



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés ferromagnétiques de (Ga,Mn)As par le biais de l'hydrogène

L. Thevenard

► **To cite this version:**

L. Thevenard. Etude des propriétés ferromagnétiques de (Ga,Mn)As par le biais de l'hydrogène. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT : . tel-00165545v2

**HAL Id: tel-00165545**

**<https://theses.hal.science/tel-00165545v2>**

Submitted on 27 Jul 2007

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

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

# THÈSE

présentée à l'École Doctorale Sciences des Matériaux

pour obtenir le titre de :

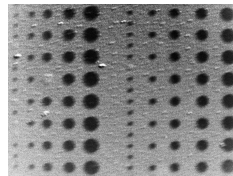
**Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)**

Spécialité : Science des Matériaux

soutenue le 6 juillet 2007 par :

**Laura Thevenard**

## Étude des propriétés ferromagnétiques de (Ga,Mn)As au moyen de l'hydrogénation



JURY

M. Viret (rapporteur)  
J. Cibert (rapporteur)  
J-M. George (examineur)  
B. Clerjaud (examineur)  
A. Lemaître  
Y. Guldner (directeur de thèse)



*À Andrée et Léon Cahn*





# Remerciements

Je remercie Joël CIBERT et Michel VIRET d'avoir rapporté ma thèse, Jean-Marie GEORGE et Bernard CLERJAUD d'avoir accepté d'en être les examinateurs. C'est un honneur pour moi d'avoir pu compter sur leur présence dans mon jury de soutenance.

Je remercie Yves GULDNER d'avoir accepté, au pied levé, d'être mon directeur de thèse, et Jean-Yves MARZIN de m'avoir accueillie au Laboratoire de Photonique et Nanostructures au cours de mon stage de DEA, puis de ma thèse.

Avoir eu la possibilité de faire ma thèse au LPN est une chance dont j'ai mesuré l'ampleur au quotidien pendant ces trois années. La concentration d'autant de compétences scientifiques, techniques et technologiques en font réellement un cadre privilégié [sans parler du sous-bois pour aller courir]. Je voudrais donc remercier tous ceux qui m'ont apporté leur aide, depuis la conception de la plaque jusqu'aux mesures de l'échantillon :

Aristide LEMAÎTRE et Audrey MIARD pour les nombreux échantillons qu'ils ont fait sortir du bati manganèse, me donnant entière souplesse et liberté dans mon exploration du matériau, Ludovic LARGEAU et Olivia MAUGUIN pour leurs caractérisations z'X, rapides et souriantes, Frank GLAS et Gilles PATRIARCHE pour leurs précieuses analyses TEM, et leur patience infinie pour m'expliquer les dislocations, et Noëlle GOGNEAU pour m'avoir initiée à l'AFM. Pour compléter le tableau des permanents d'Elphyse, c'est aussi Jean-Christophe HARMAND, Isabelle SAGNES et Laurent TRAVERS que je tiens à remercier pour leur gentillesse, leur soutien, leur écoute, et leurs conseils. C'est une chance d'avoir pu évoluer dans un groupe aussi pluri-disciplinaire, dynamique, et soudé.

Pour la partie nano-fab, je tiens à remercier l'ensemble des personnes travaillant au frais, en salle blanche, et tout particulièrement Laetitia et Laurent à la métallisation, David pour le bati hydrogénation, Luc, Edmond et Christian pour les images MEB, Karim pour le bonding, et enfin, Giancarlo et Laurent pour les lithographies électroniques.

A l'étape des mesures, je remercie chaleureusement, tant pour leurs coups de main techniques que pour les discussions scientifiques qui en ont découlé : Sophie BOUCHOULE au polaron, Yong JIN et Ulf GENNSER à l'effet Hall, Olivier KREBS et Arek KUDELSKI pour les manips à haut champ, et enfin l'atelier (Nicolas, Gilbert et Laurent) pour la p'tite pièce qui a donné des belles manips...

Pour les (quelques) manips n'existant pas (encore?) au LPN, j'ai été amenée à collaborer avec de nombreux laboratoires français. Je les remercie de m'avoir ac-

cueillie avec confiance, et d'avoir porté un intérêt à mon travail, parfois fort éloigné de leurs sujets de recherche.

Je tiens avant tout à exprimer toute ma gratitude et mon respect envers Nicolas VERNIER et Jacques FERRÉ pour l'accueil enthousiaste et sans réserves qu'ils m'ont fait au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, où ils m'ont initiée à la magnéto-optique, ouvrant la voie à une fructueuse collaboration, et une étude centrale de ma thèse. Leur disponibilité et leur bonne humeur, leur expertise et leurs dons d'expérimentateurs ont été un tuteur scientifique et humain fondamental au cours de ma thèse. Je remercie également Jean-Pierre JAMET et André THIAVILLE pour nos échanges trop rares mais fructueux, ainsi que Jean-Paul ADAM, thésard en 3<sup>ème</sup> année au LPS (et qui avait sûrement mieux à faire) sans qui je n'aurais jamais pu boucler les jolies manip avant le jour-J.

Je remercie Jürgen von BARDELEBEN et Khashayar KHAZEN à l'Institut des Nanosciences de Paris, pour la quantité de spectres FMR qu'ils ont réalisés et analysés afin de mieux comprendre l'anisotropie magnétique de nos couches. Au delà des manip, ils ont toujours cherché à ne laisser aucune zone d'ombre, et à chercher la p'tite bête dans l'étude que nous avons menée en commun. Khashayar, je te souhaite une glorieuse fin de thèse, et une longue vie de chercheur, dans quelque pays que ce soit.

De nombreuses personnes m'ont apporté une aide plus ponctuelle, mais non moins précieuse, parmi lesquels Bernard JUSSERAND et Florent PEREZ pour la spectroscopie Raman, Fabrice WILHEM et Andrei ROGALEV pour le XANES, Yoshino HOSHINO et Ian VICKRIDGE pour le RBS, Stéphane FUSIL pour le CT-AFM, Jan ZEMEN pour les calculs  $k.p$ , et enfin Frédéric BERNARDOT, Rose-Marie GALÉRA, Michel VIRET, Richard MATTANA, Marc ELSEN, Yves DUMONT, et Philippe MONOD qui m'ont fait (ou permis de faire) des mesures SQUID dans leur laboratoire.

A cela s'ajoutent les chercheurs que j'ai eu la chance de croiser ou côtoyer au cours de ces trois années, dont Romain GIRAUD, Catherine GOURDON, Vincent JEUDY, Georges BOUZERAR, Alain MAUGER, Bernard CLERJAUD, Sebastian GÖNNENWEIN, et Henri JAFFRES. Je les remercie d'avoir pris le temps de commenter et questionner mon travail de façon critique, constructive, et pédagogique.

Aristide, je te remercie de m'avoir fait confiance dès le stage de DEA, et de m'avoir donné goût à la recherche. Peu de thésards dans mon entourage peuvent se vanter d'avoir eu un encadrant aussi passionné mais patient, rigoureux scientifiquement mais optimiste, dynamique et compréhensif, attentif tout en me laissant libre. Je ne savais pas dans quoi je m'embarquais avec toi au printemps 2004 (à part des posters orange), mais je ne l'ai pas regretté une seconde. Merci, donc.

Et puis il y a tous les djeunzes (et moins djeunzes...) avec qui j'ai pu bien rigoler (merci pour Vincennes et le Morvan), me changer les idées (et pas qu'en me grillant des neurones), et partager mes misères d'apprentie chercheuse : Adel, Joseph, Yanko, Damien, Romain, Adrien, Marta, Christophe, Liza, Maria, Laurent, Yann, Caroline...

Merci enfin à ceux qui habitent loin d'avoir été là quand il le fallait, d'avoir rapproché Ithaca, Boston ou Seattle de Paris. L'Atlantique est grand, mais il n'y paraît rien. Merci à mes parents de m'avoir autant soutenue, d'y avoir cru plus tôt, et plus fort que moi-même, d'avoir été aussi patients au cours de ces longues années d'étude et d'humeur acariâtre. Je ne vous remercierai jamais assez pour l'aventure de Winchester qui nous a ouvert tant de portes. Merci enfin à mon frère Marco dont le soutien m'est indispensable, et à qui je ne dis pas assez souvent à quel point je suis fière de lui.

"Mieux vaut allumer une chandelle que maudire l'obscurité"  
*Fortune Cookie, 2005*

# Table des matières

## Introduction

<b>1</b>	<b>Présentation de (Ga,Mn)As</b>	
	Contexte de l'étude	<b>5</b>
<b>I</b>	<b>Généralités</b>	<b>7</b>
I.1	Structure cristalline et croissance . . . . .	7
I.1.1	Premiers échantillons : 1980-1990 . . . . .	7
I.1.2	Conditions de croissance . . . . .	7
I.1.3	Défauts . . . . .	8
I.2	Structure électronique - de l'ion <i>Mn</i> isolé à la bande d'impureté . . .	10
I.2.1	Configuration électronique . . . . .	10
I.2.2	Niveau accepteur du manganèse . . . . .	11
I.3	Origines du ferromagnétisme . . . . .	12
I.4	Structure de bande . . . . .	16
I.5	Traitement en champ moyen de la phase ferromagnétique . . . . .	19
I.5.1	Énergies libres, température de Curie . . . . .	19
I.5.2	Anisotropie magnétique . . . . .	22
I.5.3	Limitations, théories alternatives . . . . .	27
I.6	Densité d'états, polarisation des porteurs et des manganèses . . . . .	28
I.7	Comparaison aux semiconducteurs II-VI magnétiques . . . . .	29
<b>II</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>31</b>
II.1	Mesures d'aimantation . . . . .	31
II.1.1	Magnétométrie . . . . .	31
II.1.2	Magnéto-transport - effet Hall anormal . . . . .	33
II.1.3	Effets magnéto-optiques - réflectivité différentielle polaire . . .	37
II.2	Mesure d'anisotropie magnétique - Résonance Ferromagnétique . . . .	40
II.3	Détermination de la densité de porteurs . . . . .	42
II.3.1	Magnéto-transport - Effet Hall anormal . . . . .	42
II.3.2	Effet Raman . . . . .	44
II.3.3	Électro-capacitance chimique - <i>ECV</i> . . . . .	47
II.4	Observation de domaines magnétiques . . . . .	49

<b>III Les défauts</b>	<b>51</b>
III.1 Les différents types de défauts . . . . .	51
III.1.1 Arsenics en anti-sites . . . . .	51
III.1.2 Manganèses interstitiels . . . . .	52
III.2 Diminuer $[Mn_i]$ pour augmenter la $T_C$ . . . . .	55
III.2.1 Recuits post-croissance . . . . .	55
III.2.2 Hydrogénation in-situ . . . . .	59
<b>2 Effets magnétiques, structuraux, et électroniques de l'hydrogène sur (Ga,Mn)As</b>	<b>63</b>
<b>I Effets de l'hydrogène sur (Ga,Mn)As</b>	<b>65</b>
I.1 Intérêt de l'hydrogénation pour l'étude (Ga,Mn)As . . . . .	65
I.2 Hydrogénation par plasma mono-atomique . . . . .	69
I.2.1 Plasma utilisé . . . . .	69
I.2.2 Optimisation du procédé . . . . .	70
I.2.3 État de surface . . . . .	72
I.3 Le complexe (Mn,H) : étude structurale . . . . .	72
I.3.1 Dilatation de la maille hydrogénée . . . . .	72
I.3.2 Modes vibrationnels locaux . . . . .	73
I.3.3 De l'existence de la liaison $Mn - H$ . . . . .	76
I.4 Diffusion de l'hydrogène . . . . .	78
I.4.1 Énergie d'activation des complexes hydrogénés . . . . .	78
I.4.2 Profil en profondeur . . . . .	82
I.4.3 Profil latéral . . . . .	84
I.5 État de spin . . . . .	85
I.5.1 Résonance Paramagnétique Électronique . . . . .	86
I.5.2 Absorption X au seuil K du manganèse (XANES) . . . . .	86
I.6 Apparition d'une phase paramagnétique . . . . .	88
<b>3 Effets de bande de valence sur le magnétisme de (Ga,Mn)As</b>	<b>91</b>
<b>I Contrainte épitaxiale</b>	<b>95</b>
I.1 Couche en compression . . . . .	96
I.2 Couche en tension . . . . .	96
I.2.1 Structure . . . . .	96
I.2.2 Anisotropie magnétique . . . . .	98
<b>II Couche en compression</b>	<b>101</b>
II.1 État de l'art . . . . .	101
II.2 Présentation des échantillons . . . . .	101
II.2.1 Procédé de fabrication . . . . .	101
II.2.2 Diffraction de rayons X . . . . .	103
II.3 Températures de Curie . . . . .	103

