S(\theta_K)$  et  $S(\epsilon_K)$  :

$$M_\ell^{Fe} \propto S(\theta_K) - c_{Fe} S(\epsilon_K) \quad (4.6)$$

$$M_\ell^{MnAs} \propto S(\theta_K) + c_{MnAs} S(\epsilon_K) \quad (4.7)$$

où  $c_{Fe}$  et  $c_{MnAs}$  sont des coefficients dépendant de  $a_\epsilon^{Fe}$ ,  $a_\epsilon^{MnAs}$ ,  $a_\theta^{Fe}$  et  $a_\theta^{MnAs}$  mais dont les valeurs sont difficiles à déterminer.  $c_{Fe}$  et  $c_{MnAs}$  seront donc déterminés dans la suite en tentant de reproduire les cycles mesurés par XRMS.

#### 4.4.2 Cycles d'hystérésis magnétique de Fe et MnAs extraits des mesures MOKE longitudinal

Les coefficients  $c_{Fe}$  et  $c_{MnAs}$  sont choisis de sorte que les aimantations à saturation soient maximales, que l'aimantation à saturation du Fe soit plus faible en présence du champ dipolaire  $H_{dip}$ , et que les cycles du MnAs soient le plus carrés possible. On cherche donc ici à obtenir des cycles dont les propriétés sont semblables à ceux mesurés par XRMS en 4.8. Les coefficients  $c_{Fe}$  et  $c_{MnAs}$  permettant d'obtenir des cycles avec ces propriétés sont donnés sur la figure 4.11.  $c_{Fe}$  est constant sur cette gamme de température, alors que  $c_{MnAs}$  est constant pendant la coexistence de phase, et augmente à proximité de la transition à 313 K. Les signaux magnétiques proportionnels à  $M_\ell^{MnAs}$  et à  $M_\ell^{Fe}$  déterminés via les équations 4.6 et 4.6 en utilisant ces valeurs de  $c_{Fe}$  et  $c_{MnAs}$  sont respectivement donnés en figure 4.12 et 4.14.

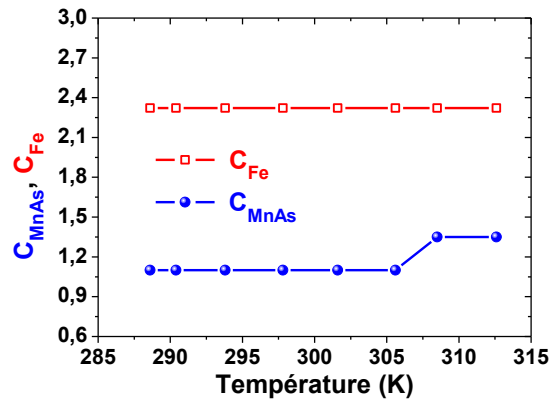


FIGURE 4.11 – Coefficients  $c_{Fe}$  et  $c_{MnAs}$  permettant d'obtenir les signaux magnétiques proportionnels à  $M_\ell^{Fe}$  et à  $M_\ell^{MnAs}$  donnés dans les figures 4.14, 4.12 et 4.13.

### Cycles du MnAs

Les cycles du MnAs de la figure 4.12 ont les mêmes propriétés que ceux mesurés par XRMS (voir 4.2.2). Les aimantations à rémanence  $M_r^{MnAs}$  et à saturation  $M_s^{MnAs}$  diminuent à mesure que la proportion de  $\alpha$ -MnAs diminue au profit de  $\beta$ -MnAs quand  $T$  s'approche de la transition (à 313 K), ce qui diminue l'aimantation au sein même des bandes  $\alpha$ . De même, le champ coercitif  $H_c^{MnAs}$  augmente avec la température sous l'effet du rétrécissement des bandes.

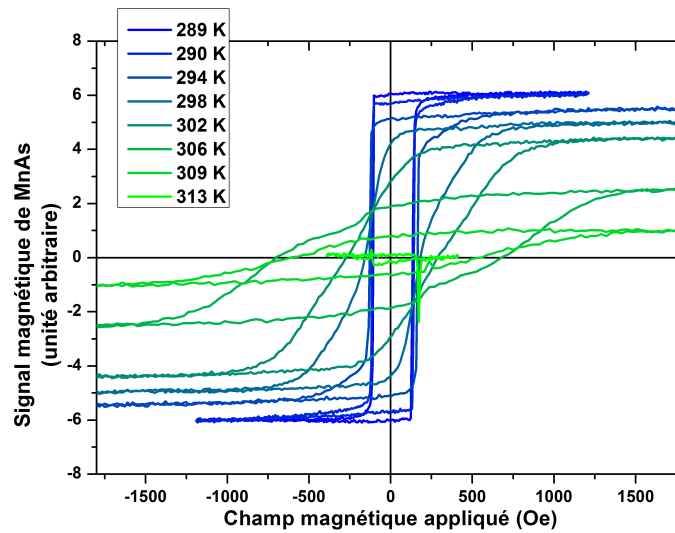


FIGURE 4.12 – Cycles d'hystérésis du MnAs extraits des signaux  $S(\theta_K)$  et  $S(\epsilon_K)$ .

### Cycles du Fe

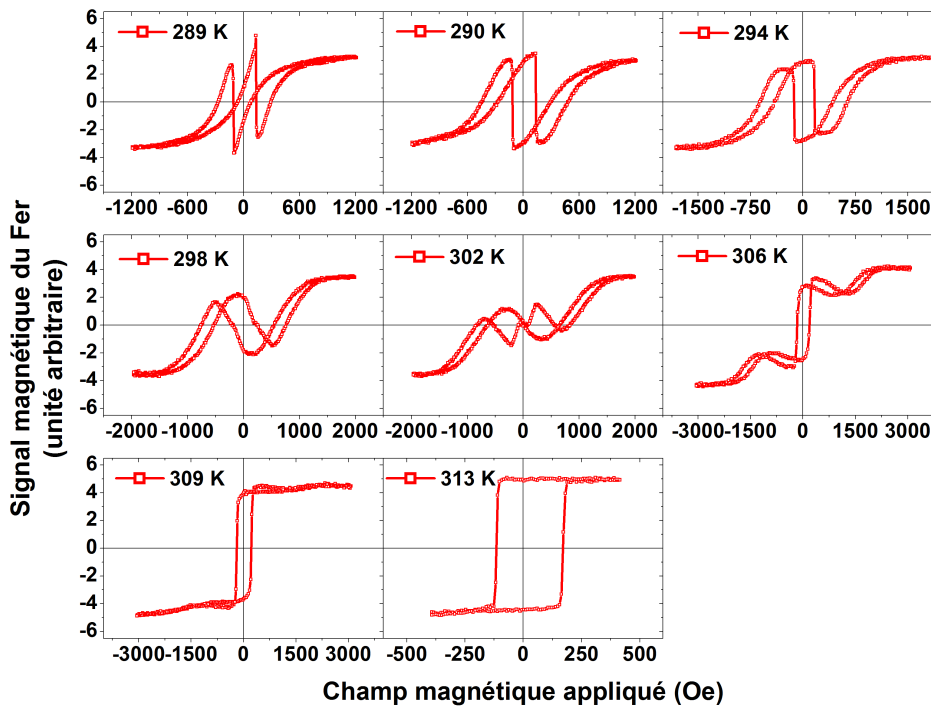


FIGURE 4.13 – Cycles d'hystérésis du Fe extraits des signaux  $S(\theta_K)$  et  $S(\epsilon_K)$ .

Les cycles du Fe de la figure 4.13 ont également les mêmes propriétés que ceux obtenus par XRMS. Pendant la coexistence de phase, on retrouve la forme particulière des cycles du Fe avec une aimantation rémanente renversée par rapport à l'aimantation atteinte à saturation. En dehors de la coexistence de phase, on retrouve le cycle carré du fer avec un rapport entre aimantation rémanente et à saturation d'environ 1.

La figure 4.14 regroupe des cycles du Fe et de MnAs obtenus aux mêmes températures. L'influence du champ dipolaire  $H_{dip}$  est visible sur les cycles du Fe. Lorsque les bandes sont présentes, comme par exemple à 294 K, l'aimantation du Fer  $M^{Fe}$  change plusieurs fois de signe. En abaissant le champ appliqué après saturation,  $M^{Fe}$  commence par se renverser progressivement, jusqu'à ce que le champ appliqué dépasse le champ coercitif du MnAs où  $M^{MnAs}$  se renverse en entraînant avec lui  $M^{Fe}$  : les aimantations de Fe et de MnAs sont alors antiparallèles. Cette configuration antiparallèle est conservée tant que  $H_{app} < H_{dip}$  où  $H_{app}$  est le champ appliqué. Au-delà,  $M^{MnAs}$  et  $M^{Fe}$  sont progressivement saturées dans le même sens. Lorsque  $T = 313$  K, la phase  $\alpha$  et le champ  $H_{dip}$  disparaissent. Le cycle du Fe devient alors carré avec une aimantation rémanente proche de 100% de celle à saturation. L'effet du champ dipolaire  $H_{dip}$  sur la couche de Fe sera discuté en 4.5.1.

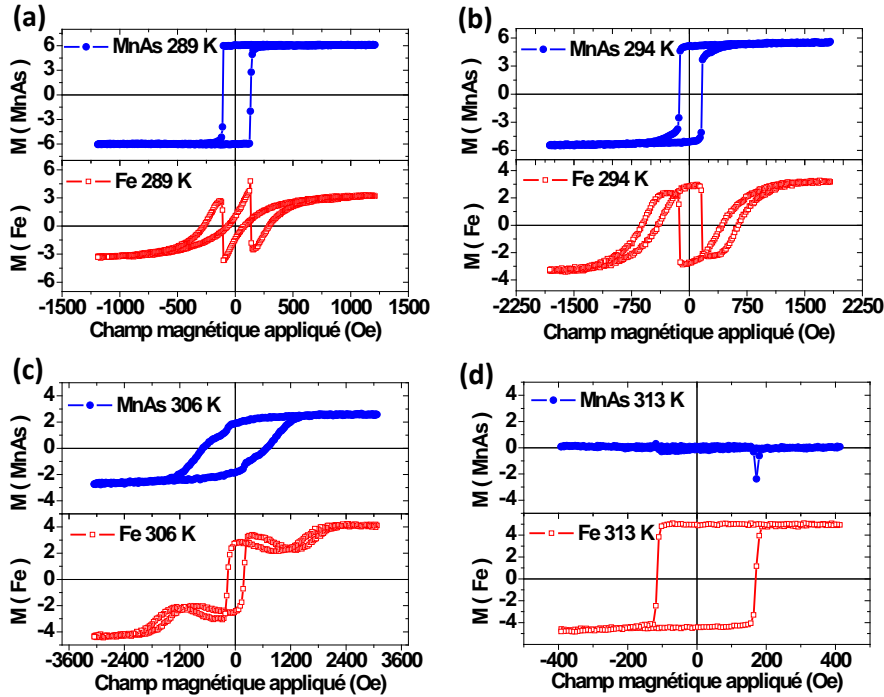


FIGURE 4.14 – Cycles d'hystérésis de Fe (rouge) et de MnAs (bleu) obtenus à (a) 289 K, (b) 294 K, (c) 306 K, et (d) 313 K après séparation de leurs contributions magnétiques respectives à partir des signaux Kerr de la figure 4.9.

#### 4.4.3 Comparaison des mesures par effet Kerr magnéto-optique et par XRMS

Les cycles d'hystérésis des couches de Fe et de MnAs dans Fe/MnAs/GaAs(001) ont pu être mesurés indépendamment à la fois par XRMS et par MOKE longitudinal. La XRMS nécessite l'utilisation de sources de rayons X mous polarisés intenses et accordables (Synchrotron, HHG, FEL, ...) dont l'accès est fortement limité en temps.

Des chambres sous vides doivent être utilisées car les rayons X mous se propagent très mal dans l'air. Au contraire, les mesures d'aimantation exploitant l'effet Kerr magnéto-optique peuvent être réalisées à l'air en utilisant des diodes laser rendant le MOKE bien plus accessible que la XRMS.

Néanmoins, XRMS et MOKE ne donnent pas accès aux mêmes informations. Les signaux magnétiques mesurés par XRMS proviennent sans ambiguïté de l'élément chimique sondé, tandis que les signaux magnétiques MOKE contiennent très souvent les contributions magnétiques de toutes les couches du film. Les contributions magnétiques peuvent néanmoins être mesurées indépendamment par MOKE dans certains systèmes composés de terre rares et de métaux de transitions en mesurant les signaux magnétiques à différentes longueurs d'ondes [80, 81]. Dans ces systèmes, les énergies permettant d'exciter les électrons 4f des terres rares sont suffisamment différentes de celles des électrons dans les métaux de transitions pour permettre de mesurer indépendamment leurs aimantations respectives.

Dans le cas de Fe/MnAs, le MOKE permet d'obtenir les aimantations des couches de Fe et de MnAs en déterminant les coefficients  $c_{Fe}$  et  $c_{MnAs}$  des équations 4.6 et 4.6. Mais les valeurs estimées de  $c_{Fe}$  et  $c_{MnAs}$  sont ici guidées par les cycles mesurés par XRMS. Néanmoins, ces coefficients dépendent peu de la température (voir figure 4.11) ce qui permet de les déterminer à des températures où les cycles sont découplés et carrés correspondant, dans le cas de Fe/MnAs, à  $T > 313$  K (où MnAs est paramagnétique) pour  $c_{Fe}$ , et à  $T = 289$  K pour MnAs.

## 4.5 Effets du couplage dipolaire magnétique sur la couche de Fe

Les résultats des mesures MOKE et XRMS vont maintenant permettre d'étudier le couplage entre la couche de Fe et de MnAs à travers le champ dipolaire provenant des bandes  $\alpha$  de MnAs.

### 4.5.1 Répartition des domaines magnétiques du Fe dans Fe/MnAs

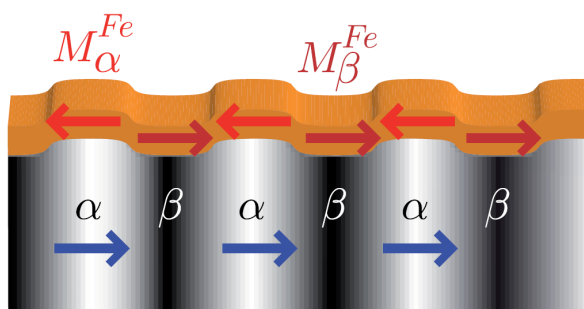


FIGURE 4.15 – Illustration des domaines  $Fe^\alpha$  et  $Fe^\beta$  dont les aimantations sont orientées parallèlement à l'aimantation des domaines de  $\alpha$ -MnAs ( $Fe^\beta$ ) ou s'y opposent ( $Fe^\alpha$ ).

Pour comprendre l'évolution en température de l'aimantation rémanente du fer, l'existence de deux types de domaines magnétiques doit être considérée : les domaines  $Fe^\alpha$ , situés au-dessus des domaines  $\alpha$ -MnAs, et les domaines  $Fe^\beta$ , situés au-dessus des domaines  $\beta$ -MnAs. Lorsque le champ dipolaire issu des bandes  $\alpha$ -MnAs est supérieur au champ coercitif du fer (voir 4.5.2), les aimantations des domaines  $Fe^\alpha$  s'opposent à celles des bandes  $\alpha$  qu'ils recouvrent, tandis que les aimantation des domaines  $Fe^\beta$  s'orientent parallèlement aux domaines  $\alpha$ -MnAs adjacents (voir figure 4.15).

### 4.5.2 Estimation du champ dipolaire $H_{dip}$

Nous allons maintenant déterminer l'amplitude du champ dipolaire  $H_{dip}$  en utilisant le modèle simple suivant. Lorsque l'on applique un champ magnétique  $H_{app}$ , le champ effectif  $H_{eff}$  appliqué à la couche de Fe est :

$$H_{eff} = H_{app} + H_{dip}$$

Lorsque l'on a  $H_{eff} = H_c^{Fe}$  où  $H_c^{Fe}$  est le champ coercitif du Fe, l'aimantation de Fe doit être nulle par définition du champ coercitif. En mesurant les valeurs du champ appliqué  $H_{app}$  pour lesquels l'aimantation de Fe est nulle, on peut alors déterminer à la fois le champ coercitif  $H_c^{Fe}$  mais aussi  $H_{dip}$ . On a alors :

$$H_{eff} = H_{app} + H_{dip} = H_c^{Fe} \iff H_{dip} = H_{app} - H_c^{Fe}$$

Si on se limite au cas où  $H_{app} > 0$  ou  $H_{app} < 0$ , on trouve deux valeurs de champ appliqué  $H_0^+$  et  $H_0^-$  pour lesquels  $M^{Fe}$  s'annule lorsque le champ dipolaire  $H_{dip}$  est présent (ligne pointillée verticale sur la figure 4.16)). Pour ces valeurs de champ, MnAs est très proche de la saturation et donc  $H_{dip}$  (qui dépend de l'aimantation de MnAs) doit être constant entre  $H_{app} = H_0^-$  et  $H_{app} = H_0^+$ .  $H_{dip}$  étant constant pour ces valeurs de champ, on peut le déterminer via (illustré en figure 4.16) :

$$H_c^{Fe} = \frac{|H_0^+ - H_0^-|}{2}$$

$$H_{dip} = \frac{|H_0^+ + H_0^-|}{2}$$

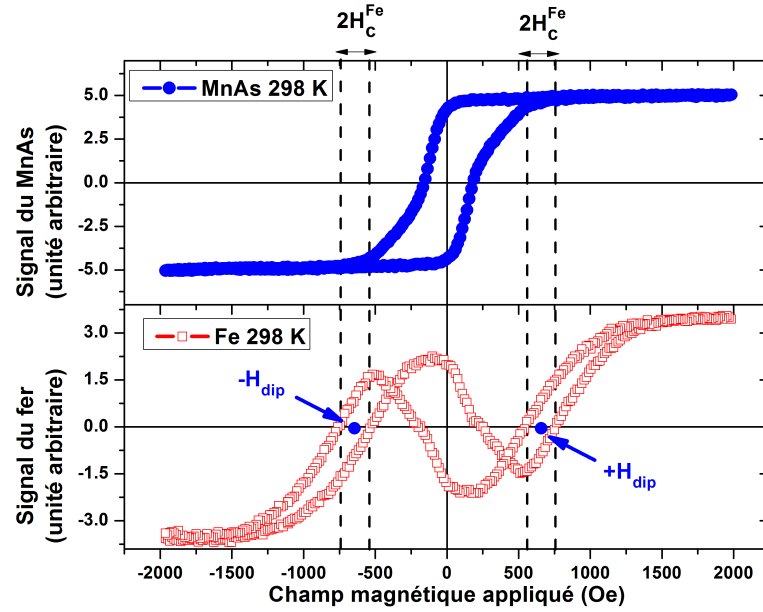


FIGURE 4.16 – Illustration de l'estimation de l'amplitude du champ dipolaire  $H_{dip}$  de MnAs, et du champ coercitif  $H_c^{Fe}$  via, respectivement, le barycentre et l'écart aux champs appliqués annulant l'aimantation du fer à proximité du champ de saturation de MnAs.

L'évolution en température de  $H_c^{Fe}$  et de  $H_{dip}$  déterminée par cette méthode est donnée en figure 4.17 pour les mesures MOKE et XRMS. Le champ  $H_{dip}$  y est toujours supérieur à  $H_c^{Fe}$ , indiquant que les domaines magnétiques dans la couche de Fe suivent l'orientation du champ dipolaire de MnAs.

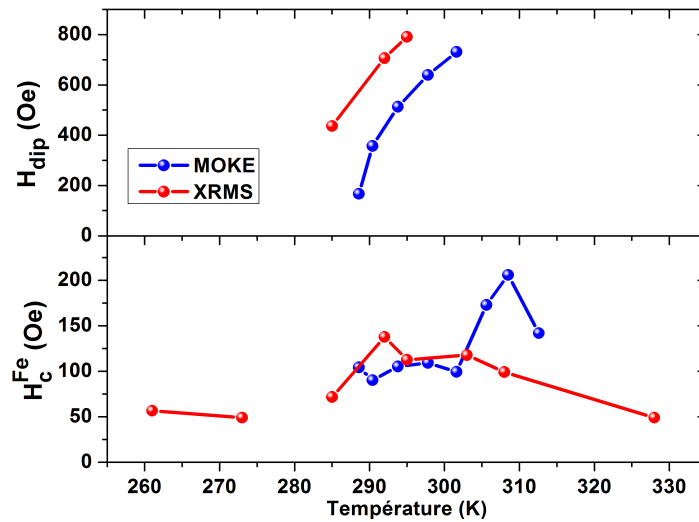


FIGURE 4.17 – Champ dipolaire  $H_{dip}$  et du champ coercitif de Fe  $H_c^{Fe}$  en fonction de la température et déterminés par la méthode décrite dans le texte.

À certaines températures, les valeurs du champ  $H_c^{Fe}$  déterminées par XRMS et par MOKE sont assez différentes. La surévaluation de  $H_c^{Fe}$  entre 303 et 313 K peut être attribuée à une importante distribution en amplitude de  $H_{dip}$  à proximité de la transition à 313 K où les bandes  $\alpha$  sont les plus étroites (voir 4.4). En effet, les bandes sont bien plus désordonnées dans le plan à proximité de la transition [36], et l'amplitude

du champ dipolaire  $H_{dip}$  dépend de la géométrie des bandes  $\alpha$ . Ce désordre doit donc se répercuter sur la distribution en amplitude de  $H_{dip}$  et entraîner une forte dépendance en l'histoire thermique du fait de l'hystérésis thermique de la transition  $\alpha - \beta$  (voir 2.1.2). Le fait que les mesures MOKE et XRMS n'aient pas été réalisées en suivant la même évolution en température peut alors expliquer en partie ces différences. Une autre origine possible de ces écarts entre  $H_c^{Fe}$  est la différence entre les longueurs de pénétration des rayons X de la XRMS et des 450 nm du MOKE.

Bien que la séparation des contributions magnétiques des couches de Fe et de MnAs par MOKE soit délicate, ces résultats montrent que XRMS et MOKE donnent bien des informations analogues sur les propriétés magnétiques de Fe/MnAs.

### 4.5.3 aimantation rémanente et à saturation du Fer et de MnAs

Les rapports entre aimantations du Fe et de MnAs peuvent être obtenus en calculant les rapports entre signaux magnétiques car tous ces signaux, qu'ils soient mesurés par MOKE ou par XRMS, sont proportionnels à l'aimantation. Les rapports entre aimantation rémanente et à saturation  $M_r^{MnAs}/M_s^{MnAs}$  et  $M_r^{Fe}/M_s^{Fe}$  mesurés par MOKE et XRMS sont donnés en figure 4.18.

#### Cas du MnAs

Les évolutions en température de  $M_r^{MnAs}/M_s^{MnAs}$  mesurées par XRMS et par MOKE donnent des résultats similaires, mais décalés de quelques Kelvin. Ce décalage peut s'expliquer tant par la calibration de la température, que par un effet lié à l'hystérésis thermique de la transition  $\alpha-\beta$ . En effet, les mesures XRMS ont débuté depuis la phase  $\alpha$  en l'absence de domaine  $\beta$ , tandis que les mesures MOKE ont commencé pendant la coexistence de phase.

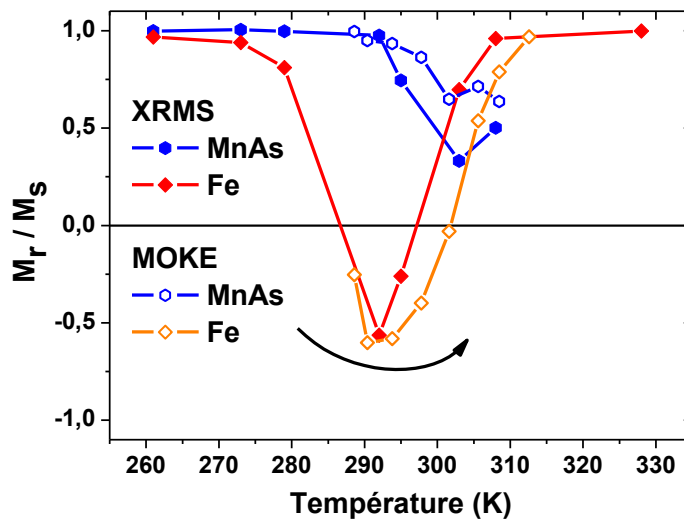


FIGURE 4.18 – Rapports des aimantations à rémanence et à saturation  $M_r^{Fe}/M_s^{Fe}$  de Fe et  $M_r^{MnAs}/M_s^{MnAs}$  de MnAs mesurés par MOKE(symbole vide) et XRMS (symbole plein) à partir des cycles d'hystérésis. Ces mesures sont réalisées en chauffant.



Pour  $T \leq 292$  K, le cycle de MnAs est très carré avec un rapport  $M_r^{MnAs}/M_s^{MnAs}$  d'environ 1. Puis, pour  $T \geq 292$  K, le rapport  $M_r^{MnAs}/M_s^{MnAs}$  diminue avec la température jusqu'à la disparition de la phase  $\alpha$  et de l'aimantation de MnAs.

### Cas du Fe

Alors que le rapport  $M_r^{MnAs}/M_s^{MnAs}$  de MnAs évolue à la manière de la plupart des matériaux ferromagnétiques, le rapport  $M_r^{Fe}/M_s^{Fe}$  du Fe évolue de façon atypique. Les rapports  $M_r^{Fe}/M_s^{Fe}$  mesurés par MOKE et XRMS en fonction de la température sont donnés en figure 4.18. Comme dans le cas du MnAs, les deux techniques donnent des résultats similaires, mis à part un léger décalage en température.

Dans la partie 4.2.1, nous avons vu que les bandes  $\alpha - \beta$  se forment entre 285 et 310 K lorsque l'on chauffe depuis la phase  $\alpha$ . Dans cette gamme de température, le rapport  $M_r^{Fe}/M_s^{Fe}$  apparaît inférieur à 1, mais est d'environ 1 en dehors. Le cycle du Fe est donc carré uniquement en l'absence de bandes, tel qu'on l'attend pour une couche mince de Fe.

Mais la particularité la plus marquante de  $M_r^{Fe}/M_s^{Fe}$  est qu'il est négatif entre environ 285 K et 303 K. Pour comprendre pourquoi  $M_r^{Fe}/M_s^{Fe}$  est négatif dans cette gamme de température, on doit s'intéresser à la répartition des domaines magnétiques de Fe. Sous l'effet du champ dipolaire  $H_{dip}$  de MnAs, l'aimantation des domaines  $Fe^\alpha$  (voir figure 4.15) est antiparallèle à celle des domaines  $\alpha$ -MnAs, tandis que celle des domaines  $Fe^\beta$  (voir figure 4.15) a la même orientation que  $\alpha$ -MnAs. Notons  $\xi_\alpha$  la proportion de phase  $\alpha$  dans le système. D'après ce qui précède, on peut écrire les aimantations à rémanence  $M_r^{Fe^\alpha}$  de  $Fe^\alpha$  et  $M_r^{Fe^\beta}$  de  $Fe^\beta$  sous la forme :

$$M_r^{Fe^\alpha} = -\xi_\alpha M_s^{Fe} \quad (4.8)$$

$$M_r^{Fe^\beta} = (1 - \xi_\alpha) M_s^{Fe} \quad (4.9)$$

d'où :

$$M_r^{Fe} = M_r^{Fe^\alpha} + M_r^{Fe^\beta} = (1 - 2\xi_\alpha) M_s^{Fe} \quad (4.10)$$

L'aimantation rémanente du Fe est donc représentative de la proportion  $\xi_\alpha$  de phase  $\alpha$ . Si  $\xi_\alpha > 0,5$ , l'aimantation du fer apparaîtra négative, tandis que si  $\xi_\alpha < 0,5$ , l'aimantation du fer apparaîtra positive. Pour  $\xi_\alpha = 0,5$ , l'aimantation du fer apparaît nulle telle qu'observée à 303 K sur les mesures MOKE réalisées en chauffant.

Ces mesures montrent donc que les domaines  $Fe^\alpha$  dominent pour des températures inférieures à 303 K, tandis que les domaines  $Fe^\beta$  prennent le dessus au-delà, en même temps que la proportion de phase  $\xi_\alpha$  devient inférieure à la proportion de  $\beta$ , comme on peut le voir sur la figure 4.19 donnant les proportions de phase comme rapport entre la largeur des bandes de chaque phase et la période des bandes qui ont été données en figure 4.5.

On peut également voir sur la figure 4.18 qu'il existe une température optimale, située aux alentours de 292 K, permettant de retourner une fraction maximale de  $M^{Fe}$  à rémanence. Il est notable que l'on n'atteint jamais un renversement complet à rémanence contrairement à ce que pourrait laisser penser le modèle simple utilisé. En effet,  $M_r^{Fe} \neq -M_s^{Fe}$  lorsque  $\xi_\alpha \rightarrow 0$ . Ceci est une conséquence du fait que l'efficacité du renversement de  $Fe^\alpha$  est limitée lorsque  $\xi_\alpha \rightarrow 0$  car l'amplitude du champ dipolaire  $H_{dip}$  diminue alors, comme on peut le voir dans cet échantillon sur la figure 4.17.

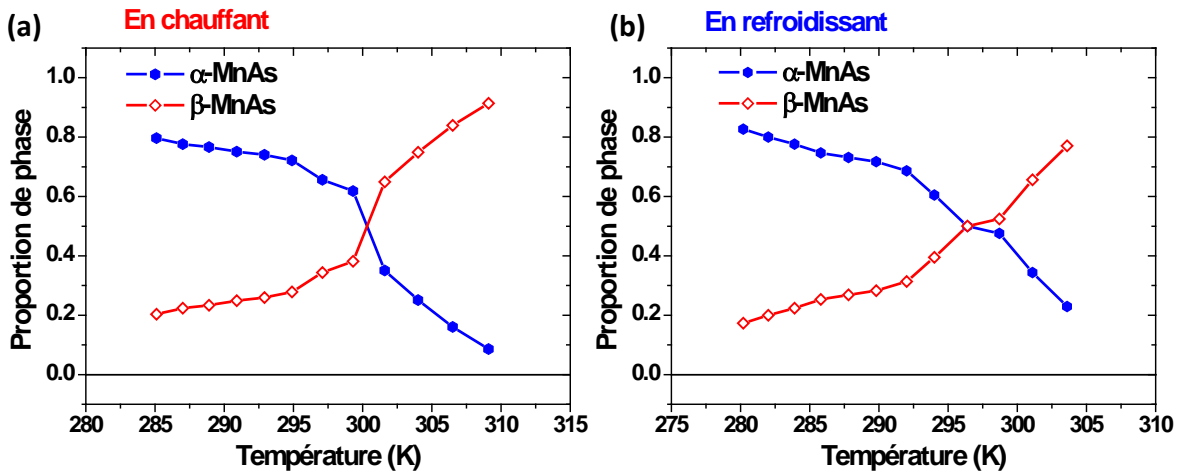


FIGURE 4.19 – Proportion  $\xi_\alpha$  de la phase  $\alpha$  et  $\xi_\beta$  de la  $\beta$  mesurée en fonction que l'on (a) chauffe ou (b) refroidit l'échantillon.

#### 4.5.4 Cycles thermiques à rémanence après saturation à basse température

La figure 4.20 montre l'évolution des aimantations du Fe et du MnAs mesurées par XRMS en fonction de la température dans des cycles thermiques. Les deux couches sont initialement saturées à basse température, en dehors de la coexistence de phase  $\alpha$ - $\beta$ , puis sont laissées à rémanence pendant tout le cycle. Pour chaque cycle, on augmente la température jusqu'à  $T_{max}$ , puis on l'abaisse jusqu'à environ la même température qu'au départ.

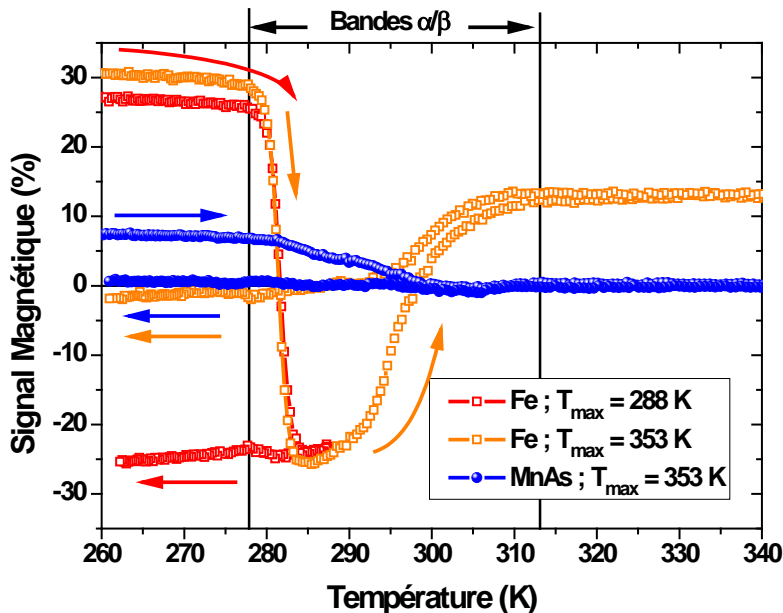


FIGURE 4.20 – Signaux magnétiques du fer et du manganèse dans Fe/MnAs/GaAs(001) en fonction de la température. Fe et MnAs sont initialement saturés puis laissés à rémanence pendant toute la durée du cycle thermique. Les flèches indiquent le sens du cycle thermique. Les lignes verticales délimitent la région où les phases  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent, et donc où  $H_{dip}$  est non nul.

Ces cycles permettent de voir l'influence de  $H_{dip}$  sur la couche de Fe. A l'issue de ces cycles, l'aimantation du fer peut être renversée par rapport à son orientation de départ sous l'influence du champ dipolaire de MnAs à condition de bien choisir  $T_{max}$ . En réalité, ces cycles thermiques ne permettent que d'orienter l'aimantation du fer dans la direction opposée à celle des domaines  $\alpha$  de MnAs lorsqu'ils sont réalisés à rémanence.

Un contrôle complet de l'aimantation des couches de Fe et de MnAs peut néanmoins être obtenu en appliquant un champ magnétique durant le cycle thermique [35]. Ce champ appliqué a alors pour fonction de sélectionner l'orientation de l'aimantation de MnAs lorsqu'il est supérieur au champ coercitif de MnAs, ou bien de bloquer le renversement lorsqu'il est supérieur aux champs coercitifs de MnAs et de Fe.

### Cycle thermique au seuil du manganèse

Le cycle thermique mesuré au seuil du manganèse montre que l'aimantation de MnAs à rémanence diminue avec la température. Son aimantation devient très faible dès 300 K mais ne disparaît qu'entre 305 et 310 K, proche des 313 K de la transition  $\alpha - \beta$ . Après avoir atteint  $T_{max} = 353$  K, lors de la phase de refroidissement, MnAs reste désaimanté en l'absence de champ pour ordonner ses domaines magnétiques.

### Cycles thermiques au seuil du fer

Les cycles thermiques mesurés au seuil  $L_3$  du fer allant jusqu'à  $T_{max} = 288$  K et jusqu'à  $T_{max} = 353$  K n'ont pas été réalisés aux mêmes énergies ce qui explique la différence entre les signaux magnétiques à rémanence mesurés en début de cycle, à basse température.

Dans la première partie du cycle, où l'échantillon est chauffé, l'aimantation du fer se renverse entre 282 K et 298 K du fait de la présence du champ  $H_{dip}$  de MnAs. La température maximale  $T_{max}$  du cycle thermique a ensuite une grande influence sur l'aimantation finale du Fe. Lorsque  $T_{max} = 288$  K, le cycle thermique permet de renverser l'aimantation du Fe à environ 95% de son aimantation initiale. Mais si  $T_{max} = 353$  K, l'aimantation finale du Fe est également renversée mais n'est plus que de 6% de son aimantation initiale.

Les différences entre les aimantations du Fe en fin de cycle proviennent du désordre magnétique dans la couche de MnAs. Lorsque  $T_{max} = 353$  K, MnAs se transforme totalement en  $\beta$ -MnAs, où il perd son ferromagnétisme, puis retourne dans sa phase  $\alpha$  ferromagnétique pendant le refroidissement. Mais en l'absence de champ magnétique appliqué, les domaines magnétiques de MnAs réapparaissent de façon désordonnée et l'aimantation moyenne du MnAs est alors presque nulle. Comme l'aimantation du Fe dépend de celle des domaines  $\alpha$ -MnAs à proximité (voir 4.5.1), le désordre magnétique au sein de MnAs se retrouve alors dans la couche de Fe, lui donnant une aimantation également presque nulle à l'issue du cycle thermique.

Comme déjà indiqué, l'utilisation d'un champ magnétique externe permet de contrôler pleinement l'aimantation des couches de fer et de MnAs à l'issue de cycles thermiques [35]. Cette solution présente peu d'intérêt en terme d'application lorsque l'aimantation est contrôlée par un cycle thermique, mais devient intéressante lorsque le renversement de l'aimantation est induit par impulsion laser. Dans ce cas, un champ magnétique externe peut être appliqué à l'ensemble de l'échantillon, mais seules les domaines magnétiques excités par le laser voient leurs aimantations renversées.

## 4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, la micro-structure et l'effet du couplage dipolaire entre Fe et MnAs dans Fe/MnAs/GaAs(001) ont été étudiés. Par diffraction des rayons X mous, l'évolution en température de la microstructure induite par les bandes  $\alpha$ - $\beta$  a pu être observée. Sous l'effet des contraintes imposées par la couche de Fe, la période  $p$  des bandes  $\gamma$  est supérieure à celle observée dans MnAs/GaAs(001) (où  $p \approx 5e_{MnAs}$ ,  $e_{MnAs}$  est l'épaisseur de MnAs) en accord avec de précédents résultats [72].

Le couplage dipolaire entre les couches de Fe et de MnAs a également été étudié par XRMS et par MOKE via leurs cycles d'hystérésis. L'évolution en température des champs dipolaires  $H_{dip}$  et des champs coercitifs  $H_c^{Fe}$  obtenue est alors très proche, bien que pas parfaitement identique, avec ces deux techniques. L'origine de ces différences est difficile à déterminer, et peut provenir de la calibration du champ appliqué, de l'incertitude dans les valeurs des coefficients  $c_{Fe}$  et  $c_{MnAs}$ , ou encore des effets d'hystérésis thermiques non-équivalents entre les deux mesures.

Ces mesures montrent que le MOKE peut être avantageusement utilisé afin de mesurer les aimantations d'un système magnétique bicouche sans recourir à des techniques telles que la XRMS, plus lourde et difficile d'accès. Néanmoins, la XRMS reste une méthode de choix pour séparer sans ambiguïté les contributions magnétiques dans des systèmes multicouches où différents matériaux sont utilisés.

Malgré son imprécision dans la séparation des contributions de chaque couche, le MOKE permet d'observer l'influence du champ dipolaire provenant de la couche de MnAs sur celle de Fe, ainsi que le renversement de l'aimantation du Fe sous l'influence de ce champ dipolaire dans Fe/MnAs/GaAs(001). Le MOKE permet donc d'étudier ce type de système avec des résultats très proches, voir identiques, à ceux de la XRMS.

# Chapitre 5

## Structure cristallographique de MnAs/GaAs(001)

### 5.1 Contexte et motivations

Au chapitre précédent, le renversement de l'aimantation du Fe dans un cycle thermique dans Fe/MnAs/GaAs(001) a été étudié par XRMS et par MOKE. Mais le renversement de l'aimantation du Fe peut également être obtenu localement en excitant la surface de Fe/MnAs/GaAs(001) par une impulsion laser femtoseconde (voir 2.3.4).

Afin de mieux comprendre le mécanisme à l'œuvre dans le renversement du Fe suivant ce type d'excitation, la dynamique de la structure cristallographique de MnAs sera étudiée au chapitre suivant par diffraction des rayons X résolue en temps. L'interprétation des résultats de ces mesures nécessite dans un premier temps d'étudier l'évolution en température de la structure cristallographique des phases de MnAs/GaAs(001). Pour cela, plusieurs réflexions communes aux phases de MnAs, ainsi que des réflexions exclusives à la phase  $\beta$ , ont été mesurées par diffraction des rayons X. Ces mesures ont été réalisées sur deux échantillons de MnAs/GaAs(001) d'épaisseurs 70 et 180 nm. Les résultats obtenus sur l'échantillon d'épaisseur 180 nm, pour lequel nous disposons d'un jeu de données plus complet, sont ceux principalement présentés dans ce chapitre.

Dans le massif, l'évolution en température de la distorsion orthorhombique de  $\beta$ -MnAs par rapport à la structure de la phase  $\alpha$  a été étudiée par Wilson et Kasper [10]. En couche mince dans MnAs/GaAs(001), plusieurs études se sont intéressées à la structure cristallographique dans le film de MnAs et à leur répartition dans le film par dichroïsme circulaire magnétique des électrons [82, 83, 84, 85]. Les résultats présentés dans ce chapitre permettront également d'apporter quelques éléments à ce sujet.

Dans ce chapitre, l'évolution en température de la structure de MnAs est abordée à travers des mesures de diffraction des rayons X. En particulier, ces mesures permettent d'étudier l'évolution de la distorsion orthorhombique de la phase  $\beta$ . Dans ce but, l'analyse porte sur des réflexions communes aux phases de MnAs et exclusives à la phase  $\beta$  ce qui permet d'identifier la signature de l'auto-organisation en bandes  $\alpha$ - $\beta$ .

## 5.2 Géométrie de mesure et notation

Comme le groupe d'espace permettant de décrire la phase  $\beta$  est un sous groupe de celui de la phase  $\alpha$ , il est possible de représenter la structure hexagonale des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  dans la notation de la structure orthorhombique  $\beta$  de plus basse symétrie. Pour simplifier, seule la notation orthorhombique sera utilisée. Les vecteurs de base du réseau hexagonal et du réseau orthorhombique déjà présentés en figure 2.2 sont à nouveau donnés en figure 5.1(a) et (b). Dans la suite, les vecteurs du réseau orthorhombique seront notés sans indice :  $\vec{a} = \vec{a}_{ortho}$ ,  $\vec{b} = \vec{b}_{ortho}$  et  $\vec{c} = \vec{c}_{ortho}$ . Ceux du réseau hexagonal seront indicés "hexa".

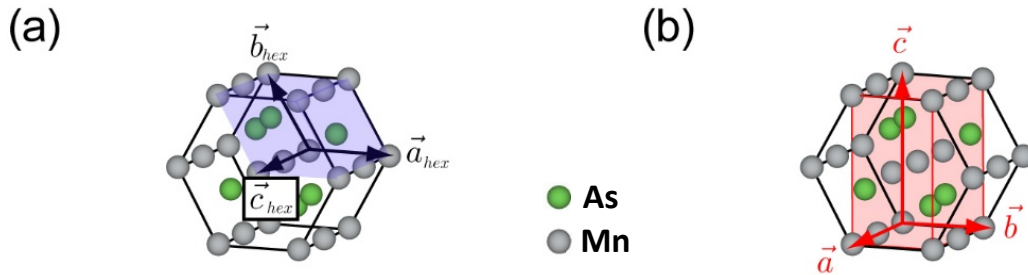


FIGURE 5.1 – Maille primitive et vecteurs du réseau (a) hexagonal et (b) orthorhombique. Voir aussi figure 2.2.

L'orientation des axes cristallographiques de MnAs par rapport à ceux du GaAs dans MnAs/GaAs(001) d'épitaxie  $A_0$  est donnée sur la figure 5.2(a). L'axe  $\vec{a}$  de MnAs est alors orienté selon la direction  $[1\bar{1}0]$  du GaAs, tandis que  $\vec{b}$  est orienté selon la direction  $[110]$  du GaAs. L'orientation des axes  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  par rapport au repère lié à l'échantillon et aux bandes est donnée en figure 5.2(b). L'axe  $\vec{z}$  correspond à la direction hors plan et est parallèle à  $\vec{c}$ , et les bandes sont perpendiculaires à l'axe  $\vec{y}$ .

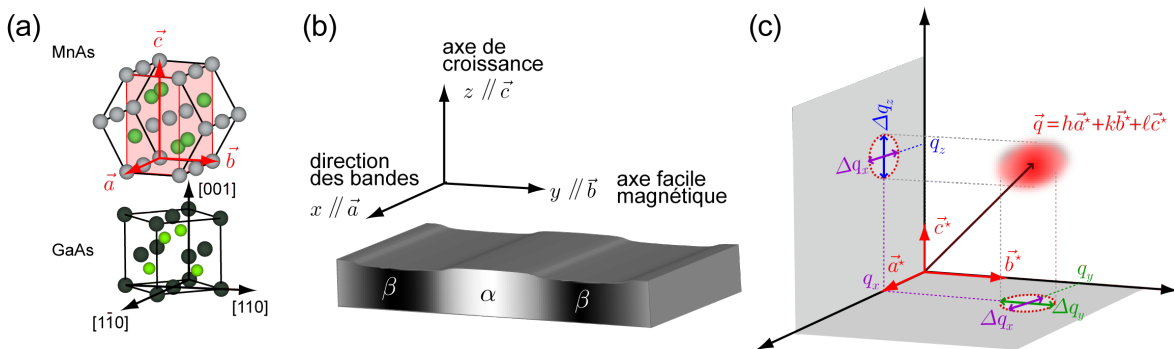


FIGURE 5.2 – (a) Orientation des axes cristallographiques de MnAs par rapport à ceux du GaAs. Les axes cristallographiques de MnAs dans la notation orthorhombique sont donnés en rouge. (b) Schéma donnant l'orientation des axes cristallographiques de MnAs par rapport au repère de l'expérience et des bandes  $\alpha$ - $\beta$ . (c) Schéma représentant un pic de Bragg vu dans l'espace réciproque. Sa position est déterminée par la relation de Laue, et ses largeurs peuvent être déterminées après projection.