II.4	Détermination de la densité de porteurs . . . . .	107
II.4.1	Effet Hall haute température . . . . .	107
II.4.2	Spectroscopie Raman . . . . .	109
II.4.3	Effet Hall fort champ . . . . .	112
II.4.4	Densité de porteurs : résumé et conclusions . . . . .	115
II.5	Cycles d'hystérésis . . . . .	117
II.5.1	Champ magnétique perpendiculaire au plan . . . . .	118
II.5.2	Champ magnétique parallèle au plan . . . . .	118
II.6	FMR et coefficients d'anisotropie magnétique . . . . .	122
II.6.1	Spectres FMR . . . . .	122
II.6.2	Axes faciles magnétiques entre 4 K et $T_c$ . . . . .	123
II.6.3	Coefficients d'anisotropie magnétique . . . . .	125
II.7	Mécanismes de retournement d'aimantation . . . . .	127
II.7.1	Champ magnétique dans le plan . . . . .	129
II.7.2	Champ magnétique perpendiculaire au plan . . . . .	129
II.8	Transport et magnéto-résistance . . . . .	130
II.8.1	Comportement métallique ou isolant . . . . .	130
II.8.2	Magnéto-résistance . . . . .	131
<b>III</b>	<b>Couche en tension</b> . . . . .	<b>137</b>
III.1	Présentation des échantillons . . . . .	137
III.2	Températures de Curie et densités de porteurs . . . . .	138
III.3	Cycles d'hystérésis . . . . .	140
<b>4</b>	<b>Domaines magnétiques</b> . . . . .	<b>145</b>
<b>I</b>	<b>Rappels</b> . . . . .	<b>149</b>
I.1	Historique . . . . .	149
I.2	Grandeurs caractéristiques dans (Ga,Mn)As . . . . .	150
I.2.1	Longueur et constante d'échange . . . . .	151
I.2.2	Auto-organisation en domaines . . . . .	151
I.2.3	Parois de domaines . . . . .	152
I.2.4	Limites monodomaine et super-paramagnétique . . . . .	153
I.3	Dynamique d'aimantation . . . . .	154
I.3.1	Retournement d'aimantation . . . . .	154
I.3.2	Déplacement de paroi induit par un champ magnétique . . . . .	155
I.3.3	Déplacement de paroi induit par un courant polarisé . . . . .	156
<b>II</b>	<b>Couche continue</b> . . . . .	<b>157</b>
II.1	État de l'art pour les DMS et (Ga,Mn)As . . . . .	157
II.2	Résultats expérimentaux . . . . .	158
II.2.1	Mesures d'aimantation magnéto-optiques (MO) . . . . .	158
II.2.2	Dynamique de renversement . . . . .	160
II.2.3	Microscopie de domaines magnétiques . . . . .	161
II.2.4	Parois à 360° à saturation . . . . .	162
II.3	Conclusions et perspectives : couche continue . . . . .	163



<b>III Structuration magnétique</b>	<b>165</b>
III.1 État de l'art . . . . .	165
III.2 Fabrication des échantillons . . . . .	166
III.3 Plots ferromagnétiques . . . . .	168
III.3.1 Plots microniques : échantillons . . . . .	168
III.3.2 Renversement d'aimantation . . . . .	169
III.3.3 Distribution des $H_{sw}$ , effet de la taille et de la température . . . . .	172
III.3.4 Analyse et discussion . . . . .	173
III.3.5 Plots nanométriques . . . . .	176
III.4 Pistes ferromagnétiques . . . . .	178
III.4.1 État de l'art de mesures de vitesse de propagation de parois de domaines . . . . .	178
III.4.2 Pistes de (Ga,Mn)As structurées par hydrogénation . . . . .	180
III.5 Conclusions : plots et pistes de (Ga,Mn)As . . . . .	184
<b>Conclusion</b>	
<b>Annexes</b>	
<b>A Analyses structurales</b>	<b>187</b>
A.1 Diffraction de Rayons X - <i>XRD</i> . . . . .	187
A.2 Microscopie à Transmission Électronique (MET) . . . . .	189
A.3 Channeling Rutherford Backscattering - (c-RBS) . . . . .	190
A.4 Secondary Ion Mass Spectrometry - <i>SIMS</i> . . . . .	192
<b>B Unités, constantes et ordres de grandeurs</b>	<b>193</b>
B.1 Principales unités magnétiques cgs et S.I . . . . .	193
B.2 Constantes fondamentales . . . . .	193
B.3 Ordres de grandeurs pour (Ga,Mn)As . . . . .	194
B.3.1 Structure, croissance . . . . .	194
B.3.2 Transport . . . . .	194
B.3.3 Magnétisme . . . . .	194
<b>C Procédés technologiques</b>	<b>195</b>
<b>D Théorie de champ moyen : formulaire</b>	<b>197</b>
D.1 Hamiltoniens . . . . .	197
D.2 Énergies libres des manganèses et de porteurs . . . . .	199
<b>E Propagation de parois de domaines induite par un courant polarisé</b>	<b>201</b>
E.1 Mesures de vitesses de propagation de domaine . . . . .	201
E.2 Mesure de la température effective dans la piste . . . . .	202
E.3 Origine du déplacement des parois de domaines . . . . .	202
E.4 Avantages de la structuration magnétique par hydrogénation . . . . .	203
<b>Bibliographie</b>	
<b>Publications &amp; Communications</b>	

# Introduction

En août 2006, alors que Samsung met sur le marché les premiers ordinateurs sans disque dur, Freescale vend ses premières MRAM (Magnetic Random Access Memories). Les premières reposent sur une mémoire flash, où une grille flottante manipule la *charge* de l'électron. Les secondes sont en revanche l'aboutissement de vingt ans d'efforts de recherche pour utiliser le *spin* de l'électron pour stocker et manipuler l'information : l'espoir de créer des composants à courant (de spin) non-dissipatif, donc à très basse consommation, mais aussi celui de trouver une solution à la fin du CMOS annoncée par la loi de Moore.

Après les premières mises en évidence à la fin des années 1980 d'un transport électronique dépendant du spin dans des multicouches ferromagnétiques à barrières métalliques ou isolantes [12, 73], il a rapidement été envisagé d'incorporer ces effets à des structures semi-conductrices. L'objectif était entre autres de profiter du temps de vie des porteurs plus longs que dans les métaux, pour faciliter la manipulation du spin [9]. Deux domaines se trouvent ainsi combinés - la physique des semiconducteurs et le magnétisme - avec pour objectif de réaliser le stockage, la manipulation et la détection de l'information sur un même composant. Trois voies sont actuellement explorées : les semiconducteurs non-magnétiques, où l'on exploite l'interaction spin-orbite (transistor Datta et Das [54]), les structures hybrides semiconducteur/ferromagnétique, et enfin, les matériaux multifonctionnels, à la fois semiconducteurs et ferromagnétiques.

Parallèlement aux progrès de l'électronique de spin dans les semiconducteurs usuels, s'est donc engagée la recherche d'un matériau ferromagnétique à température de Curie bien supérieure à 300 K, à polarisation de spin élevée [195], et intégrable aux technologies semiconducteur existantes. Différents types d'électrodes ont ainsi été proposées : des métaux de transition ou oxydes ferromagnétiques [181], ou encore des semiconducteurs magnétiques. Ces derniers ont des propriétés magnétiques variées, et ont l'avantage de ne pas présenter les problèmes de réactivité chimique, ou d'adaptabilité d'impédance rencontrés dans les structures hybrides métal/semiconducteur.

Les semiconducteurs magnétiques ont commencé à être étudiés bien avant les débuts de l'électronique de spin. Ainsi, c'est plus d'une vingtaine d'alliages différents qui ont été envisagés depuis les années 1960, comme par exemple des matériaux à base de terres rares ou de chrome ( $EuS$ ,  $CdCr_2Se_4$ ) ordonnés selon un réseau périodique [245]. Dix ans plus tard, une nouvelle famille de matériaux, les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) voyait le jour, où les dopants magnétiques (Mn,

Fe, Co, Cr) substituent de façon aléatoire les cations de matrices semi-conductrices II-VI (CdTe, ZnTe, HgTe, ZnS, CdS). Cette approche permet une bonne adaptation aux composants semi-conducteurs, mais, comme les chalcogénures à base de terres rares, donnaient alors majoritairement des phases anti-ferromagnétiques, paramagnétiques, ou verres de spin à cause de la compétition entre interactions de super-échange anti-ferromagnétique, et interactions de double échange ferromagnétique.

Un vif regain d'intérêt de la communauté a été suscité par la découverte en 1989 et 1996 d'une phase ferromagnétique homogène dans les semiconducteurs magnétiques III-V (In,Mn)As et (Ga,Mn)As [156, 163]. La mise en évidence qu'elle résultait d'une interaction entre spins manganèse induite par les trous apportés par les dopants [162] a déclenché une série de percées expérimentales, comme le contrôle du ferromagnétisme par un champ électrique externe [161], la détection optique de taux de polarisation jusqu'à 85% [78], des magnéto-résistances tunnel (TMR) de plus de 1000% dans des nanoconstrictions [186] ou encore l'obtention pour (Ga,Mn)As de températures de Curie supérieures à 170 K pour des couches fines [250], et proches de l'ambiante pour des structures à modulation de dopage [159]. Différents outils théoriques [62, 188] ont par ailleurs permis de rendre compte d'effets originaux dans ces matériaux, comme la TMR anisotrope, ainsi que la forte dépendance des propriétés magnétiques, en particulier de l'anisotropie magnétique, sur la forme et le remplissage de la bande de valence hébergeant les porteurs. Malgré une température de Curie faible, ces calculs continuent de stimuler les travaux expérimentaux sur (Ga,Mn)As, matériau modèle grâce auquel explorer les propriétés de transport, la dynamique des porteurs et de l'aimantation, ou encore, les effets de confinement quantique dans les DMS.

Ce travail de thèse a consisté en une étude approfondie de (Ga,Mn)As. A travers deux études, nous avons cherché à établir des liens entre ses propriétés microscopiques (structure de bande, coefficients d'anisotropie magnétique, longueur d'échange) et macroscopiques (température de Curie, anisotropie magnétique, coercivité et domaines magnétiques). Il s'agissait entre autres de mettre à l'épreuve les théories, initialement développées pour décrire le ferromagnétisme des *métaux*, décrivant (Ga,Mn)As. Pour ces deux études, nous avons utilisé l'hydrogène pour contrôler la densité de porteurs de nos couches.

**1.** Le premier projet a consisté en une exploration systématique de la sensibilité des propriétés magnétiques ( $T_c$ , anisotropie magnétique, transport) en fonction de la morphologie de la bande de valence. Celle-ci a été modifiée en jouant sur l'énergie de Fermi (via la densité de porteurs), l'échange (via la température), ou la position relative des sous-bandes (via la contrainte épitaxiale). Il s'agissait entre autres de comparer nos résultats aux prédictions théoriques de champ moyen [61, 62, 1].

Un des problèmes expérimentaux qui est apparu est le découplage des dopages électrique ( $p$ ) et magnétique ( $x_{Mn}$ ), afin de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois. Contrairement aux II-VI magnétiques où ils sont contrôlables indépendam-

ment [77, 92], les porteurs sont dans notre cas apportés par les dopants magnétiques  $Mn^{2+}$  substituant les cations  $Ga^{3+}$  dans la maille. A l'heure actuelle, les solutions proposées consistent à faire diminuer la quantité de défauts donneurs par des recuits *post-croissance* [69, 140, 120], à codoper *in-situ* les couches [196, 199], ou encore à concevoir des structures à modulation de dopage [81]. Elles ne font cependant varier  $p$  que sur un ordre de grandeur, et n'assurent pas une concentration constante d'ions manganèse actifs. Nous avons donc développé un procédé d'hydrogénation des couches pour moduler  $p$  à  $x_{Mn}$  constante.

**2.** Le deuxième projet s'est intéressé aux mécanismes de renversement d'aimantation (statique et dynamique) dans des couches continues, et dans des systèmes dont la taille s'approche des grandeurs caractéristiques de (Ga,Mn)As : largeur de domaine, ou limite super-paramagnétique. L'objectif principal de cette étude était de comparer les propriétés de ce matériau magnétique *dilué* aux théories des domaines établies dans les métaux. De façon plus exploratoire, il s'agissait ensuite de comparer les champs ou densités critiques de renversement de l'aimantation aux performances actuelles de microstructures métalliques.

La structuration magnétique nécessaire à ce type d'étude se fait traditionnellement par dépôt d'un masque, puis par gravure [261, 230]. Nous nous sommes proposé de réaliser des micro- voire nano-structures magnétiques de façon alternative, en exploitant le fait que la phase ferromagnétique de (Ga,Mn)As provient de la présence de porteurs délocalisés. Nous avons ainsi cherché à créer des motifs ferromagnétiques au sein d'une couche paramagnétique en supprimant localement la densité de porteurs, par une technique originale de passivation par hydrogène.

Ces deux études reposent donc sur le contrôle global ou local de la densité de porteurs au sein d'une couche de (Ga,Mn)As. Pour ce faire, nous avons adapté une technique de passivation par plasma d'hydrogène mono-atomique mise au point pour les semiconducteurs dopés GaAs, InP ou Si dans les années 1970 [49, 44]. La phase magnétique de (Ga,Mn)As étant induite par les porteurs, l'hydrogénation a deux conséquences : la modulation de la densité de porteurs à concentration de manganèse constante, et la modification contrôlée d'une phase ferromagnétique en une phase paramagnétique.

Ce manuscrit est donc organisé comme suit :

**Partie 1 :** Présentation générale du matériau, avec dans le **Chapitre I** une description détaillée de sa structure, des origines de sa phase ferromagnétique et de la théorie de champ moyen la décrivant, dans le **Chapitre II**, une revue des méthodes expérimentales utilisées, et enfin un court **Chapitre III** où est détaillée l'influence des défauts dans ce matériau.

**Partie 2 :** Présentation de la technique de passivation par hydrogène, et de ses principaux effets structuraux, électriques, et magnétiques sur (Ga,Mn)As. La maîtrise de ce procédé a ensuite permis d'aborder nos deux projets :

**Partie 3 :** Étude systématique (magnéto-transport, magnétométrie, résonance

ferromagnétique) des effets de bande de valence sur le magnétisme de (Ga,Mn)As. Nous avons observé l'influence de la contrainte (**Chap. I**), puis de la densité de porteurs pour une couche en compression (**Chap. II**) et en tension (**Chap. III**).

**Partie 4** : Étude des domaines magnétiques de (Ga,Mn)As (magnéto-transport, magnéto-optique). Après un court résumé des grandeurs caractéristiques liées aux domaines (**Chap. I**), nous présentons l'étude des domaines magnétiques et du renversement d'aimantation sur des couches continues (**Chap. II**), puis sur des micro- et nano-structures réalisées par hydrogénation (**Chap. III**).

\* \* \*

# Première partie

## Présentation de (Ga,Mn)As Contexte de l'étude



# Chapitre I

## Présentation de (Ga,Mn)As

### I.1 Structure cristalline et croissance

#### I.1.1 Premiers échantillons : 1980-1990

Les premiers échantillons de GaAs dopés Mn ont été réalisés à la fin des années 1970, par des méthodes de type Czochralski, où des monocristaux sont obtenus par tirage à partir d'un bain en fusion. Contrairement aux semiconducteurs magnétiques II-VI, l'étude du matériau a alors rapidement été limitée par la faible solubilité du manganèse dans GaAs, des précipités de MnAs apparaissant au-delà de quelques fractions de pourcent de manganèse. Le dopage était de plus peu uniforme au sein de la couche [4]. L'utilisation de l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) hors équilibre au début des années 1980 a permis de déposer des couches cristallines dopées au-delà de la limite thermodynamique, mais la précipitation d'agrégats de MnAs demeurait un problème [56]. Quelques années plus tard, Munekata *et al.* [156] ont mis en évidence qu'une croissance *basse température* donnait des couches uniformément dopées, et sans phase secondaire.

La fenêtre de dopage  $[Mn]$  et de température de substrat  $T_s$  permettant d'obtenir des couches ferromagnétiques, sans agrégats de MnAs ni transition vers des phases polycristallines, est néanmoins assez étroite, comme le montre le diagramme élaboré par Ohno *et al.* [160] à la fin des années 1990 (Fig. I.1b).

#### I.1.2 Conditions de croissance

Toutes les couches présentées dans ce manuscrit ont été réalisées au Laboratoire de Photonique et Nanostructures, par Aristide Lemaître ou Audrey Miard.

Une couche tampon haute température (580°C) d'un demi-micron est déposée sur un substrat GaAs (001), avant de faire croître la couche de (Ga,Mn)As à basse température (250°C). Des couches intermédiaires peuvent éventuellement être déposées, comme GaAs :Be, (Ga,Al)As ou (Ga,In)As. La température du substrat est suivie *in situ* par un pyromètre, dont la limite inférieure de fonctionnement se trouve autour de 250°C. Pour les couches requérant des températures de croissance inférieures, la



température est estimée par le thermocouple relié au porte-substrat.

Le dopage voulu est contrôlé par la température de la cellule de manganèse, étalonnée par des mesures de diffraction de rayons X (XRD) en début de campagne de croissance<sup>1</sup>. La cellule est chauffée par deux filaments à chacune de ses extrémités, mais essentiellement par celui du haut, pour empêcher la formation d'un opercule de manganèse obturant le creuset. La température est régulée par un thermocouple situé en bas de la cellule, le plus proche possible de la charge.

Campion *et al.* ont montré que l'utilisation de dimères d'arsenic  $As_2$  au lieu de tétramères  $As_4$  diminuait l'incorporation de défauts ponctuels, et donnait ainsi des couches de bien meilleure qualité [39]. C'est l'espèce qui a été utilisée au laboratoire, en choisissant le rapport des flux entre  $As_2$  et  $Ga$  le plus proche de la stoechiométrie Ga :As. La vitesse de croissance est de l'ordre de  $0,7 \mu m$  par heure. L'état de surface de la couche est suivi *in-situ* par RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction), qui permet entre autres de mettre en évidence l'apparition d'une éventuelle phase secondaire, et de vérifier la bidimensionnalité de la croissance.

Contrairement au diagramme de phase présenté en Fig. I.1b, l'optimisation des paramètres de croissance pour de faibles épaisseurs (50 nm) permet désormais d'incorporer jusqu'à 13% de manganèse, tout en gardant une couche métallique et ferromagnétique. Au-delà, des macles apparaissent, et la qualité de la couche se détériore rapidement.

### I.1.3 Défauts

La maille de  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  idéale (Fig. I.1a) consiste en une maille blende de zinc de GaAs dans laquelle une partie des ions gallium a été remplacée aléatoirement par des atomes de manganèse [209].

La croissance basse température (BT) de (Ga,Mn)As entraîne cependant la formation de défauts bien connus du GaAs BT : **arsenics en anti-site gallium** ( $As_{Ga}$ ) [24] et, en très faible quantité, lacunes de gallium ( $V_{Ga}$ ) [219]. D'autre part, la faible solubilité du manganèse dans la matrice GaAs mène à l'incorporation préférentielle de cet atome en site **interstitiel**,  $Mn_i$ , lorsque le dopage augmente. Ces défauts sont chacun présents autour de  $2 \cdot 10^{20} cm^{-3}$  atomes, soit environ 20% du nombre total d'atomes de manganèse pour les  $Mn_i$ , et quelques pourcent du total des éléments III pour les arsenics en anti-site.

Les propriétés magnétiques et électroniques de (Ga,Mn)As sont très sensibles à la position des atomes de  $Mn$  dans la matrice [264]. Pour l'heure, nous ne détaillerons pas plus l'origine et les effets de ces défauts, car nous y consacrerons un chapitre entier plus loin dans cette partie (**Chap. 3**). Contentons nous de dire qu'ils diminuent - de façon indirecte - la densité de porteurs libres, la température de Curie et l'aimantation à saturation.

---

<sup>1</sup> Voir **Annexe A** pour la description de cette technique, et de ses limitations.

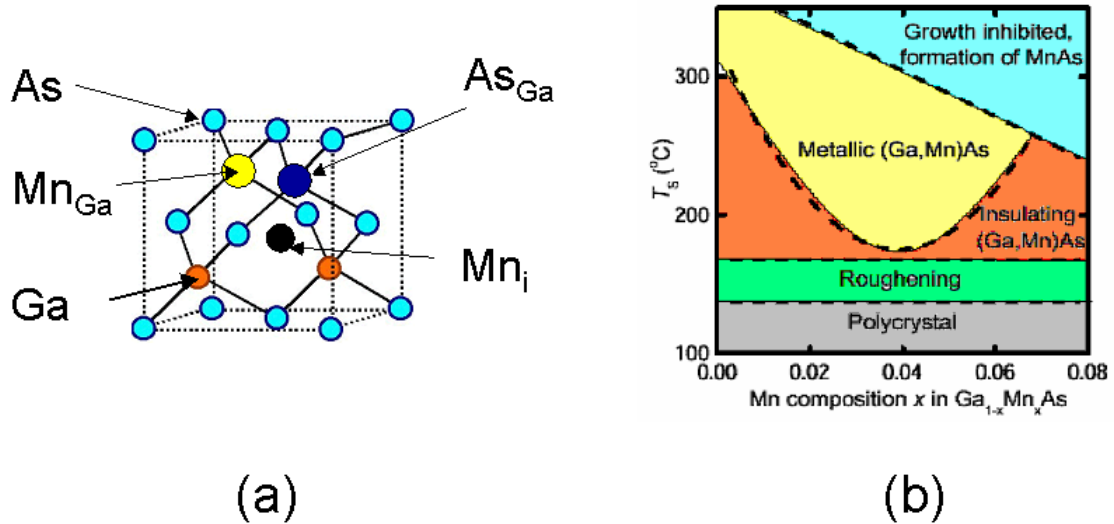


FIG. I.1 – (a) Maille de (Ga,Mn)As. Les atomes d'arsenic en anti-site, et de manganèse en interstitiel sont les principaux défauts. (b) D'après Ohno *et al.* [160] : diagramme de phase de la qualité cristalline du (Ga,Mn)As en fonction des paramètres de croissance ( $T_{substrat}$ ,  $x_{Mn}$ ). Les phases isolantes peuvent dans certaines conditions également être ferromagnétiques. Il est désormais possible d'incorporer jusqu'à 13% de manganèse sans précipiter de MnAs.

### *Techniques de croissance alternatives pour (Ga,Mn)As*

Nous n'avons utilisé que des substrats GaAs (001) pour nos couches. Des effets originaux sur la contrainte épitaxiale, l'anisotropie magnétique, ou la transparence de la couche peuvent être obtenus en utilisant d'autres substrats comme GaAs (311)A et (311)B, ZnSe ou Si (001) par exemple. Nous aurons l'occasion d'évoquer leur utilité au cours du manuscrit.

Par ailleurs, mentionnons qu'une technique modifiée d'EJM peut également être utilisée : l'épitaxie assistée par migration (Migration Enhanced Epitaxy, MEE) ou encore épitaxie par couche atomique (Atomic Layer Epitaxy, ALE) qui consiste en un dépôt alterné de monocouches atomiques de groupe III, puis de groupe V [189, 190, 105].

Si la grande majorité des échantillons étudiés à l'heure actuelle sont faits par EJM, citons également quelques techniques alternatives :

#### **MOCVD (Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition) :**

Les hautes températures (400-600°C) nécessaires à la décomposition des précurseurs entraînent généralement la précipitation d'agrégats de MnAs [94]. Ce n'est donc pas une technique de croissance de choix pour (Ga,Mn)As, sauf pour de faibles dopages en manganèse.