## 5.3 Etude par diffraction de MnAs : historique

### 5.3.1 Dans le massif

En 1953, Willis et Rooksby [6] furent les premiers à déterminer la structure hexagonale de type NiAs (groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ) des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  et mesurèrent leurs paramètres  $a_{hex}$  et  $c_{hex}$  (où  $b_{hex} = a_{hex}$ ) en fonction de la température rapportés en figure 5.3. Il fallut attendre Wilson *et al.* [10] en 1964 pour que la structure orthorhombique de type MnP (groupe d'espace  $Pnma$ ) de la phase  $\beta$  soit déterminée.

L'évolution en température du paramètre  $a_{hex}$  de MnAs mesurée par Willis et Rooksby (rapportée de [10] en figure 5.3) présente une discontinuité aux alentours de 313 K sous l'effet de la transition de phase du premier ordre entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$ , et une hystérésis thermique d'environ 5 K. A la transition, le paramètre  $a_{hex}$  de la phase  $\alpha$  se contracte d'environ 1%, tandis qu'on n'observe ni discontinuité, ni inflexion, ni hystérésis du paramètre  $c_{hex}$ .

Aux alentours de 393 K, les paramètres  $a_{hex}$  et  $c_{hex}$  de MnAs présentent tout deux une inflexion sous l'effet de la transition du second ordre depuis la phase  $\beta$  orthorhombique vers la phase  $\gamma$  hexagonale.

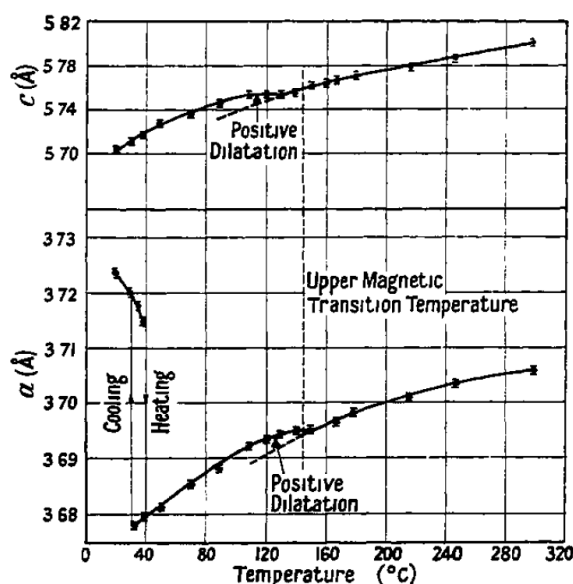


FIGURE 5.3 – Paramètres  $a_{hex}$  et  $c_{hex}$  de MnAs déterminés par Willis et Rooksby, figure issue de [6].

### 5.3.2 En couche mince

Dans MnAs/GaAs(001), les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  de MnAs, mesurés par Adriano *et al.* [86] et rapportés en figure 5.4, diffèrent des paramètres du massif sous l'effet des contraintes épitaxiales, notamment celles induites par la phase de refroidissement post-croissance. De plus, les contraintes mutuelles entre les bandes  $\alpha$  et  $\beta$  influencent également leurs paramètres de maille à la coexistence  $\alpha / \beta$  entre environ 283 K et 313 K.

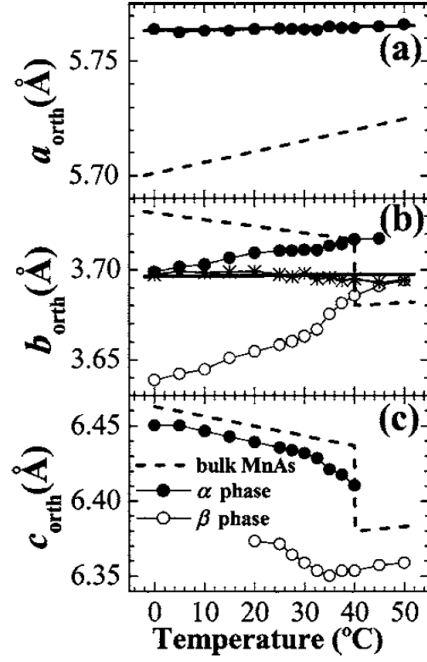


FIGURE 5.4 – Paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  de MnAs déterminés par Adriano *et al.*, figure issue de [86]. Les paramètres du massif sont donnés par les lignes pointillées.

Dans le massif, le paramètre  $a = a_{ortho}$  (correspondant au  $c_{hex}$  de la figure 5.3) évolue continûment avec la température et sans inflexion ni hystérésis à la transition  $\alpha$ - $\beta$ . Dans MnAs/GaAs(001), on observe de plus que les paramètres  $a$  des phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont identiques pendant leur coexistence (voir figure 5.4(a)). L'évolution en température de  $a$ , qui est un paramètre dans le plan, est imposée par le substrat comme on peut le voir en comparant les valeurs de  $a$  à la droite pleine dont la pente est donnée par le coefficient  $\alpha_{GaAs}$  de dilatation thermique du substrat de GaAs de  $6 \times 10^{-6}$  [87].

Bien qu'il s'agisse également de paramètres dans le plan, les valeurs de  $b$ , donnés en figure 5.4(b), sont propres aux phases  $\alpha$  et  $\beta$  durant la coexistence de phase, et leurs variations en température ne suivent pas le coefficient  $\alpha_{GaAs}$ . Seul le paramètre moyen  $\langle b \rangle$ , défini comme :  $\langle b \rangle = \xi_{\alpha} b_{\alpha} + (1 - \xi_{\alpha}) b_{\beta}$ , où  $\xi_{\alpha}$  est la proportion volumique de la phase  $\alpha$ , et où  $b_{\alpha}$  et  $b_{\beta}$  sont les paramètres des deux phases, reste imposé par le substrat comme on peut le voir sur la figure 5.4(b) : les valeurs de  $\langle b \rangle$  se superposent bien à la droite pleine dont la pente est donnée par  $\alpha_{GaAs}$ .

L'évolution en température des paramètres hors plan  $c$  est donnée en figure 5.4(c). Sous l'effet des contraintes du substrat, MnAs se comprime dans la direction hors plan et  $c$  est alors environ 0,3% plus petit que dans le massif (dont les valeurs sont données par la ligne pointillée sur la figure 5.4(c)), la contraction étant plus importante dans le cas de la phase  $\beta$ . Pendant la coexistence de phase, l'écart entre les paramètres  $c$  des phases  $\alpha$  et  $\beta$  est d'environ 1-2%, dépendant de la température et de l'épaisseur du film. Le paramètre  $c_{\alpha}$  est toujours plus grand que  $c_{\beta}$ .

Pendant le processus de croissance, MnAs est dans la phase  $\gamma$  (voir 3.1). Les contraintes liées au misfit sont relaxées dès les premiers stades de croissance. Lors de la phase de refroidissement, les paramètres moyens de MnAs dans le plan sont forcés de suivre la contraction du substrat de GaAs, plus faible que celle de MnAs. Ainsi, le système emmagasine de l'énergie élastique pendant la phase de refroidissement depuis la température de croissance. La coexistence des phases  $\alpha$  et  $\beta$  fournit un levier pour



minimiser cette énergie élastique. Ce phénomène a été décrit par Kaganer [47] à travers un modèle qui permet de déterminer la déformation de MnAs durant la coexistence de phase, et donc d'obtenir les paramètres  $c$  des phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

## 5.4 Mesures des réflexions communes aux phases $\alpha$ et $\beta$

Les résultats des mesures des réflexions 006, 026 et 406, toutes trois observables dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$ , seront présentés dans cette partie. Les réflexions 105 et 505, qui sont observables seulement dans la phase  $\beta$  et éteintes dans la phase  $\alpha$  par symétrie, seront présentées dans la partie 5.5 suivante. Ces mesures sont réalisées en fonction de la température.

Toutes les mesures présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL (décrite en 3.4.3) à une énergie de 9,524 keV, soit une longueur d'onde de 1,2937 Å.

### 5.4.1 Diagrammes de diffraction en fonction de la température

Les mesures qui suivent commencent à environ 328 K depuis la phase  $\beta$ , puis la température est abaissée par pas d'environ 5 K jusqu'à 279 K. Ces mesures commencent donc en dehors de la coexistence de phase, ce qui les rend reproductibles malgré l'hystérésis thermique de la transition  $\alpha$ - $\beta$ . Dans ce but, il est aussi possible de commencer depuis la phase  $\alpha$ , mais le dispositif expérimental ne permettait pas de diminuer suffisamment la température pour supprimer totalement la phase  $\beta$  sans condenser d'eau à la surface de l'échantillon (au risque de l'endommager).

Les cartes de l'intensité données en fonction de l'une des composantes du vecteur de diffusion  $\vec{q}$  sont obtenues en intégrant à chaque température l'intensité diffractée selon les deux autres directions de l'espace réciproque.

#### Intensité diffractée selon $q_z$

La figure 5.5 donne l'intensité diffractée aux réflexions 006, 026 et 406 en fonction de la température et de la composante  $q_z$  du vecteur de diffusion. Pour plus de détails, la figure 5.6 donne des profils de l'intensité diffractée à la réflexion 006 en fonction de  $q_z$  à 279, 303 et 328 K.

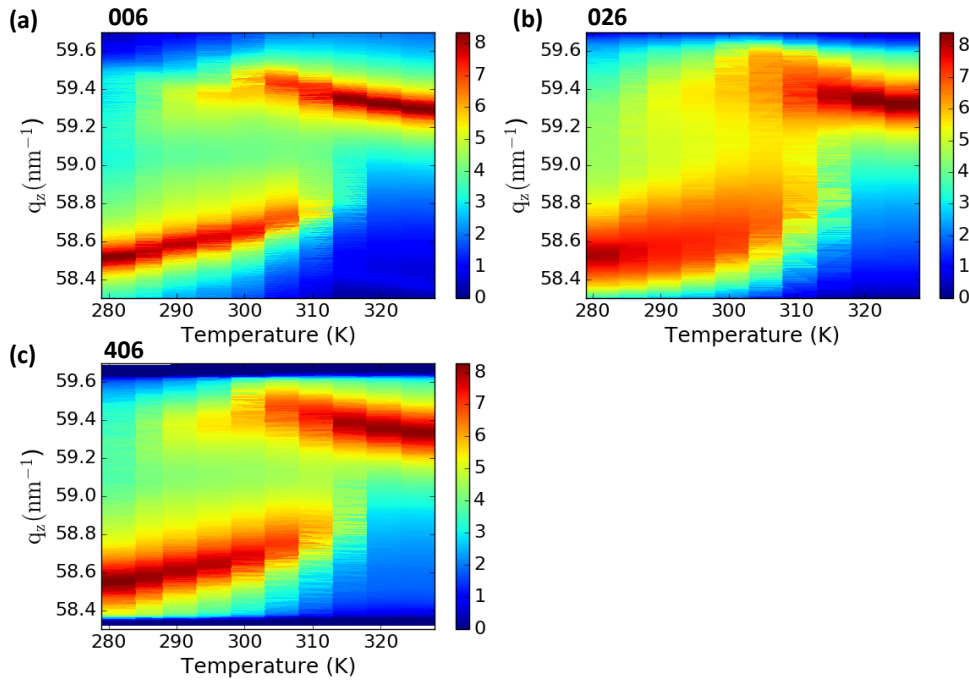


FIGURE 5.5 – Cartes de l’intensité diffractée aux réflexions (a) 006, (b) 026, (c) 406 en fonction de la température et de  $q_z$ . L’échelle des intensités est logarithmique.

Dans un premier temps, les pics des phases  $\alpha$  et  $\beta$  doivent être identifiés. D’après 5.3, on trouve la phase  $\alpha$  lorsque  $T < 283$  K, une coexistence  $\alpha$ - $\beta$  lorsque  $283 \text{ K} \leq T \leq 313$  K, et la phase  $\beta$  lorsque  $T > 313$  K. De plus, le paramètre  $c$  de la phase  $\alpha$  est toujours plus grand d’environ 1-2% (dépendant de la température et de l’épaisseur de MnAs) par rapport au paramètre  $c$  de la  $\beta$  durant la coexistence. Les réflexions 105 et 505 (interdites dans  $\alpha$ -MnAs) permettent également de reconnaître les pics provenant de la phase  $\beta$ , nous y reviendrons dans la partie 5.5.

Le pic  $\alpha$  apparaît, à 313 K, à  $58,9 \text{ nm}^{-1}$ , puis passe à  $58,5 \text{ nm}^{-1}$  en abaissant la température jusqu’à 279 K. Les variations d’intensité de ce pic en température confirment également qu’il s’agit bien du pic provenant des domaines  $\alpha$  comme on peut le voir en figure 5.6.

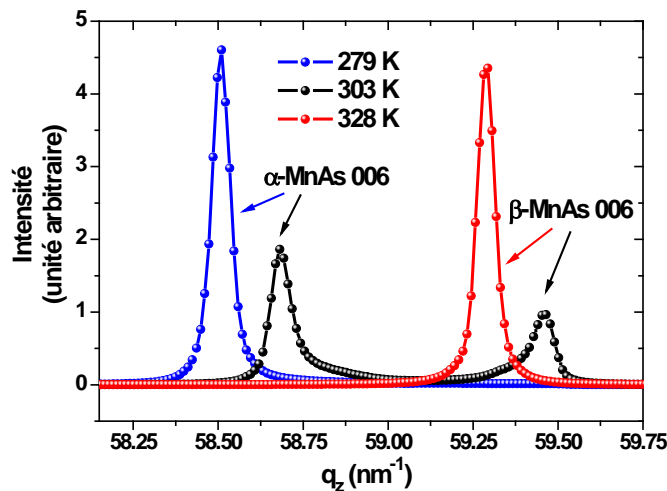


FIGURE 5.6 – Intensité diffractée à la réflexion 006 en fonction de  $q_z$  à 279, 303 et 328 K. L’intensité des pics des phases  $\alpha$  et  $\beta$  évolue avec leur proportion dans MnAs.

À la différence des études citées en 5.3, plusieurs pics associés à des domaines  $\beta$  sont visibles, en particulier sur les cartes de l'intensité diffractée en fonction de  $(q_x, q_z)$  à 279, 298, 303 et 323 K données en figure 5.7. Ces cartes donnent l'intensité diffractée dans la région où seul le pic  $\beta$  est attendu. A 279 K, deux pics  $\beta$  (pour lesquels il existe des pics 105 associés et exclusifs à la phase  $\beta$ , voir 5.5) sont visibles aux alentours des positions  $q_z=59,19 \text{ nm}^{-1}$  et  $q_z=59,44 \text{ nm}^{-1}$ . La présence de ces pics  $\beta$  à 279 K, qui est la température la plus basse que nous avons pu mesurer, indique que la phase  $\alpha$  n'a pas pu être obtenue de façon isolée, même si l'intensité des pics  $\beta$  y est très faible devant l'intensité du pic  $\alpha$ . Ces deux pics  $\beta$  sont observables entre 279 et 298 K.

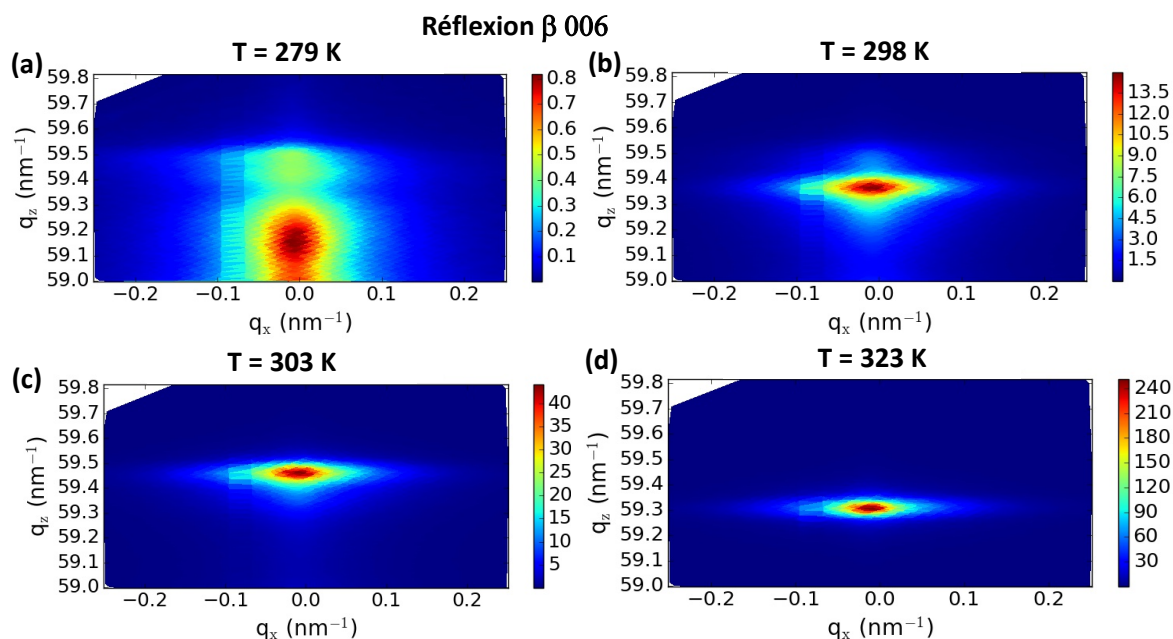


FIGURE 5.7 – Cartes de l'intensité diffractée (pics  $\beta$  006) en fonction de  $(q_x, q_z)$  à (a) 279 K, (b) 298 K, (c) 303 K et (d) 323 K.

Entre 298 et 313 K, trois pics  $\beta$  sont présents (voir figure 5.7(b)). Leur présence est difficile à déterminer, mais devient plus claire en comparant l'intensité diffractée au pic 105 avec celle du pic 006, comme nous le montrerons dans la suite (figure 5.27). Au-delà de 313 K, on n'observe plus qu'un seul pic  $\beta$ , comme on peut le voir à 323 K sur la figure 5.6.

### Intensité diffractée selon $q_x$

La figure 5.8 donne l'intensité diffractée à la réflexion 406 en fonction de la température et de la composante  $q_x$  du vecteur de diffusion. Cette réflexion permet de déterminer les paramètres  $a$  des domaines. À cause de la proximité des paramètres  $a$  des deux phases déjà observée par Adriano *et al.* (voir 5.3), les pics  $\alpha$  et  $\beta$  se confondent aux environs de  $43,4 \text{ nm}^{-1}$  (voir figures 5.8 et 5.9), correspondant à un paramètre  $a$  de  $5,79 \text{ \AA}$ . Ils forment alors un pic effectif dont l'intensité diminue avec la température comme on peut le voir sur la figure 5.9 entre 279 K et 303 ou 323 K.

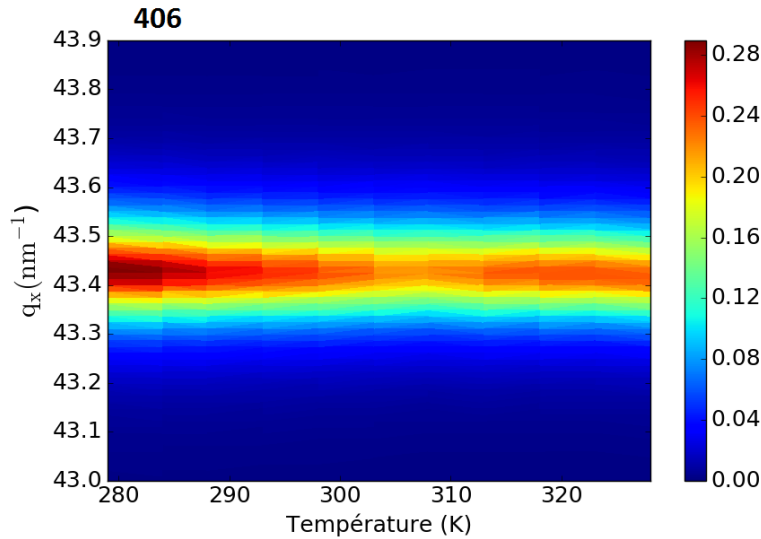


FIGURE 5.8 – Carte de l’intensité diffractée à la réflexion 406 en fonction de la température et de  $q_x$ . L’échelle des intensités est linéaire. Les pics de Bragg des phases  $\alpha$  et  $\beta$  y sont confondus et leurs positions varient très peu avec la température.

En abaissant la température depuis 323 K, la phase  $\alpha$  apparaît à 313 K. Deux effets doivent alors être pris en compte pour expliquer l’évolution en température de l’intensité du pic. Comme le facteur de structure  $F_{hkl}$  de la phase  $\beta$  est plus faible que celui de la  $\alpha$ , l’intensité du pic augmente à mesure que la phase  $\alpha$  remplace la  $\beta$ . De plus, le film est plus désordonné lorsque des bandes sont présentes ce qui diminue l’intensité du pic, et explique l’intensité plus faible du pic à 303 K par rapport à 323 K sur la figure 5.9.

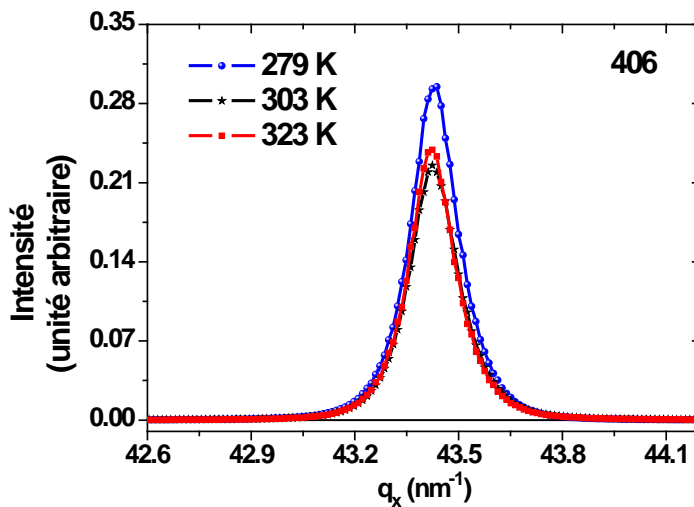


FIGURE 5.9 – Intensité diffractée à la réflexion 406 en fonction de  $q_x$  à différentes températures. Les pics des phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont indiscernables.

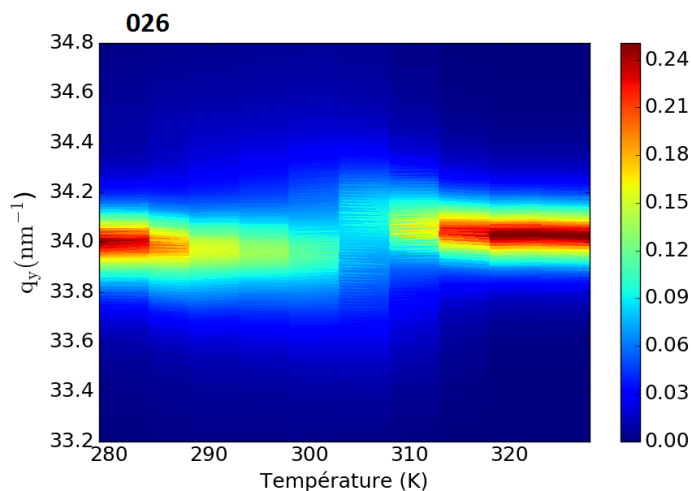
Intensité diffractée selon  $q_y$ 


FIGURE 5.10 – Carte de l'intensité diffractée à la réflexion 026 en fonction de la température et de  $q_y$ . L'échelle des intensités est linéaire.

La figure 5.10 donne l'intensité diffractée à la réflexion 026 en fonction de la température et de la composante  $q_y$ . Cette réflexion permet d'obtenir les paramètres  $b$  ( $\vec{b}$  parallèle à  $\vec{y}$ ) des phases. Comme  $b$  est un paramètre dans le plan, ses valeurs pour les phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont très proches au point qu'il est difficile de distinguer leurs pics autour de  $34 \text{ nm}^{-1}$  (voir figure 5.11).

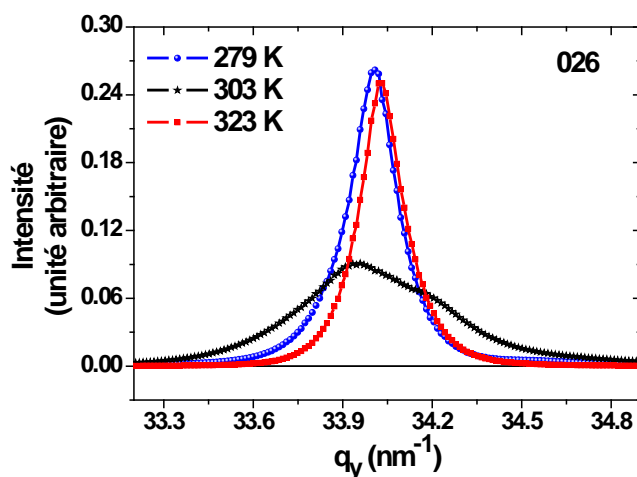


FIGURE 5.11 – Intensité diffractée à la réflexion 026 en fonction de  $q_y$  à différentes températures. Les pics des phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont très proches mais distinguables à 303 K.

On peut une nouvelle fois déterminer les positions des pics selon  $q_y$  en utilisant les cartes de l'intensité diffractée en fonction de  $(q_y, q_z)$  pour déterminer la position des pics selon  $q_y$ . Ces cartes sont données à 279, 298, 303 et 323 K en figure 5.12 à proximité de la réflexion  $\beta$  026. A 279 K, les deux pics  $\beta$  sont visibles : celui à environ  $q_z = 59,2 \text{ nm}^{-1}$  est asymétrique, tandis que celui vers  $q_z = 59,4 \text{ nm}^{-1}$  est allongé dans la direction  $\vec{q} = (0, 1, -1/\sqrt{3})$ .

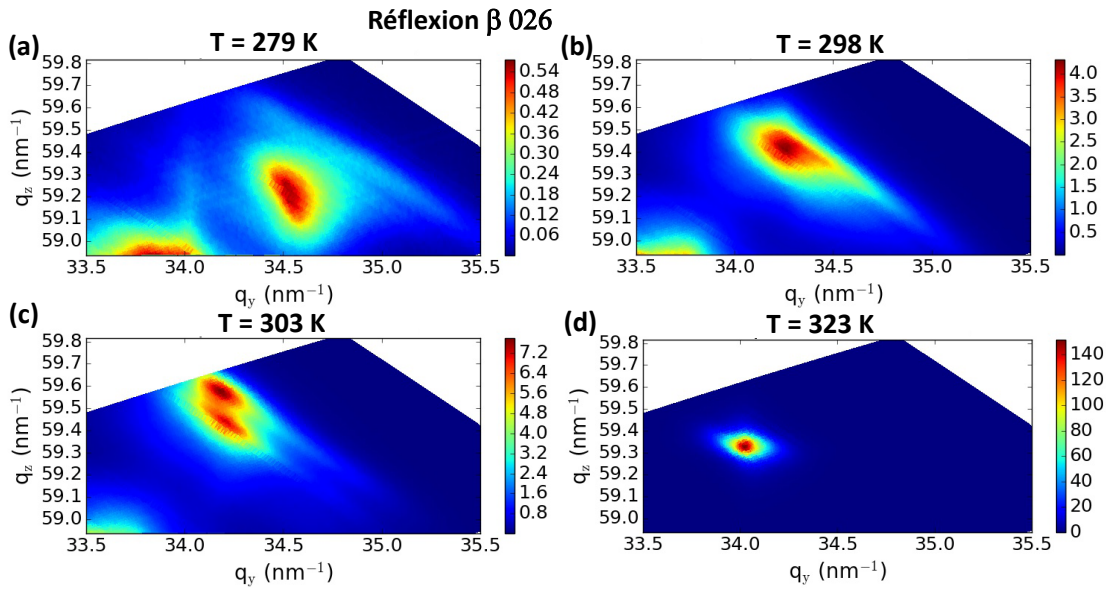


FIGURE 5.12 – Carte de l'intensité diffractée autour de la réflexion  $\beta$  026 en fonction de  $(q_y, q_z)$  à (a) 279 K, (b) 298 K, (c) 303 K et (d) 323 K. L'échelle des intensités est linéaire. Les pics visibles proviennent de domaines  $\beta$ . Le pied du pic  $\alpha$  est visible vers  $q_y = 33,7 \text{ nm}^{-1}$ .

Au-delà de 298 K, on s'attend à observer trois pics (voir 5.27) mais seulement deux pics sont visibles du fait de leur proximité. À 303 K, le pic au  $q_z$  le plus faible s'élargit (toujours selon  $\vec{q} = (0, 1, -1/\sqrt{3})$ ) tandis que l'autre rétrécit.

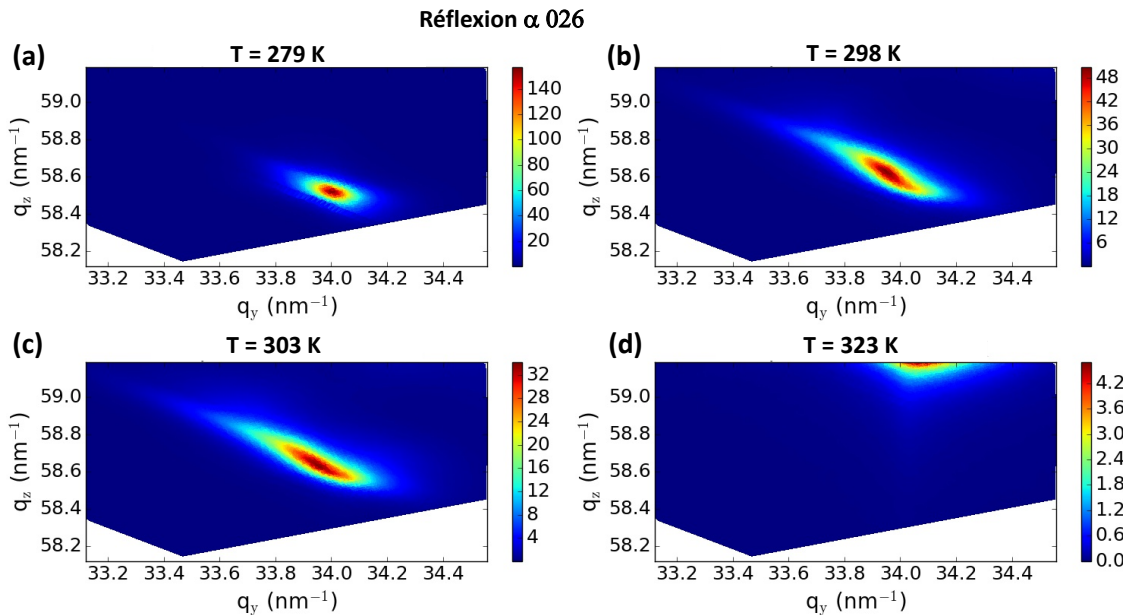


FIGURE 5.13 – Carte de l'intensité diffractée en fonction de  $(q_y, q_z)$  autour de la réflexion  $\alpha$  026 à (a) 279 K, (b) 298 K, (c) 303 K et (d) 323 K. Seul le pic  $\alpha$  est visible en (a), (b) et (c) tandis que seul le pied du pic  $\beta$  est visible à 323 K.

Les cartes de l'intensité diffractée en fonction de  $(q_y, q_z)$  à 279, 298, 303 et 323 K au pic  $\alpha$  026 sont données en figure 5.13. On n'observe qu'un seul pic  $\alpha$  à toutes les températures, disparaissant totalement au-delà de 313 K. Le pic  $\alpha$  à 279 K est le plus

symétrique, mais devient de plus en plus asymétrique à mesure que la température augmente. Tout comme le pic  $\beta$ , le pic  $\alpha$  s'élargit selon  $\vec{q} = (0, 1, -1/\sqrt{3})$ .

Les élargissements observés selon  $\vec{q} = (0, 1, -1/\sqrt{3})$  peuvent avoir différentes origines : il peut s'agir d'une distribution de paramètre de maille, d'un élargissement dû aux dimensions des domaines, ou encore de diffusion diffuse. Mais l'origine exacte de ces élargissements est difficile à déterminer ici. Il est notable que la direction de ces élargissements est colinéaire au vecteur d'onde  $\vec{k} = (0, 1, -1/\sqrt{3})$  du phonon au point M de la première zone de Brillouin de la structure hexagonale qui serait impliqué dans la transition  $\alpha$ - $\beta$  selon Łazewski *et al.* [43, 44] (voir 2.1.2).

### 5.4.2 Intensités intégrées des réflexions 006, 026 et 406

Les intensités intégrées des réflexions  $\alpha$  et  $\beta$  vont être présentées ici de deux façons. D'abord, on ne considérera pas la présence de plusieurs pics  $\beta$ . Puis, leur présence sera prise en compte uniquement dans le cas des pics  $\beta$  006 car il est difficile d'obtenir les intensités des pics des autres réflexions comme on peut en voir un exemple à 298 K sur la figure 5.12 où les pics  $\beta$  se confondent.

#### Intensités globales

Ici, on ne prend pas en compte la présence des différents pics  $\beta$ . Les intensités intégrées des réflexions  $\alpha$  et  $\beta$ , 006, 026 et 406 sont données en fonction de la température en figure 5.14. Comme on pouvait s'y attendre, les intensités intégrées des pics  $\beta$  diminuent en dessous de 313 K tandis que les intensités intégrées des pics  $\alpha$  augmentent à mesure que la phase  $\alpha$  remplace la  $\beta$  dans le film.

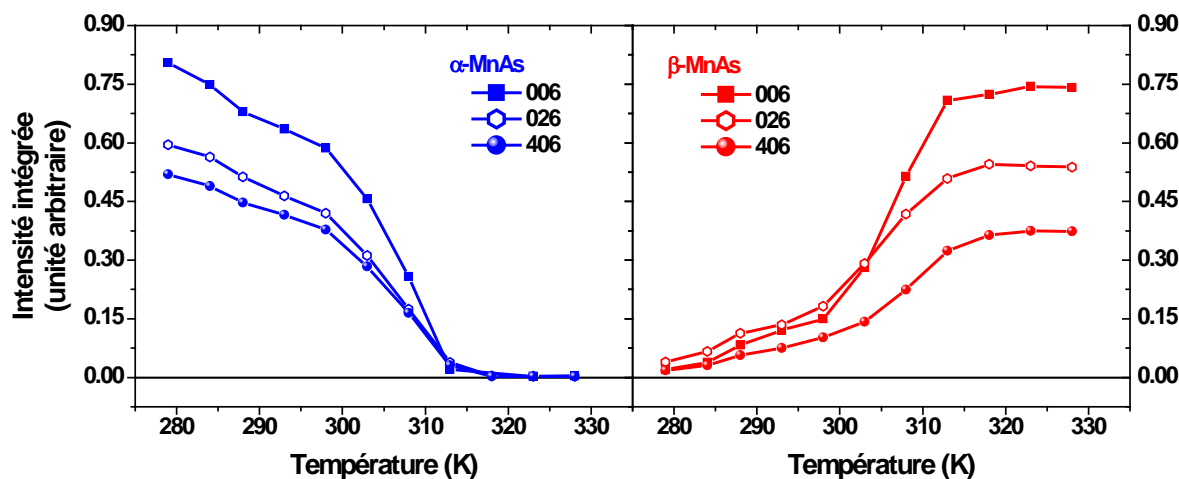


FIGURE 5.14 – Intensité intégrée des réflexions 006, 026 et 406 en fonction de la température pour (a) la phase  $\alpha$  et (b) la  $\beta$ .

#### Intensités intégrées des pics de la phase $\alpha$

En normalisant les intensités intégrées de toutes les réflexions de la phase  $\alpha$  à celle de la 006, on retrouve exactement le même comportement, comme on peut le voir sur la figure 5.15. Puisque les rapports d'intensité entre les différentes réflexions dépendent



des positions atomiques relatives, on peut dire ici que les positions atomiques relatives de la phase  $\alpha$  sont indépendantes de la température.

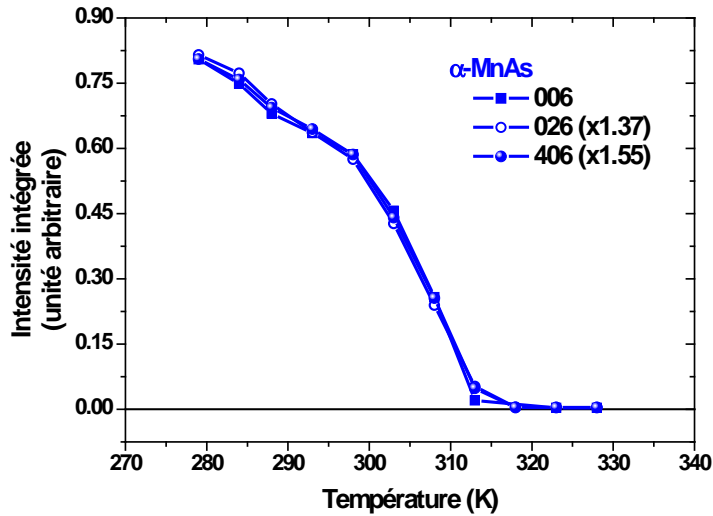


FIGURE 5.15 – Intensité intégrée des réflexions 006, 026 et 406 de la phase  $\alpha$  fonction de la température. Les intensités sont ici normalisées à l'intensité du pic 006.

### Intensités des réflexions $\beta$ 006

Contrairement au cas des réflexions  $\alpha$ , les intensités intégrées totales des pics provenant des domaines  $\beta$  n'ont pas exactement la même évolution en température. En effet, en normalisant les intensités à celle de  $\beta$  006, visible en figure 5.16, les valeurs normalisées 006, 026 et 406 ne se superposent pas. Pour comprendre l'origine de ces différents comportements, on doit s'intéresser aux intensités des différents pics  $\beta$  ainsi qu'aux distorsions orthorhombiques propres à chacun des domaines associés.

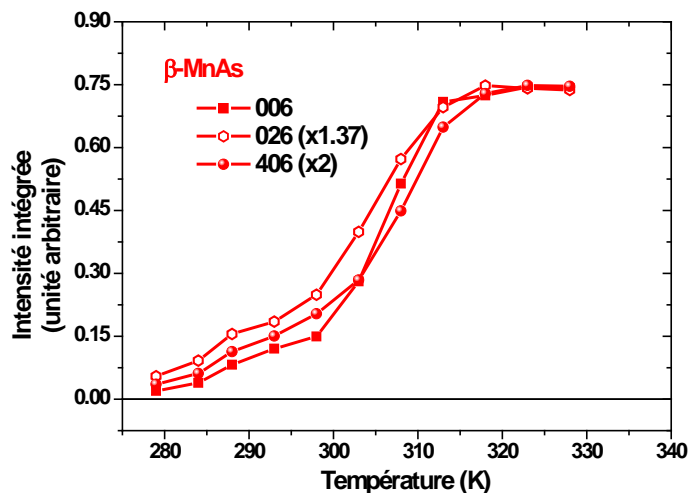


FIGURE 5.16 – Intensité intégrée des réflexions 006, 026 et 406 de la phase  $\beta$  en fonction de la température .

Les intensités intégrées des différents pics  $\beta$  006 sont données en figure 5.17 et sont obtenues par ajustement à une somme de fonctions pseudo-Voigt (comme ceux de la



figure 5.6). Dans la suite, ces domaines  $\beta$  seront indexés  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  en fonction de leur position en  $q_z$  comme on peut le voir en figure 5.18, ou encore selon leur paramètre  $c$  sur la figure 5.4.3.

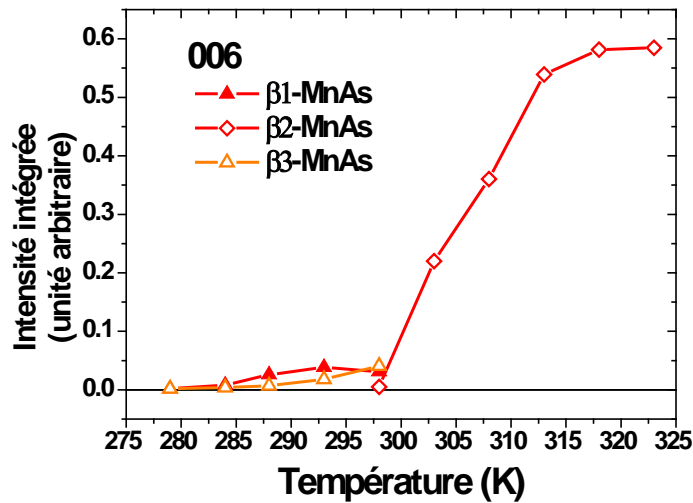


FIGURE 5.17 – Intensité intégrée des pics 006 des différents domaines  $\beta$  en fonction de la température.

Entre 279 et 293 K, les domaines  $\beta_1$  et  $\beta_2$  sont les seuls à être présents. Puis, à partir de 298 K et jusqu'à 313 K, les domaines  $\beta_3$  apparaissent. Au-delà de 298 K, l'intensité du pic  $\beta_3$  domine très rapidement sur celles des deux autres et il devient difficile de mesurer indépendamment leurs intensités respectives. En revanche, on peut toujours déterminer leurs paramètres de maille en mesurant leurs positions dans l'espace réciproque sur des cartes de l'intensité diffractée comme celles de la figure 5.12.

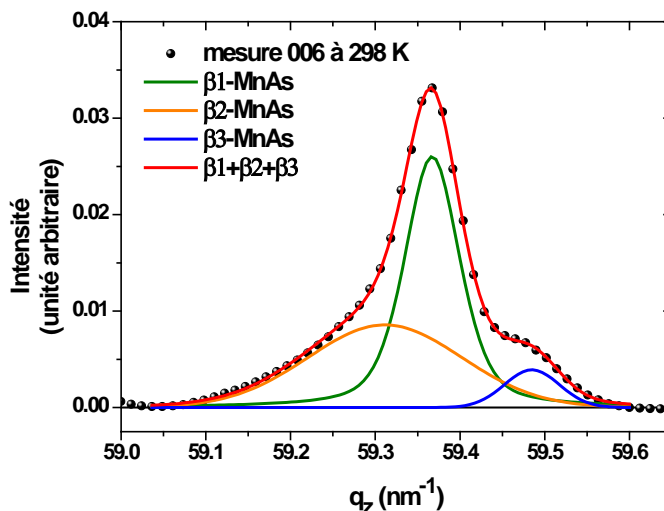


FIGURE 5.18 – Intensité diffractée à 298 K en fonction de  $q_z$  après intégration selon  $(q_x, q_y)$ . Trois pics de Bragg sont visibles et sont ajustés à la somme de trois fonctions pseudo-Voigt.

### Proportion volumique des phases $\alpha$ et $\beta$

En utilisant l'expression de l'intensité des pics dans le cadre de la théorie cinématique, on peut déterminer la proportion volumique des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . L'intensité d'une réflexion  $hkl$  est :

$$I_{hkl} \propto V_{phase} |F_{hkl}|^2 \quad (5.1)$$

La relation 5.1 permet d'exprimer la proportion volumique de chaque phase en fonction de l'intensité de chaque réflexion  $hkl$  et de son facteur de structure  $F_{hkl}$  :

$$\xi_\alpha = \frac{V_\alpha}{V_\alpha + V_\beta} = \frac{I_\alpha / |F_{hkl}^\alpha|^2}{I_\alpha / |F_{hkl}^\alpha|^2 + I_\beta / |F_{hkl}^\beta|^2} \quad (5.2)$$

Les proportions volumiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$  calculées via l'équation 5.2 sont données en fonction de la température sur la figure 5.19. A 279 K, la phase  $\beta$  représente encore environ 3% du MnAs, et on peut voir que la transition  $\alpha$  vers  $\beta$  est bien monotone avec la température.

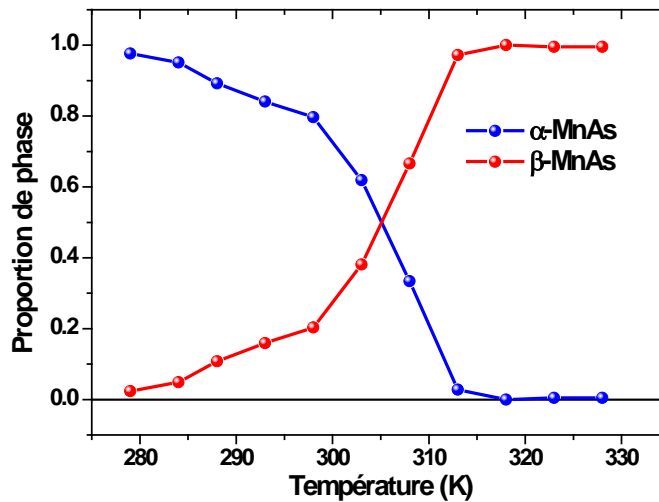


FIGURE 5.19 – Proportions volumiques de phase  $\alpha$  et  $\beta$ , calculées à partir des intensités des réflexions 006, en fonction de la température.