#### **Implantation ionique et fusion assistée par laser pulsé (II-PLM)**

Dubon *et al.* [221, 64] ont développé une technique alternative de croissance de semiconducteurs magnétiques en adaptant une méthode de recuit assisté par laser ("pulsed laser annealing") mise au point dans les années 1970. Pour réaliser une couche de (Ga,Mn)As,

le substrat GaAs est tout d'abord implanté d'ions manganèse, puis irradié par un laser excimer. La chaleur ainsi transmise à l'échantillon fait fondre la partie supérieure de la couche, et combine les espèces. La couche cristalline finale est obtenue par solidification épitaxiale. Les couches de (Ga,Mn)As ainsi produites ont des caractéristiques magnétiques ( $M_{sat}$ ,  $T_c$ ) proches de celles faites par EJM.

## I.2 Structure électronique - de l'ion $Mn$ isolé à la bande d'impureté

### I.2.1 Configuration électronique

Dans une maille idéale, les atomes de manganèses sont incorporés exclusivement en position substitutionnelle, dans un état fondamental  ${}^6A_1$ . Le champ cristallin ressenti dans la coordination tétraédrique lève la dégénérescence des niveaux  $3d$  pour former deux bandes,  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) et  $e_{2g}$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ). Différentes configurations électroniques sont alors envisageables suivant la manière dont l'atome de manganèse satisfait sa valence au gallium : configuration neutre  $A^0$  ( $d^4$  ou  $d^5+h$ , avec un porteur faiblement lié autour du manganèse), ou configuration ionisée  $A^-$  ( $d^5$ ) [141].

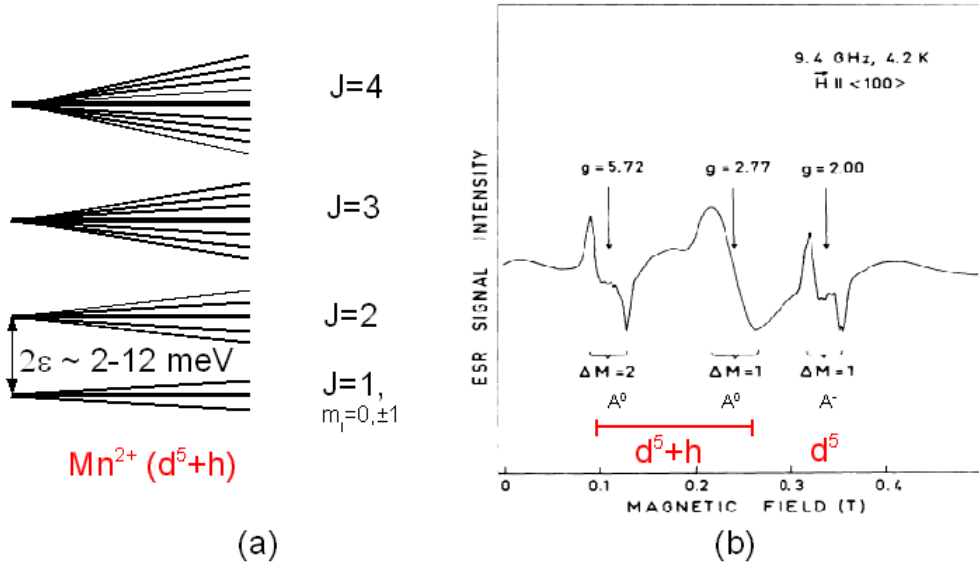


FIG. I.2 – (a) Éclatement sous champ magnétique des niveaux énergétiques (structure fine et hyperfine) d'un ion manganèse isolé en configuration  $d^5 + h$ . Valeurs de  $\epsilon$  estimées par Sapega et Linnarsson [194, 131]. (b) D'après Schneider *et al.* [203] Résonance électronique de spin (ESR) d'un échantillon GaAs :Mn ( $x_{Mn} \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) : état  $A^-$  ( $d^5$ ), et transitions associées à  $J=1$  de  $A^0$  ( $d^5 + h$ ) :  $\Delta M = 1$  ( $g = 2, 77$ ) et  $\Delta M = 2$  ( $g = 5, 72$ ).

Des mesures de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) [228] et de spectroscopie infrarouge [131] ont montré que c'est sous la forme neutre  $A^0$  ( $d^5 + h$ ) que le manganèse se trouve majoritairement<sup>2</sup>. Il possède un moment orbital  $L = 0$ , et

<sup>2</sup> Des simulations soignées de spectres XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) et XMCD (X-Ray

un spin  $S = 5/2$  faiblement couplé avec celui du porteur  $j = 3/2$ . Le facteur de Landé de l'ion manganèse passe alors de  $g = 2,00$  pour l'accepteur ionisé  $A^- (d^5)$ , à  $g = 2,77$  dans la configuration  $A^0$ .

Des mesures de photoémission [166, 165] et de magnéto-absorption [227] ont de plus montré que le niveau fondamental était  $J = 1$ , suggérant ainsi un couplage antiferromagnétique entre le spin localisé des ions manganèse et le spin des trous. L'interaction d'échange anti-ferromagnétique entre le spin  $S = \frac{5}{2}$  de l'accepteur et celui du porteur  $j = \frac{3}{2}$  engendre quatre sous-niveaux  $J = 1, 2, 3, 4$ , d'énergies<sup>3</sup>  $0, 2\epsilon, 5\epsilon$  et  $9\epsilon$ , comme a été mis en évidence par RPE dans des couches très diluées [203, 6] (Fig. I.2).

### I.2.2 Niveau accepteur du manganèse

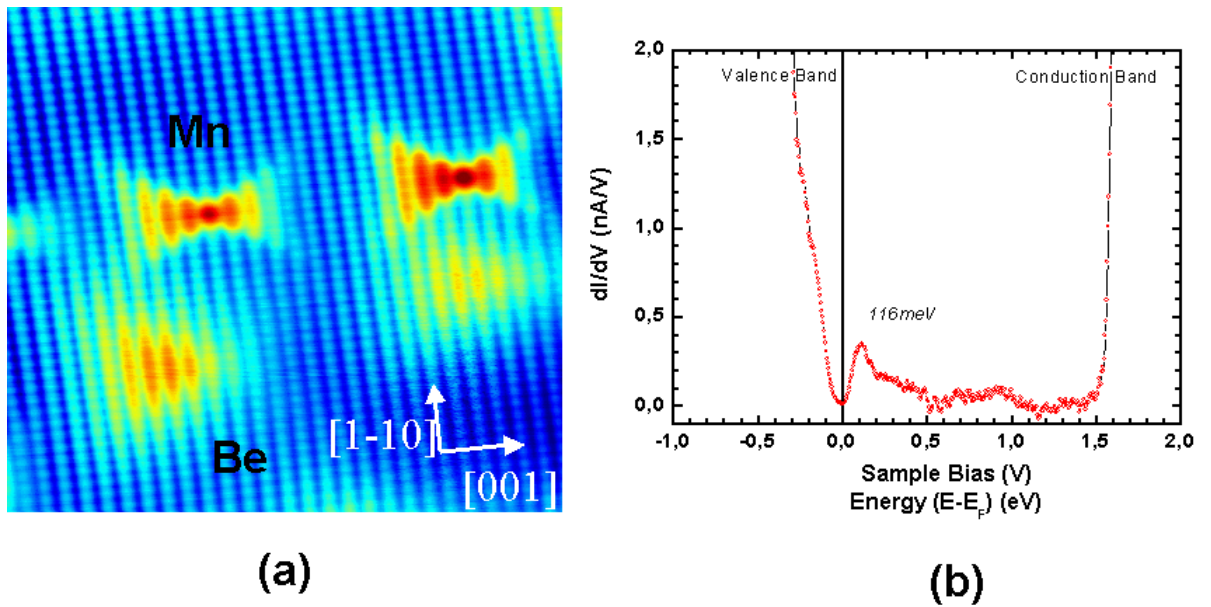


FIG. I.3 – Mesures UHV-XSTM ( $I_t = 100$  pA,  $V_b = 1,0$  V) à  $T=77$  K dans le plan de clivage GaAs(110) d'une couche co-dopée en ions manganèse ( $10^{18}$   $cm^{-3}$ ) et béryllium (J-C. Girard, LPN). (a) Formes caractéristiques des fonctions d'onde Mn (en papillon), et Be (en triangle). (b) Spectroscopie tunnel résolue spatialement : niveau accepteur d'un atome de manganèse à  $116 (\pm 10)$  meV.

L'atome de manganèse dans la matrice GaAs forme un centre accepteur situé à  $113$  meV au dessus de la bande de valence, avec un rayon de Bohr de  $a_B = 7,8$  Å. Cette énergie de liaison  $E_B$  du trou à l'accepteur est beaucoup plus élevée que la trentaine de meV rencontrée dans les dopants hydrogénoïdes habituels de GaAs,

Magnetic Circular Dichroism) [184], ainsi que les calculs *ab initio* de Sanvito *et al.* [188] suggèrent cependant la présence d'états électroniques mixtes  $3d^6$  et  $3d^5$ , avec une nette dominance de ce dernier.

<sup>3</sup> Sapega et Linnarsson *et al.* [194, 131] ont mesuré resp.  $2\epsilon = 2 - 3$  meV et  $2\epsilon = 9 - 12$  meV par spectroscopie Raman et infra-rouge.

comme Si, Be ou C<sup>4</sup>. Bhattacharjee *et al.* [18] ont cherché à en rendre compte théoriquement, en se basant sur la théorie de masse effective de Baldereschi-Lipari. En tenant uniquement compte du potentiel de Coulomb,  $E_B$  ne devrait pas excéder 53,7 meV. Ils suggèrent que l'interaction d'échange entre l'ion manganèse et son porteur contribue à quelque 26 meV supplémentaires, alors que le reste doit être attribué à une correction de cellule centrale.

Cette énergie de liaison a été déterminée expérimentalement en photoluminescence [42, 100, 122, 200] ainsi que par spectroscopie tunnel (STM) [258] sur des échantillons dilués à  $10^{17}$ - $10^{18}$  at.cm<sup>-3</sup>. En mesurant la conductance différentielle  $dI/dV$ , proportionnelle à la densité d'états locale de l'échantillon, le STM permet en effet de mettre en évidence un pic situé à 116 ( $\pm 10$ ) meV au dessus du bord de la bande de valence (Fig. I.3b). La fonction d'onde est anisotrope, d'une forme caractéristique en papillon (Fig. I.3a).

A faible dilution, il y a trop peu de porteurs pour écranter le potentiel Coulombien créé par les manganèses, et donc création d'une bande d'impureté centrée en 113 meV, autour du niveau accepteur. Les porteurs viennent peupler cette bande, avant de se délocaliser dans le haut de la bande de valence, pour des concentrations en manganèse supérieures à 0,2%<sup>5</sup>.

Différents mécanismes permettent l'apparition d'une phase ferromagnétique, suivant le dopage électrique et magnétique.

### I.3 Origines du ferromagnétisme

La phase ferromagnétique d'un matériau trouve son origine dans l'interaction d'échange, directe ou non, entre les électrons des orbitales partiellement remplies. Cette interaction d'échange fait intervenir les parties orbitale et de spin des électrons, la nature répulsive de l'interaction Coulombienne, et le caractère fermionique des porteurs, via le principe d'exclusion de Pauli. Malgré le faible dopage en ions magnétiques dans (Ga,Mn)As, les différents mécanismes d'échange initialement imaginés pour les métaux ou les oxydes sont un bon point de départ pour expliquer l'origine de ses phases magnétiques.