L'évolution en température des proportions volumiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$  sera utilisée dans la suite afin de déterminer les paramètres de maille moyens dans le plan  $\langle a \rangle$  et  $\langle b \rangle$ .

### 5.4.3 Paramètres de maille

Dans cette partie, les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  de la phase  $\alpha$ , et des différents domaines  $\beta$ , sont donnés en fonction de la température. Ces paramètres sont déterminés en mesurant les positions des pics sur des cartes de l'intensité diffractée en fonction de  $(q_x, q_z)$  ou de  $(q_y, q_z)$  selon la réflexion utilisée.

#### Paramètres $b$ dans le plan

Les paramètres  $b$  de la phase  $\alpha$  et des différents domaines  $\beta$  sont donnés en fonction de la température en figure 5.20. Les paramètres  $b$  sont propres à chacune des phases

( $\alpha$  ou  $\beta$ ), mais leurs valeurs pour les différents domaines  $\beta$  sont identiques. En effet, bien qu'on ne parvienne pas à obtenir la position de tous les pics  $\beta$ , on peut s'aider de la carte de l'intensité diffractée en figure 5.12(c) pour voir que toute l'intensité des pics  $\beta$  est située à un  $q_y$  unique. Les paramètres  $b$  des domaines  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  sont donc identiques.

De plus, comme déjà observé par Adriano *et al.* [86], l'évolution en température du paramètre  $b$  moyen défini comme  $\langle b \rangle = \xi_\alpha b_\alpha + (1 - \xi_\alpha) b_\beta$  dépend du coefficient de dilatation thermique  $\alpha_{GaAs}$  du substrat de GaAs.  $\xi_\alpha$  est la proportion volumique de la phase  $\alpha$ .

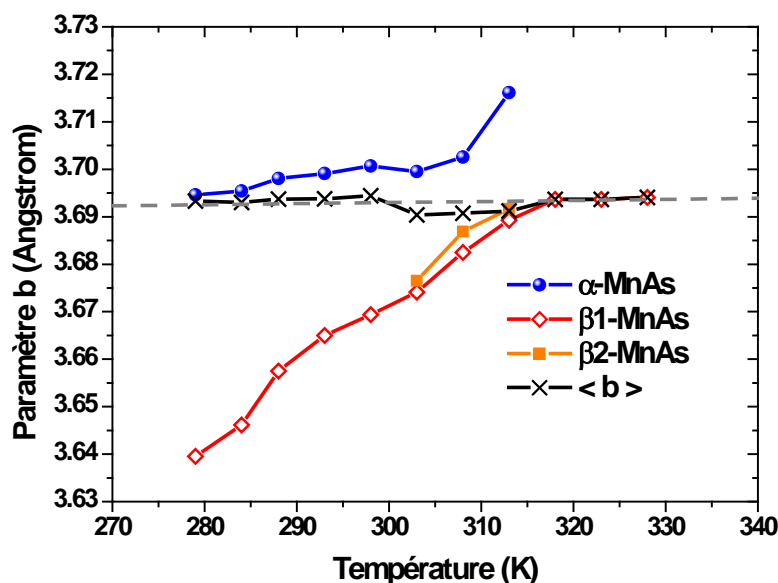


FIGURE 5.20 – Paramètre de maille  $b$  de la phase  $\alpha$  et des différents domaines  $\beta$  en fonction de la température. La pente de la ligne pointillée est donnée par le coefficient de dilatation thermique  $\alpha_{GaAs}$  du GaAs.

### Paramètres $a$ dans le plan

Contrairement à l'étude d'Adriano *et al.* citée plus tôt (voir 5.3.2), les paramètres  $a$  des phases  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent être mesurés indépendamment et sont donnés en fonction de la température en figure 5.21. Tout comme le paramètre moyen  $\langle b \rangle$ , l'évolution en température du paramètre  $a$  moyen défini comme  $\langle a \rangle = \xi_\alpha a_\alpha + (1 - \xi_\alpha) a_\beta$  dépend du coefficient de dilatation thermique  $\alpha_{GaAs}$ . Pour le voir, on peut comparer le paramètre  $\langle a \rangle$  à la ligne pointillée dont la pente est donnée par le  $\alpha_{GaAs}$ . Il est alors notable que les paramètres  $a$  des domaines  $\alpha$  et  $\beta$  s'éloignent du paramètre moyen  $\langle a \rangle$  aux extrema de la gamme de température où les bandes coexistent (279 et 313 K), tout comme les paramètres  $b$ . Ce comportement est associé au fait que la longueur totale du film selon  $\vec{y}$  doit être conservée. Les paramètres  $b$  de chaque bande doivent donc s'adapter selon la proportion de phase  $\xi_\alpha$ . Puisque l'on observe le même comportement pour le paramètre  $a$ , cela semble indiquer que les bandes ne sont plus parfaitement rectilignes dans la direction  $\vec{x}$ .

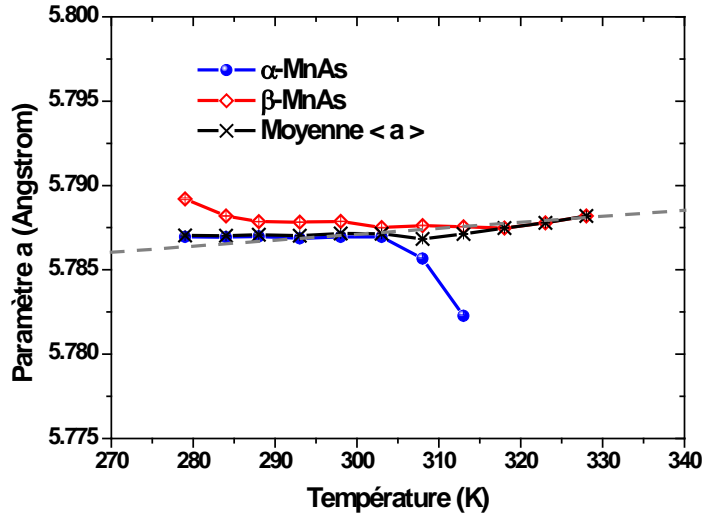


FIGURE 5.21 – Paramètre de maille  $a$  des phases  $\alpha$  et  $\beta$  et paramètre moyen  $\langle a \rangle$  en fonction de la température. La ligne pointillée est une droite dont la pente correspond à une évolution de  $\langle a \rangle$  suivant le coefficient de dilatation thermique  $\alpha_{GaAs}$  du GaAs.

### Paramètres $c$ hors plan

La dépendance en température du paramètre  $c$  des phases  $\alpha$  et des domaines  $\beta$  est donnée en figure 5.22. Le paramètre  $c$  de la phase  $\alpha$  se contracte avec la température jusqu'à  $T = 313$  K, ses valeurs étant comparables à celles trouvées dans la littérature [47, 86].

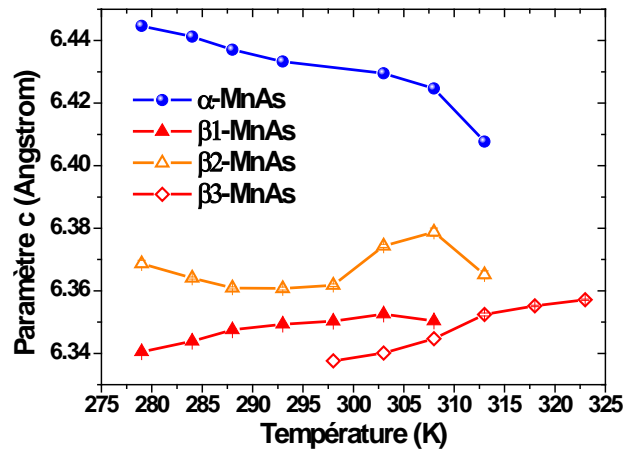


FIGURE 5.22 – Paramètre de maille  $c$  de la phase  $\alpha$  et des domaines  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  en fonction de la température.

Les valeurs de  $c$  pour les différents domaines  $\beta$  seront discutées en 5.6.

#### 5.4.4 Largeurs des pics de Bragg

Les largeurs à mi-hauteur des pics  $\Delta q_x$  et  $\Delta q_y$  sont respectivement mesurées selon  $\vec{q}_x$  et  $\vec{q}_y$ . Ces largeurs sont obtenues en ajustant l'intensité diffractée en fonction de  $\vec{q}_x$  et de  $\vec{q}_y$  à des fonctions pseudo-Voigts. Les intensités diffractées selon ces deux directions

ont été mesurées lorsque  $\vec{q}_x$  et  $\vec{q}_y$  étaient perpendiculaires au plan d'incidence, c'est à dire en utilisant respectivement les réflexions 026 et 406. Les largeurs  $\Delta q_x$  et  $\Delta q_y$  des pics  $\alpha$  et  $\beta$  sont données en fonction de la température sur la figure 5.23.

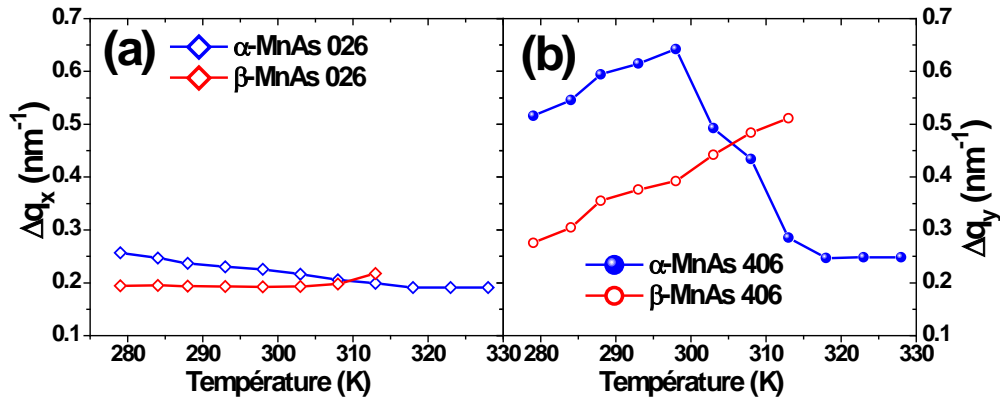


FIGURE 5.23 – Largeurs des pics  $\alpha$  et  $\beta$  (a) 026 et (b) 406 en fonction de la température.

La largeur  $\Delta q_x$  du pic  $\alpha$  reste constante à environ  $0,19 \text{ nm}^{-1}$  entre 279 et 308 K, et n'augmente que légèrement à environ  $0,22 \text{ nm}^{-1}$  à 313 K, température au-delà de laquelle la phase  $\alpha$  disparaît. Quant à la largeur  $\Delta q_x$  du pic  $\beta$ , elle diminue entre 279 K et 313 K, passant d'environ  $0,25 \text{ nm}^{-1}$  à  $0,19 \text{ nm}^{-1}$  et reste constante à  $0,19 \text{ nm}^{-1}$  au-delà de 313 K.

La largeur  $\Delta q_y$  du pic  $\alpha$  augmente entre 279 K et 313 K, température au-delà de laquelle la phase  $\alpha$  disparaît au profit de la  $\beta$ . Au contraire, la largeur  $\Delta q_y$  du pic  $\beta$  augmente dans un premier temps entre 279 K et 298 K, puis diminue jusqu'à 313 K, et est constante au-delà en l'absence des domaines  $\alpha$ .

Les valeurs prises par les largeurs  $\Delta q_y$  des pics  $\alpha$  et  $\beta$  406 sont comprises entre  $0,25 \text{ nm}^{-1}$  et  $0,65 \text{ nm}^{-1}$ . L'amplitude de ces variations est plus grande que celle des largeurs  $\Delta q_x$  des pics  $\alpha$  et  $\beta$  026 qui varient entre  $0,25 \text{ nm}^{-1}$  à  $0,19 \text{ nm}^{-1}$ . En particulier, on peut noter que la largeur  $\Delta q_x$  du pic  $\alpha$  est constante tandis que sa largeur  $\Delta q_y$  augmente de façon monotone avec la température.

### Lien possible entre largeurs des pics et bandes

Comme on l'a vu dans la partie 3.3, les largeurs des pics de Bragg mesurées par diffraction des rayons X sont inversement proportionnelles à la longueur de cohérence des domaines. On peut assimiler la longueur de cohérence des domaines à leur dimension, et on s'attend donc à ce que les pics s'élargissent lorsque leur taille diminue.

Dans MnAs, les largeurs des bandes  $\alpha$  et  $\beta$  dépendent de la température. Il est donc possible qu'à certaines températures les dimensions des domaines soient suffisamment petites pour être assimilées à la longueur de cohérence des bandes, avec des effets sur les largeurs des pics  $\alpha$  et  $\beta$ . La dépendance en température des largeurs  $\Delta q_x$  et  $\Delta q_y$  sera mise en lien avec l'évolution de la structuration en bandes de MnAs dans la partie 5.6.4.

## 5.5 Mesures des réflexions exclusives à la phase $\beta$

Les réflexions  $\beta$  105 et 505, interdites dans la phase  $\alpha$ , ont été mesurées en fonction de la température. Ces réflexions aident à mieux comprendre l'origine des pics des réflexions communes 006, 026 et 406 en comparant leurs paramètres de maille  $c$ . Elle permettent également d'obtenir des informations sur la distorsion orthorhombique de la phase  $\beta$ . Expérimentalement, aucun des pics 105 et 505 ne peut être associé aux paramètres de maille  $c$  de la phase  $\alpha$  déterminés dans la partie précédente, indiquant que la réflexion 105 est bien interdite aux domaines  $\alpha$  en couche mince.

### 5.5.1 Diagrammes de diffraction en fonction de la température

#### Intensité diffractée selon $q_z$

La figure 5.24 donne l'intensité diffractée aux réflexions 105 et 505 en fonction de la température et de la composante  $q_z$  du vecteur de diffusion. La figure 5.25 donne les profils en fonction de  $q_z$  à 279, 308 et 323 K. Les pics des réflexions 105 et 505 permettent bien d'obtenir les mêmes paramètres  $c$  que les deux pics  $\beta$  des réflexions communes 006, 026 et 406 décrites dans la partie précédente, quelle que soit la température.

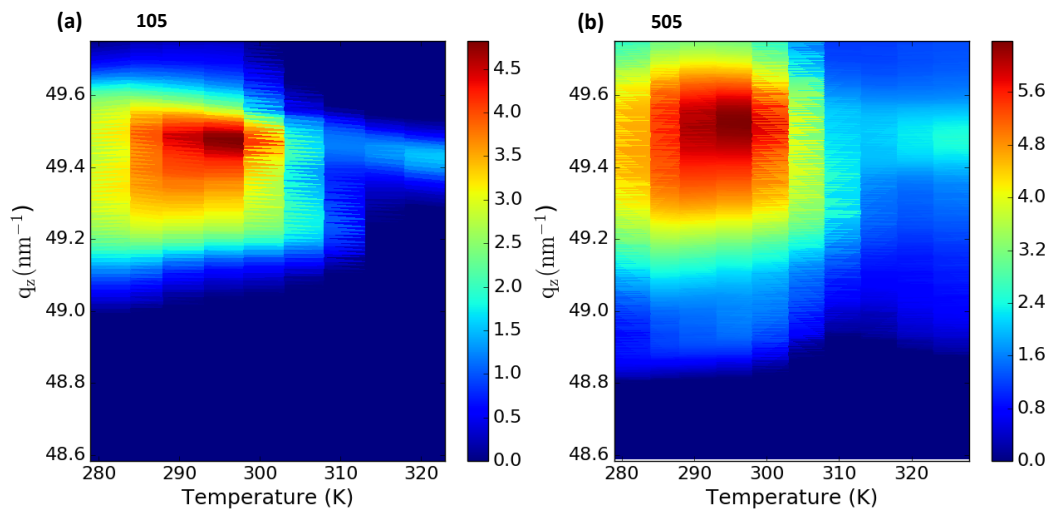


FIGURE 5.24 – Cartes de l'intensité diffractée aux réflexions (a) 105 et (b) 505 en fonction de la température et de  $q_z$ . L'échelle des intensités est logarithmique.

Ces pics sont plus clairement visibles sur les profils des figures 5.25(a) et (b) où l'on remarque que leur intensité ne suit pas la proportion volumique  $\beta$  donnée en figure 5.19. En effet, les intensités intégrées des pics 105 à  $T=279$  K sont supérieures à celles à  $T > 313$  K alors que  $\xi_\beta$  est maximale ( $\xi_\beta = 1$ ) à partir de 313 K. Ces variations d'intensité ne peuvent s'expliquer que par des variations importantes du facteur de structure  $F_{105}^\beta$ , indiquant donc que la distorsion orthorhombique de  $\beta$ -MnAs dans MnAs/GaAs(001) dépend fortement de la température.

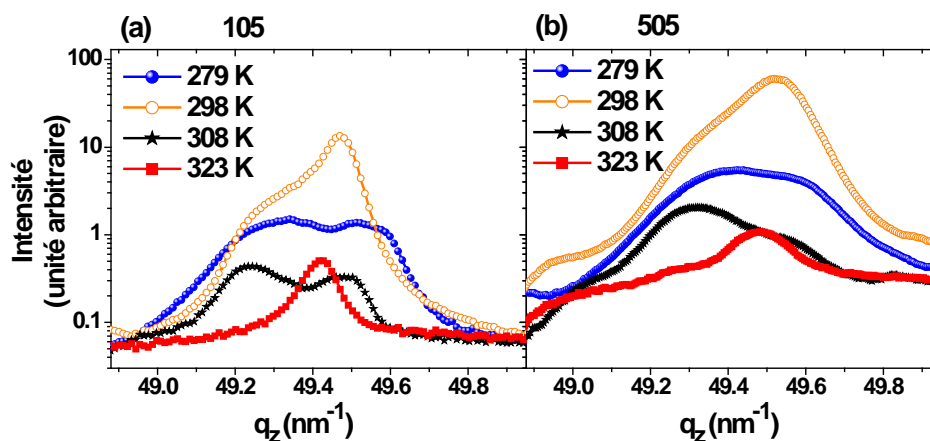


FIGURE 5.25 – Intensité diffractée aux réflexions (a) 105 et (b) 505 à 279, 298, 308 et 323 K en fonction de  $q_z$ . Les intensités de ces pics  $\beta$  ne suivent pas la proportion  $\xi_\beta$  indiquant que le facteur de structure varie avec la température.

### Intensité diffractée selon $q_x$

Les intensités diffractées aux réflexions 105 et 505 en fonction de la température et de la composante  $q_x$  sont données en figure 5.26. Tout comme pour les réflexions communes, un seul pic est visible car les paramètres  $a$  des différents domaines  $\beta$  sont identiques.

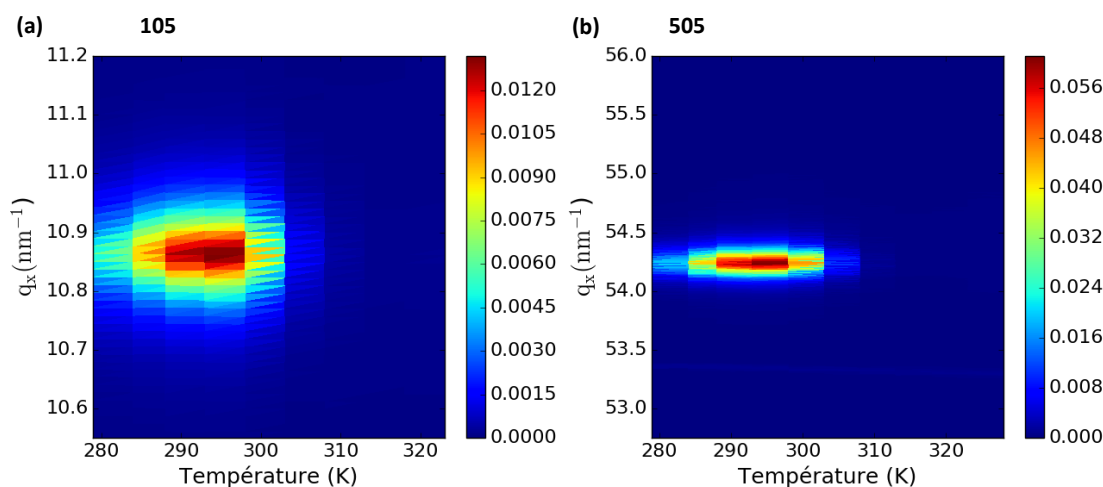


FIGURE 5.26 – Cartes de l'intensité diffractée aux réflexions (a) 105 et (b) 505 en fonction de la température et de  $q_x$ . L'échelle des intensités est linéaire.

### 5.5.2 Paramètres $c$ associés aux réflexions 105 et 505

Dans la partie 5.4 relative aux réflexions communes, les paramètres  $c$  des différents domaines  $\beta$  sont donnés en fonction de la température (figure 5.22). La seule utilisation des cartes de l'intensité diffractée aux réflexions 006 et 026 en fonction de  $(q_x, q_z)$  ne permettait pas de distinguer clairement la présence des trois domaines  $\beta$ . Pour mieux les voir, on peut comparer les pics de la réflexion 105 à ceux de la 006. Le choix de la réflexion 006 s'explique du fait que le comportement en température des pics des

réflexions communes 006, 026 et 406 sont assez proches, mais que les pics 006 sont plus étroits que les autres. Le pic 105 est choisi car le pic 505 se superpose à une intensité diffusée dépendant de  $q_z$  variant avec la température.

La relation de Laue permet de comparer les pics des réflexions 006 et 105. Pour une réflexion  $hkl$ , le vecteur de diffusion est donné par  $\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ , où  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  sont les vecteurs de base du réseau réciproque du cristal. Si on se limite à la direction hors plan, on trouvera des pics associés à des domaines de paramètres hors plan  $c$  lorsque  $q_z = 2\pi\ell/c \iff c = 2\pi\ell/q_z$ . En représentant l'intensité diffractée en fonction de la composante réduite  $q_z/\ell$ , tous les pics associés à des domaines de même paramètre  $c$  apparaîtront alors à la même position. La figure 5.27 donne les intensités diffractées aux réflexions 006 et 105 en fonction de la composante réduite  $q_z/\ell$  ( $\ell = 6$  pour le 006, et  $\ell = 5$  pour le 105) à 298 K. Les deux pics 105 apparaissent aux mêmes positions que deux des pics 006, et proviennent donc des mêmes domaines. De plus, on est maintenant capable de clairement discerner la présence d'un 3<sup>ème</sup> pic 006 provenant de domaines différents. L'absence d'équivalent 105 à ce 3<sup>ème</sup> pic 006 (au  $q_z$  le plus grand) s'expliquera dans la suite par le fait que celui-ci est moins intense que les deux autres pics 105.

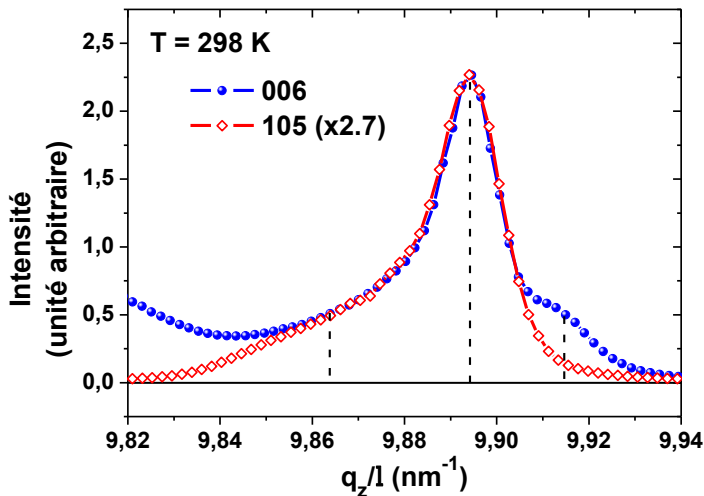


FIGURE 5.27 – Comparaison des pics des réflexions 006 et 105 en fonction de la composante  $q_z/\ell$  à 298 K. La troisième composante du pic 006 devient clairement visible par comparaison.

Les réflexions 105 permettent donc d'obtenir les paramètres  $c$  des domaines  $\beta_1$  et  $\beta_2$ , tandis que la réflexion 006 permet d'obtenir les paramètres  $c$  des domaines  $\beta_3$ . Ces paramètres  $c$  sont donnés en fonction de la température sur la figure 5.28.



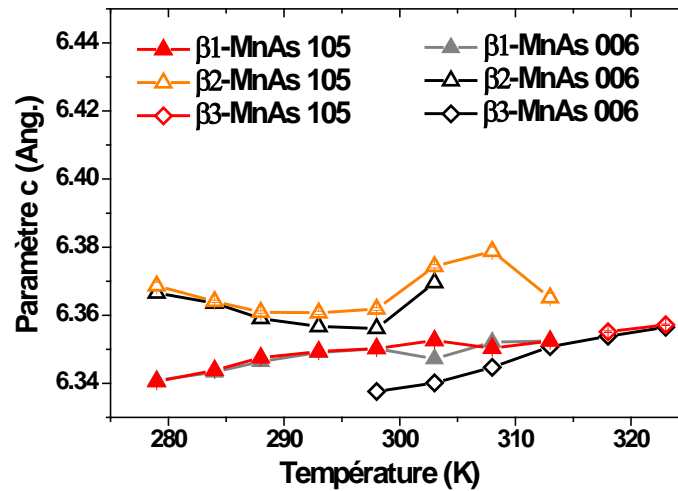


FIGURE 5.28 – Paramètres de maille  $c$  en fonction de la température mesuré à partir des positions des pics 105 et 006.

### 5.5.3 Intensités intégrées des réflexions 105 et 505

La figure 5.29 montre que l'évolution en température des intensités intégrées des réflexions 105 et 505 ne suit pas celle de la proportion volumique de la phase  $\beta$  que nous avons donné en 5.19. Ceci indique que les facteurs de structure  $F_{hkl}$  de ces réflexions varient également, et donc que la distorsion orthorhombique des domaines  $\beta$  dépend de la température. La détermination précise de cette distorsion nécessite de mesurer un plus grand nombre de réflexions que celles présentées dans ce chapitre. On fera donc l'hypothèse que cette distorsion est orthorhombique du fait que le diagramme de phase de MnAs ne comporte que des phases hexagonales (pour lesquelles les positions atomiques relatives sont fixées) ou orthorhombique (voir 5.3).

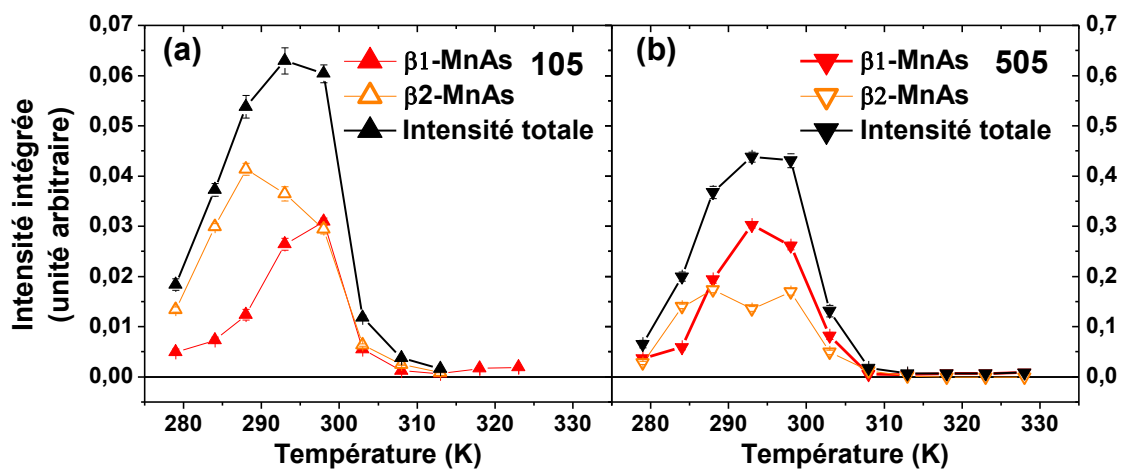


FIGURE 5.29 – Intensité intégrée des réflexions (a) 105 et (b) 505 en fonction de la température.

## 5.6 Discussion

L'évolution en température de la structure des phases  $\alpha$  et  $\beta$  en couche mince va maintenant être discutée par comparaison au massif. Les caractéristiques et les origines probables des différents domaines  $\beta$  sont également discutées dans cette partie.

### 5.6.1 Structure de la phase $\alpha$ dans MnAs/GaAs(001)

L'ensemble des réflexions 006, 026, 406, 105 et 505 n'est pas suffisant pour résoudre la structure de la phase  $\alpha$  dans le film. Néanmoins, l'absence de réflexion 105 et 505 indique que la structure hexagonale du massif est conservée. Pour avoir plus d'information sur la structure de la phase  $\alpha$  dans le film, on peut comparer les rapports des facteurs de structure aux valeurs attendues pour le  $\alpha$ -MnAs massif.

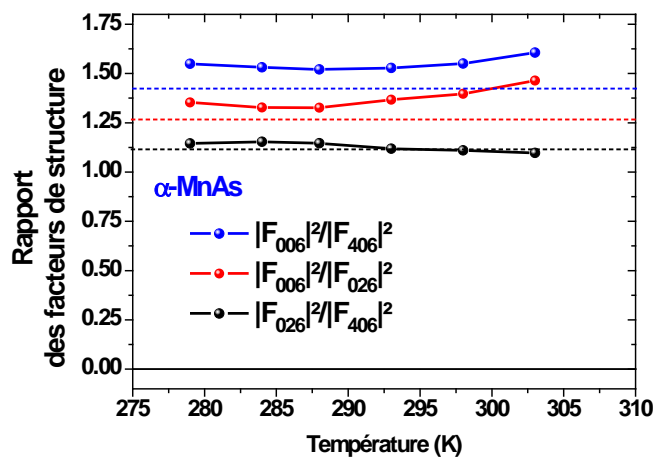


FIGURE 5.30 – Rapport des facteurs de structures de la phase  $\alpha$  en fonction de la température. Les lignes pointillées donnent la valeur des rapports attendus pour le  $\alpha$ -MnAs massif (le code couleur des rapports de facteur de structure mesurés est respecté).

La dépendance en température des rapports de facteurs de structure des réflexions 006, 026 et 406 est donnée en figure 5.30. Sur cette figure, les lignes pointillées donnent les valeurs attendues pour le  $\alpha$ -MnAs massif. Les rapports des facteurs de structures de la phase  $\alpha$  dépendent assez peu de la température et ne varient que de quelques pourcents dans la gamme de températures mesurées indiquant que la structure  $\alpha$  varie peu. De plus, leurs écarts aux valeurs du massif sont assez faibles : le rapport  $|F_{026}^\alpha|^2/|F_{406}^\alpha|^2$  est très proche (voir identique) de celui du massif, tandis que  $|F_{006}^\alpha|^2/|F_{406}^\alpha|^2$  et  $|F_{006}^\alpha|^2/|F_{026}^\alpha|^2$  sont en moyenne supérieurs respectivement d'environ 4 et 7%.

Ces valeurs et l'absence de réflexions 105 et 505 associées aux domaines  $\alpha$  (voir 5.5) indiquent donc que la structure de  $\alpha$ -MnAs en couche mince est bien celle du  $\alpha$ -MnAs massif. De plus, toutes les réflexions interdites à la phase  $\alpha$  qui ont été mesurées au laboratoire ont une intensité nulle, indiquant également que les domaines  $\alpha$  ont bien la même structure que le  $\alpha$ -MnAs massif. L'absence d'écarts importants par rapport à la phase  $\alpha$  du massif est cohérente avec le fait que seule la structure hexagonale de MnAs est connue pour être compatible avec le ferromagnétisme observé en couche mince [43, 44].

### 5.6.2 Structure de la phase $\beta$ dans MnAs/GaAs(001)

Tout comme pour la phase  $\alpha$ , le nombre de réflexions mesurées est insuffisant pour résoudre la structure de la phase  $\beta$ . On va donc comparer les rapports des facteurs de structure mesurés aux valeurs attendues dans le massif pour la structure  $\beta$ -MnAs déterminée par Wilson et Kasper [10] à 328 K.

#### Rapports des facteurs de structure des réflexions 006, 026 et 406

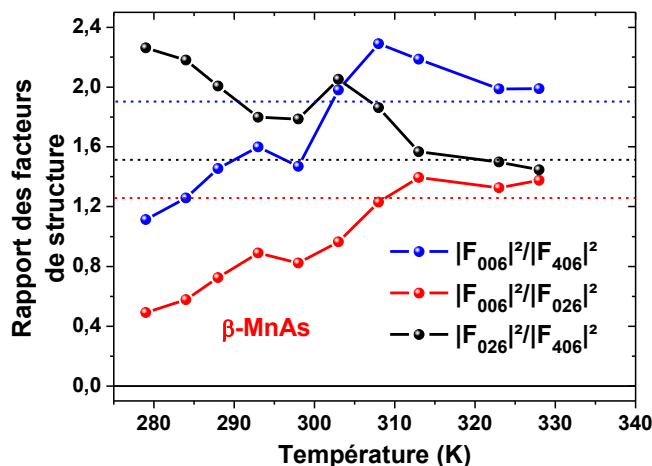


FIGURE 5.31 – Rapports des facteurs de structures de la phase  $\beta$  en fonction de la température calculés à partir des intensités intégrées totales des pics de la phase  $\beta$ . Les lignes pointillées donnent la valeur des rapports attendus pour le  $\beta$ -MnAs massif à 328 K.

Les rapports des facteurs de structure mesurés pour la phase  $\beta$  sont donnés en figure 5.31. Leurs variations en température sont supérieures à celles observées pour la phase  $\alpha$  (voir figure 5.30) avec des variations d'un facteur 2 sur la gamme de température mesurée. Ces variations en température surviennent principalement durant la coexistence  $\alpha$ - $\beta$ . Au-delà de 313 K, après disparition des domaines  $\alpha$ , leurs variations sont plus faibles en température et leurs valeurs s'approchent de celles attendues pour le  $\beta$ -MnAs massif à 328 K. En revanche, pour  $T < 313$  K, ces rapports s'éloignent des valeurs attendues dans le massif indiquant que la distorsion de la phase  $\beta$  par rapport à celle du massif est importante.

#### Rapports des facteurs de structure des réflexions 105 et 006

Pour estimer l'importance de la distorsion orthorhombique des domaines  $\beta$  par rapport à la structure de la  $\alpha$ , on peut s'intéresser aux rapports  $|F_{105}^\beta|^2/|F_{006}^\beta|^2$  des différents domaines donnés en figure 5.32. En effet, la réflexion 105 (exclusive à  $\beta$ -MnAs) est plus intense lorsque la distorsion orthorhombique est importante, tandis que l'intensité de la réflexion 006 (commune aux phases de MnAs) dépend peu de la distorsion orthorhombique (voir 2.1.4). On peut voir sur la figure 5.32 que  $|F_{105}^\beta|^2/|F_{006}^\beta|^2$ , tout comme la distorsion de la  $\beta$ , diminue avec la température. La distorsion est alors ici minimale lorsque  $T > 313$  K.

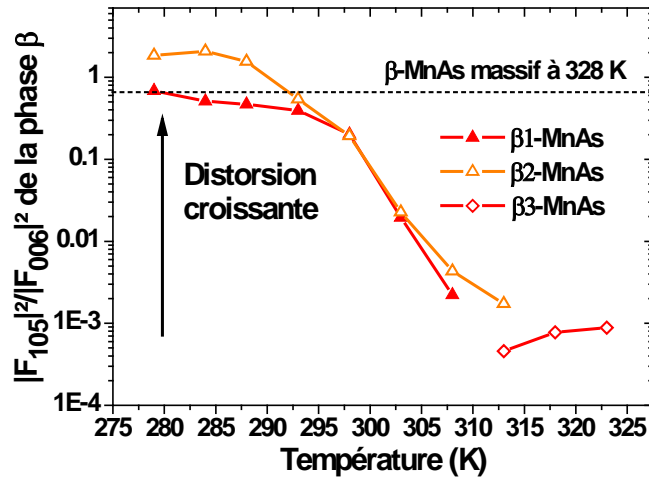


FIGURE 5.32 – Rapports des facteurs de structures des différents domaines  $\beta$  en fonction de la température.

Il est notable que  $|F_{105}^{\beta}|^2 / |F_{006}^{\beta}|^2$  diminue exponentiellement avec la température passant d'environ 1 à 279 K à environ 0,001 à 323 K. Cette diminution a également été observée par Wilson et Kasper [10] dans le  $\beta$ -MnAs massif via la mesure des intensités des réflexions 301 (exclusive à la  $\beta$ ), 311 et 302 (communes à  $\alpha$  et  $\beta$ -MnAs) dont les résultats sont donnés en figure 5.33.

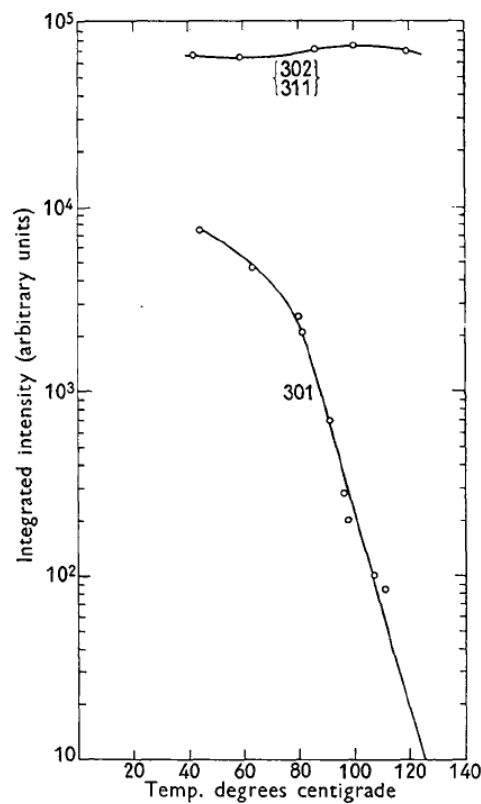


FIGURE 5.33 – Intensité intégrée des réflexions 301, 311 et 302 d'un monocristal de MnAs massif en fonction de la température. La réflexion 301 est exclusive à la phase  $\beta$ , mais les réflexions 311 et 302 sont communes  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ -MnAs. Figure issue de [10].

Dans le massif, la diminution de l'intensité intégrée 301 avec la température est associée à une diminution continue de la distorsion orthorhombique de la phase  $\beta$  jusqu'à ce que MnAs retrouve sa structure hexagonale dans la phase  $\gamma$  vers 400 K. La distorsion est alors nulle et toutes les réflexions exclusives à la phase  $\beta$ , dont font partie les réflexions 105 et 301, disparaissent.  $|F_{105}^\beta|^2/|F_{006}^\beta|^2$  tend alors vers 0 à mesure que la distorsion diminue.

La distorsion orthorhombique de  $\beta$ -MnAs diminue donc dans le film de façon analogue au massif, mais les valeurs prises par  $|F_{105}^\beta|^2/|F_{006}^\beta|^2$  sont attendues à des températures très différentes dans le massif. La figure 5.32 donne en ligne pointillée le rapport  $|F_{105}^\beta|^2/|F_{006}^\beta|^2$  calculé pour la structure du massif déterminée à 328 K par Wilson et Kasper [10]. Cette valeur de  $|F_{105}^\beta|^2/|F_{006}^\beta|^2$  se retrouve alors dans le film à 279 K pour  $\beta_1$  et à 293 K pour  $\beta_2$ , décalée à plus basse température respectivement d'environ 50 K et d'environ 35 K par rapport au massif.

Ces observations peuvent s'expliquer par les contraintes imposées par le substrat à la suite du refroidissement après croissance, qui se fait autour de 620-670 K où la phase  $\gamma$  croît en étant relaxée. Lorsque la température diminue, le substrat impose les valeurs des paramètres dans le plan, tandis que le film peut évoluer dans la direction  $\vec{z}$  du fait de sa surface libre. Cette configuration est très différente du cas du massif où toutes les directions peuvent être relaxées. Ceci peut expliquer les distorsions moins importantes (à une température donnée) observée dans le film via le rapport  $|F_{105}^\beta|^2/|F_{006}^\beta|^2$  tandis que les rapports des facteurs de structure des réflexions 006, 026 et 406 donnent des valeurs proches de celles attendues dans le massif au delà de 313 K. Il est connu que des contraintes uniaxiales ou biaxiales réduisent le nombre de symétries dans le cristal [88]. On peut donc envisager que les contraintes biaxiales imposées à  $\beta$ -MnAs par le substrat et par les bandes  $\alpha$  à la coexistence induisent des distorsions de la structure des domaines  $\beta$  que l'on n'observe pas dans le massif. L'apparition de telles distorsions permettraient d'expliquer l'évolution en température surprenante des rapports des facteurs de structure de la phase  $\beta$  en couche mince.

### 5.6.3 Structure à la coexistence des phases $\alpha$ et $\beta$

Dans les parties précédentes, nous avons vu que les paramètres dans le plan des domaines  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  sont identiques à la précision de la mesure près, mais que leurs paramètres  $c$  distincts (voir 5.4.3) indiquent que leurs états de déformation sont différents. De même, chacun de ces domaines a des rapports de facteurs de structure qui lui sont propres (voir 5.32). On se pose alors la question de leur localisation au sein du film de MnAs. Pour y répondre, nous allons suivre l'évolution de la couche lorsque la température diminue, ce qui correspond au sens de variation de la température de nos mesures.

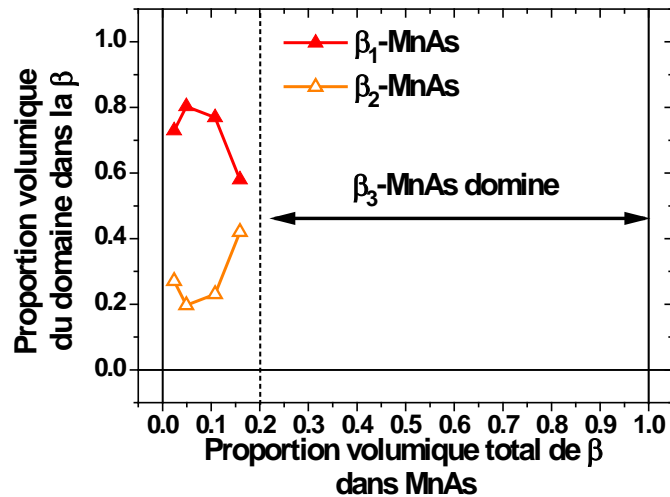


FIGURE 5.34 – Proportions volumiques en domaines  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  au sein des domaines de phase  $\beta$  en fonction de la proportion volumique totale des domaines  $\beta$  dans MnAs. Pour  $\xi_\beta < 20\%$ , le ratio est calculé à partir des intensités 105.

Tout d'abord, la proportion des domaines  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$  dans le film dépend de la proportion volumique totale de phase  $\beta$  comme on peut le voir sur la figure 5.34. Lorsque  $T > 313$  K, MnAs est homogène et constitué uniquement de  $\beta_3$ . En dessous de 313 K, les bandes  $\alpha$ - $\beta$  se forment et les domaines  $\beta_3$  se transforment progressivement en phase  $\alpha$  à mesure que la température diminue. Entre 313 K et 298 K, la proportion de  $\beta_3$   $\xi_{\beta_3}$  dans MnAs chute de 100% à 20%. En même temps, les domaines  $\beta_1$  et  $\beta_2$  se forment mais leurs proportions  $\xi_{\beta_1}$  et  $\xi_{\beta_2}$  restent faibles devant  $\xi_{\beta_3}$  jusqu'à 298 K où leurs proportions deviennent non négligeables. Pour  $T < 298$  K, les domaines  $\beta_3$  disparaissent et il ne reste plus que les domaines  $\beta_1$  et  $\beta_2$ .