Dans le **ferromagnétisme itinérant de Stoner**, les électrons de la couche  $3d$  se répartissent sur les bandes de spins majoritaires/minoritaires afin que le gain d'énergie par l'échange (arrangement parallèle des spins) soit supérieur à la perte d'énergie cinétique entraînée. Ce mécanisme est peu probable dans (Ga,Mn)As, où les électrons de la couche  $3d$  ne sont pas itinérants, et où les densités d'états restent

---

<sup>4</sup> Rappelons que pour un dopant hydrogénoïde, le rayon de Bohr et l'énergie de liaison correspondant au niveau fondamental s'écrivent en fonction de la permittivité électrique relative, et la masse effective :  $a_B = 0,52\epsilon_r m_{\text{eff}}$  et  $E_1 = -\frac{13,6}{\epsilon_r^2} m_{\text{eff}}$  (en eV).

<sup>5</sup> La largeur de la bande d'impureté est de  $W \propto \exp(-\frac{r_s}{a_B})$  où  $r_s$  est la distance entre ions manganèse. Il y a fusion entre la bande d'impureté et le haut de la BV lorsque sa demi-largeur vaut  $E_B$  [240].

faibles par rapport aux métaux.

Dans le **super-échange**, les moments magnétiques situés sur des sites cationiques voisins interagissent via un atome non-magnétique qui fournit des porteurs d'échange [125]. Dans (Ga,Mn)As, cette interaction correspond à un couplage antiferromagnétique entre atomes  $Mn_{Ga}$  via deux trous (Fig. I.4 a); elle est de courte portée, et du quatrième ordre en perturbation [22]. Aucune donnée expérimentale n'est venue la quantifier, mais par comparaison avec les semiconducteurs II-VI magnétiques ( $Cd_{1-x}Mn_xTe$  par exemple), on prendra en première approximation  $J_{i-i} \approx -6 K$  [77, 125].

Dans (Ga,Mn)As, la domination des interactions ferromagnétiques la rend cependant secondaire. La faible dilution en manganèse donne par ailleurs peu de poids aux couplages  $d-d$  directs (recouvrement des orbitales peu efficace). Les interactions antiferromagnétiques seront donc simplement incluses dans la fonction de Brillouin  $M(H, T)$  en remplaçant le terme  $x_{Mn}$  par  $x_{Mn}^{eff}$  pour tenir compte des paires gelées Mn-Mn premiers voisins, et  $T$  par  $T + T_{AF}$  où  $T_{AF}$  correspond à la somme des interactions longues portées (voir **Annexe D**).

Le mécanisme du **double échange Zener** correspond à l'interaction indirecte entre cations de même espèce et de valences différentes, avec échange d'un électron de la couche  $3d$  via un atome non-magnétique. Le principe de Pauli et la conservation du spin lors de la délocalisation imposent que son spin soit opposé à ceux des atomes magnétiques, qui sont alors alignés ferromagnétiquement (Fig. I.4 b), comme démontré dans le cas de  $(La, Sr)MnO_3$  par exemple [50]. Dans (Ga,Mn)As, une version modifiée de ce mécanisme est invoquée dans les modèles de bande d'impureté (voir ci-dessous).

### Interaction induite par les porteurs : régime de faible dopage

Expérimentalement, des phases ferromagnétiques ont été observées dans (Ga,Mn)As à partir de  $x_{Mn} = 1\%$  [180], où la couche est isolante. Deux types de mécanismes sont alors invoqués :

Les porteurs sont fortement localisés dans un rayon  $r_P$  du dopant manganèse auquel ils sont couplés anti-ferromagnétiquement, formant un **polaron magnétique** (BMP) [60, 110]. Les polarons s'alignent ferromagnétiquement entre eux et leur rayon augmente de façon logarithmique avec  $1/T$ . En deçà d'une température suffisamment basse, le seuil de percolation est atteint, et une phase ferromagnétique macroscopique apparaît (Fig. I.4 c). A la percolation, seuls 20% des manganèses suffisent à l'établissement d'une phase ferromagnétique; le restant forme une phase paramagnétique qui donnera une contribution réversible lentement croissante dans les courbes d'aimantation en fonction du champ.

Dans les modèles de **bande d'impureté** [17], les porteurs se déplacent dans la matrice par sauts, afin de maximiser leur recouvrement avec la fonction d'onde des  $Mn$ , avec lesquels ils interagissent par une interaction d'échange antiferromagnétique de type Heisenberg. La conduction électrique et le couplage entre atomes de

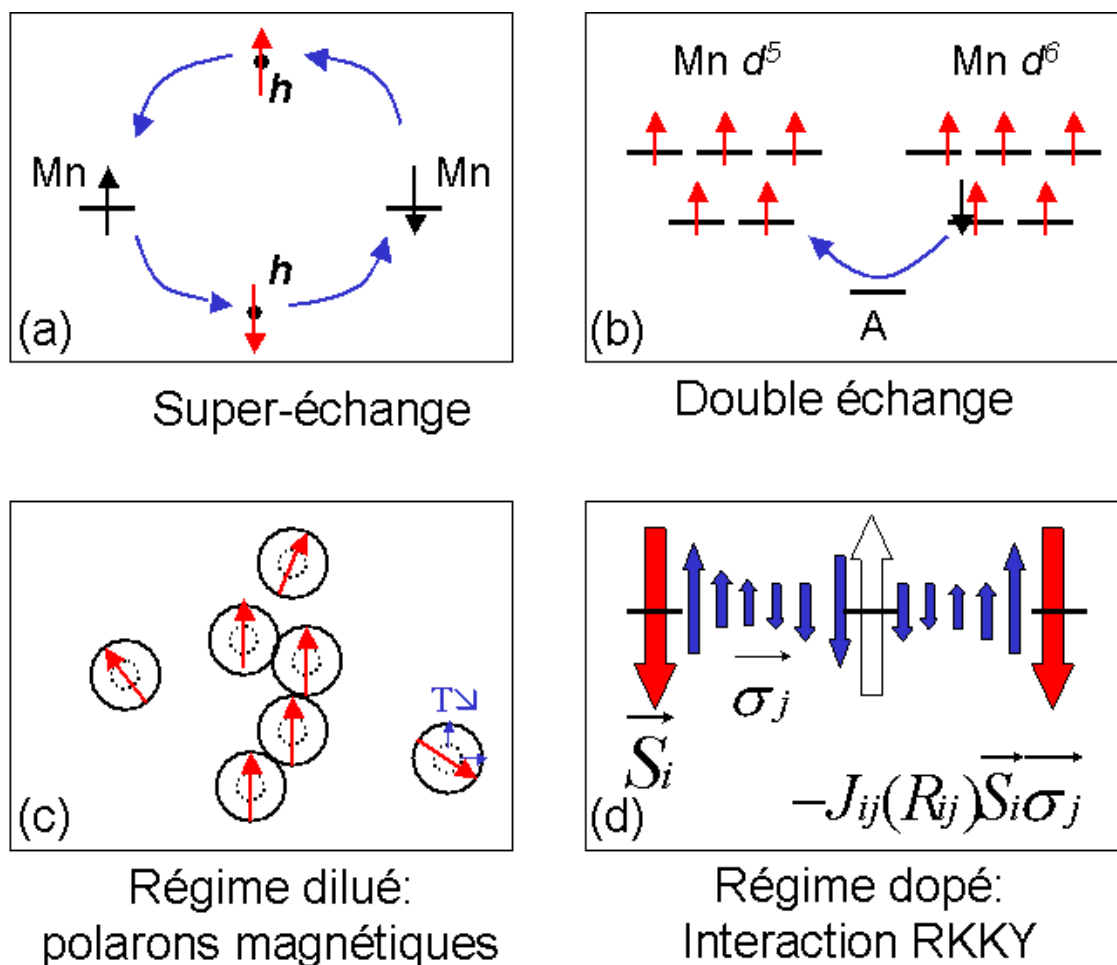


FIG. I.4 – Différentes interactions et mécanismes magnétiques dans (Ga,Mn)As. (a) D'après Larson *et al.* [125] Mécanisme de super-échange en 4 étapes mettant en jeu deux trous de la bande de valence : couplage Mn-Mn anti-ferromagnétique (AF). (b) Mécanisme de double échange entre deux ions manganèse de valence différente via un atome non-magnétique  $A$  : couplage FM. (c) D'après Bhatt *et al.* [17] Couplage AF entre les porteurs et les atomes de manganèse au sein de polarons magnétiques, dont le rayon augmente quand la température diminue, jusqu'à percolation. Ces macro-spins interagissent ferromagnétiquement entre eux, les BMP isolés sont quasi-paramagnétiques. (d) Régime métallique : interaction de type RKKY entre le spin d'une impureté magnétique localisée  $\vec{S}_i$ , et le spin de porteurs délocalisés  $\vec{\sigma}_j$ . Dans (Ga,Mn)As, la densité de porteurs est telle qu'elle est toujours AF, l'interaction Mn-Mn résultante étant alors ferromagnétique, et indépendante de la configuration de désordre en manganèse.

manganèse se font alors tous les deux par sauts au sein de la bande d'impureté, qui a un caractère mixte *spd*. Pour cette raison, on en parle parfois comme d'une forme de double-échange de Zener.

### Interaction induite par les porteurs : régime de dopage élevé

Dans ce régime caractéristique des couches métalliques ( $x_{Mn} > 3\%$ ), l'énergie cinétique des porteurs est la plus grande énergie du système, et les trous écrantent le potentiel Coulombien des manganèses. La bande d'impureté fusionne avec le haut de la bande de valence, et les porteurs se délocalisent dans la matrice. Leur spin se couple alors à celui des manganèses, localisés : c'est l'interaction majoritaire menant à une phase ferromagnétique dans (Ga,Mn)As.

Cette interaction porteurs/manganèses est décrite par un mécanisme d'**échange  $p-d$  cinétique de Zener**. Historiquement, ce modèle a été introduit pour rendre compte du magnétisme dans les métaux de transition par l'interaction entre leurs électrons  $d$  [267, 268]. Il suppose la polarisation réciproque des porteurs délocalisés et des spins localisés, la constante d'échange étant prise comme constante et uniforme. Il y a compétition entre la baisse d'énergie cinétique induite par le décalage de bandes polarisées (de valence ou de conduction), et l'augmentation de l'énergie libre  $F$  due à la baisse de l'entropie du système. A la température de Curie  $T_c$ , un ordre ferromagnétique s'établit.

Mis en défaut dans les métaux car il néglige les interférences quantiques (oscillations de Friedel), ce modèle est néanmoins bien adapté à (Ga,Mn)As, où la longueur d'onde de de Broglie  $r_c = (\frac{4}{3}\pi p)^{-1/3}$  est toujours supérieure à la distance entre ions manganèse,  $r_s = (\frac{4}{3}\pi x_{Mn} N_0)^{-1/3}$ . Dans ce régime, il est alors équivalent à un modèle de type **RKKY** dans la limite des grandes longueurs d'ondes (fortes dilutions). Cette approche rend compte de l'effet d'une matrice d'ions magnétiques (potentiels locaux et dépendants du spin) sur un gaz de porteurs délocalisés (Fig. I.4 d). La constante d'échange porteur/atome magnétique  $J_{ij}(r)$  varie alors dans l'espace sur une distance de l'ordre de la longueur de Fermi  $\lambda_F$ . On peut montrer que le fait que  $r_c > r_s$  dans (Ga,Mn)As a pour conséquence que  $J_{ij}$  est toujours anti-ferromagnétique, comme cela a été mis en évidence expérimentalement dans des échantillons faiblement dopés (voir § I.2.1). Par conséquent, l'interaction résultante entre atomes de manganèse est ferromagnétique.

Il n'y a pour l'heure pas d'interprétation unique et consensuelle du comportement magnétique de (Ga,Mn)As, différentes approches étant nécessaires suivant deux cas extrêmes de dopages : porteurs peu mobiles dans le gap, ou délocalisés dans le haut de la BV<sup>6</sup>. L'originalité de ce matériau repose cependant dans l'existence d'une phase ferromagnétique de part et d'autre de la transition métal-isolant : un modèle réaliste

---

<sup>6</sup> Mentionnons que des arguments théoriques et expérimentaux suggèrent la persistance d'une bande d'impureté  $Mn$  jusqu'à des densités de porteurs et des températures de Curie élevées ( $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 140 K) [7, 99, 153, 37]. Ainsi, Burch *et al.* [37] interprètent leurs expériences de conductivité optique sur des échantillons très dopés ( $p = 10^{20}$ - $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) en terme d'une conduction par bande d'impureté.



et complet doit pouvoir en rendre compte.