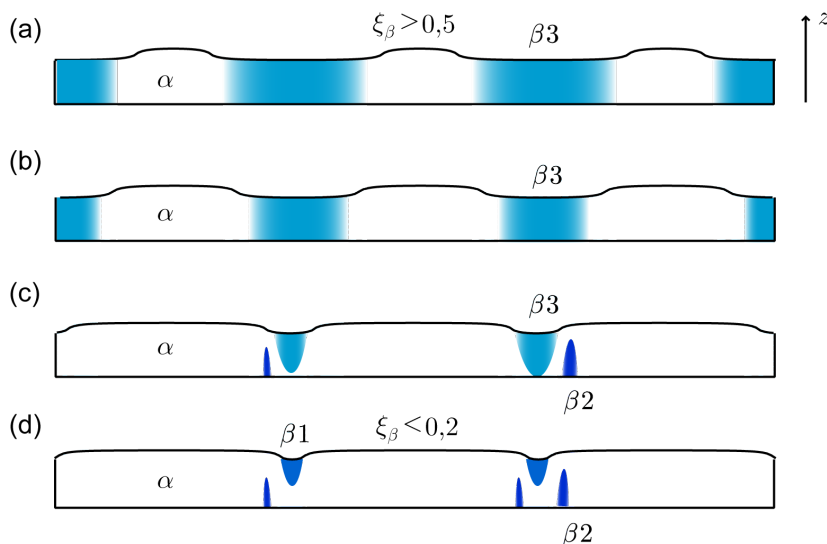


FIGURE 5.35 – Schémas de l'évolution des domaines  $\beta$  lorsque  $\xi_\beta \rightarrow 0$ . (a)  $\xi_\beta > 50\%$  : les domaines  $\beta$  sont larges et très ordonnés (b)  $\xi_\beta$  diminue mais les bandes restent ordonnées (c)  $\xi_\beta$  diminue encore et le film se désordonne avec la formation des domaines  $\beta_1$  et  $\beta_2$  (d)  $\xi_\beta < 20\%$  : les bandes sont très désordonnées à la fois dans le plan et selon  $\vec{z}$ .

Lorsque  $\xi_\beta < 20\%$ , la phase  $\beta$  est donc intégralement constituée des domaines  $\beta_1$  et  $\beta_2$ . Selon le modèle de Kaganer, la période des bandes augmente lorsque  $\xi_\beta < 20\%$  afin de minimiser l'énergie élastique au sein du film (voir 2.2.2). Expérimentalement, on observe en plus de l'augmentation de la période que les bandes sont de plus en plus désordonnées à mesure que  $\xi_\beta$  diminue : celles-ci ne sont plus aussi rectilignes, et des bifurcations en Y peuvent apparaître [36].

Puisqu'on observe (par STM ou AFM) des bandes désordonnées dans le plan du film lorsque  $\xi_\beta < 20\%$ , il est envisageable qu'il existe également du désordre dans la direction hors plan  $z$ . Dans ce cas, il peut exister une rupture de continuité des bandes dans la direction  $z$  telle qu'illustrée sur la figure 5.35. Les domaines liés à la surface libre ne sont alors pas soumis aux mêmes contraintes que ceux liés au substrat ce qui pourrait expliquer l'apparition des domaines  $\beta_1$  et  $\beta_2$  lorsque  $\xi_\beta < 20\%$ .

### 5.6.4 Effets des bandes $\alpha$ - $\beta$ sur la diffraction

Les rayons X peuvent être utilisés à différentes énergies afin de mesurer le diagramme de diffraction dû à la modulation d'épaisseur induite par les bandes comme nous avons pu le voir dans le chapitre 4, ou bien comme il l'a été montré par Jenichen *et al.* [89] à l'aide de rayons X durs à proximité des pics du MnAs et du GaAs. Mais les mesures présentées dans ce chapitre ne permettent pas d'observer ces pics satellite à proximité des réflexions mesurées à cause de la résolution angulaire limitée (détecteur à pixels larges trop proche de l'échantillon). Il n'est donc pas possible de déterminer la période des bandes, ni leur largeur en fonction de la température.

Néanmoins, les largeurs des pics du MnAs donnent ici certaines informations sur les dimensions des domaines. Pour le voir, il faudrait regarder la dépendance des largeurs  $\Delta q_x$  et  $\Delta q_y$  en fonction de la largeur de chaque bande  $\alpha$  et  $\beta$  que l'on ne peut pas mesurer ici. On peut toutefois regarder la dépendance de  $\Delta q_x$  et  $\Delta q_y$  en fonction de la proportion de phase  $\alpha$   $\xi_\alpha$  (ou de  $\xi_\beta = 1 - \xi_\alpha$ ) car la largeur des bandes varie de façon monotone avec la proportion de phase, et lui est proportionnelle sur une grande gamme de températures [47].

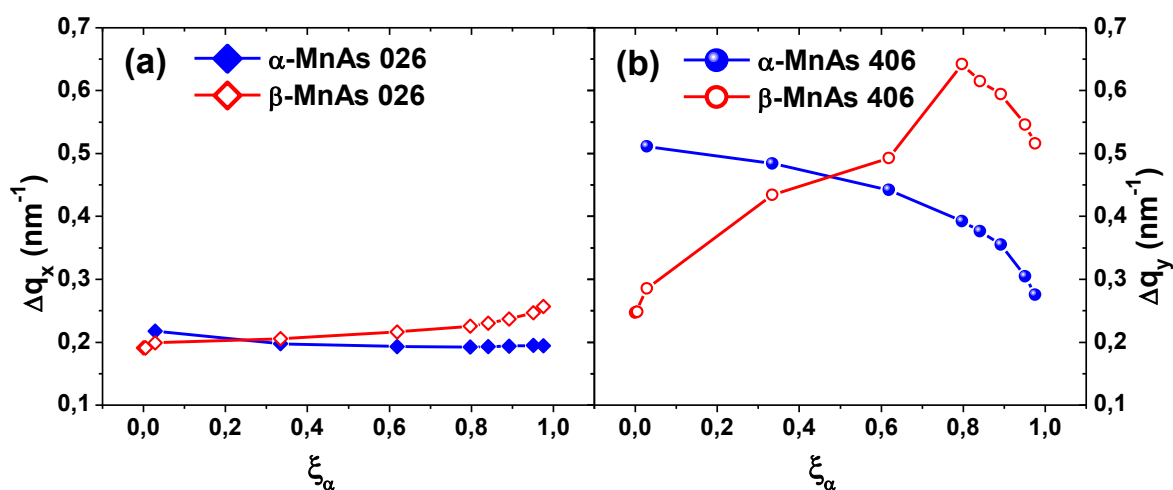


FIGURE 5.36 – Largeurs (a)  $\Delta q_x$  et (b)  $\Delta q_y$  des pics  $\alpha$  et  $\beta$  026 et 406 en fonction de la proportion volumique de phase  $\alpha$   $\xi_\alpha$ .

La figure 5.36 donne les largeurs  $\Delta q_x$  et  $\Delta q_y$  des phases  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de  $\xi_\alpha$  la proportion de phase. Pour la phase  $\alpha$ , plus  $\xi_\alpha$  diminue, plus sa largeur  $\Delta q_y$  augmente tandis que  $\Delta q_x$  reste constant. De même pour la phase  $\beta$ , où on observe le même comportement lorsque sa proportion  $\xi_\beta$  diminue, c'est à dire lorsque  $\xi_\alpha$  augmente.

Les pics des deux phases s'élargissent donc principalement selon  $\Delta q_y$  lorsque la proportion de phase  $\xi_\alpha$  ou  $\xi_\beta$  diminue, c'est à dire lorsque les bandes sont moins larges selon  $\vec{y}$ . L'élargissement supérieur de  $\Delta q_y$  par rapport à  $\Delta q_x$  peut s'expliquer par le fait que la longueur de cohérence des domaines est différente selon la direction. Comme les bandes sont orientées selon  $\vec{x}$ , elles peuvent y être considérées comme infinies et leur longueur de cohérence y est liée à la qualité cristalline, indépendante de la température et de la largeur des bandes. Tandis que selon  $\vec{y}$ , la longueur de cohérence des domaines est limitée par la largeur des bandes.

Il est donc possible de déterminer la présence de bandes dans MnAs/GaAs(001) en mesurant les largeurs  $\Delta q_x$  et  $\Delta q_y$  des pics  $\alpha$  et  $\beta$ . Pour cela, les largeurs des pics  $\alpha$  sont les plus adaptées car leur évolution de  $\Delta q_y$  est monotone avec la proportion de phase, tandis que  $\Delta q_x$  est constant dans presque toute la gamme de température de coexistence  $\alpha$ - $\beta$ .

## 5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, l'évolution en température de la structure cristallographique des phases  $\alpha$  et  $\beta$  de MnAs dans MnAs/GaAs(001) a été étudiée. La structure des domaines  $\alpha$  apparaît être identique à celle du  $\alpha$ -MnAs massif, comme déjà observé auparavant par dichroïsme circulaire magnétique des électrons [82, 83, 84, 85].

L'existence de différents domaines  $\beta$  a pu être mise en évidence. Ces domaines se distinguent par leur état de contrainte (leurs paramètres  $c$  étant différents) et par leurs distorsions propres. De plus, ces distorsions sont différentes de celles observées dans le  $\beta$ -MnAs massif. Il est notable que des résultats récents montrent la présence d'inhomogénéités analogues à celles des bandes  $\beta$  au sein des bandes  $\alpha$  [85]. Ces inhomogénéités apparaissent lorsque la proportion volumique  $\alpha$  devient faible dans le film. Les résultats de nos mesures de diffraction sur la phase  $\beta$  et ces résultats sur la phase  $\alpha$  dans MnAs/GaAs(001) montrent donc que la disparition des bandes dans MnAs se fait à la fois par un désordre dans le plan [36] et par un désordre hors plan.

De nouvelles mesures couvrant un plus grand nombre de réflexions que celles présentées dans ce chapitre devront être réalisées afin de préciser les distorsions des domaines  $\beta$  dans MnAs/GaAs(001).

Enfin, il a été observé que les largeurs des pics des réflexions 026 et 406  $\alpha$  et  $\beta$  donnent une information sur la présence de bandes dans MnAs. Cette observation sera précieuse au chapitre suivant afin de déterminer si des bandes se forment dans MnAs à la suite d'une excitation laser femtoseconde.



# Chapitre 6

## Dynamique de la structure de MnAs induite par excitation laser femtoseconde

### 6.1 Contexte et motivations

Dans Fe/MnAs/GaAs(001), le champ magnétique de surface issu des bandes  $\alpha$  de MnAs peut être utilisé dans un cycle thermique pour renverser l'aimantation de la couche de Fe (voir 2.3.3). Mais le renversement de  $M^{Fe}$  peut également être obtenu localement à la suite de l'excitation de Fe/MnAs/GaAs(001) par une impulsion laser femtoseconde unique.

L'effet de l'excitation laser femtoseconde de la surface de MnAs/GaAs(001) a déjà été étudié dans des expériences de type pompe-sonde optique-XUV s'intéressant à la diffraction des rayons XUV par les bandes sur une échelle de temps inférieure à la nanoseconde [18] ou optique-optique sur une échelle de temps plus longue [42, 41, 90]. Les grandes longueurs d'onde utilisées ont permis d'observer la disparition de la modulation de surface de MnAs en  $\sim 100$  ps, mais ne permettent pas de déterminer quelles phases de MnAs sont présentes.

Pour avoir accès à la structure cristallographique de MnAs dans MnAs/GaAs(001) suite à l'excitation laser, nous avons réalisé des expériences de TR-XRD (*time-resolved x-ray diffraction*). Il s'agit d'expériences pompe optique - sonde X résolues en temps où la sonde est le signal de diffraction des rayons X à une énergie de 9,5 keV. A cette énergie, la longueur de pénétration nous permet d'étudier la dynamique de la structure cristallographique dans tout le volume du film, et donc de déterminer l'évolution temporelle de la structure du film suite à l'excitation laser. Les caractéristiques des impulsions de pompe, précisées dans la suite, sont identiques ou proches de celles permettant de renverser  $M^{Fe}$ .

Les expériences de TR-XRD présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur la ligne de lumière CRISTAL du synchrotron SOLEIL, ainsi que sur la ligne XPP du laser à électrons libres LCLS. Ces deux lignes de lumière, ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés, sont décrites dans les parties 3.4.3 (CRISTAL) et 3.4.4 (XPP). L'évolution temporelle des réflexions 006, 026 et 406 communes à toutes les phases de MnAs est présentée, ainsi que celle de la réflexion 105 exclusive à  $\beta$ -MnAs.

A travers les résultats de ces mesures, nous allons chercher à préciser les mécanismes permettant le renversement de  $M^{Fe}$  à la suite de l'excitation laser femtoseconde de

Fe/MnAs/GaAs(001), leurs échelles de temps, ou encore à expliquer la présence d'un seuil en fluence dans le processus de renversement de  $M^{Fe}$ .

## 6.2 Effets d'une excitation laser femtoseconde

Les effets induits par l'excitation laser femtoseconde d'une couche mince peuvent être classés selon leurs échelles de temps données en figure 6.1.

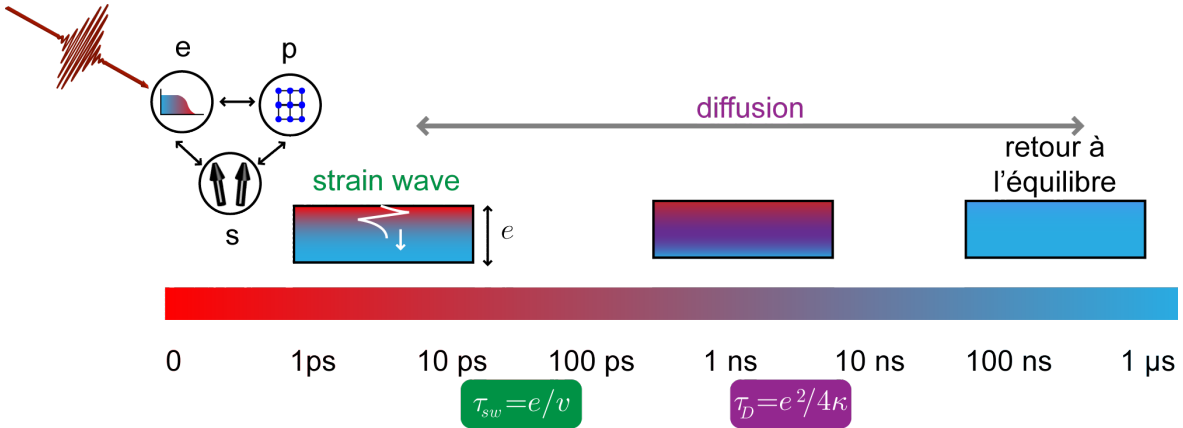


FIGURE 6.1 – Temps caractéristiques des différents phénomènes physiques observés après l'excitation par une impulsion laser femtoseconde d'une couche mince.  $\tau_{sw}$  est le temps caractéristique de propagation de l'onde élastique longitudinale générée par l'excitation, tandis que  $\tau_D$  est le temps caractéristique de la diffusion thermique.  $e$  est l'épaisseur de la couche,  $v$  est la vitesse des ondes élastiques longitudinales, et  $\kappa$  est le coefficient de diffusivité thermique.

Les photons incidents d'énergie  $E$  ne transfèrent leur énergie qu'aux électrons du milieu qui se retrouvent alors dans un état hors équilibre. Puis, sous l'effet des interactions entre électrons, ceux-ci vont progressivement atteindre un état d'équilibre thermodynamique local dont la distribution en énergie est donnée par la fonction de Fermi-Dirac ce qui permet de leur attribuer une température. Ensuite, les électrons vont progressivement perdre l'énergie absorbée suivant différents processus d'interactions impliquant les phonons, ou encore les spins dans les matériaux magnétiques. Différents modèles permettent de décrire ces processus d'interactions dont le plus simple est le modèle à trois températures.

### 6.2.1 Modèle à trois températures

Le modèle à trois températures est un modèle phénoménologique dans lequel le matériau est représenté par trois bains thermiques correspondant aux électrons, aux phonons et aux spins, chacun possédant une capacité thermique volumique  $C_i$  et une température  $T_i$ . Les bains peuvent échanger localement de la chaleur entre eux suivant les équations 6.1, 6.2 et 6.3, où  $G_{e-ph}$ ,  $G_{e-s}$  et  $G_{s-ph}$  sont des termes de couplages, tandis que  $P(t)$  est un terme source donnant la puissance déposée par l'impulsion laser.

$$C_e \frac{dT_e}{dt} = -G_{e-ph}(T_e - T_{ph}) - G_{e-s}(T_e - T_s) + P(t) \quad (6.1)$$

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = -G_{e-s}(T_s - T_e) - G_{s-ph}(T_s - T_{ph}) \quad (6.2)$$

$$C_{ph} \frac{dT_{ph}}{dt} = -G_{e-ph}(T_{ph} - T_e) - G_{s-ph}(T_{ph} - T_s) \quad (6.3)$$

Dans la plupart des matériaux, les trois bains thermiques sont à l'équilibre thermodynamique entre eux après moins de 10 ps [91, 92, 93]. Leur température  $T = T_e = T_{ph} = T_s$  est alors celle du matériau dont la capacité thermique volumique est  $C_v = C_e + C_{ph} + C_s$ .

Le modèle à trois températures permet de modéliser certains phénomènes comme la désaimantation ultrarapide, les variations de réflectivité sub-picoseconde, ou encore la formation d'une onde élastique dans le milieu comme il sera décrit dans la suite dans le cadre du modèle de Thomsen [94].

## 6.2.2 Modèle de Thomsen

La génération d'une onde élastique longitudinale via l'excitation par une impulsion laser femtoseconde d'une surface peut être décrite par le modèle de Thomsen [94]. Dans ce modèle, tous les bains thermiques au sein du film sont supposés être localement à l'équilibre thermodynamique instantanément après l'excitation. Ce modèle ne s'applique donc qu'aux milieux où les bains thermiques du modèle à trois températures atteignent un équilibre entre eux quasi-instantanément (sub-picoseconde). De plus, la zone irradiée est supposée très grande devant l'épaisseur du film. L'élévation de température dans le film  $\Delta T$  ne dépend alors que de la profondeur  $z$ , de la fluence  $F$  du laser, de la longueur de pénétration des photons  $\Lambda$ , ainsi que de la capacité thermique volumique  $C_v$  du matériau via l'équation 6.4. Cette expression n'est valable qu'en l'absence de processus de diffusion modifiant la distribution d'énergie déposée par le laser.

$$\Delta T(z) = \frac{(1 - R)}{\Lambda C_v} F e^{-z/\Lambda} \quad (6.4)$$

Sous l'effet de cette élévation de température, une contrainte thermique  $\sigma_{th}$  s'applique alors instantanément au matériau dont la déformation induite  $\eta_z(z, t)$  peut être obtenue en résolvant :

$$\sigma = 3 \frac{1 - \nu}{1 + \nu} B \eta_z - 3B\beta \Delta T(z) \quad (6.5)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial z} \quad (6.6)$$

$$\eta_z = \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (6.7)$$

où  $\nu$  est le coefficient de Poisson. L'expression analytique de la déformation  $\eta_z$  en fonction du temps et de la profondeur  $z$  est alors :

$$\eta_z(z, t) = \frac{\eta_0}{2} \left[ e^{-z/\Lambda} (2 - e^{-vt/\Lambda}) - \text{sgn}(z - vt) e^{-|z-vt|/\Lambda} \right] \quad (6.8)$$

où  $v$  est la vitesse des ondes élastiques longitudinales (ou vitesse du son), et  $\eta_0$  est donné par :

$$\eta_0 = \frac{3\beta B(1-R)F}{\rho v^2 C_v \Lambda} \quad (6.9)$$

$B$  est le module d'Young,  $\beta$  est le coefficient de dilatation thermique linéaire,  $R$  le coefficient de réflexion optique en intensité, et  $\rho$  la masse volumique.

En intégrant la déformation du film en fonction de la position, on obtient l'expression du déplacement en fonction du temps :

$$u_z(z, t) = \Lambda \eta_0 \left[ e^{-z/\Lambda} + \cosh(vt/\Lambda) e^{-z/\Lambda} \Gamma(z - vt) + \cosh(z/\Lambda) e^{-vt/\Lambda} \Gamma(vt - z) \right] \quad (6.10)$$

On a une somme de deux termes. Le premier terme  $\Lambda \eta_0 e^{-z/\Lambda}$  est un déplacement d'origine purement thermique qui s'amortit au cours du temps sous l'effet de la diffusion thermique. Cet amortissement est négligé ici car la gamme de temps étudiée (100 ps) est bien inférieure à l'échelle de temps  $\tau_D$  de diffusion thermique. Le deuxième terme décrit l'effet de l'onde élastique générée à la surface par l'excitation laser à  $t = 0$  ps. Cette onde élastique progresse ensuite dans le film à la vitesse  $v$ .

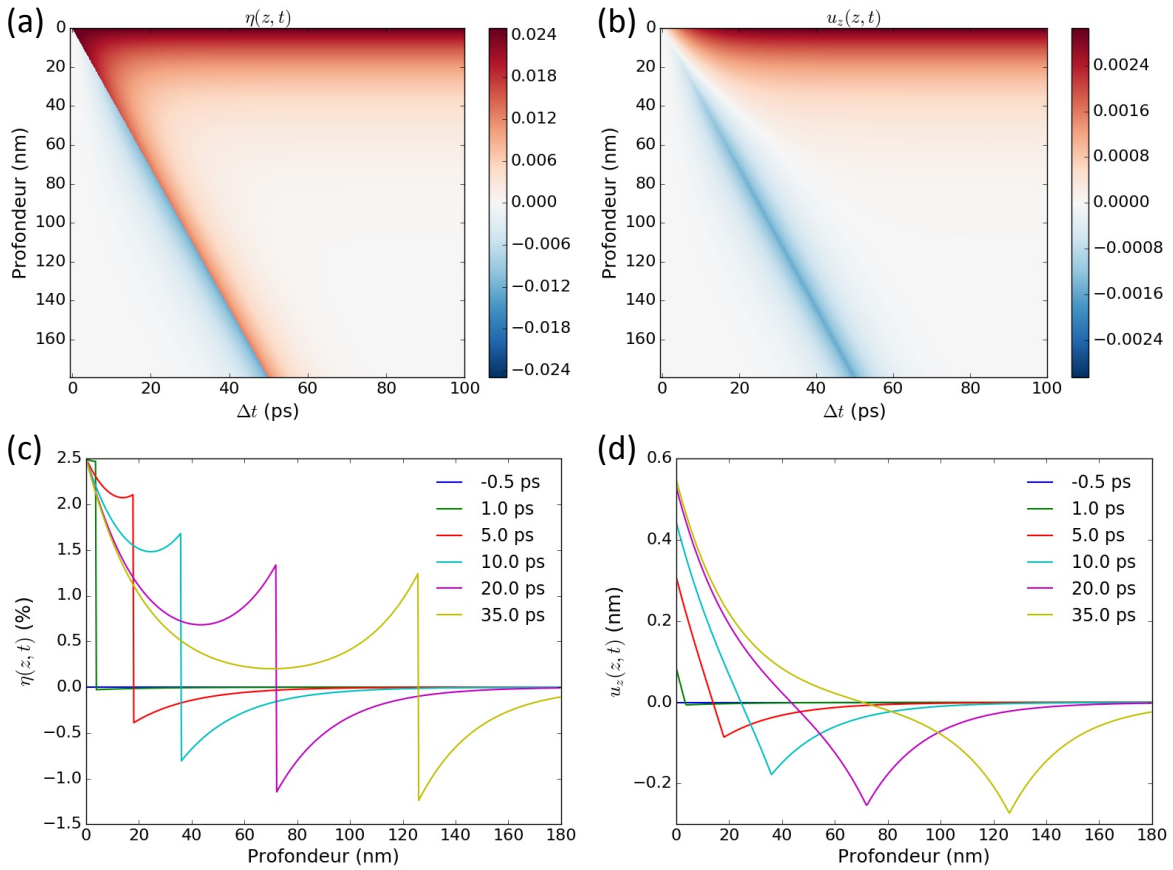


FIGURE 6.2 – (a) Déformation et (b) déplacement photo-induits dans MnAs en fonction de  $\Delta t$  et de la profondeur  $z$ . Profils de déformation (c) et du déplacement (d) photo-induits à quelques  $\Delta t$  en fonction de la profondeur  $z$ .

La déformation et le déplacement de MnAs en fonction de  $\Delta t$  et de la profondeur  $z$  déterminés à l'aide des équations 6.8 et 6.10 sont donnés en figure 6.2. Après 1 ps,

seule la région proche de la surface s'est dilatée sur quelques nanomètres, tandis que le film se contracte plus en profondeur. Lorsque  $\Delta t$  augmente, la surface continue à se dilater tandis que le film se comprime d'avantage plus en profondeur. 35 ps après l'excitation, la déformation de la région proche de la surface n'est plus déterminée que par l'élévation de température induite par le laser et par le coefficient de dilatation linéaire  $\beta$ . L'onde élastique de compression longitudinale continue de progresser dans le film avec un maximum de déplacement situé en  $z = v\Delta t$  où  $v$  est la vitesse des ondes élastiques longitudinales dans la direction  $\vec{z}$ .

### 6.2.3 Diffusion thermique

L'énergie déposée par l'excitation laser va ensuite se propager au sein du milieu suivant l'équation de la chaleur 6.11. Dans l'hypothèse où tous les processus de diffusion sont négligeables sur l'échelle de temps de thermalisation des trois bains thermiques, la température du film est donnée par l'équation 6.4 à  $\Delta t = 0$ .

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\kappa_{MnAs} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (6.11)$$

$\kappa_{MnAs}$  est le coefficient de diffusivité thermique de MnAs. L'évolution de la température en fonction de  $\Delta t$  d'un film de MnAs semi-infini en contact avec l'air (supposé parfaitement isolant) suite à une excitation laser femtoseconde de fluence  $F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  est donnée en figure 6.3 et a été déterminée via l'équation de la chaleur 6.11 en supposant un profil de température initial donné par 6.4.

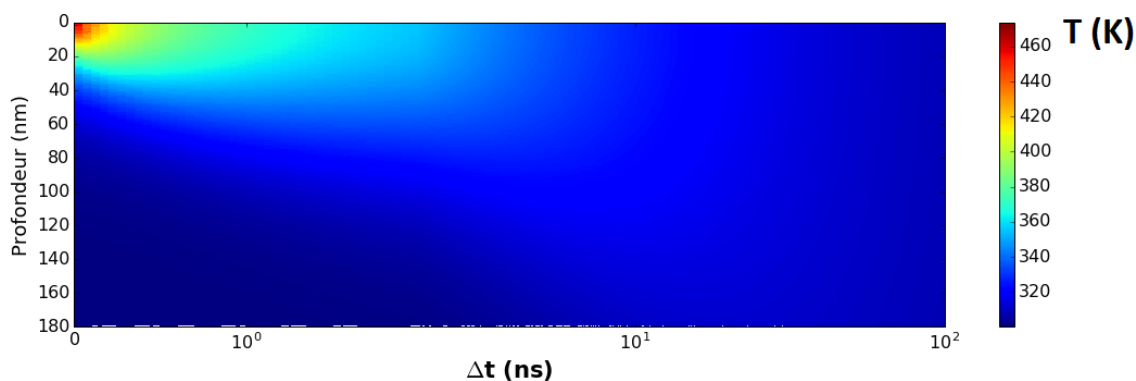


FIGURE 6.3 – Evolution temporelle de la température d'une couche de MnAs semi-infinie. La température du film est donnée par l'équation 6.11 à  $\Delta t = 0$  et est quasi-homogène à 320 K en 10 ns.

### 6.2.4 Diagramme de diffraction dans le cadre du modèle de Thomsen

Nous venons de voir que l'excitation laser femtoseconde d'une surface entraîne l'apparition d'une onde élastique dont le déplacement  $u_z(z, t)$  peut être obtenu par le modèle de Thomsen. Les positions d'équilibre des mailles sont notées  $\vec{R}_m$ . Les positions des mailles  $\vec{r}_m$  du film peuvent alors être déterminées à tout instant  $t$  suivant

l'excitation :

$$\vec{r}_m = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c} + u_z(z = m_3c, t)\vec{z} = \vec{R}_m + u_z(z = m_3c, t)\vec{z} \quad (6.12)$$

où  $m_1$ ,  $m_2$  et  $m_3$  sont des entiers, et  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont les vecteurs de base du réseau cristallin. Dans le cadre de la théorie cinématique de la diffraction, et en prenant en compte la mosaïcité du film, l'intensité diffractée par le film est alors :

$$I(\vec{q}, t) = \int_{-\pi}^{\pi} \left| \sum_j f_j e^{i\vec{q}\cdot R(\phi)\vec{r}_j} \right|^2 \left| \sum_m e^{i\vec{q}\cdot R(\phi)\vec{R}_m} \times e^{i\vec{q}\cdot u_z(z=m_3c, t)\vec{z}} \right|^2 \rho(\phi) d\phi \quad (6.13)$$

où  $\rho(\phi)$  est la densité normalisée de mailles désorientées de  $\phi$  par rotation autour de  $\vec{z}$ .  $R(\phi)$  est la matrice de rotation d'angle  $\phi$  autour de  $\vec{z}$ . L'intensité diffractée en fonction de  $\Delta t$  et de  $q_z$  par MnAs sous une fluence de  $F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  est donnée en figure 6.4 via le déplacement  $u_z(z, t)$  donné en figure 6.2. Un nouveau pic apparaît en quelques picosecondes à un  $q_z$  inférieur à celui du pic d'équilibre correspondant à la région dilatée et proche de la surface. L'intensité et la position  $q_z$  de ce pic augmentent alors avec  $\Delta t$ , tandis que le pic présent à l'équilibre perd en intensité, et voit sa position  $q_z$  augmenter. Des pics satellites apparaissent également autour de ces deux pics.

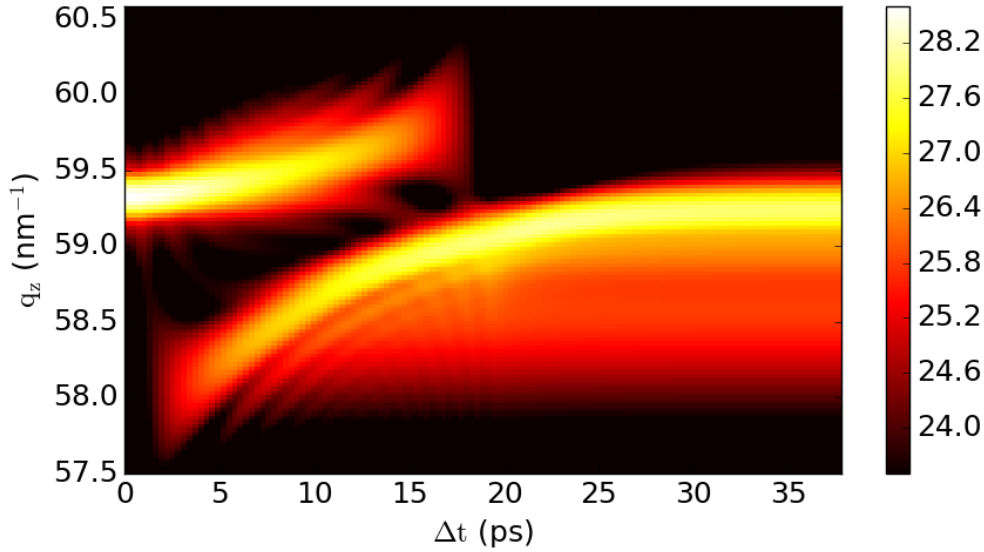


FIGURE 6.4 – Intensité diffractée à la réflexion 006 en fonction du délai  $\Delta t$  et de  $q_z$  calculée via l'équation 6.13 pour une fluence  $F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ . L'échelle des intensités est logarithmique.

Le diagramme de diffraction peut être utilisé pour obtenir des informations quantitatives sur la propagation de l'onde élastique. En comparant l'intensité diffractée à  $u_z(z, t)$  (figure 6.2), on peut voir qu'au moment où le maximum de compression de l'onde élastique passe l'interface MnAs/GaAs, les pics satellites disparaissent. Expérimentalement, on peut alors déterminer la vitesse des ondes élastiques longitudinales  $v$  en mesurant  $v = e/\Delta t$  où  $\Delta t$  est le délai auquel les pics satellites disparaissent.

## 6.3 Mesures des réflexions communes 006, 026 et 406 : de 70 ps à 1 $\mu$ s

Dans cette partie, les résultats des mesures TR-XRD réalisées sur la ligne CRISTAL seront présentés. Les impulsions X de la sonde sont d'une durée de 70 ps et leur énergie est fixée à 9,524 keV (1,2937 Å). Les impulsions de pompe sont à 800 nm et ont une durée de 35 fs FWHM. Deux fluences ont été utilisées : 5 mJ·cm<sup>-2</sup>, et 8mJ·cm<sup>-2</sup>. L'échantillon est identique à celui étudié par diffraction des rayons X dans le chapitre 5.

Les réflexions 006, 026 et 406 ainsi que la réflexion 105 exclusive à la phase  $\beta$  ont été mesurées. Les conditions de mesure utilisées sont résumées dans le tableau 6.1. Ces températures de départ  $T_0$  permettent d'étudier la dynamique induite par l'excitation laser sur la structure cristallographique de MnAs dans ses phases  $\alpha$  et  $\beta$ , et à la coexistence  $\alpha$ - $\beta$ .

$T_0$	$F$
279 K	5 mJ·cm <sup>-2</sup>
279 K	8 mJ·cm <sup>-2</sup>
296 K	5 mJ·cm <sup>-2</sup>
318 K	5 mJ·cm <sup>-2</sup>

TABLE 6.1 – Tableau résumant les conditions de mesure.

Dans un premier temps, les résultats des mesures des réflexions 006, 026 et 406 communes aux phases de MnAs sont présentés. Les différentes structures observées sont notées :  $\alpha$ -MnAs,  $\beta$ -MnAs et transitoire. Les structures notées  $\alpha$ -MnAs et  $\beta$ -MnAs correspondent aux domaines  $\alpha$  et  $\beta$  présents à l'équilibre ( $\Delta t < 0$ ) qui sont progressivement déformés par l'excitation, tandis que les structures transitoires correspondent à des domaines n'existant qu'en régime dynamique.

Pour réaliser ces mesures, un délai  $\Delta t$  (compris entre -1 ns et 1  $\mu$ s) est fixé entre la pompe et la sonde, puis l'intensité diffractée par MnAs est mesurée en balayant l'angle de l'échantillon à angle de détecteur fixe. On ne mesure alors l'intensité diffractée qu'après que la surface ait été excitée par le laser de pompe à 1 kHz tandis que les impulsions de rayons X ont un taux de répétition de 847 kHz. L'intensité des mesures résolues en temps ne représente alors plus qu'un facteur 1/847 de l'intensité mesurée à l'équilibre obtenue au chapitre chapitre 5.

### 6.3.1 Intensité diffractée selon $q_z$

Pour chacune des conditions de mesure du tableau 6.1, l'intensité diffractée à la réflexion 006 en fonction de  $q_z$  et du délai  $\Delta t$  est donnée en figure 6.5. Par simplicité, seuls les résultats des mesures de la réflexion 006, dont les pics sont plus fins selon  $q_z$ , sont donnés, les mesures des réflexions 026 et 406 donnant des résultats équivalents. Des courbes de l'intensité diffractée en fonction de  $q_z$  à  $\Delta t$  fixé sont également données en figure 6.6 pour chacune des conditions de départ.

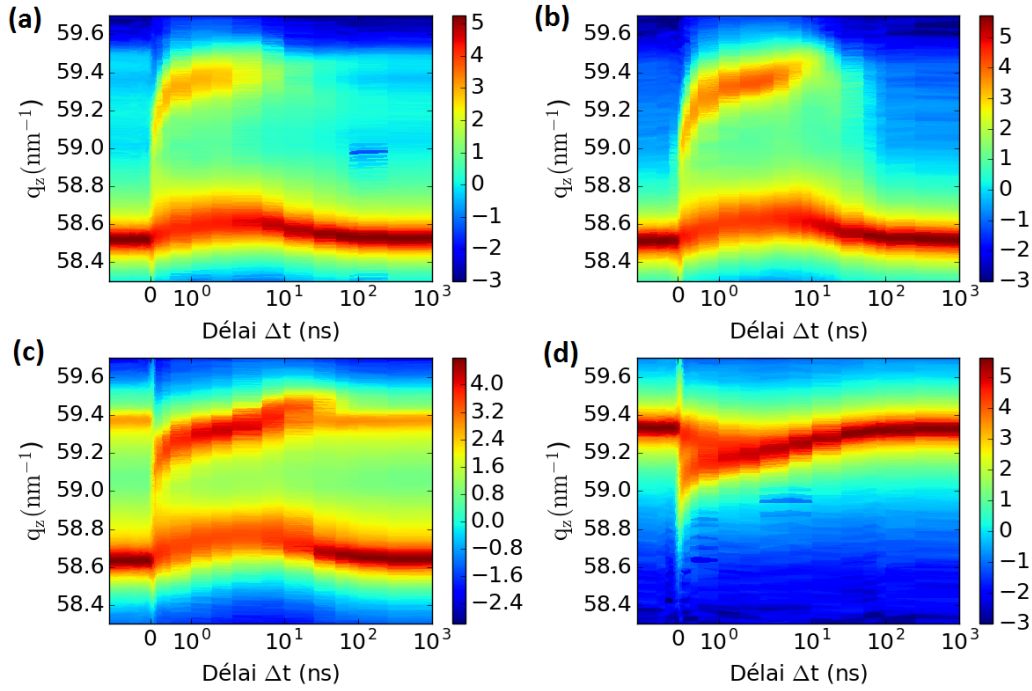


FIGURE 6.5 – Intensité diffractée à la réflexion 006 en fonction du délai  $\Delta t$  et de  $q_z$  à (a)  $T_0 = 279$  K et  $F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (b)  $T_0 = 279$  K et  $F = 8 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (c)  $T_0 = 296$  K et  $F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (d)  $T_0 = 318$  K et  $F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ . L'échelle des intensités est linéaire.

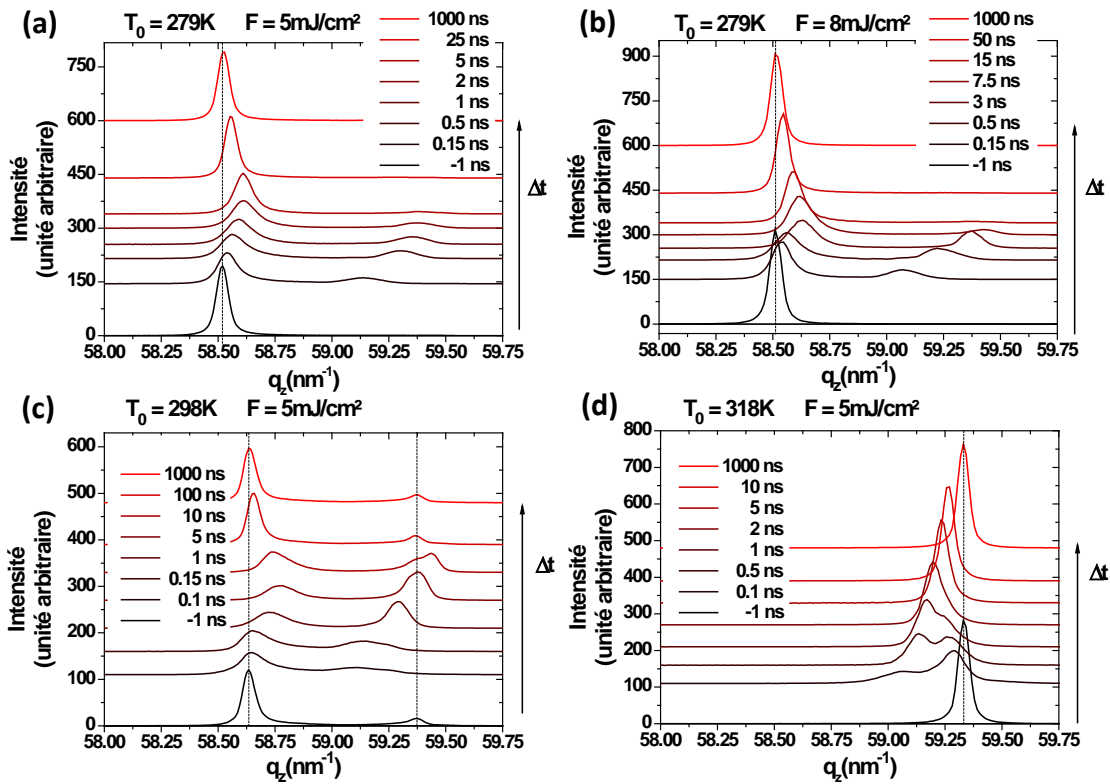


FIGURE 6.6 – Courbes d'intensité diffractée à la réflexion 006 à  $\Delta t$  fixé en fonction de  $q_z$  extraites de la figure 6.5.



### États de départ

A  $\Delta t < 0$ , l'état du film est donné par  $T_0$ . A 279 K, MnAs est majoritairement dans sa phase  $\alpha$  et une faible proportion de  $\beta$ -MnAs est visible. En passant à 296 K, la proportion de  $\beta$ -MnAs augmente. Enfin, à 318 K, MnAs est totalement dans sa phase  $\beta$ . Les intensités diffractées en fonction de  $q_z$  sont alors très proches de celles obtenues dans le chapitre 5, et les différences visibles peuvent s'expliquer par de légères différences de température.

Après l'excitation laser, la dynamique de la structure du film peut être décrite sur plusieurs échelles de temps.

### $\Delta t$ de l'ordre de 100 ps

Cette gamme de temps correspond environ à la résolution temporelle de la sonde X. Quelles que soient les conditions de mesure, on observe l'apparition d'un nouveau pic 50 ps après l'excitation dont la position  $q_z$  est telle que  $q_z^\alpha < q_z < q_z^\beta$  où  $q_z^\alpha$  et  $q_z^\beta$  correspondent respectivement aux régions d'équilibre des pics  $\alpha$  et  $\beta$ . Les domaines associés à ce pic n'existant qu'en régime dynamique, on les notera comme domaines transitoires dans la suite.

L'excitation de MnAs dans sa phase  $\alpha$  ou à la coexistence  $\alpha$ - $\beta$  entraîne une diminution de l'intensité du pic  $\alpha$  (notée  $I_\alpha$ ) tandis que l'intensité du pic  $\beta$  ( $I_\beta$ ) augmente. Au contraire, exciter la phase  $\beta$  à 318 K entraîne une diminution de  $I_\beta$  après 50 ps. Les domaines  $\alpha$  ou  $\beta$  (dépendant de la température initiale de MnAs) disparaissent donc au profit des domaines transitoires.

Les largeurs  $\Delta q_z$  des pics  $\alpha$  et  $\beta$  augmentent sous l'effet de l'excitation laser indiquant une diminution de la longueur de cohérence des domaines dans la direction  $\vec{z}$ . La diminution de cette longueur de cohérence peut être due au désordre engendré par la déformation thermique du film (voir 6.2.4), ou par la réduction de la taille de ces domaines selon  $\vec{z}$ .

Dans le même temps,  $q_z^\alpha$  reste fixe tandis que  $q_z^\beta$  diminue. Le paramètre  $c_\alpha$  des domaines  $\alpha$  n'est donc pas modifié sur cette échelle de temps, tandis que le paramètre  $c_\beta$  des domaines  $\beta$  se dilate.

La structure de MnAs est donc modifiée par l'excitation laser sur une échelle de temps de l'ordre de notre résolution temporelle ( $\tau_{RX} = 70$  ps). Ces mesures ne nous permettent pas d'étudier la dynamique de la structure sur cette échelle de temps qui sera traitée dans la partie 6.6 dans laquelle  $\tau_{RX} < 50$  fs.

### $\Delta t$ allant de 100 ps à 2 ns

Au-delà de 100 ps, l'évolution des intensités dépend des conditions de mesure. Lorsque la phase  $\alpha$  est présente à l'équilibre,  $I_{trans}$  augmente tandis que  $I_\alpha$  diminue.  $I_{trans}$  atteint alors un maximum à un délai dépendant des conditions et donné dans le tableau 6.2. Dans le cas où  $T_0 = 318$  K, c'est  $I_\beta$  qui diminue et le délai  $\Delta t$  donné à cette température dans le tableau 6.2 correspond au dernier délai où le pic transitoire est distinguable du pic  $\beta$ . Au contraire,  $I_\beta$  augmente quand on excite MnAs dans sa phase  $\alpha$  ou à la coexistence  $\alpha$ - $\beta$ .

$T_0$	$F$	$\Delta t$ où $I_{trans}$ est maximum
279 K	5 mJ·cm <sup>-2</sup>	500 ps
279 K	8 mJ·cm <sup>-2</sup>	1,5 ns
296 K	5 mJ·cm <sup>-2</sup>	2 ns
318 K	5 mJ·cm <sup>-2</sup>	500 ps

TABLE 6.2 – Délais  $\Delta t$  auxquels l'intensité du pic transitoire est maximale.

Sur la même gamme de temps,  $q_z^\alpha$  augmente indiquant que  $c_\alpha$  se contracte, tandis que  $q_z^\beta$  diminue indiquant que  $c_\beta$  se dilate. Enfin, les largeurs  $\Delta q_z$  de tous les pics diminuent avec  $\Delta t$  quelles que soient les conditions de mesure.

### $\Delta t$ allant de 2 ns à 1 $\mu s$

Lorsque  $\Delta t$  devient supérieur aux délais du tableau 6.2, les domaines transitoires deviennent indifférentiables des domaines  $\beta$  (mêmes paramètres de maille). On considère alors que ces domaines transitoires ont disparu.

En excitant la phase  $\alpha$  ou à la coexistence  $\alpha$ - $\beta$ ,  $I_\alpha$  commence par augmenter, tandis que  $I_\beta$  diminue jusqu'à retrouver sa valeur d'origine en 1  $\mu s$ . En revanche,  $I_\beta$  augmente lorsque l'on excite la phase  $\beta$  à 318 K.

Les positions  $q_z^\alpha$  et  $q_z^\beta$  vont également retrouver leurs valeurs d'origine en 1  $\mu s$  :  $q_z^\alpha$  diminue, tandis que  $q_z^\beta$  augmente.

Les largeurs  $\Delta q_z$  des pics continuent de diminuer dans cette gamme de délai et retrouvent presque leurs valeurs d'équilibre lorsque les pics transitoire et  $\beta$  deviennent indiscernables. Cette observation semble indiquer que la disparition des domaines transitoires augmente la longueur de cohérence des domaines  $\alpha$  et  $\beta$  dans la direction  $\vec{z}$ . Les largeurs  $\Delta q_z$  retrouvent leurs valeurs d'équilibre après 1  $\mu s$ .

Des domaines transitoires apparaissent donc sous l'effet de l'excitation laser femtoseconde de MnAs/GaAs(001) par transformations des domaines  $\alpha$ ,  $\beta$ , ou  $\alpha$  et  $\beta$ . La durée pendant laquelle ces domaines transitoires sont présents dépend de  $T_0$  et de  $F$ .

### 6.3.2 Intensité diffractée selon $q_x$

Les intensités diffractées à la réflexion 406 en fonction de  $\Delta t$  et de  $q_x$  sont données en figure 6.7 pour toutes les conditions de mesure. L'intensité diffractée en fonction de  $q_x$  à  $\Delta t$  fixée est également donnée en figure 6.8.

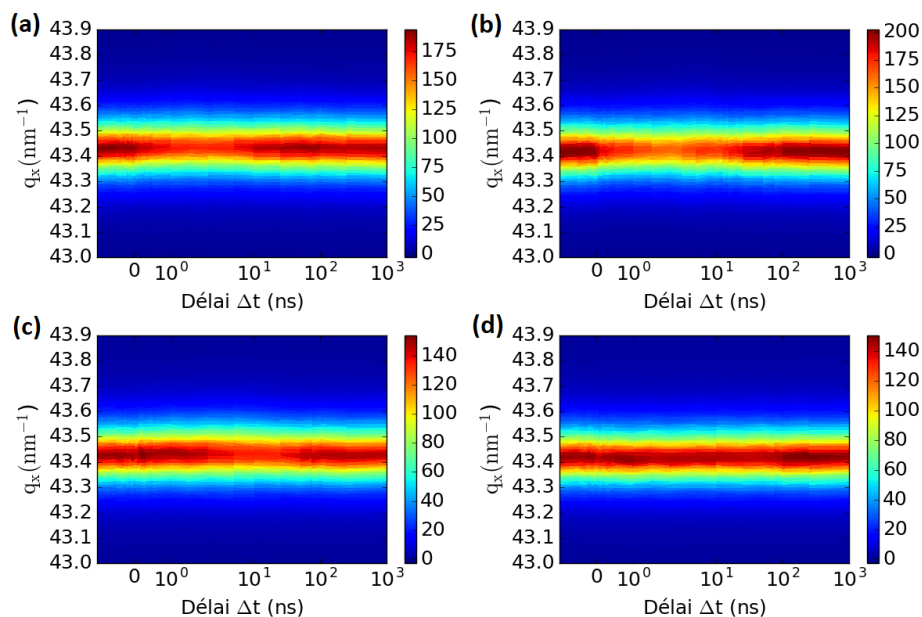


FIGURE 6.7 – Intensité diffractée à la réflexion 406 en fonction du délai  $\Delta t$  et de  $q_x$  à (a)  $T_0 = 279$  K et  $F = 5$  mJ·cm $^{-2}$ , (b)  $T_0 = 279$  K et  $F = 8$  mJ·cm $^{-2}$ , (c)  $T_0 = 296$  K et  $F = 5$  mJ·cm $^{-2}$ , (d)  $T_0 = 318$  K et  $F = 5$  mJ·cm $^{-2}$ . L'échelle des intensités est linéaire.

On n'observe qu'un seul pic selon  $q_x$ , quelles que soient les conditions de mesure. Sa position varie peu avec  $\Delta t$ , indiquant que les paramètres  $a$  de tous les domaines sont identiques et peuvent être considérés comme indépendant de  $\Delta t$ .

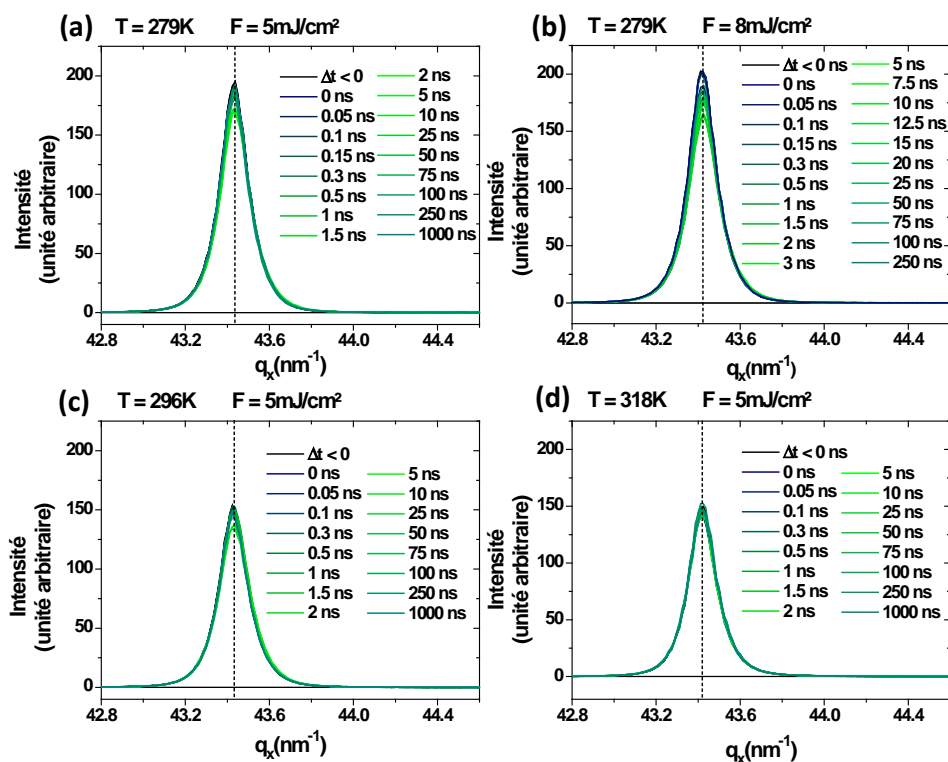


FIGURE 6.8 – Intensité diffractée à la réflexion 406 en fonction de  $q_x$  à tous les  $\Delta t$  mesurées extraits de 6.7.

Le comportement du paramètre  $a$  est donc analogue à celui observé lors des mesures réalisées à l'équilibre où les paramètres  $a_\alpha$  et  $a_\beta$  ont des valeurs très proches et imposées par le substrat (voir 5.4.3). De même, l'intensité du pic évolue peu avec  $\Delta t$  : les pics 406 des différents domaines de MnAs, de même paramètre  $a$ , se superposent au même  $q_x$ . L'intensité du pic mesuré varie donc peu avec le délai pour les mêmes raisons qu'elle varie peu avec la température à l'équilibre 5.4.1.

### 6.3.3 Intensité diffractée selon $q_y$

L'intensité diffractée à la réflexion 026 en fonction du délai  $\Delta t$  et de  $q_y$  est donnée en figure 6.9. Tout comme dans le cas des mesures à l'équilibre (voir 5.4.1), il est préférable d'utiliser les cartes de l'intensité diffractée en fonction de  $(q_y, q_z)$  afin d'obtenir les positions des pics selon  $q_y$ .

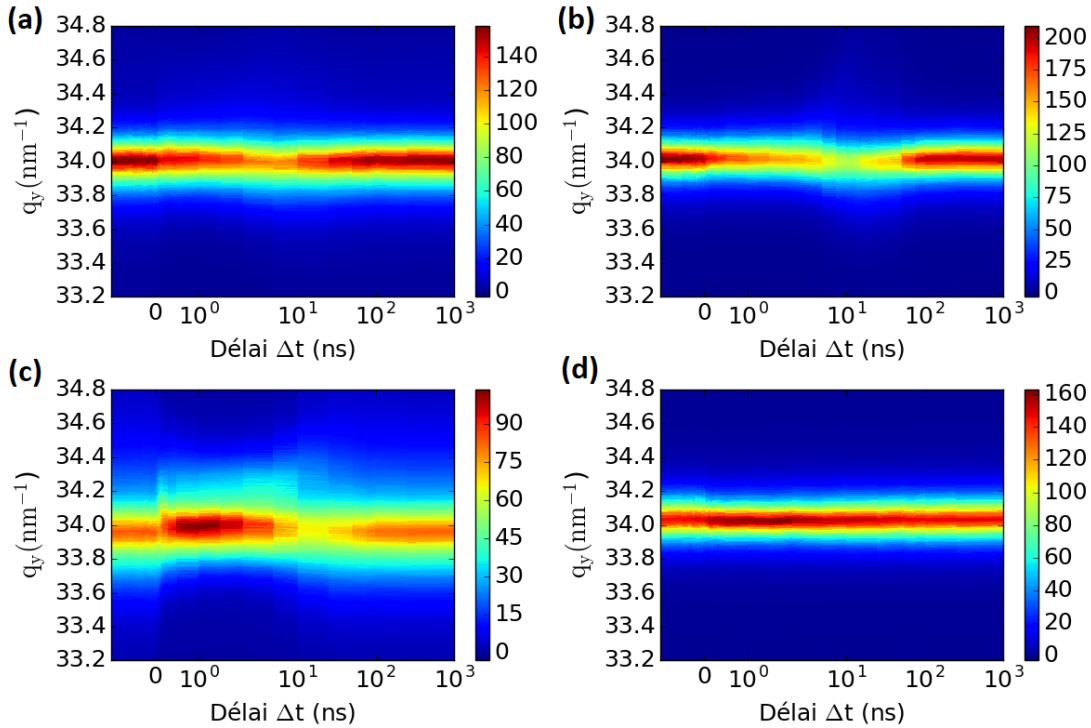


FIGURE 6.9 – Intensité diffractée à la réflexion 026 en fonction du délai  $\Delta t$  et de  $q_y$  à (a)  $T_0 = 279$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>, (b)  $T_0 = 279$  K et  $F = 8$  mJ·cm<sup>-2</sup>, (c)  $T_0 = 296$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>, (d)  $T_0 = 318$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>. L'échelle des intensités est linéaire.

L'intensité diffractée en fonction de  $(q_y, q_z)$  à  $\Delta t = -1$  ns est donnée en figure 6.10 pour toutes les conditions de mesure. Ces cartes sont équivalentes à celles obtenues à l'équilibre dans la partie 5.4.1.

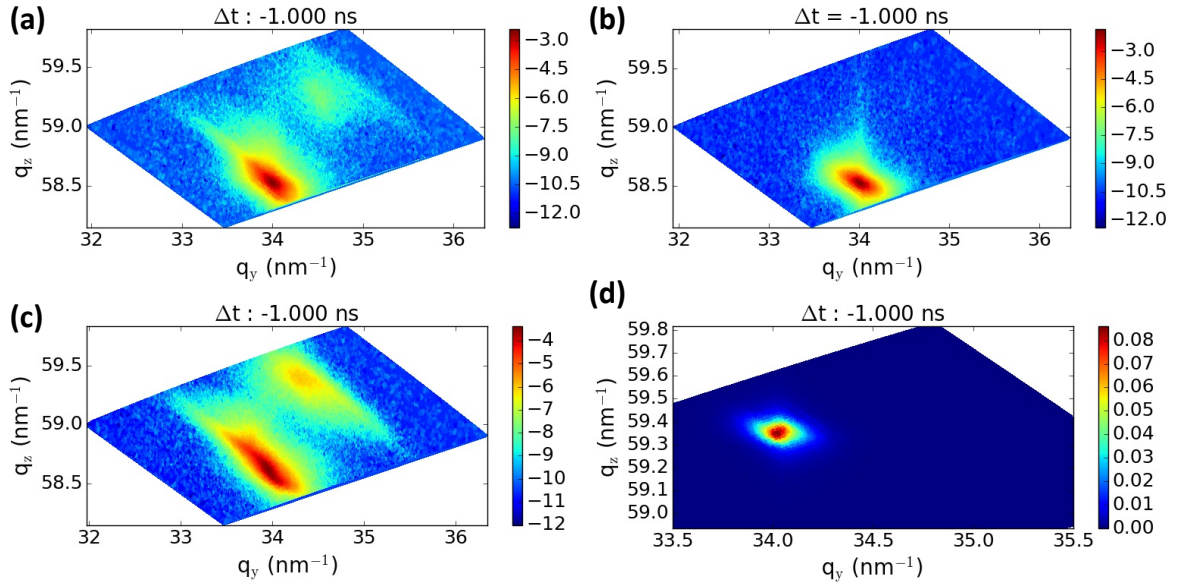


FIGURE 6.10 – Intensité diffractée à la réflexion 026 en fonction de  $(q_y, q_z)$  à  $\Delta t = -1$  ns à (a)  $T_0 = 279$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>, (b)  $T_0 = 279$  K et  $F = 8$  mJ·cm<sup>-2</sup>, (c)  $T_0 = 296$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>, (d)  $T_0 = 318$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>. L'échelle des intensités est logarithmique pour (a), (b) et (c), et linéaire pour (d).

L'intensité diffractée à la réflexion 026 en fonction de  $(q_y, q_z)$  à  $\Delta t = 0,1$  ns est donnée en figure 6.11. Sur ces cartes, on peut identifier les pics provenant des structures  $\alpha$ ,  $\beta$  et transitoire à partir de leur position  $q_z$ . En particulier, la position  $q_z$  du pic transitoire est comprise entre  $q_z^\alpha < q_z < q_z^\beta$  à  $\Delta t = 0,1$  ns comme nous l'avons vu dans la partie précédente.

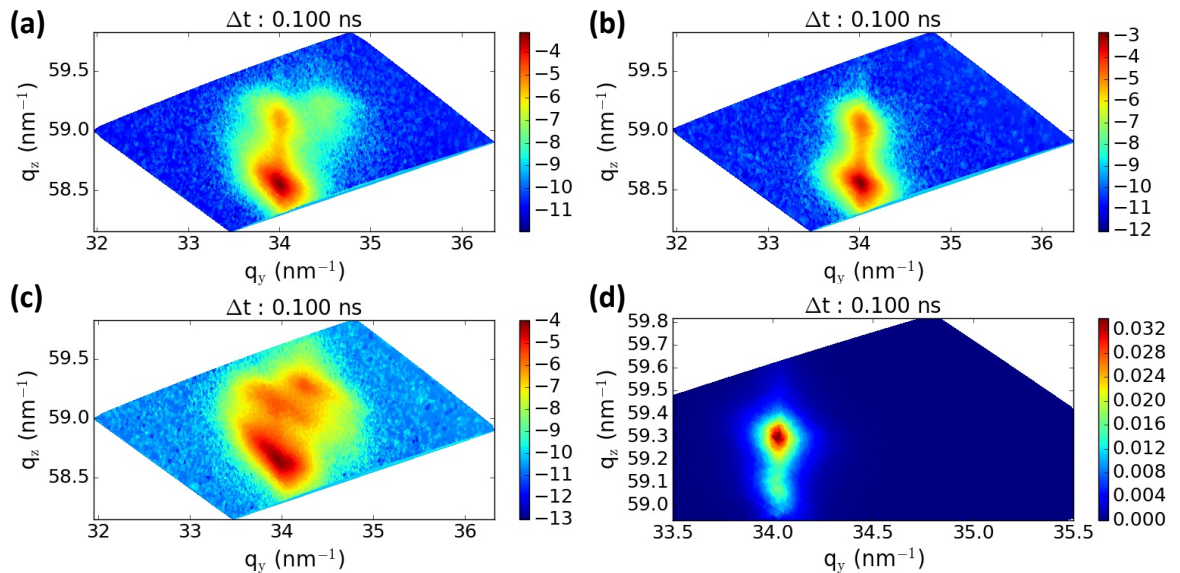


FIGURE 6.11 – Intensité diffractée à la réflexion 026 en fonction de  $(q_y, q_z)$  à  $\Delta t = 0,1$  ns à (a)  $T_0 = 279$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>, (b)  $T_0 = 279$  K et  $F = 8$  mJ·cm<sup>-2</sup>, (c)  $T_0 = 296$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>, (d)  $T_0 = 318$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>. L'échelle des intensités est logarithmique pour (a), (b) et (c), et linéaire pour (d).

Lorsque l'on excite la phase  $\alpha$  ou à la coexistence  $\alpha$ - $\beta$ , la position  $q_y$  du pic transitoire est identique à celle du pic  $\alpha$ , qui est alors la phase majoritaire. Lorsque l'on excite la phase  $\beta$  à 318 K, la position  $q_y$  du pic transitoire est identique à celle du pic  $\beta$ , qui est cette fois majoritaire dans MnAs. En 100 ps, le pic transitoire apparaît donc avec la même position  $q_y$  que la phase majoritaire dans le film.

La position  $q_y$  du pic transitoire reste ensuite très proche du pic  $\alpha$  ou  $\beta$  (selon les conditions de mesure). Dans le cas où l'on excite MnAs à 318 K, la position  $q_y$  reste identique à celle du pic  $\beta$  quel que soit  $\Delta t$ . En revanche, si l'on excite MnAs dans sa phase  $\alpha$  ou à la coexistence  $\alpha$ - $\beta$ , la position  $q_y$  du pic transitoire va commencer à diminuer quelques nanosecondes avant les délais donnés dans le tableau 6.2, puis atteindre la même position  $q_y$  que le pic  $\beta$  aux délais du tableau 6.2 et disparaître en devenant indiscernable du pic  $\beta$ .

### 6.3.4 Intensités intégrées des pics des réflexions communes

La proximité selon  $q_z$  des pics  $\beta$  et transitoire rend difficile la séparation de leurs intensités respectives. On ne va donc mesurer ici que l'intensité  $I = I_{trans} + I_{\beta}$  que l'on notera  $I_{\beta}$  car les domaines transitoires ne sont pas présents à tous les délais, et qu'ils sont de phase  $\beta$  à certains délais comme on le verra en 6.5.1. Les intensités intégrées des pics  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de  $\Delta t$  pour les réflexions 026 et 406 sont données respectivement en figure 6.12, et 6.13.

Pour  $\Delta t < 0$  ns, les intensités des pics sont en accord avec les résultats obtenus à l'équilibre et dépendent uniquement de  $T_0$ .

Sous l'effet de l'excitation laser,  $I_{\alpha}$  diminue en même temps que  $I_{\beta}$  augmente jusqu'à un délai compris entre 1 et 10 ns et dépendant des conditions de mesure : ce délai augmente lorsque  $T_0$  ou  $F$  augmentent. Puis,  $I_{\alpha}$  augmente en même temps que  $I_{\beta}$  diminue jusqu'à ce que les deux intensités retrouvent leurs valeurs d'équilibre en moins de 1  $\mu$ s. Dans ces conditions de mesure,  $I_{\alpha}$  n'est jamais nulle indiquant que les domaines  $\alpha$  ne disparaissent pas sous l'effet de l'excitation laser.

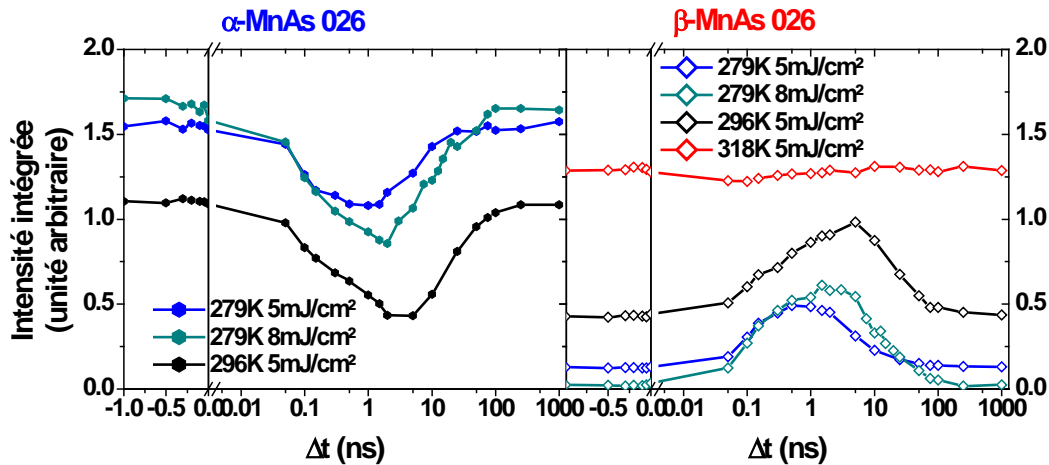


FIGURE 6.12 – Intensité des pics  $\alpha$  et  $\beta$  026 en fonction du délai  $\Delta t$ .

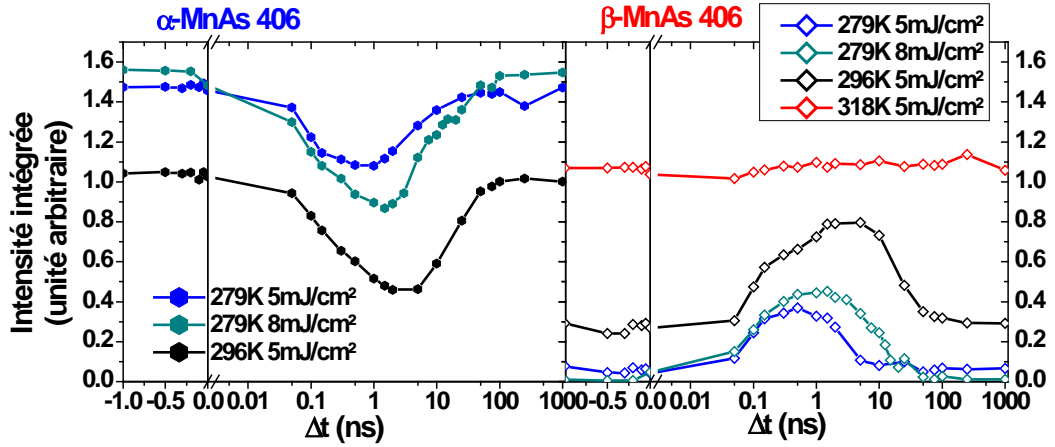


FIGURE 6.13 – Intensité des pics  $\alpha$  et  $\beta$  406 en fonction du délai  $\Delta t$ .

L'excitation laser femtoseconde de MnAs entraîne donc une transition depuis la phase  $\alpha$  vers la phase  $\beta$  jusqu'à 10 ns après l'excitation laser. MnAs ne retrouve ensuite sa composition de phase d'équilibre qu'après environ 1  $\mu$ s, bien que le film soit presque retourné à l'équilibre en 100 ns.

### 6.3.5 Paramètres de maille

Les paramètres de maille donnés dans cette partie ont été obtenus en mesurant les positions du maximum d'intensité diffractée en fonction de  $(q_x, q_z)$  ou de  $(q_y, q_z)$  (selon la réflexion) car les pics sont asymétriques et leur forme dépend du délai  $\Delta t$ .

Nous allons considérer que le paramètre  $a$  est indépendant de  $\Delta t$  et qu'il est le même pour toutes les phases présentes dans le film.  $a$  est alors donné par  $T_0$  (voir chapitre 5).

$$T_0 = 279 \text{ K et } F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$$

Les paramètres  $b$  et  $c$  des domaines  $\alpha$ ,  $\beta$ , et transitoire en fonction de  $\Delta t$  dans ces conditions de mesure sont donnés en figure 6.14. A  $\Delta t < 0$  ns, les domaines  $\alpha$  et  $\beta$  sont à l'équilibre et leurs paramètres  $b$  et  $c$  sont identiques à ceux mesurés dans le chapitre 5.

Dans ces conditions de mesure, l'excitation laser n'a presque aucune incidence sur  $b_\alpha$  qui peut être considéré comme indépendant de  $\Delta t$  à 3,696 Å. De même, le paramètre  $b_{trans}$  des domaines transitoires apparaissant en 50 ps est égal à  $b_\alpha$  jusqu'à 2 ns.  $b_{trans}$  ne varie qu'au-delà de 2 ns lorsque  $b_{trans}$  chute à la même valeur que  $b_\beta$  à 3,646 Å à  $\Delta t = 5$  ns et que les domaines transitoires deviennent indiscernables des domaines  $\beta$ .

En revanche, l'excitation laser modifie  $b_\beta$  qui se dilate progressivement sous l'effet de l'excitation laser passant de 3,640 Å à 3,647 Å en 10 ns, puis diminue jusqu'à retrouver sa valeur d'équilibre en 1  $\mu$ s.

Lorsque les domaines transitoires apparaissent,  $c_{trans}$  est de 6,364 Å et se contracte pour atteindre 6,359 Å en 2 ns au-delà duquel les domaines transitoires deviennent indiscernables des domaines  $\beta$  lorsque  $c_{trans}$  devient égal à  $c_\beta$  à 5 ns.  $c_\beta$  se dilate passant de 6,363 Å à 6,368 Å en 150 ps après l'excitation, avant de se contracter à 6,351 Å en 5 ns. Au-delà,  $c_\beta$  se dilate à nouveau jusqu'à retrouver sa valeur d'équilibre en 1  $\mu$ s. L'excitation laser modifie également  $c_\alpha$  qui se contracte passant de 6,441 Å à 6,432 Å en 1,5 ns puis se dilate jusqu'à retrouver sa valeur d'équilibre en 1  $\mu$ s.



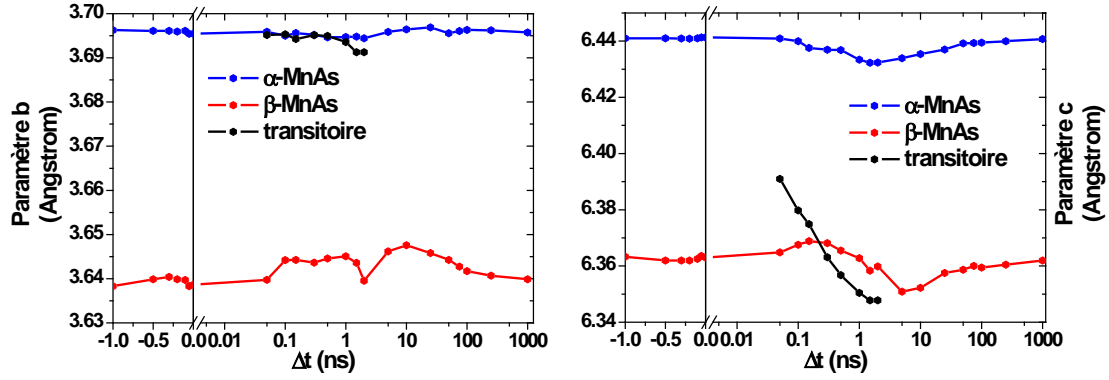


FIGURE 6.14 – Paramètres  $b$  et  $c$  en fonction du délai  $\Delta t$  déduits des positions des pics 026 à  $T_0 = 279$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>

$T_0 = 279$  K et  $F = 8$  mJ·cm<sup>-2</sup>

Les paramètres  $b$  et  $c$  des domaines  $\alpha$ ,  $\beta$  et transitoire en fonction de  $\Delta t$  sont donnés en figure 6.15. L'intensité du pic  $\beta$  ne permet de déterminer sa position qu'après 5 ns après l'excitation avec  $b_\beta = 3,679$  Å et  $c_\beta = 6,343$  Å, identique à  $c_{trans}$ .  $b_\beta$  va ensuite diminuer jusqu'à 3,629 Å en 20 ns, augmenter ensuite rapidement et atteindre 3,649 Å à  $\Delta t = 25$  ns, valeur qu'il gardera jusqu'à ce que les domaines  $\beta$  disparaissent en 100 ns.

Les domaines transitoires sont visibles dès  $\Delta t = 0$  du fait de la résolution temporelle de 70 ps.  $b_{trans}$  est alors de 3,694 Å et est identique à  $b_\alpha$  jusqu'à 2 ns. Au-delà,  $b_{trans}$  augmente légèrement à 3,699 Å en 7,5 ns, puis diminue rapidement pour adopter la même valeur que  $b_\beta$  de 3,649 Å en 25 ns, délai auquel les domaines transitoires deviennent indiscernables des domaines  $\beta$ .

Lorsque  $\Delta t$  passe de 0 à 12,5 ns,  $c_{trans}$  se contracte passant de 6,396 Å à 6,340 Å, puis se dilate jusqu'à 6,357 Å en 20 ns, délai au delà duquel ces domaines deviennent indiscernables des domaines  $\beta$ . Dès que les domaines  $\beta$  apparaissent,  $c_\beta$  est identique à  $c_{trans}$ . Contrairement aux domaines transitoires, les domaines  $\beta$  sont toujours présents au-delà de 20 ns.  $c_\beta$  augmente alors jusqu'à 6,364 Å en 100 ns, délai au-delà duquel les domaines  $\beta$  disparaissent.

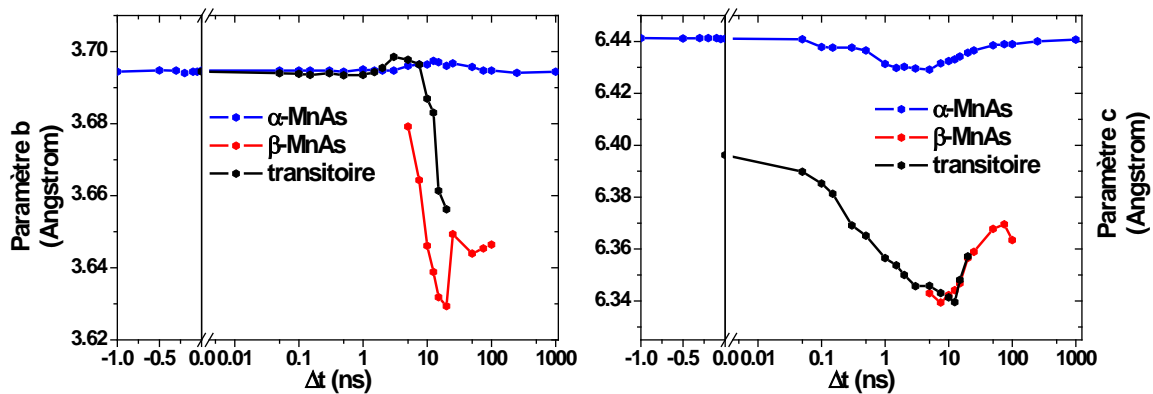


FIGURE 6.15 – Paramètre  $b$  et  $c$  en fonction du délai  $\Delta t$  déduit des positions des pics 026 à  $T_0 = 279$  K et  $F = 8$  mJ·cm<sup>-2</sup>.



$$T_0 = 296 \text{ K et } F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$$

Les phases  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent à l'équilibre. Les paramètres  $b$  et  $c$  des domaines  $\alpha$ ,  $\beta$  et transitoire en fonction de  $\Delta t$  sont donnés sur la figure 6.16.

L'excitation laser de MnAs entraîne l'apparition de domaines transitoires en 50 ps après l'excitation.  $b_{trans}$  est très proche de  $b_\alpha$  qui est de 6,382 Å jusqu'à 2 ns. Au delà,  $b_{trans}$  se contracte jusqu'à atteindre 6,346 Å pour être identique à  $b_\beta$  en 50 ns. Les domaines transitoires deviennent alors indiscernables des domaines  $\beta$ .

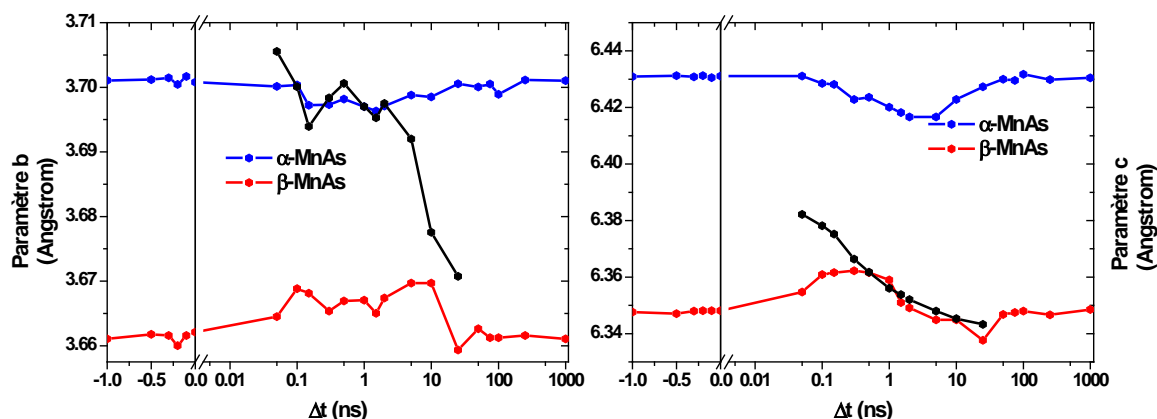


FIGURE 6.16 – Paramètre  $b$  et  $c$  en fonction du délai  $\Delta t$  déduit des positions des pics 026 à  $T_0 = 296 \text{ K}$  et  $F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

$b_\beta$  se dilate passant de 3,662 Å à l'équilibre à 3,670 Å en 10 ns, puis se contracte jusqu'à retrouver sa valeur d'équilibre en 100 ns. Au contraire,  $b_\alpha$  se contracte passant de 3,702 Å à l'équilibre à 3,696 Å en 1,5 ns, puis se dilate jusqu'à retrouver sa valeur d'équilibre en 1  $\mu\text{s}$ .

Dans ces conditions, les effets de l'excitation laser sur les paramètres  $c_\alpha$ ,  $c_\beta$  et  $c_{trans}$  sont similaires à ceux observés en partant de 279 K sous une fluence de 5  $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , mais les échelles de temps observées dans les conditions actuelles sont plus longues.  $c_{trans}$  se contracte entre 50 ps et 50 ns passant de 6,382 Å à 6,343 Å. Les domaines transitoires deviennent alors indiscernables des domaines  $\beta$ .  $c_\beta$  se dilate passant de 6,348 Å à 6,362 Å en 300 ps, puis se contracte jusqu'à  $\Delta t = 25 \text{ ns}$  pour atteindre 6,338 Å. Puis,  $c_\beta$  se dilate de nouveau jusqu'à retrouver sa valeur d'équilibre en 100 ns. Enfin,  $c_\alpha$  se contracte passant de 6,431 Å à 6,417 Å en 5 ns puis se dilate jusqu'à retrouver sa valeur d'équilibre en 1  $\mu\text{s}$ .

$$T_0 = 318 \text{ K et } F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$$

Seule la phase  $\beta$  est présente au départ. Les paramètres  $b$  et  $c$  des domaines  $\beta$  et transitoire en fonction de  $\Delta t$  sont donnés en figure 6.17.

Encore une fois, des domaines transitoires apparaissent dès 50 ps avec un paramètre  $c_{trans}$  de 6,384 Å se contractant jusqu'à 6,370 Å en 1 ns. Puis, lorsque  $\Delta t = 1,5 \text{ ns}$ , les domaines transitoires deviennent indiscernables des domaines  $\beta$ .  $c_\beta$  se dilate en passant de 6,352 Å à 6,368 Å en 1,5 ns, puis se contracte jusqu'à retrouver sa valeur d'équilibre en 1  $\mu\text{s}$ .

Les paramètres  $b_\beta$  et  $b_{trans}$  peuvent être considérés comme indépendants de  $\Delta t$  et prennent une valeur de 3,693 Å.

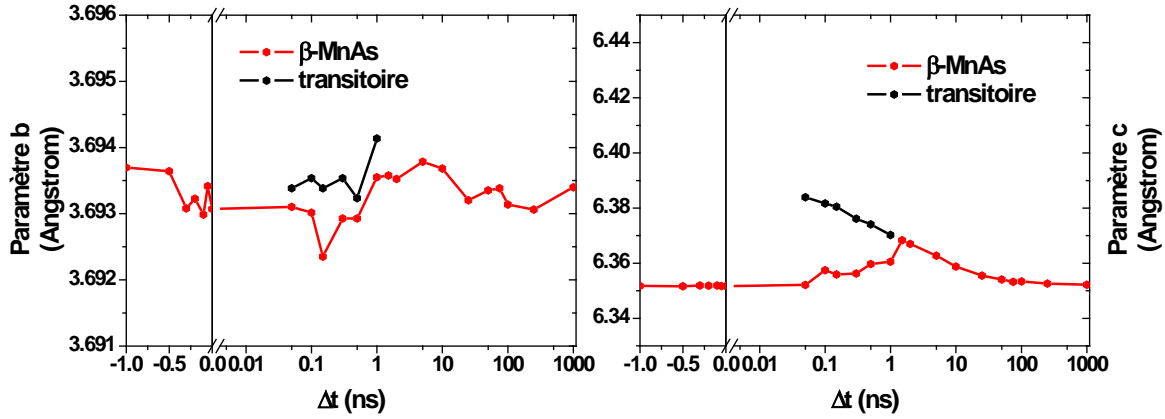


FIGURE 6.17 – Paramètres  $b$  et  $c$  en fonction du délai  $\Delta t$  déduits des positions des pics 026 à  $T_0 = 318$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>.

L'excitation laser de MnAs à des fluences de l'ordre de 5 mJ·cm<sup>-2</sup> entraîne donc l'apparition de domaines transitoires dès 50 ps après l'excitation, c'est-à-dire à des temps comparables à la résolution temporelle de l'expérience. Leurs paramètres  $b_{trans}$  et  $c_{trans}$  se contractent ensuite jusqu'à être indiscernables des paramètres  $b_\beta$  et  $c_\beta$  quelles que soient les conditions de mesure.

L'excitation laser entraîne de plus une contraction des domaines  $\alpha$  et une dilatation des domaines  $\beta$ , que l'on associera dans la suite à des effets de dilatations thermiques où les coefficients de dilatation thermique de MnAs sont tels que  $\alpha_{\alpha-MnAs}^{th} < 0$  et  $\alpha_{\beta-MnAs}^{th} > 0$ .

### 6.3.6 Largeurs des pics des réflexions communes

Dans cette partie, on est confronté au même problème que dans la partie 6.3.4 donnant les intensités intégrées des réflexions de MnAs. Les pics  $\beta$  et transitoires étant très rapprochés à plusieurs délais, il est difficile d'extraire leurs largeurs à mi-hauteur respectives. On va donc considérer une nouvelle fois les pics  $\beta$  et transitoire comme un pic unique quel que soit  $\Delta t$ . Les largeurs  $\Delta q_x$  et  $\Delta q_y$  sont obtenues de la même façon qu'à l'équilibre (voir 5.4.4). Les largeurs  $\Delta q_x$  et  $\Delta q_y$  des pics  $\alpha$  mesurées en fonction de  $\Delta t$  sont données en figure 6.18 pour toutes les conditions de mesure, et sont respectivement obtenues à l'aide des réflexions 026 et 406. La figure 6.19 donne les largeurs  $\Delta q_x$  et  $\Delta q_y$  des pics  $\beta$  mesurées en fonction de  $\Delta t$  également obtenues via les mêmes réflexions.

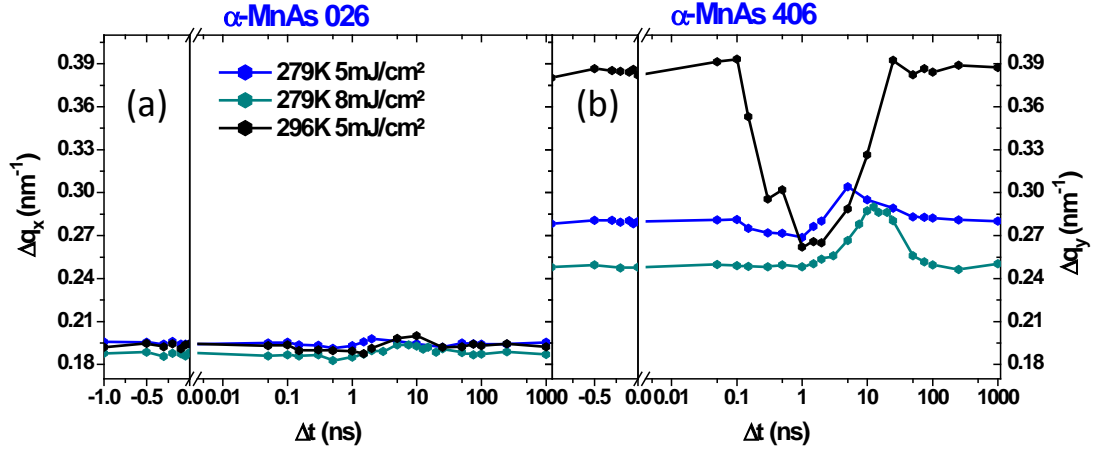


FIGURE 6.18 – Largeur des pics  $\alpha$  en fonction du délai  $\Delta t$  : (a)  $\Delta q_x$  du pic  $\alpha$  026 et (b)  $\Delta q_y$  du pic  $\alpha$  406.

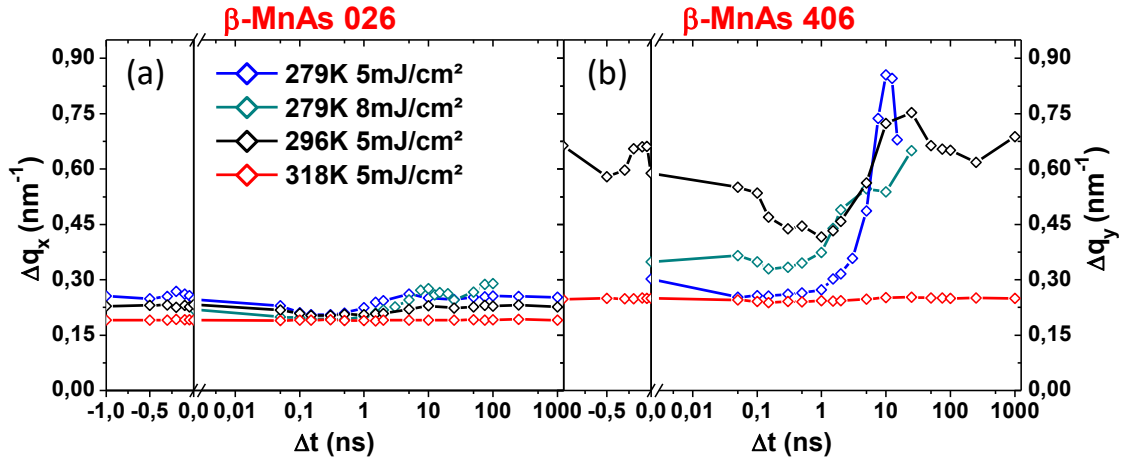


FIGURE 6.19 – Largeur des pics  $\beta$  en fonction du délai  $\Delta t$  : (a)  $\Delta q_x$  du pic  $\beta$  026 et (b)  $\Delta q_y$  du pic  $\beta$  406.

### Évolution temporelle de $\Delta q_x$

Suite à l'excitation laser,  $\Delta q_x$  prend des valeurs comprises entre  $0,18 \text{ nm}^{-1}$  et  $0,20 \text{ nm}^{-1}$  pour le pic  $\alpha$  et entre  $0,18 \text{ nm}^{-1}$  et  $0,29 \text{ nm}^{-1}$  pour le pic  $\beta$ . Ces valeurs sont comparables à celles mesurées à l'équilibre (voir 5.4.4) où  $\Delta q_x$  varie entre  $0,19 \text{ nm}^{-1}$  et  $0,22 \text{ nm}^{-1}$  pour le pic  $\alpha$  et entre  $0,19 \text{ nm}^{-1}$  et  $0,26 \text{ nm}^{-1}$  pour le pic  $\beta$ . Les longueurs de cohérence des domaines  $\alpha$  et  $\beta$  selon  $\vec{x}$  en dynamique sont donc comparables à celles observées à l'équilibre quelles que soient les conditions de départ.

De plus, comme à l'équilibre, on a  $\Delta q_x < \Delta q_y$  et  $\Delta q_y$  évolue dans une gamme de valeurs supérieures à celles de  $\Delta q_x$  en régime dynamique, quelles que soient les conditions de mesure.

### Évolution temporelle de $\Delta q_y$

Les valeurs prises par  $\Delta q_y$  à la suite de l'excitation laser sont comprises entre  $0,24 \text{ nm}^{-1}$  et  $0,39 \text{ nm}^{-1}$  pour le pic  $\alpha$  et entre  $0,24 \text{ nm}^{-1}$  et  $0,86 \text{ nm}^{-1}$  pour le pic  $\beta$  quelles que soient les conditions de mesure. Ces valeurs sont supérieures à celles prises

par  $\Delta q_x$  et sont plus large à certains délais que celles mesurées à l'équilibre où  $\Delta q_y$  varie entre  $0,15 \text{ nm}^{-1}$  et  $0,41 \text{ nm}^{-1}$  pour le pic  $\alpha$  et entre  $0,12 \text{ nm}^{-1}$  et  $0,39 \text{ nm}^{-1}$  pour le pic  $\beta$ .