## I.4 Structure de bande

Avant de présenter plus en détails la phase ferromagnétique de (Ga,Mn)As, une description de sa structure de bande est nécessaire.

Elle dérive directement de celle de GaAs, et peut être décrite en théorie des perturbations  $\vec{k}.\vec{p}$  en terme d'un modèle à 6 bandes (de valence) : quatre bandes  $\Gamma_8$  et deux bandes  $\Gamma_7$ . L'hamiltonien total comprend alors l'hamiltonien  $\vec{k}.\vec{p}$  de Kohn-Luttinger, l'hamiltonien d'échange  $pd$ , l'hamiltonien de contrainte (voir **Annexe D** pour leurs expressions explicites), et l'hamiltonien Zeeman :

$$\mathcal{H}_{tot} = \mathcal{H}_{k.p} + \mathcal{H}_{ech} + \mathcal{H}_{cont} + \mathcal{H}_Z \quad (\text{I.1})$$

### GaAs massif : hamiltonien de Kohn-Luttinger

L'origine des énergies est prise en haut de la BV. En l'absence de contrainte et d'échange, les bandes de trous lourds ( $j_z = \pm 3/2$ ) et de trous légers ( $j_z = \pm 1/2$ ) formant la bande  $\Gamma_8$  sont quatre fois dégénérées au point  $\Gamma$  central de la zone de Brillouin. Elles sont principalement composées des orbitales  $p$  des arsenics. La bande  $\Gamma_7$  est séparée de ces dernières par le couplage spin-orbite,  $\Delta_{SO}$ , de l'ordre de 340 meV<sup>7</sup>.

### Hamiltonien d'échange (en l'absence de contrainte)

L'hamiltonien d'échange entre les électrons  $3d$  du manganèse (spins  $\vec{S}_i$ ) et les porteurs (spins  $\vec{\sigma}_j$ ) s'écrit en fonction de la distance  $r_{ij}$  les séparant :

$$\mathcal{H}_{ech} = \sum_{i,j} J(r_{ij}) \vec{S}_i \vec{\sigma}_j \quad (\text{I.2})$$

Plusieurs approximations sont ensuite nécessaires, la solution exacte d'un hamiltonien de Heisenberg n'étant connue qu'à une dimension :

- L'approximation de **champ moyen** consiste à remplacer les spins  $\vec{S}_i$  par leur moyenne thermodynamique  $\langle \vec{S} \rangle$ . Cela revient à considérer que chaque spin ressent une polarisation moyenne créée par l'assemblée de manganèses l'entourant. Les fluctuations locales (thermiques ou quantiques) ne sont donc pas prises en compte.
- L'approximation de **crystal virtuel** permet de s'affranchir du désordre dans la matrice, en remplaçant l'hamiltonien d'échange par sa moyenne spatiale,

---

<sup>7</sup> A titre de comparaison, le couplage spin-orbite est de 80 meV dans *GaP*, ou 18 meV dans *GaN*, des valeurs bien inférieures à celles trouvées dans les II-VI, 430 meV pour *ZnSe* ou encore 950 meV dans *CdTe*.

pondérée par la concentration en ions magnétiques,  $x_{Mn}$ .

L'hamiltonien d'échange entre les bandes de conduction et de valence, et les électrons 3d du manganèse (resp.  $\mathcal{H}_{sd}$  et  $\mathcal{H}_{pd}$ ) s'écrit alors :

$$\begin{cases} \mathcal{H}_{sd} = -x_{Mn}N_0\alpha \langle \vec{S} \rangle \cdot \vec{\sigma} \\ \mathcal{H}_{pd} = -x_{Mn}N_0\beta \langle \vec{S} \rangle \cdot \vec{\sigma} \end{cases} \quad (\text{I.3})$$

Ces hamiltoniens peuvent également s'exprimer en fonction de l'aimantation, ou du paramètre  $B_G$  en utilisant :

$$\begin{aligned} \vec{M} &= x_{Mn}N_0g_{Mn}\mu_B\vec{S} \\ B_G &= \frac{\beta M}{6g\mu_B} \end{aligned} \quad (\text{I.4})$$

Pour nos couches,  $|B_G|$  sera de l'ordre de 20 meV.

Il n'existe pour l'heure aucune mesure expérimentale de l'interaction d'échange  $sd$  dans (Ga,Mn)As, qui est donc généralement prise ferromagnétique, et égale à celle des semi-conducteurs magnétiques II-VI,  $N_0\alpha = +0,2 \text{ eV}$  [82]. L'interaction d'échange  $pd$  est prise proportionnelle au paramètre de maille de la matrice,  $\frac{1}{a_0^3}$ , l'intégrale  $\beta$  étant également assumée identique à celle des II-VI. Les différentes techniques expérimentales l'ayant déterminée donnent des mesures étalées en signe et en amplitude<sup>8</sup>.

Pour une aimantation non-nulle, et parallèle à  $z$ , il y a éclatement des niveaux des bandes de valence et de conduction (Fig. I.5 a) :

$$\begin{cases} \Delta E_c = x_{Mn}N_0\alpha \langle S_z \rangle \sigma_z \\ \Delta E_v = x_{Mn}N_0\frac{\beta}{3} \langle S_z \rangle j_z \end{cases}$$

Les trous lourds,  $j_z = \pm\frac{3}{2}$  ont une séparation en énergie trois fois plus grande que les trous légers,  $j_z = \pm\frac{1}{2}$ .

### Hamiltonien de contrainte

La déformation tétragonale de la maille imposée par le substrat brise la symétrie cubique du matériau et lève la dégénérescence entre trous lourds (HH) et légers (LH) d'une quantité  $2bQ_\epsilon$ . Le paramètre  $b$  est le coefficient de déformation (1,7 pour GaAs). En ne tenant pas compte de la déformation hydrostatique,  $Q_\epsilon$  s'exprime en fonction des déformations<sup>9</sup>  $\epsilon_{ij}$  et des constantes élastiques  $C_{ij}$  par :

<sup>8</sup> Des mesures de splitting excitonique sur des couches diluées ( $x_{Mn} < 0,1\%$ ) ont ainsi donné  $N_0\beta = +2,5 \text{ eV}$  [226], à comparer à  $N_0\beta = \pm 3,3 \text{ eV}$  et  $\pm 1,5 \text{ eV}$  en magnéto-transport [142, 169], ou encore  $N_0\beta = -1,2 \text{ eV}$  en photo-émission [166]. La présence d'un fort Moss-Burstein shift en raison de l'énergie de Fermi élevée complique l'interprétation de mesures de réflectance et de magnéto-absorption [227, 8].

<sup>9</sup> Voir **Annexe A** pour les définitions et conventions de contraintes adoptées dans ce manuscrit.

$$Q_\epsilon = \epsilon_{zz} - \frac{\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}}{2} = \epsilon_{xx} \left[ 1 - 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right]$$

Il apparaît ainsi que le signe de la contrainte épitaxiale aura une conséquence directe sur la position relative des bandes de trous lourds et légers en  $\vec{k} = \vec{0}$  : elle sera inversée pour une couche en compression, ou en tension. En l'absence d'échange, et aux contraintes épitaxiales usuelles, l'éclatement des bandes HH/LH au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin sera d'environ 20 meV.

### Effet combiné de la contrainte et de l'échange

Au centre de la zone de Brillouin, le couplage trous lourds-trous légers peut être négligé, et la levée de dégénérescence  $\Delta\epsilon_{HH}$  et  $\Delta\epsilon_{LH}$  induite par l'hamiltonien d'échange s'exprime alors en fonction des aimantations réduites  $w_z = \frac{M_z}{M}$  et  $w_{xy} = \frac{M_x^2 + M_y^2}{M^2}$  par :

$$\begin{cases} \Delta\epsilon_{HH} = 6B_G w_z \\ \Delta\epsilon_{LH} = 2B_G \sqrt{w_z^2 + 4w_{xy}^2} \end{cases} \quad (I.5)$$

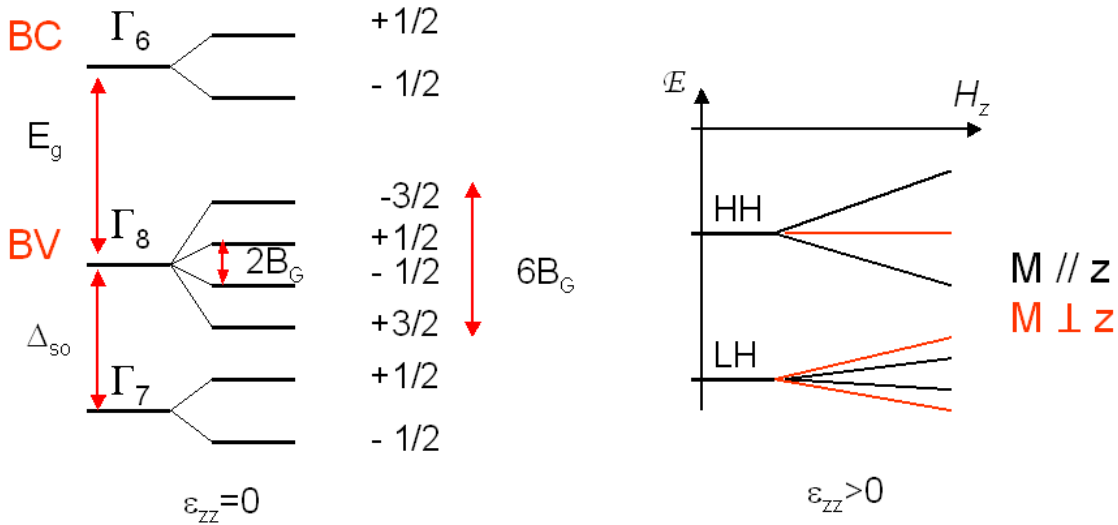


FIG. I.5 – Effet des hamiltoniens d'échange et de contrainte sur la structure de bande en  $\vec{k} = 0$ . (a) Éclatement des bandes de conduction (BC) et valence (BV) sous l'effet de l'échange, en l'absence de contrainte, et avec les valeurs de  $\sigma_z$  et  $j_z$  correspondantes.  $B_G$  est donné par l'équation (I.4). (b) Éclatement des niveaux énergétiques des trous lourds (HH) et légers (LH) pour une couche en compression en fonction du champ et de l'orientation de l'aimantation par rapport à l'axe de croissance,  $z$  (échelle en énergie non respectée).

Cette différence de comportement provient du fait que les trous lourds sont des états de spin pur  $[(X \pm Y) \uparrow]$ , alors que les trous légers sont des états mixtes  $[(X \pm Y) \uparrow \pm 2Z \downarrow]$ . Soulignons néanmoins qu'à partir d'une certaine énergie de Fermi, les spécificités trous "lourds" ou "légers" s'atténuent, leurs sous-bandes se

mélangeant fortement loin du centre de la zone de Brillouin.

La bande de valence est donc particulièrement anisotrope, conséquence du caractère non-parabolique des bandes, du mélange du degré orbital et de spin des porteurs par le couplage spin-orbite, de la contrainte épitaxiale, et enfin, de l'échange. Nous verrons dans la section **I.5.2** que cela influencera fortement l'anisotropie magnétique de couches de (Ga,Mn)As.

## I.5 Traitement en champ moyen de la phase ferromagnétique

C'est l'approche théorique qui a donné le plus de résultats pouvant être comparés aisément à des mesures expérimentales. A l'inverse de l'approche RKKY, le couplage spin-orbite peut facilement être incorporé dans le calcul, qui donne en particulier des prédictions quantitatives pour la température de Curie et l'anisotropie magnétique [62, 61, 1]. Nous présentons ici les principaux résultats auxquels il aboutit, ses limitations, ainsi que les alternatives théoriques qui ont été proposées.

### I.5.1 Énergies libres, température de Curie

Les moments magnétiques localisés des ions manganèse sont soumis au champ effectif créé par la polarisation des porteurs, qui ressentent eux-mêmes le champ moléculaire des ions magnétiques. Les porteurs sont décrits en termes d'ondes de Bloch, et la maille est dans un premier temps considérée parfaite, sans défauts. Enfin, la distribution aléatoire des atomes de manganèse est remplacée par une répartition uniforme dans le cristal, pondérée par leur concentration totale.

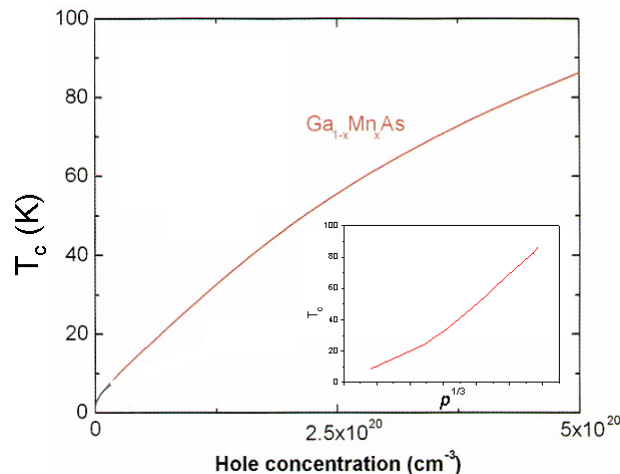


FIG. I.6 – D'après Dietl *et al.* [62] : calcul de la température de Curie dans un modèle de champ moyen pour une couche de  $Ga_{0,95}Mn_{0,05}As$ , en ne tenant pas compte de la contrainte. Courbe  $T_c(p^{1/3})$  en insert.

Le système porteurs-manganèse est décrit par une fonctionnelle d'énergie libre  $F$  de Ginzburg-Landau, somme de l'énergie des manganèses, et de celle des porteurs [62] :

$$F = F_p(M) + F_{Mn}(M) \quad (\text{I.6})$$

$F_{Mn}(M)$  est déterminée en utilisant une fonction Brillouin pour  $M$ , modifiée afin de tenir compte des interactions de super-échange :  $x_{Mn}$  devient  $x_{Mn}^{eff}$ , et  $T$  devient  $T + T_{AF}$  (voir § I.3).  $F_p(M)$  est calculée numériquement en diagonalisant la matrice  $6 \times 6$  de Kohn-Luttinger, afin de tenir compte de la structure de bande de valence complexe de GaAs. Leurs expressions sont explicitées en **Annexe D**.

Les propriétés magnétiques dans l'état fondamental sont ensuite déterminées en minimisant l'énergie totale  $F$  par rapport à l'aimantation, à champ magnétique, température, et densité de porteurs donnés.

Détaillons avant tout le calcul de la température de Curie en approche de champ moyen, en explicitant la polarisation réciproque des sous-populations de porteurs, et d'ions manganèse, d'aimantations respectives  $\vec{M}_p$  et  $\vec{M}_{Mn}$ . On se place dans la phase paramagnétique, où  $M \ll M_{sat}$ .

L'hamiltonien  $pd$  donné en équation (I.3) peut s'écrire en fonction des aimantations  $\vec{M}_p$  et  $\vec{M}_{Mn}$  :

$$\mathcal{H}_{pd} = \lambda \vec{M}_p \cdot \vec{M}_{Mn} \quad (\text{I.7})$$

On posera  $\lambda = \frac{\beta}{(g_p \mu_B)(g_{Mn} \mu_B)}$ , et on prendra les facteurs de Landé  $g_p = g_{Mn} = 2$ .

- Les porteurs ressentent un champ effectif  $\vec{H}_{Mn}^{eff}$  créé par les atomes de manganèse, qui leur donne une aimantation  $\vec{M}_p$  :

$$\begin{cases} \vec{H}_{Mn}^{eff} = \lambda \vec{M}_{Mn} \\ \vec{M}_p = \chi_p [\lambda \vec{M}_{Mn}] \end{cases}$$

$\chi_p$  est la susceptibilité magnétique des porteurs (Pauli). Elle dépend très faiblement de la température et s'exprime en fonction de la densité d'états<sup>10</sup>  $\rho$  :  $\chi_p = A_F \frac{(g\mu_B)^2 \rho}{4}$ . Le paramètre du liquide de Fermi  $A_F$  permet de rendre compte des interactions porteurs-porteurs ; il est pris égal à 1,2 pour les trous [62, 107].

- De la même façon, on peut dire que les atomes de manganèse subissent un champ effectif  $\vec{H}_p^{eff}$  créé par les porteurs, qui leur donne une aimantation  $\vec{M}_{Mn}$  :

$$\begin{cases} \vec{H}_p^{eff} = \lambda \vec{M}_p \\ \vec{M}_{Mn} = \chi_{CW} [\lambda \vec{M}_p] \end{cases}$$

<sup>10</sup> En l'absence de couplage spin-orbite, elle correspondrait à la susceptibilité de Pauli sans le terme en  $(g\mu_B)$ .

$\chi_{CW}$  est la susceptibilité de Curie-Weiss. Elle dépend de la température et du spin  $S$  des atomes de manganèse comme :  $\chi_{CW} = \frac{A}{T+T_{AF}}$  où :

$$A = \frac{\mu_0 x_{Mn}^{eff} N_0 S(S+1) (g\mu_B)^2}{3k_B}$$

- Sous un champ appliqué  $\vec{H}$ , l'aimantation totale des manganèses vérifiera  $\vec{M}_{Mn} = \chi_{CW} \vec{H}_{tot}$ , où  $\vec{H}_{tot} = \vec{H} + \vec{H}_p^{eff}$ , et  $\vec{H}_p^{eff} = \lambda[\lambda\chi_p \vec{M}_{Mn}]$ , soit enfin avec  $\Theta_{CW} = T_c - T_{AF}$  :

$$\vec{M} = \frac{\chi_{CW}}{1 - \chi_p \chi_{CW} \lambda^2} \vec{H} = \frac{A}{T - \Theta_{CW}} \vec{H}$$

A la température de Curie, la susceptibilité diverge, soit :

$$T = T_c = \chi_p A \lambda^2 - T_{AF}$$

En remplaçant par les valeurs de  $A$ ,  $\chi_p$  et  $\lambda$  données plus haut, on trouve enfin :

$$T_c = \frac{\mu_0 N_{Mn}^{eff} S(S+1) \beta^2 A_F \rho}{12k_B} - T_{AF} \quad (\text{I.8})$$

- Dans l'approximation d'un gaz de trous dégénéré ( $|E_F| \gg k_B T$ ), d'un effet négligeable du couplage spin-orbite sur  $T_c$ , et d'une bande parabolique de masse effective  $m_{eff}$ , la densité d'états est donnée par  $\rho = \frac{m_{eff} k_f}{\pi^2 \hbar^2}$ .

La concentration en porteurs  $p$  étant obtenue par intégration de la densité d'états tri-dimensionnelle sur l'espace de Fermi, il ressort  $k_f \propto p^{1/3}$ , ce qui donne pour finir, en prenant  $T_{AF} \approx 0$  :

$$\boxed{T_c \propto m_{eff} \beta^2 N_0 x_{Mn}^{eff} p^{1/3}} \quad (\text{I.9})$$

Malgré les approximations utilisées, la température de Curie obtenue correspond bien à celle donnée par un calcul de bande réaliste (Fig. I.6). Hormis  $x_{Mn}$  et  $p$ , cette formule fait intervenir des paramètres importants du modèle : la densité cationique, la masse effective, et l'interaction d'échange. On peut ainsi s'attendre à une augmentation de la  $T_c$  à la suite d'une diminution du paramètre de la maille hôte (augmentation de  $N_0$ ), ou de la valeur de  $\Delta_{SO}$  (augmentation de la densité d'états).

Cette formule prédit entre autres **une température de Curie de 300 K**, pour une concentration de manganèses  $x_{Mn} = 10\%$  et une densité de porteurs  $p \approx 7.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [62]. Les températures de Curie expérimentales couramment rapportées, entre 30 K et 172 K [250], restent cependant bien en dessous de l'ambiante, et cela même pour des concentrations nominales en manganèse approchant les 10%. Nous verrons dans le dernier chapitre de cette partie que les **concentrations effectives** en manganèse et en porteurs sont en réalité bien plus basses que leurs valeurs

nominales, à cause d'effets de compensation à la fois électrique et magnétique dans (Ga,Mn)As.

Cette expression de la température de Curie n'est pas propre aux semiconducteurs magnétiques III-Mn-V. Elle est entre autre bien connue des semimagnétiques étudiés dans les années 1980, comme par exemple (Sn,Mn)Te pour lequel elle s'accorde bien aux résultats expérimentaux dans sa phase ferromagnétique [144]. Pour (Ga,Mn)As, de nombreuses études ont cherché à vérifier cette relation, dans plusieurs régimes de dopage magnétique, ou électrique [196, 197], et avec des succès variables [251, 137, 158]. Nous présentons en **Partie 3** une étude de la variation de la  $T_c$  sur plus d'un ordre de grandeur de concentration en trous, et à densité de manganèse constante, grâce à une approche expérimentale originale.

#### *Influence de la contrainte épitaxiale sur la $T_c$*

La formule (I.9) ne tient pas compte de la contrainte épitaxiale, mais des calculs explicites [62] ont pu montrer qu'elle a un impact limité, induisant une faible diminution de la  $T_c$ , quelque soit son signe (compression ou tension). Dans la gamme de densités de porteurs explorée,  $p = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , l'effet maximal est une diminution d'environ 5% de la  $T_c$  (par rapport au calcul utilisant  $\epsilon_{xx} = 0$ ), obtenue pour  $p = 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , et pour une couche en forte tension ( $\epsilon_{xx} = +1\%$ , soit deux fois plus que les déformations de nos couches). Nous nous référerons donc directement à la formule (I.9) dans la suite du manuscrit.

## I.5.2 Anisotropie magnétique

Dès les premières études expérimentales, une anisotropie magnétique complexe a été mise en évidence dans (Ga,Mn)As. La théorie de champ moyen peut rendre compte de la plupart de ces effets. Passons tout d'abord en revue les différentes sources d'anisotropie magnétique, en se basant sur l'étude des métaux<sup>11</sup>.

### **Anisotropie magnéto-statique (de forme)**

Elle est liée à la présence d'un champ démagnétisant interne au sein d'un aimant. Ce champ est proportionnel à l'aimantation, avec un pré-facteur reflétant la géométrie de l'échantillon. Dans le cas simple d'une couche fine, on trouve  $\vec{H}_d = -\vec{M}_\perp$ , et l'énergie démagnétisante varie comme le carré de l'aimantation.

Dans (Ga,Mn)As, le dopage en ions magnétiques est faible, donnant des aimantations à saturation typiques de l'ordre de  $M = 40 \text{ kA/m}$ <sup>12</sup>. Si c'était la seule anisotropie en jeu, l'anisotropie de forme donnerait un champ d'anisotropie de l'ordre de  $B_d \approx 0,05 \text{ T}$ , très inférieur à la valeur  $B = 0,6 \text{ T}$  observée expérimentalement. Elle sera donc négligeable dans (Ga,Mn)As.

<sup>11</sup> Nous ferons abstraction de l'anisotropie de l'interaction d'échange.

<sup>12</sup> A comparer aux quelques  $800 \text{ kA/m}$  pour du permalloy  $Ni_{80}Fe_{20}$  par exemple.

### Anisotropie magnéto-cristalline

Elle est liée à l'interaction anisotrope entre la distribution de charge de l'atome magnétique de spin  $\vec{S}$  avec le champ électrique local, et est donc directement reliée à l'interaction spin-orbite. Un électron se déplaçant à une vitesse  $\vec{v}$  dans le réseau atomique ressent alors le couplage spin-orbite comme un champ magnétique effectif  $\vec{H}_{so} \propto \vec{S}(\vec{v} \wedge \vec{E})$ , qui peut se mettre sous la forme :

$$\vec{H}_{so} = -\xi \cdot \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (\text{I.10})$$

$\vec{L}$  est le moment orbital de l'atome, et dépend directement de la symétrie du réseau dans lequel il se trouve.