Partant de  $T = 318 \text{ K}$ , il est notable que les largeurs  $\Delta q_x$  et  $\Delta q_y$  du pic  $\beta$  sont constantes respectivement à  $0,19 \text{ nm}^{-1}$  et  $0,24 \text{ nm}^{-1}$  indiquant que les longueurs de cohérence des domaines sont indépendantes du temps.

Partant de  $T = 279 \text{ K}$ ,  $\Delta q_y$  à  $\Delta t < 0 \text{ ns}$  pour le pic  $\alpha$  dépend légèrement de la fluence et est de  $0,28 \text{ nm}^{-1}$  pour  $F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  et de  $0,25 \text{ nm}^{-1}$  pour  $F = 8 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  indiquant une augmentation de la longueur de cohérence selon  $\vec{y}$ . Des variations de la température statique entraînant une augmentation de la largeur des bandes  $\alpha$  (qui diverge lorsque  $\xi_\alpha$  tends vers 1) pourraient expliquer ces petites différences.

Après  $50 \text{ ps}$ , la largeur  $\Delta q_y$  du pic  $\beta$  est de  $0,14 \text{ nm}^{-1}$  pour  $F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  et de  $0,36 \text{ nm}^{-1}$  pour  $F = 8 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Lorsque  $F = 8 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , la largeur  $\Delta q_y$  des pics  $\alpha$  et  $\beta$  reste constante jusqu'à  $1,5 \text{ ns}$ . Au-delà, le pic  $\alpha$  s'élargit pour atteindre  $0,29 \text{ nm}^{-1}$  en  $12,5 \text{ ns}$ , puis rétrécit pour retrouver sa largeur d'origine en  $1 \mu\text{s}$ . Le pic  $\beta$  s'élargit aussi pour atteindre  $0,65 \text{ nm}^{-1}$  en  $25 \text{ ns}$ , et devient négligeable au-delà. Lorsque  $F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , on retrouve un comportement analogue pour les pics  $\alpha$  et  $\beta$ .

En revanche, lorsque  $T_0 = 296 \text{ K}$ , les largeurs  $\Delta q_y$  des pics  $\alpha$  et  $\beta$  diminuent jusqu'à  $1 \text{ ns}$ .  $\Delta q_y$  passe alors de  $0,38 \text{ nm}^{-1}$  à  $0,26 \text{ nm}^{-1}$  pour le pic  $\alpha$ , et de  $0,62 \text{ nm}^{-1}$  à  $0,42 \text{ nm}^{-1}$  pour le pic  $\beta$ . Ensuite, les  $\Delta q_y$  des deux pics augmentent jusqu'à retrouver leurs valeurs d'équilibre en  $1 \mu\text{s}$ . La longueur de cohérence selon  $\vec{y}$  des domaines augmente donc dans un premier temps, puis diminue jusqu'à retourner à la valeur d'équilibre. Cette augmentation de la longueur de cohérence des domaines peut être due à une réduction du désordre au sein de chacune des bandes selon  $\vec{y}$ , ou à l'augmentation de la largeur de chacune des bandes  $\alpha$  et  $\beta$  sous l'effet de l'excitation laser. Cette dernière hypothèse est cohérente avec une étude précédente [18] montrant que la période  $p$  des bandes augmente pendant les premières  $400 \text{ ps}$  après l'excitation, l'augmentation de  $p$  pouvant être entraînée par l'augmentation de la largeur de chaque bande  $\alpha$  ou  $\beta$ .

## 6.4 Mesures de la réflexion 105 exclusive à la phase $\beta$

Les résultats des mesures de la réflexion 105 dans toutes les conditions du tableau 6.1 sont présentés dans cette partie. Comme on a pu le voir en 6.3.2, les paramètres  $a$  de tous les domaines de MnAs sont identiques, indépendants du temps et ne dépendent que de  $T_0$  (voir 5.4.3). L'intensité diffractée en fonction de  $q_x$  et de  $\Delta t$  ne sera donc pas présentée ici. Seule l'intensité diffractée en fonction de  $q_z$  et de  $\Delta t$  est donnée pour toutes les conditions de départ en figure 6.20.

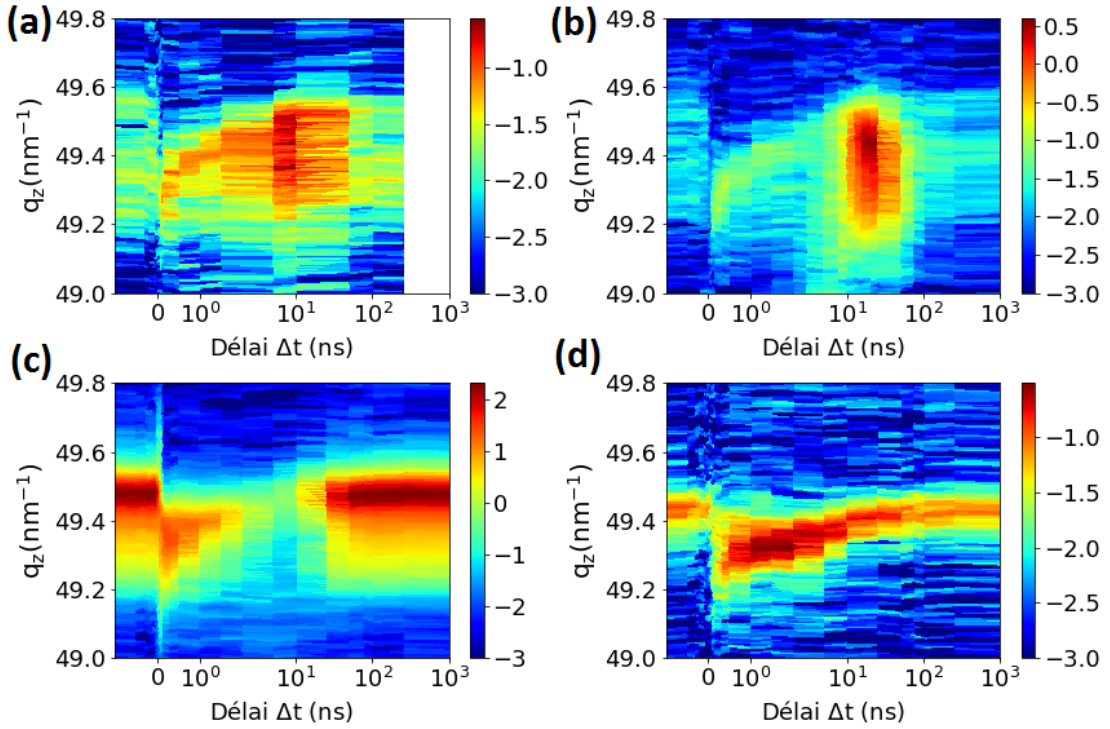


FIGURE 6.20 – Intensité diffractée en fonction du délai  $\Delta t$  et de  $q_z$  à (a)  $T_0 = 279$  K et  $F = 5$   $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (b)  $T_0 = 279$  K et  $F = 8$   $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (c)  $T_0 = 296$  K et  $F = 5$   $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (d)  $T_0 = 318$  K et  $F = 5$   $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ . L'échelle des intensités est logarithmique.

Le rapport signal sur bruit de ces mesures est bien inférieur à celui des mesures réalisées à l'équilibre à cause de la cadence de la sonde (voir 3.4.3), et de l'intensité de la réflexion 105 qui est plus faible que celle des réflexions communes. En conséquence, la présence des domaines  $\beta_1$  et  $\beta_2$  (voir chapitre 5) n'est visible à l'équilibre qu'à travers un élargissement du pic mesuré à  $\Delta t < 0$  ns dans la plupart de ces conditions de mesure, tel qu'on peut le voir sur la figure 6.21 qui compare les intensités diffractées à  $\Delta t < 0$  ns lorsque  $T = 279$  K et  $F = 5$   $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  aux intensités diffractées à l'équilibre à 279 K et 313 K.

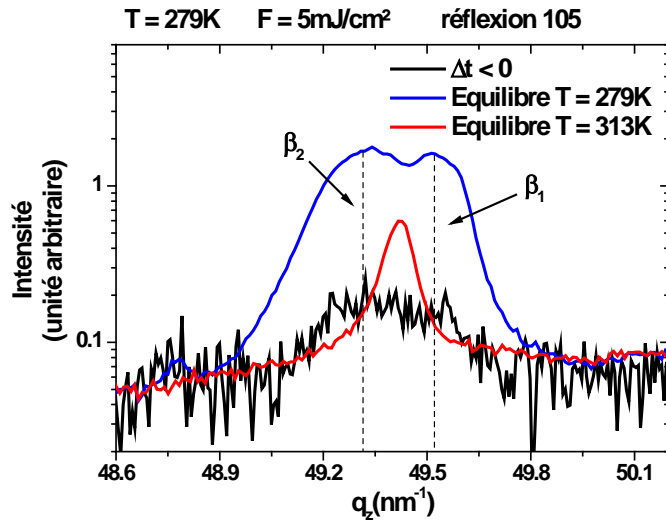


FIGURE 6.21 – Intensité diffractée à  $\Delta t < 0$  à  $T_0 = 279$  K et  $F = 5$   $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , et à l'équilibre à  $T = 279$  K et 313 K.

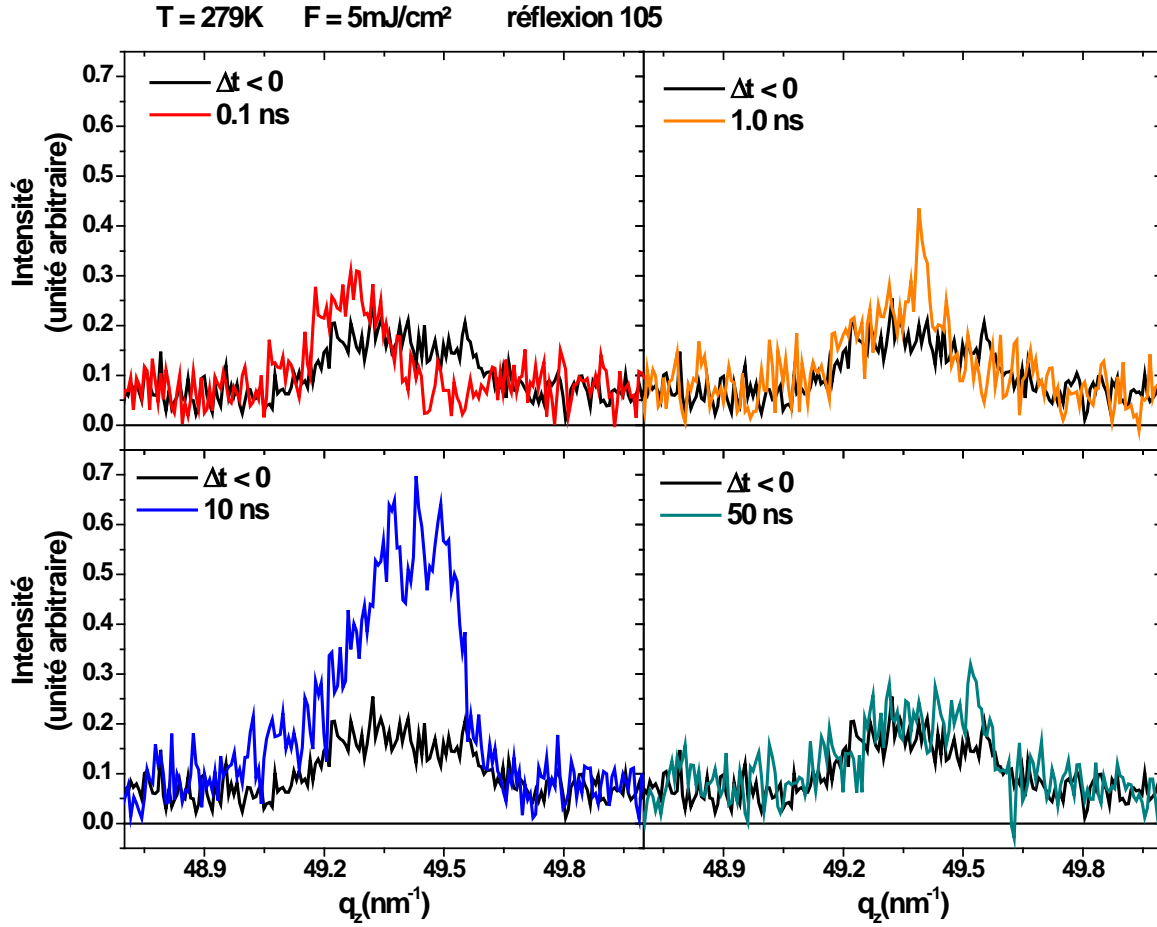


FIGURE 6.22 – Intensité diffractée à la réflexion 105 à  $\Delta t < 0$  et à  $\Delta t = 0.1, 1, 10$  et  $50$  ns à  $T_0 = 279$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>.

$T_0 = 279$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>

L'intensité diffractée à la réflexion 105 en fonction de  $q_z$  à  $\Delta t$  fixé dans ces conditions de départ est donnée en figure 6.22. Dans ces conditions, on sait grâce aux mesures à l'équilibre que deux pics 105 ( $\beta_1$  et  $\beta_2$ ) sont présents. Mais la faible intensité mesurée en dynamique rend difficile leur distinction. On n'observe alors plus qu'un seul pic 105 dont les caractéristiques (en particulier la largeur) dépendent de celles des pics  $\beta_1$  et  $\beta_2$ .

Dès 100 ps après l'excitation, la position  $q_z^{105}$  du pic 105 diminue de  $49,38$  nm<sup>-1</sup> à  $49,27$  nm<sup>-1</sup>, et sa largeur  $\Delta q_z$  diminue fortement passant de  $0,446$  nm<sup>-1</sup> à  $0,197$  nm<sup>-1</sup>. Comme la largeur  $\Delta q_z$  du pic 105 à  $\Delta t < 0$  ns est due à la présence des pics  $\beta_1$  et  $\beta_2$ , cette réduction de plus de la moitié de  $\Delta q_z$  peut s'expliquer par la perte d'intensité, voire la disparition, du pic  $\beta_1$  sous l'effet de l'excitation laser. De plus, les déformations qu'entraînent l'excitation laser ont tendance à élargir  $\Delta q_z$  (voir 6.2.4), ce qui tend à montrer que des domaines ont disparu suite à l'excitation laser. Dans le même temps, l'intensité intégrée du pic varie peu.

Entre 100 ps et 1 ns,  $\Delta q_z$  augmente pour retrouver sa valeur d'équilibre,  $q_z^{105}$  augmente pour atteindre  $49,35$  nm<sup>-1</sup>, et son intensité reste presque inchangée. Entre 1 ns et 10 ns, l'intensité  $I_{105}$  du pic 105 augmente, tout comme  $q_z^{105}$  qui passe à  $49,40$  nm<sup>-1</sup>

tandis que  $\Delta q_z$  reste inchangée à sa valeur d'équilibre.  $I_{105}$  et  $q_z^{105}$  diminuent ensuite jusqu'à retourner à leur valeur d'équilibre en  $1 \mu\text{s}$ , bien qu'en  $50 \text{ ns}$  les effets de l'excitation laser aient déjà été en grande partie dissipés.

$$T_0 = 279 \text{ K et } F = 8 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$$

L'intensité diffractée à la réflexion 105 en fonction de  $q_z$  à  $\Delta t$  fixé dans ces conditions de départ est donnée en figure 6.23. On n'observe une nouvelle fois qu'un seul pic 105. A certains délais, le pic 105 peut être asymétrique comme à  $\Delta t = 20 \text{ ns}$ .

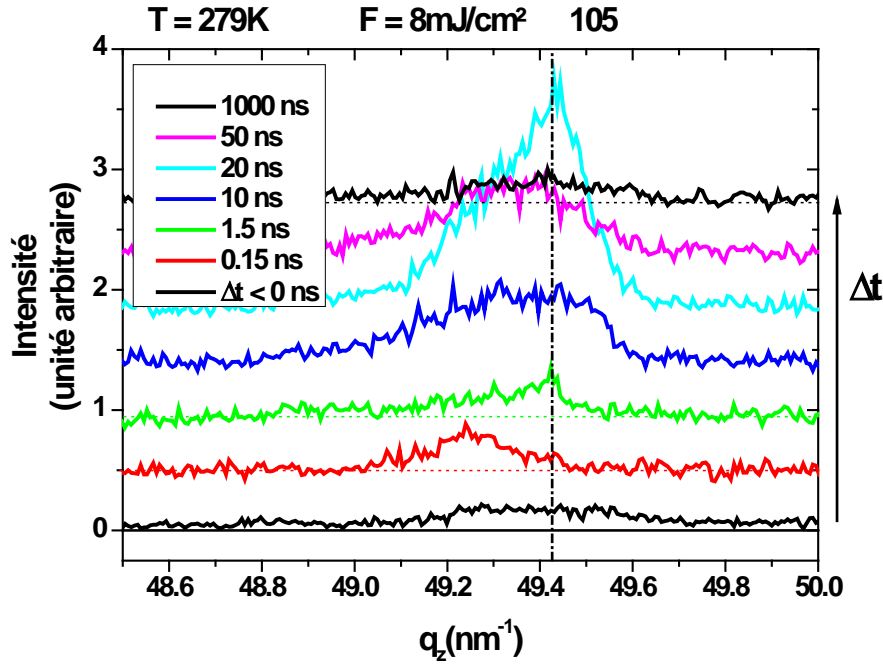


FIGURE 6.23 – Intensité diffractée à la réflexion 105 à  $\Delta t < 0$  et à  $\Delta t = 0,15, 1,5, 10, 20, 50$  et  $1000 \text{ ns}$  à  $T_0 = 279 \text{ K}$  et  $F = 8 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

En  $150 \text{ ps}$ ,  $q_z^{105}$  diminue de  $49,40 \text{ nm}^{-1}$  à  $49,25 \text{ nm}^{-1}$  indiquant que les domaines  $\beta$  sont dilatés par l'excitation laser, tandis que  $I_{105}$  varie peu sur cette échelle de temps. On observe également une diminution rapide de  $\Delta q_z$  de  $0,422 \text{ nm}^{-1}$  à  $0,199 \text{ nm}^{-1}$ , qui peut s'expliquer par la disparition ou l'atténuation de  $\beta_1$  à l'image du cas à  $T = 279 \text{ K}$  et  $F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Entre  $150 \text{ ps}$  et  $1,5 \text{ ns}$ ,  $I_{105}$  et  $\Delta q_z$  varient peu tandis que  $q_z^{105}$  augmente à  $49,36 \text{ nm}^{-1}$ . Puis, entre  $1,5 \text{ ns}$  et  $10 \text{ ns}$ ,  $q_z^{105}$  diminue à  $49,33 \text{ nm}^{-1}$ , tandis que  $I_{105}$  augmente et  $\Delta q_z$  s'élargit à  $0,406 \text{ nm}^{-1}$ , proche de sa valeur d'équilibre de  $0,422 \text{ nm}^{-1}$ . Jusqu'à  $20 \text{ ns}$ ,  $I_{105}$  augmente avant de diminuer jusqu'à retrouver sa valeur d'équilibre en  $1 \mu\text{s}$ , tout comme  $\Delta q_z$  et  $q_z^{105}$ .

$$T_0 = 296 \text{ K et } F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$$

L'intensité diffractée en fonction de  $q_z$  à  $\Delta t$  fixé dans ces conditions de mesure est donnée en figure 6.24. Lorsque  $\Delta t < 0 \text{ ns}$ , l'intensité du pic 105 est suffisante pour distinguer les composantes  $\beta_1$  et  $\beta_2$  105, situées respectivement à  $49,47 \text{ nm}^{-1}$  et  $49,37 \text{ nm}^{-1}$ . Lorsque  $\Delta t > 0 \text{ ns}$ , le pic  $\beta_1$  105 disparaît, mais réapparaît à partir de  $25 \text{ ns}$  avec une intensité, une position et une largeur très proches des valeurs d'équilibre.

Par simplicité, on ne parlera ici que de domaines  $\beta$  dont la position du pic correspond au maximum d'intensité du pic 105.

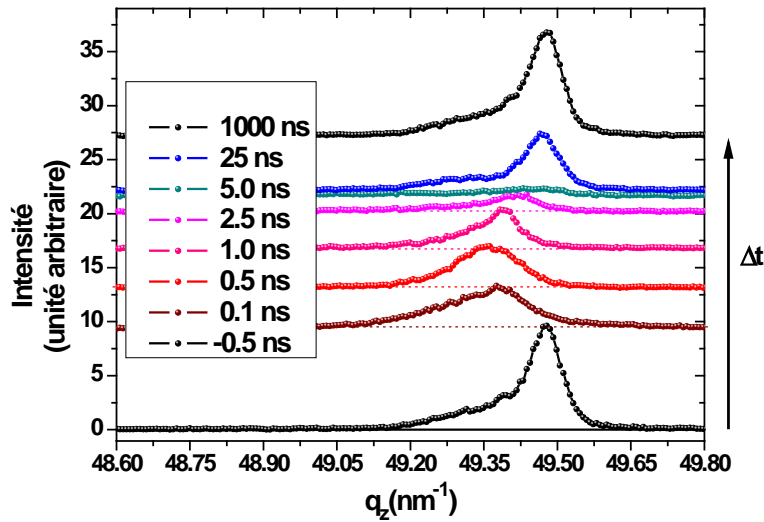


FIGURE 6.24 – Intensité diffractée à la réflexion 105 en fonction de  $q_z$  à différents  $\Delta t$  à  $T_0 = 296$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>.

Sous l'effet de l'excitation laser,  $q_z^\beta$  diminue de 49,47 nm<sup>-1</sup> à 49,35 nm<sup>-1</sup> en 300 ps, puis augmente pour retrouver sa position d'équilibre en 10 ns. Son intensité diminue jusqu'à être presque nulle en 5 ns puis augmente jusqu'à retrouver sa valeur d'équilibre.

$T_0 = 318$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>

L'intensité diffractée en fonction de  $q_z$  à différents  $\Delta t$  est donnée en figure 6.25. Dans ces conditions, seule la phase  $\beta$  de MnAs est présente à l'équilibre et l'intensité du pic 105 est très faible comme on a déjà pu le voir dans le chapitre 5.

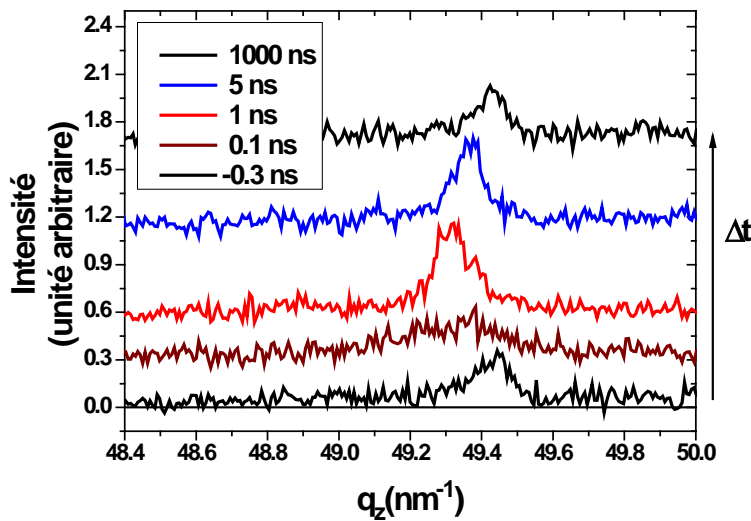


FIGURE 6.25 – Intensité diffractée à la réflexion 105 en fonction de  $q_z$  à  $\Delta t$  fixée à  $T_0 = 318$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>.



Dans un premier temps,  $q_z^{105}$  diminue passant de  $49,43 \text{ nm}^{-1}$  à  $49,28 \text{ nm}^{-1}$  en 500 ps, tandis que  $I_{105}$  augmente. Puis,  $q_z^{105}$  augmente et  $I_{105}$  diminue jusqu'à retrouver leurs valeurs d'équilibre en  $1 \mu\text{s}$ .

### 6.4.1 Intensités intégrées des pics 105

De la même façon que pour les réflexions 006, 026 et 406 en 6.3.4, on ne va s'intéresser ici qu'à l'intensité intégrée totale des pics 105 en fonction de  $\Delta t$  (figure 6.26).

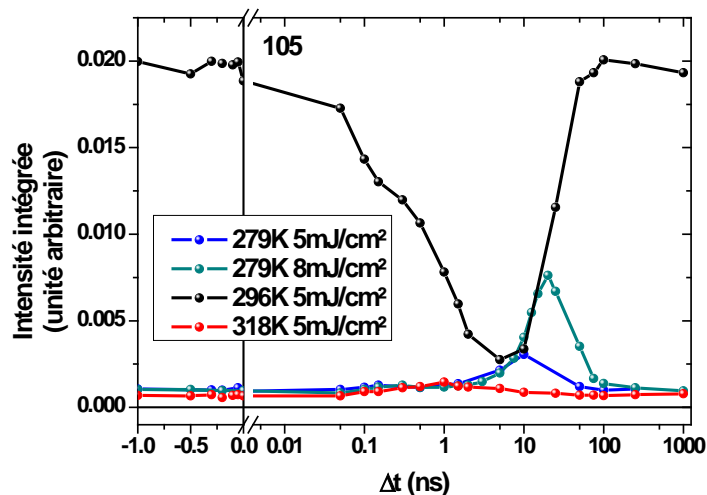


FIGURE 6.26 – Intensité intégrée des pics 105 en fonction de  $\Delta t$  pour chacune des conditions de mesure.

L'intensité intégrée du 105 n'est jamais nulle, indiquant que des domaines  $\beta$  sont toujours présents dans ces conditions de mesure.

Sous l'effet de l'excitation laser, l'intensité du pic 105 augmente dans presque tous les cas (en dehors de  $T = 296 \text{ K}$ ). A  $T_0 = 318 \text{ K}$ , l'intensité du pic atteint son maximum en 1 ns, puis diminue jusqu'à retrouver son intensité d'origine en  $1 \mu\text{s}$ . Lorsque  $T = 279 \text{ K}$  et  $F = 8 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , l'intensité maximale est atteinte en 20 ns, tandis qu'il est atteint en 10 ns lorsque  $F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Dans ce dernier cas, aucune mesure n'a été réalisée entre 10 ns et 50 ns et le maximum d'intensité a pu être atteint à un  $\Delta t$  supérieur. Dans le cas où  $T = 296 \text{ K}$  et  $F = 5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , l'intensité diminue et atteint son minimum en 5 ns, puis augmente jusqu'à retrouver son intensité d'équilibre.

## 6.5 Discussion : échelle de temps allant de la ns à la $\mu\text{s}$

Dans cette partie, nous allons discuter de la dynamique de la structure de MnAs jusqu'à  $1 \mu\text{s}$  après l'excitation avec une résolution de 70 ps à partir des résultats obtenus sur la ligne CRISTAL et présentés dans les parties 6.3 et 6.4.

### 6.5.1 Formation de domaines $\beta$ et $\gamma$

Sous l'effet de l'excitation laser femtoseconde, la température du film augmente localement (voir 6.2.1) ce qui peut entraîner une dilatation thermique ainsi que des

transitions de phase comme il a déjà été observé dans une grande variété de matériaux [95, 96]. Dans le cas de MnAs, on s'attend donc à observer une contraction des domaines  $\alpha$  ( $\alpha_{\alpha-MnAs}^{th} < 0$ ), une dilatation des domaines  $\beta$  ( $\alpha_{\beta-MnAs}^{th} > 0$ ), ainsi que des transitions vers les phases  $\beta$  et  $\gamma$  que l'on retrouve à plus haute température.

Afin d'observer ces transitions de phase en régime dynamique, nous avons étudié l'évolution temporelle de la réflexion 105 exclusive à  $\beta$ -MnAs suite à l'excitation laser de différentes compositions de phase initiales de MnAs. Ces mesures permettent de déterminer les paramètres  $c$  des domaines  $\beta$ , tandis que l'évolution temporelle des réflexions communes permettent de déterminer les paramètres  $c$  des domaines  $\alpha$  et  $\gamma$  pour lesquels la réflexion 105 est interdite.

### Identification des phases

Les paramètres  $c$  obtenus via les réflexions 026 et 105 en fonction de  $\Delta t$  sont donnés en figure 6.27 pour toutes les conditions de mesure. Lorsque  $\Delta t < 500$  ps et quelles que soient les conditions de mesure, les valeurs prises par le paramètre  $c_{trans}$  sont très différentes de celles prises par  $c_{\beta}$  obtenues via la réflexion 105. De plus, le paramètre  $c_{trans}$  se contracte avec  $\Delta t$  tandis que  $c_{\beta}$  obtenu via la réflexion 105 se dilate sur cette échelle de temps. Les domaines transitoires peuvent donc être de phase  $\alpha$  ou  $\gamma$  lorsque  $\Delta t < 500$  ps. En revanche, les paramètres  $c_{\beta}$  obtenus via la réflexion 026 suivent bien le même comportement que ceux obtenus via la réflexion 105 et prennent des valeurs similaires. Cette observation justifie la notation des domaines  $\beta$ -MnAs utilisée depuis le début de ce chapitre.

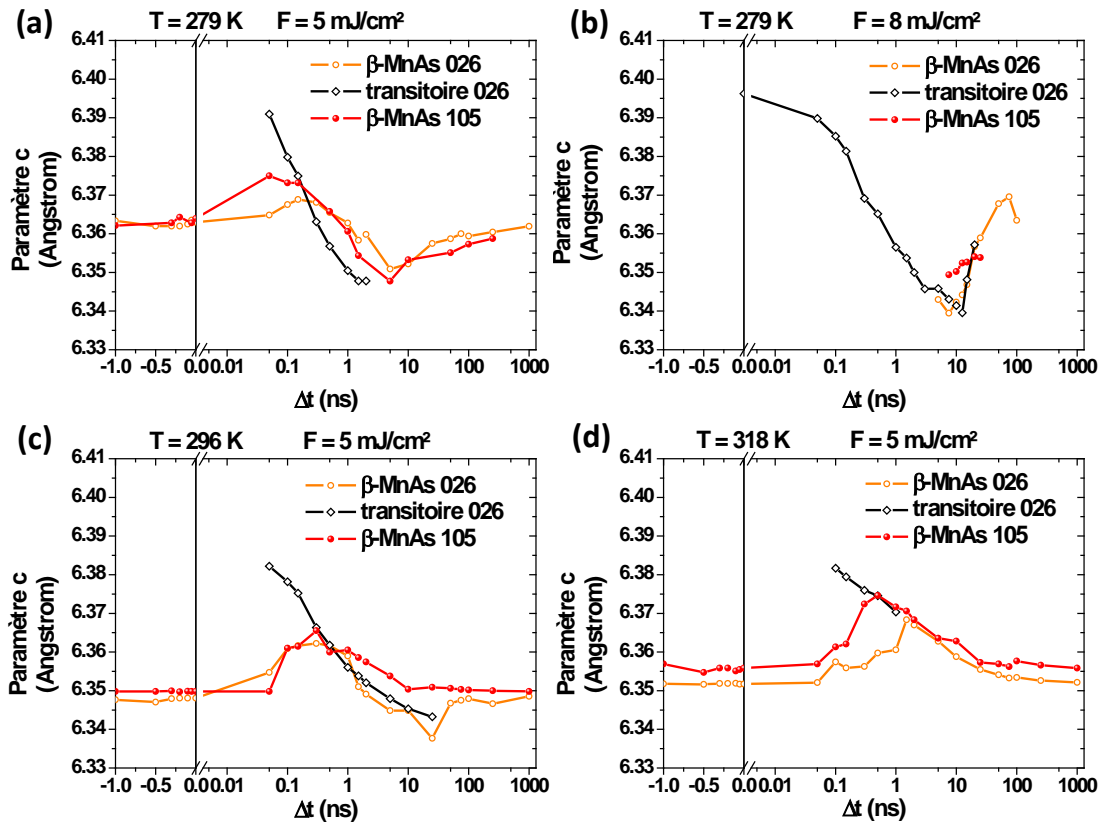


FIGURE 6.27 – Paramètre  $c$  en fonction de  $\Delta t$  déduit des positions des pics 105 et 026 à (a)  $T_0 = 279$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>, (b)  $T_0 = 279$  K et  $F = 8$  mJ·cm<sup>-2</sup>, (c)  $T_0 = 296$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup> et (d)  $T_0 = 318$  K et  $F = 5$  mJ·cm<sup>-2</sup>.

Dans la partie 6.3.5,  $c_\alpha > 6,41 \text{ \AA}$  ce qui ne correspond à aucun des paramètres  $c_{105}$  indiquant que les domaines qui ont été notés  $\alpha$  jusqu'à maintenant sont bien de structure hexagonale car la réflexion 105 leur est interdite. De plus, le fait que  $c_\alpha > 6,41 \text{ \AA}$  tend à indiquer que ces domaines sont bien de phase  $\alpha$  puisque ces paramètres ne sont adoptés que par les domaines  $\alpha$  à l'équilibre (voir figure 6.30).

### Évolution des domaines transitoires

La présence des domaines transitoires peut s'expliquer par l'élévation de température induite par l'excitation laser. En utilisant l'équation de la chaleur 6.11 dans l'hypothèse d'une élévation de température instantanée du film (équation 6.4), on calcule la température de MnAs en fonction de la profondeur  $z$  et de  $\Delta t$  qui est donnée en figure 6.28(a). La température du film déterminée en fonction de  $z$  à des délais caractéristiques est également donnée sur la figure 6.28(b). La température d'équilibre est de 318 K et la fluence de  $5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ . À  $\Delta t = 0 \text{ ps}$ , toute l'énergie de l'impulsion de pompe est absorbée instantanément et élève la température de surface ( $z = 0 \text{ nm}$ ) à 505 K. L'élévation de température devient négligeable pour  $z > 100 \text{ nm}$  du fait de la longueur de pénétration de la pompe (de longueur d'onde 800 nm) d'environ 22 nm dans MnAs. Pour  $\Delta t > 500 \text{ ps}$ , il est notable que la température du film devient sous l'effet de la diffusion thermique inférieure à 400 K qui est la température de transition  $\beta - \gamma$ .

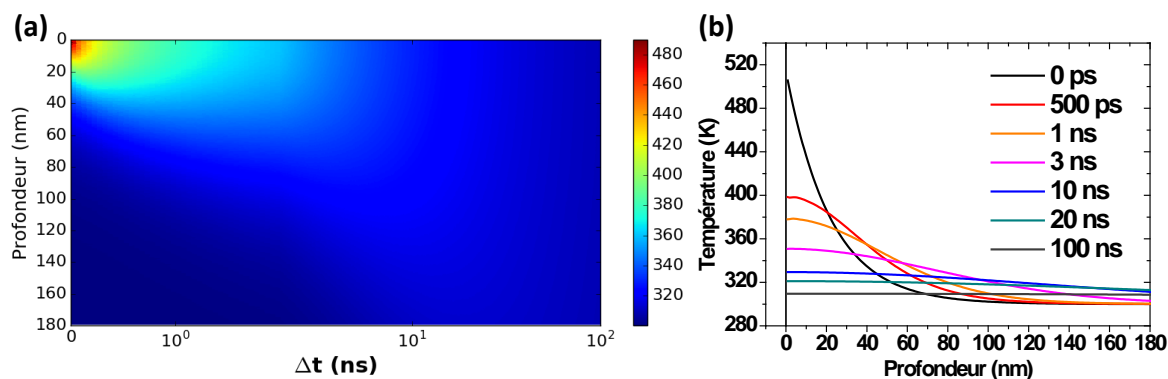


FIGURE 6.28 – (a) Température de MnAs en fonction de la profondeur  $z$  et de  $\Delta t$  et (b) Température en fonction de  $z$  à  $\Delta t$  fixée calculée via l'équation de la chaleur 6.11 dans l'hypothèse que  $T(z, \Delta t = 0 \text{ ns})$  est donné par l'équation 6.4.

L'élévation de température induite par l'excitation laser entraîne une dilatation thermique du film pouvant être mesurée par diffraction. L'intensité diffractée en fonction de  $\Delta t$  et de  $q_z$  par un film de  $\beta$ -MnAs de 180 nm à 318 K dilaté par l'élévation de température de la figure 6.28 est donnée en figure 6.29.

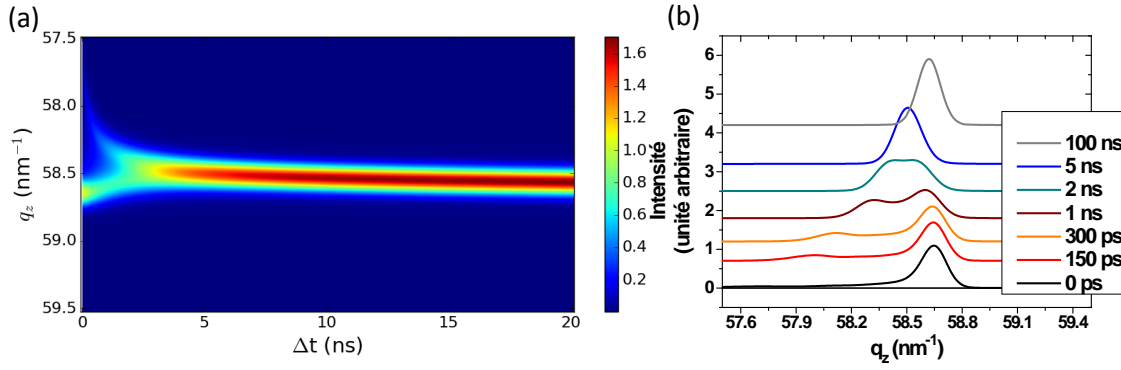


FIGURE 6.29 – (a) Intensité diffractée calculée en fonction de  $q_z$  et de  $\Delta t$  et (b) en fonction de  $q_z$  à  $\Delta t$  fixée via l'équation 6.13 et le profil de température déterminée en 6.28.

Dans ce calcul, la transition de la phase  $\beta$  vers  $\gamma$  n'est pas prise en compte. L'intensité diffractée calculée en fonction de  $q_z$  à délais fixés est donnée en figure 6.29(b). Durant les premières nanosecondes, on observe alors deux pics. L'un des pics correspond aux domaines  $\beta$  présents à l'équilibre se situant en profondeur dans le film et qui ne sont que faiblement affectés par l'élévation de température à  $\Delta t = 0$ . Le second pic devient clairement visible en 150 ps à  $q_z$  tel que  $q_z < q_z^\beta$  et provient des domaines proches de la surface et dilatés par l'élévation de température.

Sous l'effet de la diffusion thermique, la température du film devient de plus en plus homogène avec  $\Delta t$ . Le paramètre  $c$  du film est alors de plus en plus homogène ce qui entraîne la disparition du second pic. L'évolution temporelle du pic transitoire observé via les réflexions communes (voir 6.5) est identique à celle du pic à  $q_z < q_z^\beta$ . Selon ce modèle, les domaines transitoires correspondent à une région proche de la surface dans laquelle la température s'homogénéise sur un temps de l'ordre de 50 ps.

Dans ce modèle, les températures atteintes par la région proche de la surface dépassent la température de transition de la phase  $\beta$  vers  $\gamma$   $T_{\beta-\gamma}$  de 400 K (voir 2.1.1). Durant la première nanoseconde, on a  $T > T_{\beta-\gamma}$  dans la région proche de la surface jusqu'à une profondeur de l'ordre de 20 nm correspondant aux domaines transitoires. Les domaines transitoires peuvent donc être de phase  $\gamma$  sur cette échelle de temps.

Les paramètres  $c$  à l'équilibre des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  dans MnAs/GaAs(001) en fonction de la température sont donnés en figure 6.30(a). On peut y voir que les valeurs prises par  $c_{trans}$  ne sont accessibles qu'à la phase  $\gamma$ . Les paramètres  $c_{trans}$  en fonction de  $\Delta t$  sont donnés en figure 6.30(b). Lorsque  $\Delta t < 500$  ps et quelles que soient les conditions de mesure, on a  $6,376 \text{ \AA} < c_{trans} < 6,41 \text{ \AA}$  que seul  $c_\gamma$  peut adopter à l'équilibre.

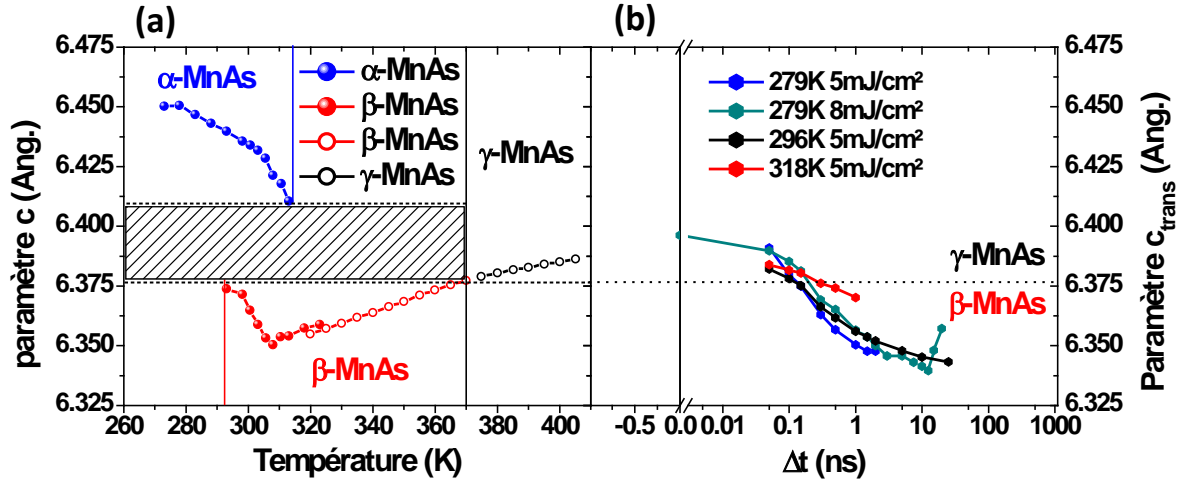


FIGURE 6.30 – (a) Paramètre  $c$  des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de couches de MnAs à l'équilibre. Les valeurs représentées en cercles pleins ont été obtenues par Adriano et al. [86], tandis que les cercles creux proviennent de la thèse de F. Jaeckel [97]. (b) Paramètre  $c_{trans}$  en fonction de  $\Delta t$  pour chacune des conditions de mesure.

Lorsque  $\Delta t > 500$  ps, les paramètres  $c_\beta$  et  $c_{trans}$  dynamiques (voir 6.3.5) deviennent trop proches pour pouvoir identifier la phase des domaines transitoires via la réflexion 105. On considérera alors que les domaines transitoires sont de phase  $\beta$  du fait des valeurs prises par  $c_{trans}$ , mais il n'est pas à exclure que ces domaines soient encore composés de phase  $\gamma$  sur une durée plus longue. La transformation des domaines transitoires de la phase  $\gamma$  à la  $\beta$  s'explique donc par la diminution de la température sous l'effet de la diffusion thermique entraînant la disparition de la région où  $T > T_{\beta-\gamma}$ .

Puis, après quelques nanosecondes, les domaines transitoires adoptent les mêmes paramètres  $b$  et  $c$  que les domaines  $\beta$  (voir 6.3.5). Les domaines  $\beta$  et transitoires deviennent alors indiscernables et on peut considérer que les domaines transitoires ont disparu.

Les résultats du modèle de diffusion thermique et les valeurs prises par  $c_{trans}$  indiquent donc que l'excitation laser femtoseconde de MnAs à des fluences de quelques  $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  entraîne l'apparition de domaines transitoires de phase  $\gamma$  proche de la surface pour  $\Delta t < 500$  ps, et de phase  $\beta$  au-delà. Ces domaines s'élargissent dans un premier temps via la diffusion thermique augmentant la profondeur pour laquelle  $T > T_{\beta-\gamma}$ . Bien que le modèle ait été appliqué au cas de la phase  $\beta$ , le même mécanisme semble être à l'œuvre dans le cas de la phase  $\alpha$  puisque les mêmes observations sont faites quelles que soient les conditions de départ.

## 6.5.2 Formation de bandes $\alpha$ - $\beta$ en régime dynamique

Nous venons de voir que l'excitation laser femtoseconde de MnAs permet l'apparition de domaines  $\beta$  en régime dynamique entraînant une situation où les phases  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent hors équilibre. Comme les phases  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent sous forme de bandes à l'équilibre, on peut se demander si des bandes transitoires se forment également sous l'effet de l'élévation de température induite par excitation laser. Pour répondre à cette question, plusieurs études ont déjà été réalisées s'intéressant à la diffraction induite par la modulation de surface des bandes via une sonde optique ou XUV [18, 42, 41, 90].

Ces expériences ont montré que la modulation de surface des bandes disparaît sur des temps de l'ordre de 100 ps.

Dans le chapitre 5, plusieurs signatures laissées par les bandes ont été identifiées par diffraction des rayons X :

- Les largeurs  $\Delta q_y$  diminuent lorsque la largeur des domaines selon  $\vec{y}$  augmente.
- $\Delta q_x$  est presque indépendant de la proportion des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , et de leur largeur.
- Le paramètre moyen  $\langle b \rangle$  est imposé par le substrat.

Les évolutions temporelles des largeurs  $\Delta q_x$  et  $\Delta q_y$ , ainsi que de  $b$  en fonction de  $\Delta t$  peuvent donc nous donner des indications sur la formation de bandes à la suite de l'excitation laser.

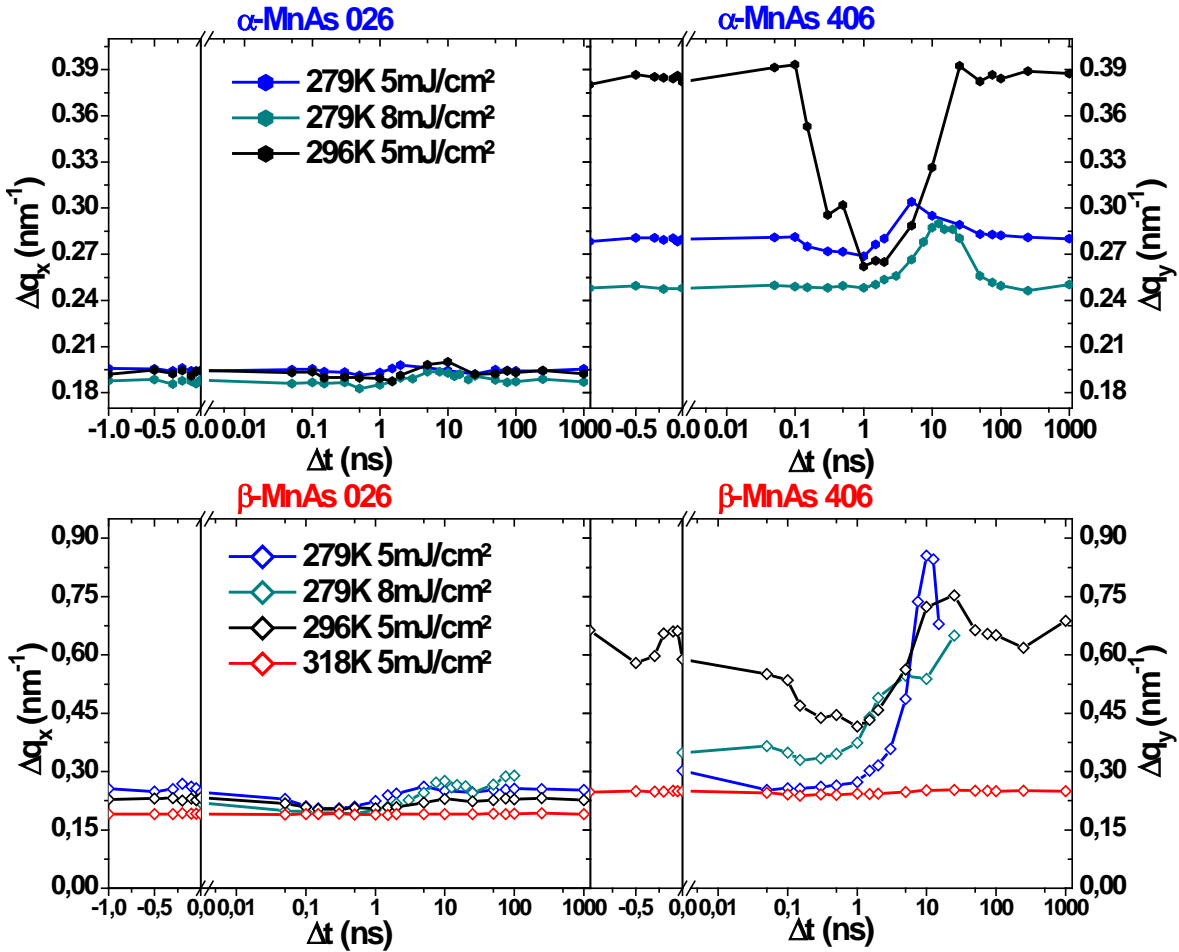


FIGURE 6.31 – Largeur des pics  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction du délai  $\Delta t$  : (a)  $\Delta q_x$  du pic  $\alpha$  026 et (b)  $\Delta q_y$  du pic  $\alpha$  406.

### Du point de vue de $\Delta q_x$ et $\Delta q_y$

Les largeurs  $\Delta q_x$  du pic 026 et  $\Delta q_y$  du pic 406 en fonction de  $\Delta t$  pour les pics  $\alpha$  et  $\beta$  dans toutes les conditions de mesure sont résumées en figure 6.31, l'évolution temporelle de ces largeurs ayant déjà été abordée dans la partie 6.3.6.

Lorsque l'on excite MnAs dans sa phase  $\beta$  à  $T = 318$  K, seules les phases  $\beta$  et  $\gamma$  coexistent et les largeurs  $\Delta q_x$  et  $\Delta q_y$  du pic  $\beta$  sont indépendantes de  $\Delta t$ . De plus, les valeurs prises par  $\Delta q_x$  et  $\Delta q_y$  sont plus faibles que celles mesurées à  $T = 279$  K et  $T =$

296 K indiquant que les longueurs de cohérence des domaines  $\beta$  et  $\gamma$  sont maximales et identiques à celles à  $\Delta t < 0$  ns quel que soit  $\Delta t$ . On ne forme donc pas de bandes dans ces conditions.

En revanche, si l'on excite MnAs dans sa phase  $\alpha$  ou à la coexistence  $\alpha$ - $\beta$ , on observe pour les domaines  $\alpha$  et  $\beta$  des variations importantes de  $\Delta q_y$ , ainsi que des variations beaucoup plus faibles de  $\Delta q_x$ . Cette observation est alors analogue à celle réalisée à l'équilibre : la longueur de cohérence des domaines varie très peu selon  $\vec{x}$ , qui correspond à la direction le long des bandes, tandis que les variations de largeur des bandes  $\alpha$  et  $\beta$  selon  $\vec{y}$  modifient sensiblement la longueur de cohérence des domaines dans cette direction.

### Du point de vue des paramètres dans le plan

L'évolution des paramètres dans le plan  $a$  et  $b$  nous donne des informations sur la répartition des domaines dans les directions  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ .

À l'équilibre, l'égalité entre les paramètres  $a$  de tous les domaines est dû à l'homogénéité du film dans la direction  $\vec{x}$ . En régime dynamique, les paramètres  $a$  des domaines  $\alpha$ ,  $\beta$ , et transitoire sont identiques et indépendants de  $\Delta t$  (voir 6.3.5). De plus, comme le montre l'évolution temporelle de  $\Delta q_x$ , la longueur de cohérence de tous les domaines est également indépendante du temps. On peut donc considérer le film comme homogène selon  $\vec{x}$  en régime dynamique également.

Comme seul le paramètre moyen  $\langle b \rangle$  est imposé par le substrat à l'équilibre, les paramètres  $b$  des phases  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent s'éloigner de  $\langle b \rangle$  lorsque leur ratio volumique varie dans le film. En dynamique, nous avons vu que les domaines transitoires apparaissent toujours avec un paramètre  $b_{trans}$  proche du paramètre  $b$  des domaines majoritaires (voir 6.3.5). Or, le paramètre  $b$  de la phase majoritaire est également proche du paramètre moyen  $\langle b \rangle$ . On se retrouve alors dans une situation analogue au cas du paramètre  $a$  lorsque les domaines transitoires apparaissent : bien que les domaines transitoires ne soient pas majoritaires dans le film, ils sont proches du paramètre  $\langle b \rangle$  imposé par le substrat, ce qui semble indiquer que les domaines transitoires sont homogènes selon  $\vec{y}$  lorsqu'ils apparaissent. De plus, la largeur  $\Delta q_y$  du pic  $\beta$  lorsque  $T = 279$  K (qui contient également le pic transitoire) de la figure 6.31 a une largeur proche de celle à  $T = 318$  K (qui correspond à la largeur  $\Delta q_y$  d'un film homogène selon  $\vec{y}$ ). De même lorsque  $T = 296$  K, la largeur  $\Delta q_y$  du pic  $\beta$  atteint vers 1 ns des valeurs proches de celles lorsque  $T = 279$  K. Les longueurs de cohérence dans le plan des domaines transitoires sont donc comparables à celles d'une couche homogène. Les domaines transitoires apparaissent donc en formant une couche homogène sur une certaine épaisseur  $z_{trans}$  proche de la surface du film et persistant quelques nanosecondes comme on peut le voir sur la figure 6.34.

### Formation de bandes après excitation de la phase $\alpha$

Pour des délais suffisamment long, les domaines transitoires disparaissent et il ne reste plus que les domaines  $\alpha$  et  $\beta$  (voir 6.5.1). Pendant leur disparition, les largeurs  $\Delta q_y$  des pics  $\alpha$  et  $\beta$  augmentent avec  $\Delta t$ , mais pas  $\Delta q_x$ . Ces élargissements sont mis en valeur entre 1 et 50 ns sur la figure 6.32. Les longueurs de cohérence selon  $\vec{y}$  des domaines  $\alpha$  et  $\beta$  diminuent donc après quelques nanosecondes, tandis que leurs longueurs de cohérence selon  $\vec{x}$  restent grandes. Le film devient donc de moins en moins homogène selon  $\vec{y}$ , mais le reste selon  $\vec{x}$  ce qui est caractéristique de la formation de bandes.



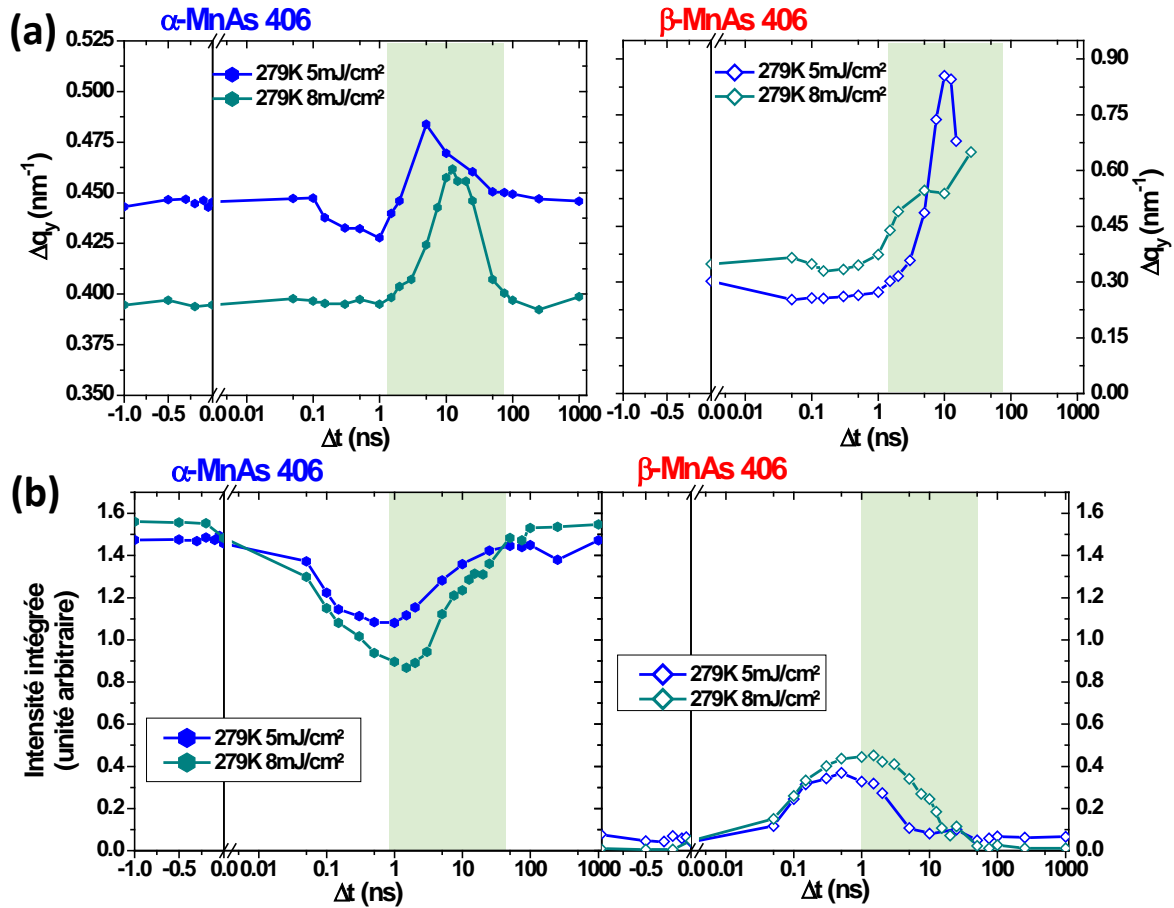


FIGURE 6.32 – (a) Largeur  $\Delta q_y$  des pics  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction du délai  $\Delta t$ , et (b) intensité intégrée des pics  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de  $\Delta t$  à  $T_0 = 279$  K, et  $F = 5$  et  $8 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

De plus, l'intensité  $I_{105}$  augmente sur la même gamme de temps comme on peut le voir sur la figure 6.33 donnant l'intensité intégrée du pic 105 en fonction de  $\Delta t$ . A l'équilibre, l'intensité du pic 105 est faible et indépendante de la température lorsque  $T > 313$  K et que MnAs n'est constitué que d'une couche homogène de phase  $\beta$ . L'augmentation de  $I_{105}$  semble donc également indiquer que le film n'est plus homogène dans plan sur la gamme de temps 1-50 ns.

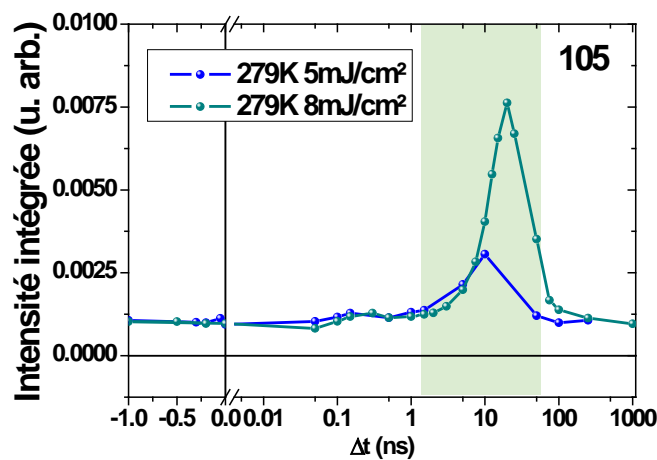


FIGURE 6.33 – Intensité intégrée du pic 105 lorsque  $T_0 = 279$  K et  $F = 5 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $8 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ .



En régime dynamique, on observe donc la signature de la formation des bandes sur une échelle de temps de l'ordre de 10 ns. D'après le modèle de diffusion thermique donné en 6.5.1, la température du film est alors devenue assez homogène avec une différence entre les deux surfaces du film selon  $z$  de seulement une dizaine de Kelvin. Le film se trouve alors dans des conditions proches de l'équilibre et exhibe donc des propriétés semblables telle qu'en particulier la formation de bandes  $\alpha$ - $\beta$ .

### 6.5.3 Implications sur le renversement de l'aimantation du fer par excitation laser femtoseconde dans Fe/MnAs

Nous avons donc pu observer par TR-XRD l'apparition de bandes  $\alpha$ - $\beta$  dans un régime hors équilibre, ce qui va maintenant nous permettre de mieux comprendre le processus à l'œuvre dans le renversement de l'aimantation du Fe dans Fe/MnAs/GaAs(001) suite à l'excitation locale de sa surface par une impulsion laser femtoseconde unique.

Le processus qui va être proposé est cohérent avec les mesures réalisées à ce jour par TR-XRD, TR-XRMS, ainsi que par réflectivité résolue en temps. Des mesures de dynamique d'aimantation suivant l'évolution de  $M^{Fe}$  et de  $M^{MnAs}$  restent à réaliser. Le processus proposé ici est illustré sur la figure 6.34. Lors de l'excitation laser, la température de MnAs s'élève davantage en surface qu'à l'interface MnAs-GaAs. Les températures atteintes près de la surface sont alors suffisantes pour transformer MnAs vers la phase  $\gamma$  dont les domaines occupent le film jusqu'à une profondeur  $z_\gamma$  et sont homogènes dans le plan (suivant  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ ).

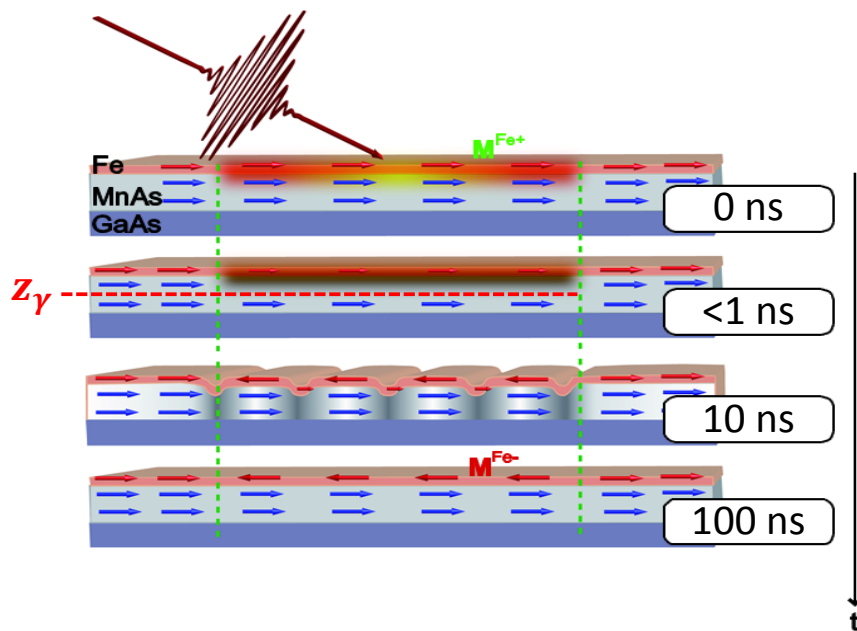


FIGURE 6.34 – Processus de renversement de  $M^{Fe}$ . (a) Les aimantations des couches de Fe et de MnAs sont orientées dans la même direction par un pulse magnétique, (b) le film est excité par une impulsion laser femtoseconde, entraînant l'apparition de la phase  $\gamma$  jusqu'à une profondeur  $z_\gamma$ , (c) des bandes se forment et un champ dipolaire de surface apparait. Ce champ renverse l'aimantation des domaines magnétique du Fe situés au-dessus des bandes  $\alpha$ . (d)  $\Delta t > 1\mu\text{s}$  : le film retrouve ses propriétés d'équilibre, à l'exception de  $M^{Fe}$  dont le sens est renversé par rapport à son orientation d'origine. Figure adaptée de [18].

Dans le reste du film correspondant à la région  $z > z_\gamma$ , la situation dépend de la configuration de départ. Si l'on excite uniquement la phase  $\beta$ , la région  $z > z_\gamma$  est entièrement occupée par  $\beta$ -MnAs et est homogène dans le plan. En revanche, si l'on excite MnAs à la coexistence  $\alpha$ - $\beta$ , la région  $z > z_\gamma$  est toujours constituée de bandes  $\alpha$ - $\beta$ .

Pour des délais supérieurs, la profondeur  $z_\gamma$  augmente avec la diffusion thermique mais le paramètre  $c_\gamma$  se rapproche alors du paramètre  $c_\beta$  des domaines de la région  $z > z_\gamma$ . Puis, la température de la région  $z < z_\gamma$  devient plus faible que la température de transition  $\beta$  vers  $\gamma$ , ce qui la transforme en domaine  $\beta$  toujours homogène dans le plan.

La température de la région proche de la surface continue de diminuer par diffusion thermique jusqu'à ce que des domaines  $\alpha$  commencent à y apparaître. Ceux-ci partagent alors l'espace selon  $\vec{y}$  avec les domaines  $\beta$ , formant des bandes.

Les bandes que l'on observe en régime dynamique n'ont probablement pas les mêmes propriétés que celles observées à l'équilibre. En effet, les domaines transitoires apparaissent en formant une couche homogène proche de la surface du film. Or, il a déjà été montré que la présence d'une couche déposée sur MnAs modifiait la période des bandes [72]. On peut donc s'attendre à ce que la période des bandes en présence des domaines transitoires soit supérieure à celle attendue à l'équilibre. De plus, l'épaisseur des domaines transitoires varie avec  $\Delta t$  ce qui pourrait entraîner des variations dans le temps de la période des bandes. Après que les domaines transitoires aient disparu, la température du film diminue encore jusqu'à retrouver la configuration de départ.

Nous avons vu que le processus de renversement quasi-statique de  $M^{Fe}$  nécessitait le contrôle de la micro-structure de MnAs afin que le champ dipolaire issu des bandes  $\alpha$  soit suffisamment intense pour entraîner le renversement de  $M^{Fe}$ .

Le processus semble donc être similaire en régime dynamique. Pour des délais de l'ordre de 10 ns, la température du film peut être considérée quasi-homogène et supérieure à  $T_0$ . Il est donc possible de voir l'effet de l'excitation laser comme un cycle thermique équivalent au cycle quasi-statique permettant de renverser  $M^{Fe}$ .

Néanmoins, ces bandes  $\alpha$ - $\beta$  pour lesquelles le champ dipolaire est suffisamment intense pour renverser  $M^{Fe}$  ne sont présentes que pour un temps de l'ordre de  $\sim 10$  ns dans le film. Mais il a déjà été montré dans la littérature que des impulsions de champ magnétique aussi courtes et d'intensité supérieure au champ coercitif sont suffisantes pour renverser l'aimantation d'une couche ferromagnétique [98].

On en conclut donc que dans Fe/MnAs/GaAs(001), le renversement de l'aimantation du fer à la suite d'une excitation laser est dû à l'homogénéisation de la température de MnAs sur des délais de l'ordre de 10 ns, entraînant l'apparition de bandes  $\alpha$  et  $\beta$  hors équilibre produisant un champ dipolaire magnétique de surface suffisamment intense et de durée suffisamment longue pour que l'aimantation du fer se renverse.

#### 6.5.4 Origine du seuil en fluence dans le processus de renversement de $M^{Fe}$

L'étude du renversement de l'aimantation du fer  $M^{Fe}$  par une impulsion laser femtoseconde dans Fe/MnAs/GaAs(001) a montré l'existence d'un seuil en fluence [51]. Sous une fluence  $F_{lim}$ ,  $M^{Fe}$  ne se renverse pas.

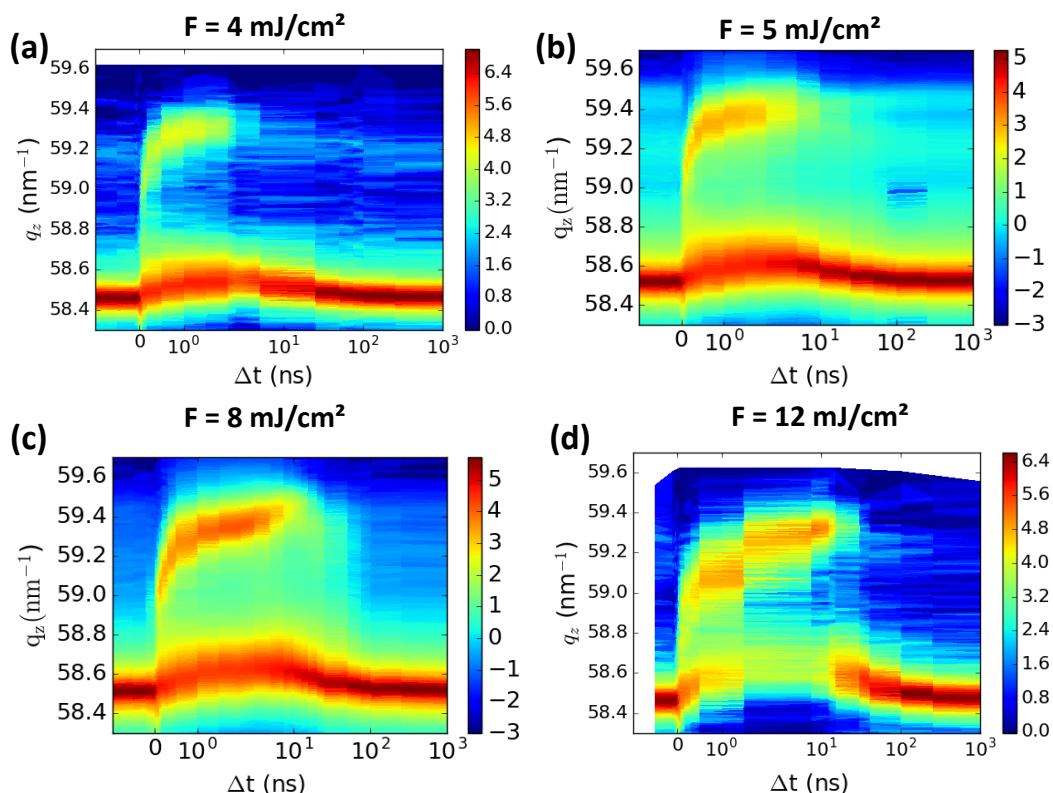


FIGURE 6.35 – Intensité diffractée à la réflexion 006 en fonction de  $q_z$  et de  $\Delta t$  à  $T_0 = 279$  K pour  $F$  de (a)  $4 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (b)  $5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (c)  $8 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  et (d)  $12 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Étant donné le processus de renversement décrit dans la partie 6.5.3 précédente, l'étude de la dynamique de la structure de MnAs/GaAs(001) doit nous renseigner sur l'origine de ce seuil. Pour cela, l'effet de la fluence sur la dynamique de la structure du film a été étudié. L'intensité diffractée à la réflexion 006 en fonction de  $\Delta t$  et de  $q_z$  à des fluences de  $4 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $8 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $12 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  est donnée en figure 6.35. La température  $T$  est fixée à 279 K.

Sur la figure 6.35, on peut voir un pic correspondant aux domaines transitoires quelles que soient les conditions de départ, et son intensité augmente lorsque la fluence augmente. Mais c'est l'effet de la fluence sur la durée pendant laquelle on observe ces domaines qui nous intéresse le plus ici. Ces domaines restent plus longtemps dans le film lorsque la fluence augmente. Pour des fluences faibles (environ  $5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), ces domaines disparaissent en environ 2 ns. Mais en doublant la fluence, on observe encore ces domaines jusqu'à 20 ns. Or, le processus de renversement du Fe implique que le film atteigne une température suffisamment homogène pour permettre l'apparition de bandes en dehors de l'équilibre (voir 6.5.2).

L'utilisation d'une faible fluence ne permet donc pas de former des bandes durant la phase de refroidissement du film, et ne peut donc pas permettre de renverser  $M^{Fe}$ . Mais, pour des fluences de l'ordre de  $8 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , les phases  $\alpha$  et  $\beta$  coexistent suffisamment longtemps pour que le film ait une température assez homogène pour que des bandes se forment, et donc qu'un champ  $H_{dip}$  apparaisse et renverse  $M^{Fe}$ . On peut aussi noter que pour une fluence de  $12 \text{ mJ}/\text{cm}^{-2}$ , la phase  $\alpha$  disparaît presque entièrement du film en moins de 1 ns.

## 6.6 Échelle de temps sub-ns

Dans les premières parties de ce chapitre, l'étude de la dynamique de la structure de MnAs induite par excitation laser femtoseconde a montré que des domaines transitoires de phase  $\gamma$  se formaient sur des délais de l'ordre de la résolution temporelle. Ce phénomène ne pouvait donc pas être étudié en détail.

Pour observer la dynamique sur une échelle de temps plus courte, une expérience de TR-XRD a été réalisée sur la ligne XPP du laser à électrons libres LCLS dont les impulsions de rayons X sont d'une durée de  $\sim 50$  fs. Plus de détails sur cette ligne de lumière sont donnés en 3.4.4. Dans cette expérience, le faisceau laser de pompe est presque colinéaire avec le faisceau de rayons X à 9,5 keV contrairement au cas de l'expérience précédente à plus basse résolution temporelle. Cette géométrie de mesure permet d'obtenir la meilleure résolution temporelle possible.

L'échantillon d'épaisseur 180 nm étudié précédemment sur CRISTAL et un échantillon d'épaisseur 70 nm ont été étudiés. Ce dernier échantillon est protégé par une couche d'épaisseur nanométrique de GaAs qui est quasi-transparente à la longueur d'onde de 800 nm des impulsions du laser de pompe.

### 6.6.1 Intensité diffractée selon $q_z$

Les mesures à haute résolution temporelle présentées dans cette partie ont été réalisées uniquement sur la réflexion 006, et il est donc impossible d'y identifier directement les phases présentes. On peut néanmoins utiliser les résultats obtenus à plus basse résolution temporelle en 6.5.1 pour identifier les phases présentes à certains délais.

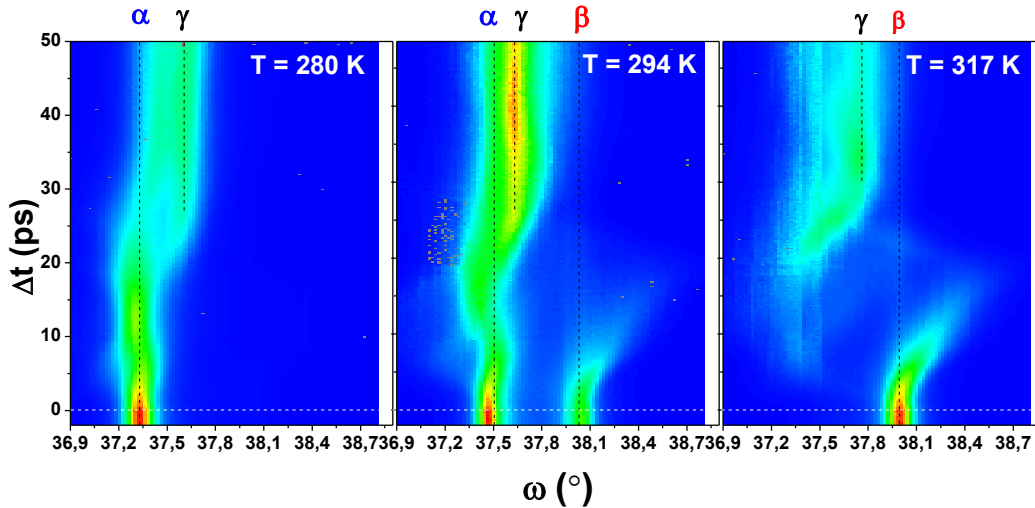


FIGURE 6.36 – Intensité diffractée à la réflexion 006 en fonction de  $\omega$  et de  $\Delta t$  à  $T_0 = 280, 294, \text{ et } 317$  K. La fluence est fixée à  $F = 10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Les températures de départ  $T_0$  sont de 280, 294, et 317 K afin d'étudier l'effet de l'excitation laser de fluence  $F = 10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  sur la phase  $\alpha$ ,  $\beta$ , et à la coexistence  $\alpha$ - $\beta$ . L'intensité diffractée pour la réflexion 006 en fonction de  $\Delta t$  et de l'angle de l'échantillon  $\omega$  est donnée en figure 6.36.

### 6.6.2 Domaines transitoires $\gamma$

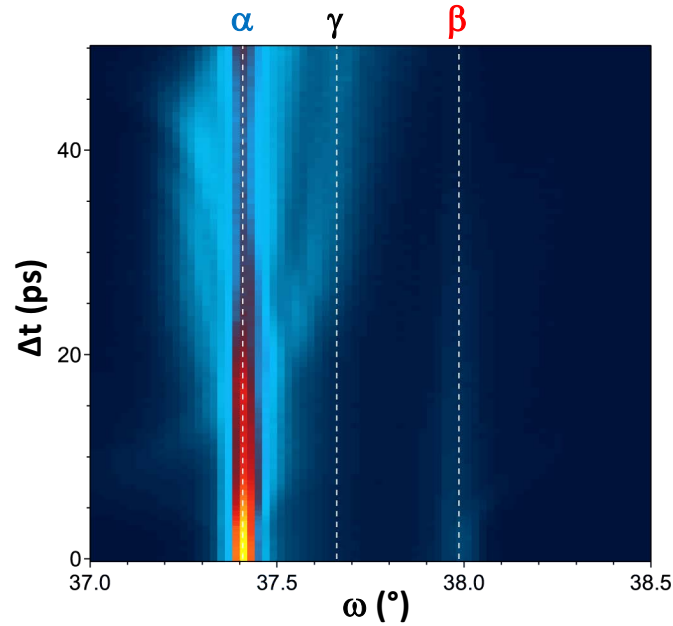


FIGURE 6.37 – Intensité diffractée dans une mesure  $\theta/2\theta$  à la réflexion 006 en fonction de l’angle d’incidence par rapport à la surface  $\omega$  et de  $\Delta t$  à  $T_0 = 293$  K et  $F = 10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour l’échantillon de 180 nm de MnAs. Mesures réalisées sur l’échantillon de 70 nm de MnAs.

L’intensité diffractée par l’échantillon de 180 nm en fonction de  $\omega$  et de  $\Delta t$  mesurée à haute résolution temporelle à  $T_0 = 293$  K et  $F = 10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  est donnée en figure 6.37. Ces mesures doivent nous donner des résultats similaires à ceux obtenus en 6.5.1 puisque seule la résolution temporelle change. En particulier, on peut y voir la formation des domaines transitoires  $\gamma$  avec l’apparition d’un nouveau pic dont la position est comprise dans la région où la phase  $\gamma$  est attendue (voir 6.5.1). Les domaines transitoires  $\gamma$  se forment donc en  $\sim 20$  ps, délai au-delà duquel les positions et intensités du pic deviennent quasi-constantes sur cette échelle de temps, tandis que l’intensité des pics  $\alpha$  et  $\beta$  diminuent indiquant que ceux-ci disparaissent au profit des domaines  $\gamma$ .

De même, un pic dont la position  $\omega$  est compatible avec la phase  $\gamma$  est visible sur les mesures réalisées sur l’échantillon de 70 nm de la figure 6.36 après  $\sim 20$  ps quelle que soit  $T_0$ . Lorsque  $\Delta t < 20$  ps, l’intensité des pics  $\alpha$  et  $\beta$  diminue indiquant que les domaines  $\gamma$  remplacent progressivement les domaines  $\alpha$ , qui disparaissent en  $\sim 20$  ps, et  $\beta$  qui disparaissent plus rapidement entre 10 et 15 ps. Lorsque  $\Delta t > 20$  ps, les pics  $\alpha$  et  $\beta$  initiaux disparaissent indiquant que les 70 nm ont été transformés en domaines transitoires par l’excitation laser.

### 6.6.3 Formation d’une onde élastique

L’excitation laser femtoseconde d’une surface peut entraîner l’apparition d’une onde élastique pouvant modifier l’intensité diffractée par le cristal comme on l’a vu en 6.2.2. L’expression du déplacement de cette onde élastique longitudinale peut être obtenu via l’équation 6.10 donnée par le modèle de Thomsen. L’intensité diffractée peut ensuite

être calculée dans le cadre de la théorie cinématique de la diffraction via l'équation 6.13.

L'intensité diffractée calculée pour une couche de 70 nm de  $\beta$ -MnAs à  $T_0 = 317$  K excitée par une impulsion laser à  $10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  est donnée en figure 6.38.

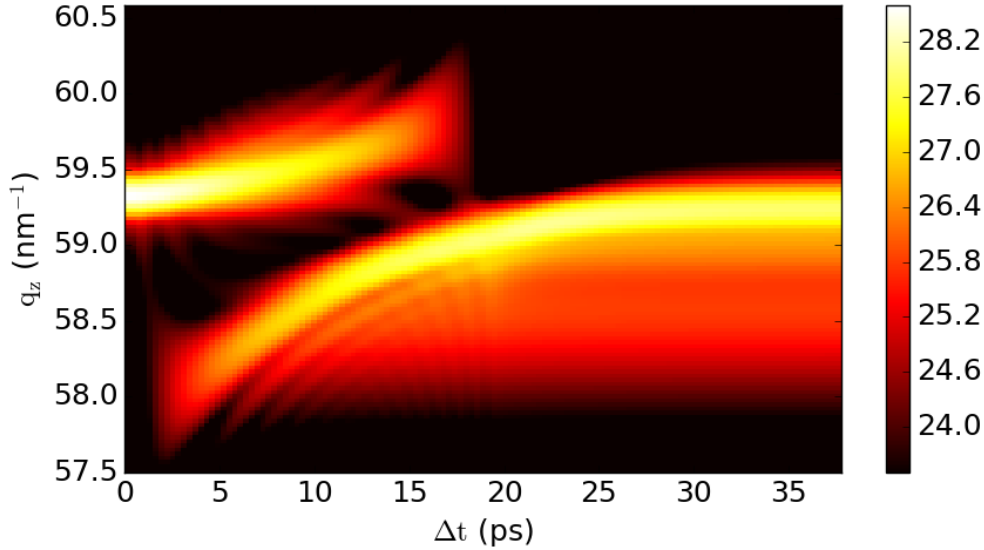


FIGURE 6.38 – Intensité diffractée à la réflexion 006 en fonction du délai  $\Delta t$  et de  $q_z$  calculée via l'équation 6.13 avec  $T_0 = 317$  K et  $F = 10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ . L'échelle des intensités est logarithmique. Ce calcul a également été utilisé comme illustration en figure 6.4.

L'intensité calculée est alors proche de celle mesurée dans ces conditions (voir figure 6.36). Comme nous l'avons déjà vu en 6.5.1, les domaines transitoires de phase  $\gamma$  apparaissent sous l'effet de l'élévation de température. Mais leur présence ne devient clairement visible qu'après que l'onde élastique générée à la surface de MnAs quitte le film en 20 ps.

Nous avons également vu que le délai  $\Delta t$  auquel l'intensité des pics satellites disparaît, qui est ici d'environ 19,4 ps, permet de calculer la vitesse des ondes élastiques longitudinales dans le milieu. L'épaisseur du film étant de 70 nm, la vitesse des ondes élastiques longitudinales est de  $3600 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  dans le film. Cette vitesse est nettement supérieure à celle observée dans le massif pour les ondes élastiques longitudinales qui est de  $2500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , et de  $1600 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les ondes élastiques transverse dans la phase  $\alpha$ [99].

#### 6.6.4 Oscillations sub-picoseconde de l'intensité du pic $\beta$ 006

La figure 6.39(a) montre l'évolution temporelle de l'intensité diffractée au pic 006 pour la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  après excitation par une impulsion laser femtoseconde de  $5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  à température ambiante (293 K). L'intensité du pic  $\alpha$  diminue de façon monotone après l'excitation. En revanche, l'intensité du pic  $\beta$  commence par augmenter. On observe pour ce pic un comportement oscillatoire amorti. Le même type de comportement est observé pour la réflexion 307 de la phase  $\beta$  (réflexion interdite pour  $\alpha$ ) mais avec un signe opposé, l'intensité diffractée commençant par décroître, comme le montre la figure 6.39(b).

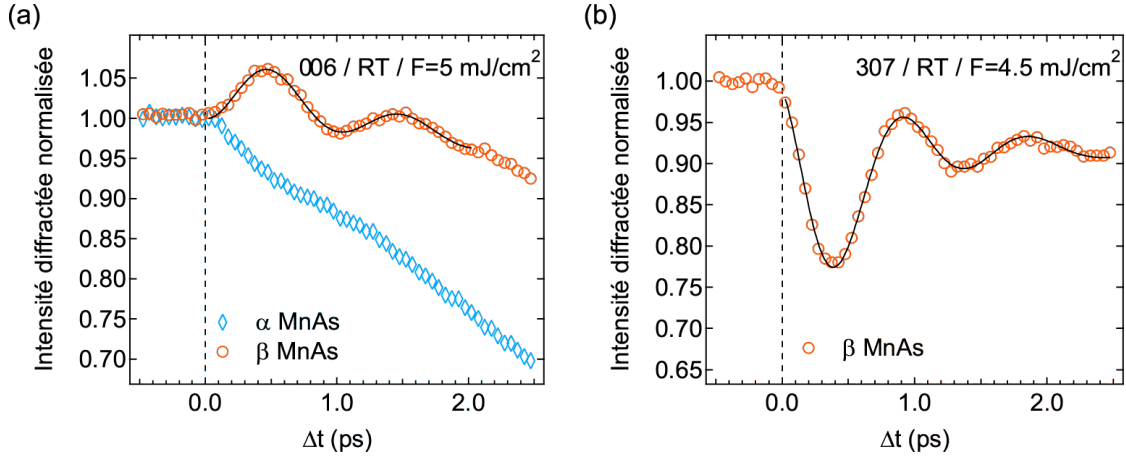


FIGURE 6.39 – (a) Intensité de la réflexion 006 en fonction de  $\Delta t$  pour la phase  $\alpha$  (losanges) et la phase  $\beta$  (cercles) après excitation à  $5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  à température ambiante. (b) Intensité de la réflexion 307 en fonction de  $\Delta t$  pour la phase  $\beta$  après excitation à  $4,5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  à température ambiante. Les intensités diffractées sont normalisées à leurs valeurs à délai négatif. Les traits pleins sont des ajustements (voir texte pour les détails).

Le comportement observé pour les pics  $\beta$  aux délais courts est typique de l'excitation cohérente d'un phonon. Une impulsion laser femtoseconde peut exciter de façon cohérente un phonon de type  $A_g$ , totalement symétrique en centre de zone de Brillouin [100]. L'excitation cohérente se traduit alors par des oscillations amorties du signal diffracté à la fréquence  $\nu$  du phonon excité [101, 95]. Ceci est dû au fait que le facteur de structure est affecté par la vibration. L'excitation incohérente d'autres phonons entraîne également une diminution de l'intensité diffractée (effet analogue à celui du facteur de Debye-Waller). Ceci se traduit par un deuxième terme dans l'expression de l'intensité diffractée lié au désordre cristallin, qui donne une décroissance monotone. Nous avons modélisé l'intensité diffractée en fonction du délai  $\Delta t$  via le modèle ad hoc suivant :

$$I(\Delta t)/I_0 = [1 + A_{coh}e^{-\Delta t/\tau}(1 - \cos 2\pi\nu\Delta t)]e^{-C\Delta t}$$

où  $\tau$  est un temps d'amortissement, et  $C$  est une constante permettant de prendre en compte un effet analogue à celui du facteur de Debye-Waller. Une analyse plus fine devra être menée afin de dériver une expression prenant en compte les différents effets évoqués.

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude expérimentale sur les phonons de MnAs. L'existence d'un mode mou impliqué dans la séquence de transitions de phases inhabituelle de MnAs a été parfois proposée à partir d'indices indirects, comme des anomalies dans la dépendance en températures des coefficients élastiques [102, 103]. Plus récemment, Łażewski *et al.* ont étudié théoriquement par des simulations DFT les transitions de phases de MnAs [43, 44]. Ils ont prédit l'existence d'un mode mou en bord de zone dans la structure hexagonale. Sa fréquence tend vers 0 à la température de transition  $\beta-\gamma$  et il est fortement couplé aux spins dans le système. Ce mode correspond à des déplacements réduisant la symétrie de hexagonale à orthorhombique. Dans  $\beta$ -MnAs, le bord de zone de la première zone de Brillouin hexagonale se retrouve en  $\Gamma$ . Un mode de symétrie  $A_g$  est alors prédit par les calculs, mode dont les déplacements vont dans le sens d'une réduction de la distorsion orthorhombique. Ce mode a une



fréquence calculée de 0,943 THz. En outre, tous ces modes ont des fréquences qui dépendent fortement de la pression (les calculs sont effectués pour du MnAs massif).

Nous attribuons les oscillations observées à l'excitation cohérente du mode  $A_g$  en centre de zone de  $\beta$ -MnAs. Une analyse préliminaire indique que le sens des oscillations des pics 006, 206, 406, 107 et 307 est consistant avec la symétrie de ce mode. L'ajustement des données permet d'obtenir la fréquence  $\nu$  du mode  $A_g$ . La figure 6.40 montre des données obtenues à température fixe et fluence variable (a) et à fluence fixe et température variable (b). D'après les ajustements,  $\nu$  diminue lorsque la température augmente, ce qui va dans le sens d'un amollissement du mode lorsqu'on se rapproche de la température de transition  $\beta - \gamma$ . La fréquence obtenue est de l'ordre de 0,9-1,1 THz du même ordre de grandeur que dans les calculs DFT. De plus,  $\nu$  diminue également lorsque la fluence laser augmente, à température donnée. L'amortissement dépend également de  $T$  et  $F$ .

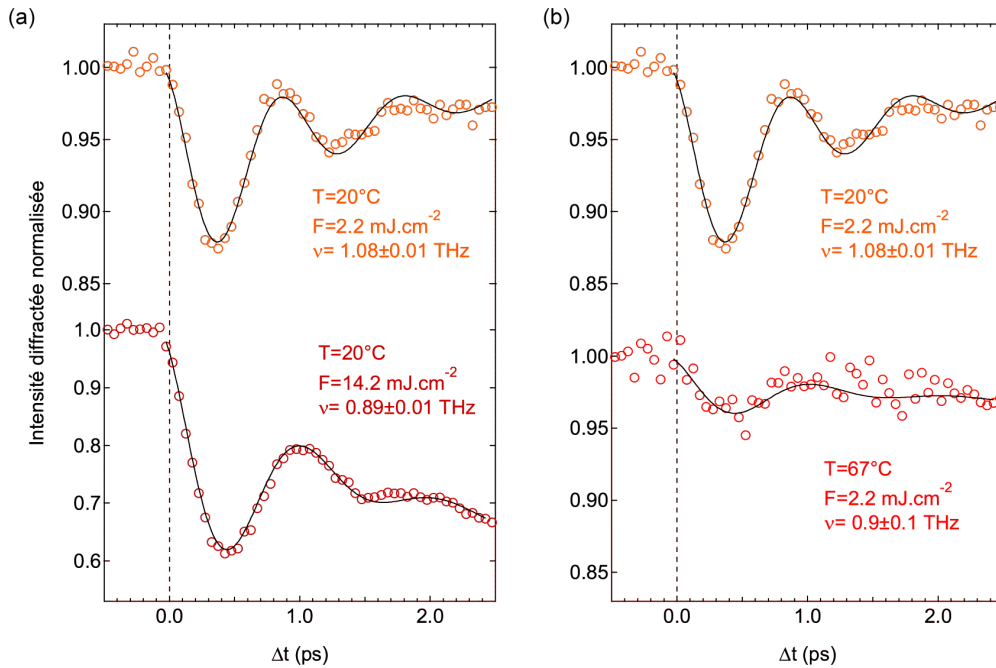


FIGURE 6.40 – (a) Intensité de la réflexion 307 en fonction de  $\Delta t$  pour la phase  $\beta$  à température ambiante pour deux valeurs de la fluence laser. (b) Intensité de la réflexion 307 en fonction de  $\Delta t$  pour la phase  $\beta$  à basse fluence laser à deux températures. Les intensités diffractées sont normalisées à leurs valeurs à délai négatif. Les traits pleins sont des ajustements (voir texte pour les détails).

L'analyse complète de ces données obtenues récemment permettra d'extraire les variations de  $\nu$  et  $\tau$  en fonction de  $T$  et  $F$ . Les valeurs de  $\nu$  pourront être corrélées (ou non) à l'amplitude de la distorsion orthorhombique et aux paramètres de maille de  $\beta$ -MnAs. Ceci fournira un jeu de données solide sur les propriétés de ce mode  $A_g$  de  $\beta$ -MnAs qui a pu être mesuré pour la première fois.



## 6.7 Conclusion

Dans ce chapitre, la dynamique de la structure de MnAs dans MnAs/GaAs(001) induite par excitation laser femtoseconde, avec une fluence allant de 4 à 12 mJ·cm<sup>-2</sup>, a été étudiée par diffraction des rayons X résolue en temps.

En mesurant des réflexions soit communes aux phases de MnAs, soit exclusives à la phase  $\beta$ , il a été montré que l'excitation laser à 800 nm entraîne l'apparition de domaines transitoires de phase  $\gamma$  après 20 ps quelle que soit la température de départ, la fluence, ou même l'épaisseur de MnAs. Après 500 ps suivant l'excitation, ces domaines deviennent de phase  $\beta$  sous l'effet de la diffusion thermique abaissant la température du film à proximité de sa surface. Les phases  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent alors coexister sans aucune auto-organisation dans le plan du film comme on l'a vu en 6.5.2.

Il a également été montré que l'excitation laser femtoseconde de  $\alpha$ -MnAs pouvait entraîner l'apparition de bandes  $\alpha$ - $\beta$  lorsque ces deux phases coexistent suffisamment longtemps dans le film pour que sa température soit homogène. MnAs se retrouve alors dans un état proche de l'équilibre après environ 10 ns permettant aux phases  $\alpha$  et  $\beta$  de s'auto-organiser. L'apparition de ces bandes en dehors de l'équilibre nous permet alors de préciser le mécanisme de renversement local de l'aimantation du fer dans Fe/MnAs/GaAs(001) observé après excitation laser femtoseconde de sa surface.

Grâce aux mesures à haute résolution temporelle, la vitesse des ondes élastiques longitudinales a pu être mesurée à  $\sim 3600$  m·s<sup>-1</sup>, ce qui est supérieur aux vitesses rapportées dans la littérature pour ces ondes dans le massif.

Enfin, l'étude de la dynamique structurale de MnAs à l'échelle de la picoseconde a permis d'observer pour la première fois une excitation cohérente qui peut être attribuée à un mode  $A_g$  en centre de zone de  $\beta$ -MnAs, induite par excitation laser femtoseconde. D'après des simulations DFT s'intéressant aux transitions de phases de MnAs réalisées par Łazewski *et al.* [43, 44], ce phonon serait impliqué dans les transitions de phase de MnAs.

# Chapitre 7

## Conclusion

Cette thèse s'est portée sur l'étude des propriétés magnétiques et structurales du système hétéroépitaxial Fe/MnAs/GaAs(001), ainsi que sur la dynamique structurale photo-induite de MnAs/GaAs(001).

### 7.1 Magnétisme

L'étude par XRMS de la micro-structure et du couplage dipolaire entre Fe et MnAs dans Fe/MnAs/GaAs(001) au chapitre 4 permet une nouvelle fois de montrer que la présence d'une couche de Fe déposée à la surface de MnAs/GaAs(001) conduit à l'augmentation de la période des bandes [72], mais également que ce système peut être utilisé pour renverser l'aimantation de la couche de Fe.

De plus, l'étude magnétique de l'hétérostructure Fe/MnAs/GaAs(001) a montré que les aimantations des couches de Fe et de MnAs peuvent être mesurées indépendamment par XRMS mais également par MOKE. Les mesures par MOKE exploitent pour cela la dépendance de la réponse optique de chaque couche magnétique au type de mesure (en rotation ou en ellipticité Kerr). Cette possibilité permet d'envisager l'utilisation du MOKE pour l'étude de cette hétérostructure tandis que les études précédentes se reposaient toutes sur la XRMS.

L'utilisation du MOKE pourrait permettre une étude plus approfondie de la dynamique de l'aimantation de Fe/MnAs en utilisant des lasers femtoseconde optiques plutôt que des sources à rayons X pulsées intenses, polarisées et accordables (FEL, HHG, synchrotron ...).

### 7.2 Structure cristallographique de MnAs/GaAs(001)

Les résultats du chapitre 5 montrent que la structure cristallographique des domaines  $\alpha$  est identique à celle du massif, ce qui confirme les résultats d'une étude précédente [82].

L'existence de domaines  $\beta$  se distinguant par leur état de contrainte et leur distorsion a été mise en évidence lorsque la proportion de la phase  $\beta$  dans le film est inférieure à 20%. La distorsion de ses domaines  $\beta$  apparaît être plus faible que celle attendue dans le massif, en particulier lorsque MnAs est entièrement dans cette phase. La présence de ces différents domaines  $\beta$  est en accord avec une étude récente montrant également

la présence d'inhomogénéités dans la profondeur du film au sein des bandes  $\alpha$  [85]. Les résultats de cette thèse et de cette étude montrent donc que les bandes  $\alpha$  et  $\beta$  de MnAs disparaissent en devenant inhomogènes dans la profondeur du film. Afin de préciser la structure de ces domaines  $\beta$  et leurs évolutions en température, l'étude d'un plus grand nombre de réflexions est nécessaire. Un projet dans ce sens sera prochainement réalisé sur la ligne CRISTAL.

Enfin, ces résultats ont permis d'observer des signatures de la formation de bandes  $\alpha - \beta$  dans l'évolution en température du paramètre  $b$  (dans le plan), des largeurs des pics de Bragg, et de l'intensité du pic  $\beta$  105.

## 7.3 Dynamique de MnAs

### 7.3.1 Dynamique de la micro-structure de MnAs

Grâce aux résultats des mesures à l'équilibre discutés au chapitre 5, il a pu être montré au chapitre 6 que des bandes  $\alpha - \beta$  apparaissaient en régime hors équilibre ce qui précise les résultats déjà obtenues par Dean *et al.* [42] qui ont étudié la dynamique de la modulation de surface de MnAs par diffraction optique. Ces résultats confirment que la structure périodique observée par Dean *et al.* sur la même échelle de temps est dû à la formation de bandes  $\alpha - \beta$ . A l'aide d'un modèle de diffusion thermique simple, ces résultats montrent que les bandes apparaissant lors de la phase de refroidissement lorsque la température du film de MnAs devient suffisamment homogène, et donc lorsque l'état de contrainte du film devient comparable à celui de l'équilibre.

Les résultats des mesures à haute résolution temporelle ont également permis de mesurer la vitesse des ondes élastiques longitudinales se propageant selon la direction  $\vec{c}_{ortho}$  comme étant de  $3600 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , ce qui est supérieure aux vitesses rapportées à ce jour pour MnAs (massif et en couche mince) aux alentours de  $2500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  [42].

### 7.3.2 Dynamique de la structure cristallographique de MnAs

Nos mesures montrent que l'excitation laser femtoseconde de MnAs entraîne la nucléation de la phase  $\gamma$  en  $\sim 20 \text{ ps}$ . La présence de la phase  $\gamma$  est observée sur une durée d'environ  $500 \text{ ps}$ , avec une dépendance en la température de départ et en la fluence de la pompe. La disparition de ces domaines est liée à la diffusion thermique au sein du film de MnAs qui réduit la température à proximité de sa surface.

L'étude de la dynamique cristallographique de MnAs à haute résolution temporelle a permis d'observer pour la première fois ce qui semble être l'excitation cohérente du mode  $A_g$  en centre de zone de  $\beta$ -MnAs induite par excitation laser femtoseconde. D'après les simulations DFT réalisées par Łazewski *et al.* [43, 44], ce phonon serait impliqué dans la transition de phase de MnAs. La possibilité d'exciter ce mode de façon cohérente par excitation laser femtoseconde pourrait être utilisée à l'avenir pour préciser expérimentalement les mécanismes des transitions de phase magnéto-structurales dans MnAs.

## 7.4 Renversement de l'aimantation de Fe dans Fe/MnAs/GaAs(001)

Les résultats obtenus au chapitre 6 ont également permis de mieux préciser le mécanisme du renversement de Fe dans Fe/MnAs/GaAs(001) à la suite d'une excitation laser femtoseconde. Ce mécanisme est proche de celui déjà proposé dans [18] mais permet de préciser les phases de MnAs présentes et leur organisation au sein du film.

Le mécanisme proposé repose entièrement sur la formation de bandes  $\alpha$  -  $\beta$  en régime hors équilibre. Ces bandes se forment en  $\sim 10$  ns après excitation de la phase  $\alpha$  à basse température et restent présentes jusqu'à  $\sim 50$  ns. Avant cette gamme de temps, les phases coexistent sans s'auto-organiser. La disparition des bandes se fait alors de façon analogue à celle à l'équilibre lorsque la température diminue : les bandes  $\alpha$  s'élargissent tandis que les bandes  $\beta$  se réduisent pendant la phase de refroidissement. L'apparition de ces bandes est alors associée à l'apparition d'un champ dipolaire magnétique à l'image des observations déjà réalisées à l'équilibre sur MnAs [3]. Ce champ dipolaire est appliqué pendant des dizaines de nanoseconde, ce qui est suffisant pour renverser l'aimantation de la couche de Fe.

---

## Liste des publications

### **Widely tunable two-colour seeded free-electron laser source for resonant-pump resonant-probe magnetic scattering**

*Nature communications* 7, 10343

E. Ferrari, C. Spezzani, F. Fortuna, R. Delaunay, F. Vidal, I. Nikolov, P. Cinquegrana, B. Diviacco, D. Gauthier, G. Penco, P. Rebernik Ribič, E. Roussel, M. Trovò, J.-B. Moussy, T. Pincelli, **L. Lounis**, M. Manfredda, E. Pedersoli, F. Capotondi, C. Svetina, N. Mahne, M. Zangrando, L. Raimondi, A. Demidovich, L. Giannessi, G. De Ninno, M. B. Danailov, E. Allaria, M. Sacchi

### **Dynamics of the MnAs $\alpha/\beta$ -Striped Microstructure and of the Fe Magnetization Reversal in Fe/MnAs/GaAs(001) : An Optical-Laser Pump–Free-Electron-Laser Probe Scattering Experiment**

*Photonics* 4 (2), 21

F. Vidal, **L. Lounis**, C. Spezzani, E. Ferrari, R. Delaunay, A. Ciavardini, H. Popescu, M. Eddrief, Y. Zheng, F. Capotondi, E. Pedersoli, C. Svetina, L. Raimondi, M. Zangrando, R. Ivanov, I. Nikolov, A. Demidovich, M. B. Danailov, G. De Ninno, E. Allaria, M. Kiskinova, M. Sacchi

### **Temperature and field dependent magnetization in a sub- $\mu\text{m}$ patterned Co/FeRh film studied by resonant x-ray scattering**

*Journal of Physics D : Applied Physics* 49 (20), 205003

**L. Lounis**, C. Spezzani, R. Delaunay, F. Fortuna, M. Obstbaum, S. Günther, C. H. Back, H. Popescu, F. Vidal, M. Sacchi

### **Element Selective Probe of the Ultra-Fast Magnetic Response to an Element Selective Excitation in Fe-Ni Compounds Using a Two-Color FEL Source**

*Photonics* 4 (1), 6

E. Ferrari, C. Spezzani, F. Fortuna, R. Delaunay, F. Vidal, I. Nikolov, P. Cinquegrana, B. Diviacco, D. Gauthier, G. Penco, P. Rebernik Ribič, E. Roussel, M. Trovò, J.-B. Moussy, T. Pincelli, **L. Lounis**, C. Svetina, M. Zangrando, N. Mahne, L. Raimondi, M. Manfredda, E. Pedersoli, F. Capotondi, A. Demidovich, L. Giannessi, M. Kiskinova, G. De Ninno, M. B. Danailov, E. Allaria, M. Sacchi

### **Layer-sensitive magneto-optical Kerr effect study of magnetization reversal in Fe/MnAs/GaAs (001)**

*Applied Physics Letters* 111 (23), 232403

**L. Lounis**, M. Eddrief, M. Sacchi, F. Vidal

---

**Dynamics of Laser-Induced Magnetostructural Phase Transitions in MnAs/GaAs (001) Epitaxial Layers**

*IEEE Transactions on Magnetism* 53 (11), 1-4

**L. Lounis**, Y. Zheng, C. Spezzani, E. Ferrari, M. Edrrief, A. Ciavardini, H. Popescu, E. Allaria, C. Laulhé, F. Vidal, M. Sacchi

**Thermally induced magnetization switching in Fe/MnAs bilayers and ultrafast dynamics of magneto-structural phase transitions in MnAs**

*Magnetism Conference (INTERMAG), 2017 IEEE International*, 1-1

**L. Lounis**, F. Vidal, Y. Zheng, M. Eddrief, R. Delaunay, E. Allaria, E. Ferrari, C. Spezzani, H. Popescu, A. Ciavardini, C. Laulhe, M. Chollet, R. Alonso-Mori, M. Sacchi

**Optically induced Fe magnetization reversal in Fe/MnAs/GaAs (001)**

*Advances in X-ray Free-Electron Lasers Instrumentation III* 9512, 95120I

C. Spezzani, E. Ferrari, E. Allaria, F. Vidal, **L. Lounis**, A. Ciavardini, R. Delaunay, F. Capotondi, E. Pedersoli, M. Coreno, C. Svetina, L. Raimondi, M. Zangrando, R. Ivanov, I. Nikolov, A. Demidovich, M. Danailov, G. De Ninno, H. Popescu, M. Eddrief, M. Kiskinova, M. Sacchi

# Bibliographie

- [1] S. SUGAHARA et M. 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, 2002.
- [2] S. GAMA, A. A. COELHO, A. DE CAMPOS, A. MAGNUS, G. CARVALHO, F. C. G. GANDRA, P. J. VON RANKE et N. A. DE OLIVEIRA : Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in MnAs. *Physical Review Letters*, 93(23):237202, 2004.
- [3] M. SACCHI, M. MARANGOLO, C. SPEZZANI, L. COELHO, R. BREITWIESER, J. MILANO et V. 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.
- [4] F. HEUSLER : . *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1:260, 1904.
- [5] C. GUILLAUD : Les points de transformation des composés définis MnAs, MnBi en relation avec un mécanisme probable d'antiferromagnétisme. *Journal de Physique et le Radium*, 12:223, 1951.
- [6] B. T. M. WILLIS et H. P. ROOKSBY : Magnetic transitions and structural changes in hexagonal manganese compounds. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 67(4):290, 1953.
- [7] G. E. BACON et R. STREET : Magnetic structure of manganese arsenide. *Nature*, 175:518, 1955.
- [8] Z. S. BASINSKI et W. B. PEARSON : The non-Martensitic diffusionless transition in Manganese Arsenide at about 40 C. *Canadian Journal of Physics*, 36(8):1017, 1958.
- [9] C. P. BEAN et D. S. RODBELL : Magnetic disorder as a first-order phase transformation. *Physical Review*, 126(1):104, 1962.
- [10] R. H. WILSON et J. S. KASPER : The crystal structure of MnAs above 40 Celsius. *Acta Crystallographica*, 17:95, 1964.
- [11] N. MENYUK, J. A. KAFALAS, K. DWIGHT et J. B. GOODENOUGH : Effects of pressure on the magnetic properties of MnAs. *Physical Review*, 177(2):942, 1969.
- [12] M. TANAKA : Molecular beam epitaxy of MnAs thin films on GaAs. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 12(2):1091, 1994.
- [13] L. J. BRILLSON : Advances in understanding metal-semiconductor interfaces by surface science techniques. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 44(8):703, 1983.
- [14] M. W. RUCKMAN, J. J. JOYCE et J. H. WEAVER : Interdiffusion and reaction at the Fe/GaAs(110) interface. *Physical Review B*, 33(10):7029, 1986.

- [15] C. CHAPPERT, A. FERT et F. N. VAN DAU : The emergence of spin electronics in data storage. *Nature Materials*, 6:813, 2007.
- [16] J. M. GEORGE, M. ELSÉN, V. GARCIA, H. JAFFRÈS et R. MATTANA : Spintronic with semiconductors. *Comptes Rendus Physique*, 6(9):966, 2005.
- [17] M. SACCHI, M. MARANGOLO, C. SPEZZANI, R. BREITWIESER, H. POPESCU, R. DEALAUNAY, B. RACHE SALLES, M. EDDRIEF et V. 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, 2010.
- [18] C. SPEZZANI, E. FERRARI, E. ALLARIA, F. VIDAL, A. CIAVARDINI, R. DE LAUNAY, F. CAPOTONDI, E. PEDERSOLI, M. CORENO, C. SVETINA, L. RAIMONDI, M. ZANGRANDO, R. IVANOV, I. NIKOLOV, A. DEMIDOVICH, M. B. DANAÏLOV, H. POPESCU, M. EDDRIEF, G. DE NINNO, M. KISKINOVA et M. SACCHI : Magnetization and microstructure dynamics in Fe/MnAs/GaAs (001) : Fe magnetization reversal by a femtosecond laser pulse. *Physical Review Letters*, 113(24):247202, 2014.
- [19] K. A. GSCHNEIDNER JR, V. K. PECHARSKY et A. O. TSOKOL : Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*, 68(6):1479, 2005.
- [20] W. F. GIAUQUE et D. P. MACDOUGALL : Attainment of temperatures below 1 degrees absolute by demagnetization of Gd<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O. *Physical Review*, 43(9):768, 1933.
- [21] V K PECHARSKY et K. A. GSCHNEIDNER, JR. : Giant magnetocaloric effect in Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>). *Physical Review Letters*, 78(23):4494, 1997.
- [22] L. PYTLIK et A. ZIEBA : Magnetic phase diagram of MnAs. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 51:199, 1985.
- [23] H. WADA et Y. TANABE : Giant magnetocaloric effect of MnAs(1-x)Sb(x). *Applied Physics Letters*, 79(20):3302, 2001.
- [24] H. WADA, T. MORIKAWA, K. TANIGUCHI, T. SHIBATA, Y. YAMADA et Y. AKISHIGE : Giant magnetocaloric effect of MnAs(1-x)Sb(x) in the vicinity of first-order magnetic transition. *Physica B*, 328(1-2):114, 2003.
- [25] M. TRASSINELLI, M. MARANGOLO, M. EDDRIEF, V. H. ETGENS, V. GAFTON, S. HIDKI, E. LACAZE, E. LAMOUR, C. PRIGENT, J. P. ROZET, S. STEYDLI, Y. ZHENG et D. VERNHET : Suppression of the thermal hysteresis in magnetocaloric MnAs thin film by highly charged ion bombardment. *Applied Physics Letters*, 104(8):081906, 2014.
- [26] K. PRADHAN et S. K. DAS : A new route to enhance the ferromagnetic transition temperature in diluted magnetic semiconductors. *Scientific Reports*, 7:9603, 2017.
- [27] B. RACHE SALLES : *Propriétés magnétiques, électriques et structurales et transport polarisé en spin dans des structures hybrides MnAs-GaAs*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2010.
- [28] V. GARCIA, H. JAFFRÈS, M. EDDRIEF, M. MARANGOLO, V. H. ETGENS et J. M. GEORGE : Resonant tunneling magnetoresistance in MnAs III-V MnAs junctions. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(8):2–5, 2005.
- [29] V. GARCIA, M. MARANGOLO, M. EDDRIEF, H. JAFFRÈS, J. M. GEORGE et V. H. ETGENS : MnAs/GaAs/MnAs : Morphology and interfacial properties. *Physical Review B*, 73(3):035308, 2006.



- [30] V. GARCIA, H. JAFFRÈS, J.-M. M. GEORGE, M. MARANGOLO, M. EDDRIEF, V. H. ETGENS, M. MARANGOLO, V. H. ETGENS et J.-M. M. GEORGE : Spectroscopic measurement of spin-dependent resonant tunneling through a 3D disorder : The case of MnAs/GaAs/MnAs junctions. *Physical Review Letters*, 97(24):246802, aug 2006.
- [31] S. J. YUAN, W. REN, F. HONG, Y. B. WANG, J. C. ZHANG, L. BELLAICHE, S. X. CAO et G. CAO : Spin switching and magnetization reversal in single-crystal NdFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 87(18):184405, 2013.
- [32] S. CAO, H. ZHAO, B. KANG, J. ZHANG et W. REN : Temperature induced spin switching in SmFeO<sub>3</sub> single crystal. *Scientific Reports*, 4:5960, 2015.
- [33] W. A. CHALLENGER, C. PENG, A. V. ITAGI, D. KARNS, W. PENG, Y. PENG, X. YANG, X. ZHU, N. J. GOKEMEIJER, Y.-T. HSIA, G. JU, R. E. ROTTMAYER, M. A. SEIGLER et E. C. GAGE : Heat-assisted magnetic recording by a near-field transducer with efficient optical energy transfer. *Nature Photonics*, 3(4):220, 2009.
- [34] L. PAN et D. B. BOGY : Data storage : Heat-assisted magnetic recording. *Nature Photonics*, 3(4):189, apr 2009.
- [35] C. SPEZZANI, F. VIDAL, R. DELAUNAY, M. EDDRIEF, M. MARANGOLO, V. H. ETGENS, H. POPESCU et M. SACCHI : Thermally induced magnetization switching in Fe/MnAs/GaAs(001) : selectable magnetic configurations by temperature and field control. *Scientific Reports*, 5:8120, 2015.
- [36] R. BREITWIESER, F. VIDAL, I. L. GRAFF, M. MARANGOLO, M. EDDRIEF, J. C. BOULLIARD et 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, 2009.
- [37] N. SRIDHAR et J. M. RICKMAN : Twinning in thin films - I. Elastic Analysis. *Acta Materialia*, 44(10):4085, 1996.
- [38] N. SRIDHAR, J. M. RICKMAN et D. J. SROLOVITZ : Twinning in thin films—II. Equilibrium microstructures. *Acta Materialia*, 44(10):4097, 1996.
- [39] S. P. ALPAY et A. L. ROYTBURD : Thermodynamics of polydomain heterostructures. I. Effect of macrostresses. *Journal of Applied Physics*, 83(1):228, 1998.
- [40] S. P. ALPAY et A. L. ROYTBURD : Thermodynamics of polydomain heterostructures. II. Effect of microstresses. *Journal of Applied Physics*, 83(1):239, 1998.
- [41] J. J. DEAN, C. LANGE et H. M. van DRIEL : Ultrafast surface strain dynamics in MnAs thin films observed with second harmonic generation. *Physical Review B*, 89(2):024102, jan 2014.
- [42] J. J. DEAN, D. W. RENCH, N. SAMARTH et H. M. van DRIEL : Domain dynamics in thin solid films following ultrashort pulse excitation. *Physical Review Letters*, 111(3):035701, jul 2013.
- [43] J. ŁAZEWSKI, P. PIEKARZ, J. TOBOŁA, B. WIENDLOCHA, P. T. JOCHYM, M. STERNIK et K. PARLINSKI : Phonon mechanism of the magnetostructural phase transition in MnAs. *Physical Review Letters*, 104(14):147205, 2010.
- [44] J. ŁAZEWSKI, P. PIEKARZ et K. PARLINSKI : Mechanism of the phase transitions in MnAs. *Physical Review B*, 83(5):054108, 2011.

- [45] J. B. GOODENOUGH et J. A. KAFALAS : High-pressure study of the first-order phase transition in MnAs. *Physical Review*, 157(2):389, 1967.
- [46] F. IIKAWA, M. J. S. P. BRASIL, O. D. D. COUTO, C. ADRIANO, C. GILES et L. DÄWERITZ : Effect of MnAs/GaAs(001) film accommodations on the phase-transition temperature. *Applied Physics Letters*, 85(12):2250, 2004.
- [47] V. M. KAGANER, B. JENICHEN, F. SCHIPPAN, W. BRAUN, L. DÄWERITZ et K. H. PLOOG : Strain-mediated phase coexistence in MnAs heteroepitaxial films on GaAs : An x-ray diffraction study. *Physical Review B*, 66(4):045305, 2002.
- [48] K. H. PLOOG, L. DÄWERITZ, R. ENGEL-HERBERT et T. HESJEDAL : Micro-magnetic properties of MnAs-on-GaAs(001) films. *Physica Status Solidi (a)*, 203(14):3574, 2006.
- [49] R. BREITWIESER : *Propriétés structurales et magnétiques de MnAs / GaAs (001) et son utilisation comme gabarit magnétique pour la croissance et la manipulation de couches ferromagnétiques*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [50] D. DEMAILLE, G. PATRIARCHE, C. HELMAN, M. EDDRIEF, V. H. ETGENS, M. SACCHI, A. M. LLOIS et M. MARANGOLO : Structure and magnetism of orthorhombic epitaxial FeMnAs. *Crystal Growth and Design*, 13(10):4279, 2013.
- [51] F. VIDAL, L. LOUNIS, C. SPEZZANI, E. FERRARI, R. DELAUNAY, A. CIAVARDINI, H. POPESCU, M. EDDRIEF, Y. ZHENG, F. CAPOTONDI, E. PEDERSOLI, C. SVETINA, L. RAIMONDI, M. ZANGRANDO, R. IVANOV, I. NIKOLOV, A. DEMIDOVICH, M. DANAILOV, G. DE NINNO, E. ALLARIA, M. KISKINOVA et M. SACCHI : Dynamics of the MnAs  $\alpha/\beta$ -striped microstructure and of the Fe magnetization reversal in Fe/MnAs/GaAs(001) : an optical-laser pump-free-electron-laser probe scattering experiment. *Photonics*, 4(2):21, 2017.
- [52] L. LI, D. PAN, Y. XUE, X. WANG, M. LIN, D. SU, Q. ZHANG, X. YU, Hyok SO, Dahai WEI, B. SUN, P. TAN, A. PAN et J. ZHAO : Near full-composition-range high-quality GaAs(1-x)Sb(x) nanowires grown by molecular-beam epitaxy. *Nano Letters*, 17:622, 2017.
- [53] Y. ZHU, X. ZHANG, T. LI, X. HUANG, L. HAN et J. ZHAO : Ultrafast dynamics of four-state magnetization reversal in (Ga,Mn)As. *Applied Physics Letters*, 95(5):052108, 2009.
- [54] Q. WU, Y. LIU, H. WANG, Y. LI, W. HUANG, J. ZHAO et Y. CHEN : Observation of spin-polarized photoconductivity in (Ga,Mn) As/GaAs heterojunction without magnetic field. *Scientific Reports*, 7:40558, 2016.
- [55] P. XU, J. LU, L. CHEN, S. YAN, H. MENG, G. PAN et J. ZHAO : Strain-induced high ferromagnetic transition temperature of MnAs epilayer grown on GaAs (110). *Nanoscale Research Letters*, 6:125, 2011.
- [56] T. ARAI, M. SUZUKI, Y. UENO, J. OKABAYASHI et J. YOSHINO : Initial growth of MnAs on GaAs(001)-c(4 x 4) reconstructed surface. *Physica E*, 40(2):332, 2007.
- [57] Z. ZHANG et M. G. LAGALLY : Atomistic processes in the early stages of thin-film growth. *Science*, 276(5311):377, 1997.
- [58] P. N. ARGYRES : Theory of the Faraday and Kerr effects in ferromagnetics. *Physical Review*, 97(2):334, 1955.

- [59] Page web de la ligne CiPo - <http://www.elettra.trieste.it/elettra-beamlines/cipo.html>, 2013.
- [60] M. SACCHI, C. SPEZZANI, P. TORELLI, A. AVILA, R. DELAUNAY et Coryn F. HAGUE : Ultrahigh-vacuum soft x-ray reflectometer. *Review of Scientific Instruments*, 74(5):2791, 2003.
- [61] Page web de la ligne CRISTAL - <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/cristal>.
- [62] J. P. RICAUD, P. BETINELLI-DECK, J. BISOU, X. ELATTAOUI, C. LAULHÉ, P. MONTEIRO et L. S. NADOLSKI : The TimBel synchronization board for time resolved experiments at synchrotron SOLEIL. *Proceedings of the thirteenth International Conference on Accelerator and Large Experimental Control Systems*, pages 1058–1060, 2011.
- [63] Z. HUANG et K. J. KIM : Review of x-ray free-electron laser theory. *Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams*, 10(3):034801, 2007.
- [64] D. A. G. DEACON, L. R. ELIAS, J. M. J. MADEY, Ramian G. J., H. A. SCHWETTMANN et T. I. SMITH : First operation of a free-electron laser. *Physical Review Letters*, 38(16):892, 1977.
- [65] C. PELLEGRINI : The history of X-ray free-electron lasers. *The European Physical Journal H*, 37(5):659, 2012.
- [66] W. ACKERMANN, G. ASOVA, V. AYVAZIAN, A. AZIMA, N. BABOI, J. BÄHR, V. BALANDIN, B. BEUTNER, A. BRANDT, A. BOLZMANN, R. BRINKMANN, O. I. BROVKO et AL. : Operation of a free-electron laser from the extreme ultraviolet to the water window. *Nature Photonics*, 1:336, 2007.
- [67] E. ALLARIA, R. APPIO, L. BADANO, W.A. BARLETTA, S. BASSANESE, S.G. BIEDRON, A. BORGA, E. Busetto, D. CASTRONOVO, P. CINQUEGRANA, S. CLEVA et AL. : Highly coherent and stable pulses from the FERMI seeded free-electron laser in the extreme ultraviolet. *Nature Photonics*, 6:699, 2012.
- [68] Page web du LCLS - <https://lcls.slac.stanford.edu/>.
- [69] H. T. LEMKE, M. WEAVER, M. CHOLLET, J. ROBINSON, J. M. GLOWNIA, D. ZHU, M. R. BIONTA, M. CAMMARATA, M. HARMAND, R. N. COFFEE et D. M. FRITZ : Femtosecond optical/hard X-ray timing diagnostics at an FEL : implementation and performance. In Thomas TSCHENTSCHER et Kai TIEDTKE, éditeurs : *Advances in X-ray Free-Electron Lasers II : Instrumentation*, volume 8778, page 87780S. International Society for Optics and Photonics, may 2013.
- [70] M. CHOLLET, R. ALONSO-MORI, M. CAMMARATA, D. DAMIANI, J. DEFEVER, J. T. DELOR, Y. FENG, J. M. GLOWNIA, J. B. LANGTON, S. NELSON, K. RAMSEY, A. ROBERT, M. SIKORSKI, S. SONG, D. STEFANESCU, V. SRINIVASAN, D. ZHU, H. T. LEMKE et D. M. FRITZ : The X-ray pump-probe instrument at the Linac Coherent Light Source. *Journal of Synchrotron Radiation*, 22:503, 2015.
- [71] M. HARMAND, R. COFFEE, M. R. BIONTA, M. CHOLLET, D. FRENCH, D. ZHU, D. M. FRITZ, H. T. LEMKE, N. MEDVEDEV, B. ZIAJA, S. TOLEIKIS et M. CAMMARATA : Achieving few-femtosecond time-sorting at hard X-ray free-electron lasers. *Nature Photonics*, 7:215, feb 2013.

- [72] F. VIDAL, C. SPEZZANI, R. BREITWIESER, M. MARANGOLO, M. EDDRIEF, M. SACCHI et V. H. ETGENS : Tuning the period of elastic MnAs/GaAs(001)  $\alpha$ - $\beta$  pattern by Fe deposition. *Applied Physics Letters*, 97(25):251914, 2010.
- [73] R. MAGALHÃES-PANIAGO, L. N. COELHO, B. R. A. NEVES, H. WESTFAHL, F. IIKAWA, L. DAWERITZ, C. SPEZZANI et M. SACCHI : X-ray method to study temperature-dependent stripe domains in MnAs/GaAs (001). *Applied Physics Letters*, 86(5):053112, 2005.
- [74] R. ENGEL-HERBERT et 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, 2008.
- [75] S. MAAT, L. SHEN, C. HOU, H. FUJIWARA et G. J. MANKEY : Optical interference in magneto-optic Kerr-effect measurements of magnetic multilayers. *Journal of Applied Physics*, 85(3):1658, 1999.
- [76] M. R. PUFALL, C. L. PLATT et A. BERGER : Layer-resolved magnetometry of a magnetic bilayer using the magneto-optical Kerr effect with varying angle of incidence. *Journal of Applied Physics*, 85(8):4818, 1999.
- [77] I. SVEKLO, Z. KURANT, A. MAZIEWSKI, E. SIECZKOWSKA, A. PETROUTCHIK, L. T. BACZEWSKI et A. WAWRO : Bimodal properties of a patterned magnetic nanostructure : Separation of individual components' contributions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 345:82, 2013.
- [78] P. VAVASSORI, V. BONANNI, A. BUSATO, D. BISERO, G. GUBBIOTTI, A. O. ADEYEYE, S. GOOLAUP, N. SINGH, C. SPEZZANI et M. SACCHI : Magnetostatic and exchange coupling in the magnetization reversal of trilayer nanodots. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41(13):134014, 2008.
- [79] Š. VIŠŇOVSKÝ, K. POSTAVA, T. YAMAGUCHI et R. LOPUŠNÍK : Magneto-optic ellipsometry in exchange-coupled films. *Applied optics*, 41(19):3950, 2002.
- [80] S. ALEBRAND, U. BIERBRAUER, M. HEHN, M. GOTTWALD, O. SCHMITT, D. STEIL, E. E. FULLERTON, S. MANGIN, M. CINCHETTI et M. AESCHLI-MANN : Subpicosecond magnetization dynamics in TbCo alloys. *Physical Review B*, 89(14):144404, 2014.
- [81] A. R. KHORSAND, M. SAVOINI, A. KIRILYUK, A. V. KIMEL, A. TSUKAMOTO, A. ITOH et Th. RASING : Element-specific probing of ultrafast spin dynamics in multisublattice magnets with visible light. *Physical Review Letters*, 110(10):107205, 2013.
- [82] X. FU, B. WAROT-FONROSE, R. ARRAS, G. SEINE, D. DEMAILLE, M. EDDRIEF, V. ETGENS et V. SERIN : In situ observation of ferromagnetic order breaking in MnAs/GaAs(001) and magnetocrystalline anisotropy of  $\alpha$ -MnAs by electron magnetic chiral dichroism. *Physical Review B*, 93(10):104410, 2016.
- [83] X. FU, B. WAROT-FONROSE, R. ARRAS, D. DEMAILLE, M. EDDRIEF et V. SERIN : In-situ observation of structural transition, ferromagnetic order breaking and magnetocrystalline anisotropy by EMCD in MnAs/GaAs(001). *In European Microscopy Congress 2016 : Proceedings*, page 614. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2016.
- [84] X. FU, B. WAROT-FONROSE, R. ARRAS, D. DEMAILLE, M. EDDRIEF, V. ETGENS et V. SERIN : Energy-loss magnetic chiral dichroism study of epitaxial MnAs film on GaAs(001). *Applied Physics Letters*, 107(6):062402, 2015.

- [85] C. GATEL, X. FU, V. SERIN, M. EDDRIEF, V. ETGENS et B. WAROT-FONROSE : In depth spatially inhomogeneous phase transition in epitaxial MnAs film on GaAs(001). *Nano Letters*, 17:2460, 2017.
- [86] C. ADRIANO, C. GILES, O. D. D. COUTO, M. J. S. P. BRASIL, F. IIKAWA et L. DÄWERITZ : Strain redistribution at the phase transition of MnAs/GaAs (001) films. *Applied Physics Letters*, 88(15):151906, 2006.
- [87] S. ADACHI : GaAs, AlAs, and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As : Material parameters for use in research and device applications. *Journal of Applied Physics*, 58(3), 1985.
- [88] J. BARDEEN et W. SHOCKLEY : Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals. *Physical Review*, 80(1):72, 1950.
- [89] B. JENICHEN, V. M. KAGANER, C. HERMANN, L. WAN, L. DAWERITZ et K. H. PLOOG : Lateral periodicity of elastic domains in MnAs/GaAs (001) epitaxial layers studied by high resolution X-ray diffraction. *Zeitschrift für Kristallographie*, 219:201, 2004.
- [90] J. J. DEAN : *Nonlinear and ultrafast optical probing of nanoscale MnAs and graphitic films*. Thèse de doctorat, University of Toronto, 2013.
- [91] L. CALLEGARO et E. PUPPIN : Pump and probe techniques for spin–lattice thermalization measurements. *Physica Status Solidi (B)*, 185:481, 1994.
- [92] A. VATERLAUS, T. BEUTLER, D. GUARISCO, M. LUTZ et F. MEIER : Spin-lattice relaxation in ferromagnets studied by time-resolved spin-polarized photoemission. *Physical Review B*, 46(9):5280, 1992.
- [93] A. VATERLAUS, T. BEUTLER et F. MEIER : Spin-lattice relaxation time of ferromagnetic gadolinium determined with time-resolved spin-polarized photoemission. *Physical Review Letters*, 67(23):3314, 1991.
- [94] C. THOMSEN, H. T. GRAHN, H. J. MARIS et J. TAUC : Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses. *Physical Review B*, 34(6):4129, 1986.
- [95] P. BEAUD, S. L. JOHNSON, E. VOROBEOVA, U. STAUB, R. A. DE SOUZA, C. J. MILNE, Q. X. JIA et G. INGOLD : Ultrafast structural phase transition driven by photoinduced melting of charge and orbital order. *Physical Review Letters*, 103(15):155702, 2009.
- [96] A. H. CHIN, R.W. SCHOENLEIN, T. E. GLOVER, P. BALLING, W. P. LEEMANS et C. V. SHANK : Ultrafast structural dynamics in InSb measured using time resolved X-ray diffraction. *Physical Review Letters*, 83(2):336, 1999.
- [97] F. T. JAECKEL : *Structural and magnetic phase transitions in manganese arsenide thin-films grown by molecular beam epitaxy*. Thèse de doctorat, University of New Mexico, 2010.
- [98] T. RASING, H. van den BERG, T. GERRITS et J. HOHLFELD : Spin dynamics in confined magnetic structures II. In *Springer US*, volume 87, chapitre Ultrafast, pages 213–251. Springer US, 2003.
- [99] M. DÖRFLER et K. BÄRNER : The elastic constants of MnAs. *Physica Status Solidi (a)*, 17:141, 1973.
- [100] H. J. ZEIGER, J. VIDAL, T. K. CHENG, E. P. IPPEN, G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS : Theory for displacive excitation of coherent phonons. *Physical Review B*, 45(2):768, 1992.

- [101] S. L. JOHNSON, E. VOROBEVA, P. BEAUD, C. J. MILNE et G. INGOLD : Full reconstruction of a crystal unit cell structure during coherent femtosecond motion. *Physical Review Letters*, 103(20):205501, 2009.
- [102] K BÄRNER et H BERG : Elastic anomalies at the second-order phase transition in MnAs. *Physica Status Solidi (a)*, 49:545, 1978.
- [103] J. IHLEMANN et K. BÄRNER : Elastic Anomalies And Phonon Damping In A Metallic High Spin-Low Spin System. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 46:40, 1984.

## Résumé

Cette thèse porte sur les propriétés magnétiques et structurales de MnAs/GaAs(001) et sur la dynamique photo-induite du système hétéroépitaxial Fe/MnAs/GaAs(001). MnAs présente une séquence inhabituelle de transitions de phases magnéto-structurales. En volume,  $\alpha$ -MnAs est hexagonal et ferromagnétique (FM). A 313 K, il transite (1<sup>er</sup> ordre) vers  $\beta$ -MnAs, perd son ordre FM et devient orthorhombique. A 400 K, il transite (2<sup>nd</sup> ordre) vers  $\gamma$ -MnAs, hexagonale et paramagnétique. En couche mince épitaxié sur GaAs(001),  $\alpha$ - et  $\beta$ -MnAs coexistent entre 283 et 313K sous la forme de bandes auto-organisées avec alternance des phases ce qui permet l'émergence d'un champ magnétique dipolaire de surface. Ce champ permet de manipuler via la température, et sans champ magnétique appliqué, l'aimantation de Fe, ou encore localement via une impulsion laser femtoseconde. Des mesures ont été réalisées sur ce système par effet Kerr magnéto-optique (MOKE) et par diffusion résonante des rayons X (XRMS). La XRMS donne accès à l'évolution en température des bandes, et à l'aimantation de chacune des couches (Aux seuils  $L_3$  du fer et du manganèse). Il est montré que les cycles de chaque couche peuvent être obtenus aussi bien par MOKE que par XRMS grâce à la linéarité de la réponse MOKE. La dynamique structurale photo-induite de MnAs/GaAs(001) a aussi été étudiée par diffraction des rayons X résolue en temps sur des temps allant de la picoseconde à la microseconde. Ces résultats mettent en évidence l'excitation de phonons cohérents, la génération d'une onde de déformation, la nucléation de la phase  $\gamma$  et enfin la formation transitoire de bandes auto-organisées pendant la phase de refroidissement. Ces résultats ont été corrélés aux résultats sur le renversement de l'aimantation du fer dans Fe/MnAs et un mécanisme est proposé.

## Mots Clés

Diffraction des rayons X résolue en temps, transition magnéto-structural, MnAs, Magnétisme, XRMS

## Abstract

In this thesis, magnetic and structural properties of MnAs/GaAs(001) and the photoinduced phase transition dynamics in MnAs/GaAs(001). MnAs exhibits a peculiar sequence of magneto-structural phase transition. In the bulk,  $\alpha$ -MnAs is hexagonal and ferromagnetic (FM). At 313K, it transits (1<sup>st</sup> order) towards  $\beta$ -MnAs becoming orthorhombic and FM order is lost. At 400K, it transits (2<sup>nd</sup> order) towards  $\gamma$ -MnAs becoming paramagnetic and hexagonal. When epitaxially grown on GaAs(001),  $\alpha$  and  $\beta$  phases coexist in the form of self-organized stripes with alternating phases, which permits the appearance of a dipolar magnetic field close to the surface. This field allows the manipulation of the Fe magnetization via temperature and without applying magnetic field, or locally via a femtosecond laser pulse. Measurements were made using magneto-optical Kerr effect (MOKE) and X-ray resonant scattering (XRMS). The XRMS gives access to the temperature evolution of the stripes and to the magnetization of each layer (at the  $L_3$  edge of Fe and Mn). Hysteresis cycles of magnetic layers can be obtained both by MOKE and XRMS thanks to the linearity of the MOKE response. The photo-induced structural dynamics of MnAs/GaAs(001) were also studied by time-resolved X-ray diffraction over times ranging from picosecond to microsecond. These results highlight the excitation of coherent phonons, the generation of a strain wave, the nucleation of the  $\gamma$  phase, and finally the transition formation of self-organized bands during the cooling phase. These results give us insight into the Fe magnetization reversal process in Fe/MnAs/GaAs(001) and permit us to propose a mechanism.

## Keywords

Time resolved X-ray diffraction, Magneto-structural transition, MnAs, Magnetism, XRMS