L'état fondamental du manganèse est  ${}^6A_1$ , avec  $S = 5/2$  et  $L = 0$ . L'interaction spin-orbite aura donc un effet négligeable sur les électrons de la couche  $3d$ . Par contre, les porteurs présents dans la matrice ont eux un moment orbital non nul. Ils ressentiront donc un couplage spin-orbite qui aura un effet direct sur l'aimantation des manganèses, par polarisation réciproque de ces deux sous-populations. **C'est donc la forte anisotropie de la bande de valence qui va induire l'anisotropie magnétique dans (Ga,Mn)As.**

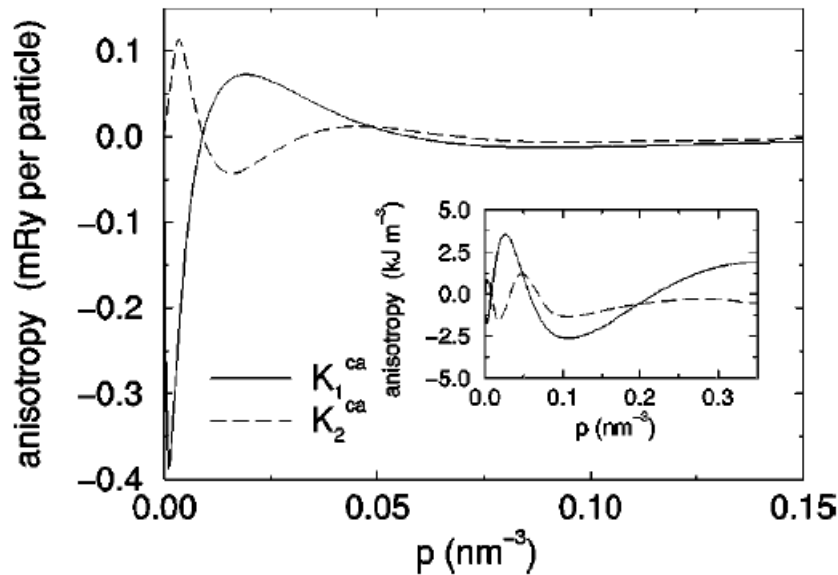


FIG. I.7 – D'après Abolfath *et al.* [1], calcul en champ moyen à 6 bandes. Variation en fonction de la densité de porteurs du champ d'anisotropie cubique (1 Ry=110 meV, ou en  $kJ/m^3$  dans l'insert) :  $K_c = K_1^{ca} = \frac{4}{V} [E(\langle 110 \rangle) - E(\langle 100 \rangle)]$ . L'axe facile magnétique est selon [100] pour  $K_c > 0$ , et selon [110] pour  $K_c < 0$ .

Les calculs en champ moyen de l'anisotropie magnétique [61, 1] consistent à comparer l'énergie libre totale du système (Eq. (I.6)) pour différentes orientations de l'aimantation, [110], [100] et [001], afin de définir des champs d'anisotropie cubique,  $H_{cu}$ , et uniaxial  $H_{un}$  (Fig. I.7). Ils mettent ainsi en évidence une forte dépendance des



axes faciles d'anisotropie en fonction des paramètres influençant les états de Bloch, et le remplissage de la BV, parmi lesquels le dopage en manganèse et la température (énergie Zeeman), la contrainte épitaxiale (position relative des sous-bandes  $\Gamma_8$ ), et enfin la densité de porteurs libres (énergie de Fermi).

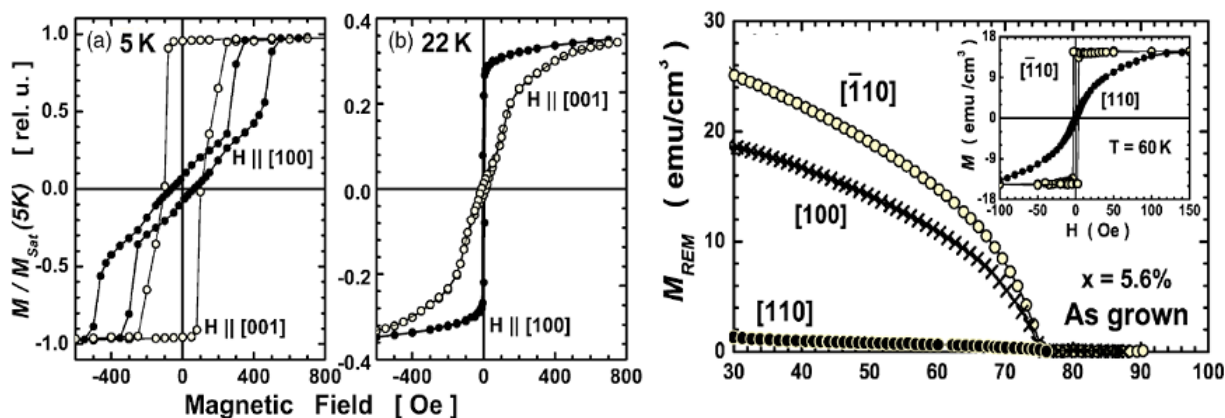


FIG. I.8 – D'après Sawicki *et al.* [197, 198], mesures de magnétométrie sur des couches en compression. (gauche) Réorientation d'axe facile avec la température sur un échantillon de  $Ga_{0,947}Mn_{0,053}As$  : à 5 K, le cycle est carré selon [001], à 22 K, selon [100]. (droite) Anisotropie uniaxiale [110]/ $[\bar{1}10]$  : pour  $x_{Mn} = 5,6\%$ , l'axe  $[\bar{1}10]$  est plus facile que l'axe [110] à toutes les températures.

Les résultats de ces calculs seront détaillés de façon plus approfondie dans la **Partie 3**, mais citons quelques résultats importants :

- Axe facile dans le plan pour des couches dopées en compression, et perpendiculaire au plan pour des couches en tension.
- Réorientation d'axe facile magnétique dans le plan  $\Rightarrow$  hors du plan quand la densité de porteurs diminue dans une couche en compression, et inversement dans une couche en tension.
- Réorientation d'axe facile magnétique  $\langle 110 \rangle \Rightarrow \langle 100 \rangle$ , ou  $\langle 001 \rangle \Rightarrow \langle 100 \rangle$  quand la température augmente (pour certains dopages).

Ces effets ont en grand partie été observés expérimentalement (Fig. I.8a par exemple)<sup>13</sup>. Mettant en jeu un couplage complexe entre les sous-bandes de valence, ils sont néanmoins difficiles à appréhender intuitivement. Pour illustrer comment l'anisotropie magnétique reflète directement le remplissage de la BV (énergie de Fermi), considérons le cas simplifié de bandes paraboliques, pour une couche en compression (Fig. I.9) :

<sup>13</sup> Notons qu'une partie de ces effets a également été vérifiée expérimentalement dans des puits quantiques de CdMnTe [117].

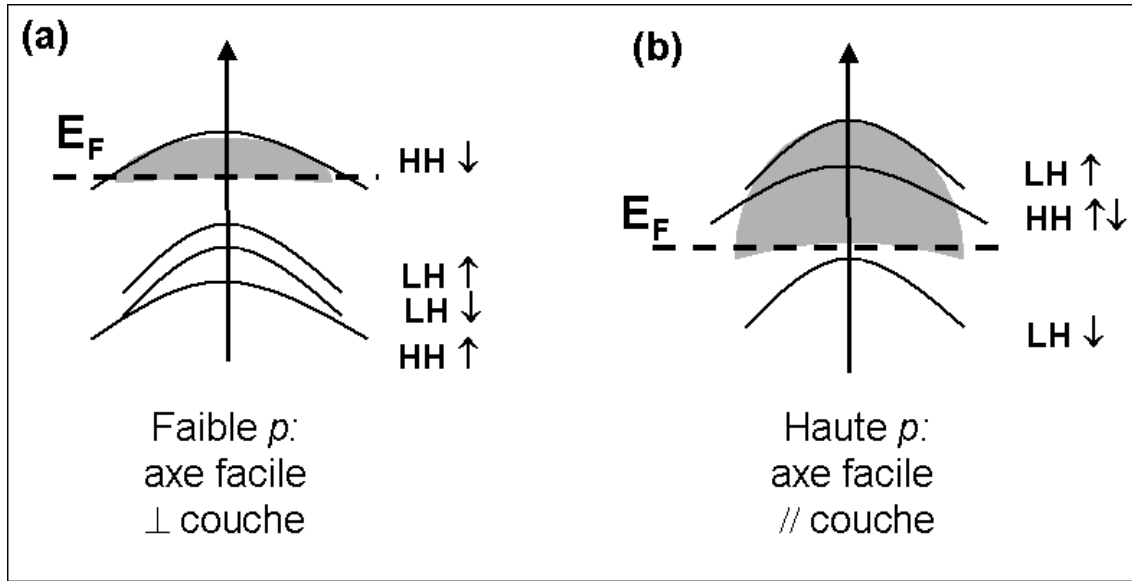


FIG. I.9 – Illustration de l'effet du dopage sur l'anisotropie magnétique dans le cas simplifié de bandes paraboliques. L'énergie de Fermi est indiquée par le trait pointillé, et les ordres de grandeurs des éclatements énergétiques sont donnés dans le texte. (a) A faible densité de porteurs, la dégénérescence des trous lourds (HH) est levée par une aimantation perpendiculaire au plan, ils imposent un axe facile selon  $[001]$ . (b) Lorsque l'énergie de Fermi est suffisamment élevée pour peupler la bande de trous légers (LH), le gain d'énergie par l'échange devient plus favorable pour une orientation planaire des spins (voir aussi Fig. I.5b).

- A faible densité de porteurs, considérons que seule la première bande de trous lourds ( $j_z = -3/2$ ) est peuplée (Fig. I.9a). Nous avons vu plus haut que pour les trous lourds, états de spin pur, le gain d'énergie par l'échange est maximal lorsque l'aimantation est selon l'axe de croissance,  $z$  (p. 18 et Fig. I.5b). Le moment  $\vec{j}$  des porteurs s'aligne alors selon  $[001]$ , et la seule façon de maximiser l'échange pour les manganèses,  $\mathcal{H}_{pd} \propto \vec{j} \vec{S}_{Mn}$  est de placer l'aimantation perpendiculaire au plan. A basse densité de porteurs, en compression, l'axe facile sera donc selon  $[001]$ .
- A haute densité de porteurs, l'énergie de Fermi arrive au niveau de la sous-bande des trous légers. Il est cette fois-ci plus favorable énergétiquement pour le spin des trous de se placer dans le plan de la couche (Fig. I.5b). L'aimantation vient donc s'aligner le long d'un axe cubique,  $\langle 100 \rangle$  ou  $\langle 110 \rangle$ .

Pour une couche en *tension*, le raisonnement est identique, mais les sous-bandes trous lourds/légers ont une position relative inversée.

La température et la concentration en ions manganèse feront varier l'éclatement Zeeman des bandes, et donc la répartition des porteurs entre les différentes sous-bandes. Elles constituent un levier supplémentaire pour contrôler l'anisotropie magnétique.

Rappelons que ce raisonnement est très simplificateur : il ne tient aucunement compte du fort mélange des bandes en s'éloignant du centre de la zone de Brillouin, en particulier à fort dopage. Il permet néanmoins de rendre compte intuitivement de ces effets spectaculaires du dopage sur l'anisotropie magnétique.

### Anisotropie planaire uniaxiale

Dans la théorie  $k.p$  présentée ci-dessus, les axes  $\langle 110 \rangle$  dans le plan de la couche sont tous équivalents, par symétrie tétragonale de la maille. Expérimentalement cependant, les axes  $[110]$  et  $[1\bar{1}0]$  ne le sont pas, comme le mettent en évidence des mesures d'aimantation (Fig. I.8b), et de transport [171, 102].

L'origine physique de cette anisotropie est encore largement débattue. Les études expérimentales menées ces dernières années ont montré que cette anisotropie varie légèrement avec la température et le dopage. Ainsi, l'axe facile est toujours  $[1\bar{1}0]$  à basse température, et faible dopage, et bascule le long de la direction  $[110]$  pour des densités de porteurs et des températures suffisamment élevées [256, 198]. Il semble s'agir d'un effet volumique (persistant après gravure de la couche surfacique), et indépendant de l'épaisseur de la couche [256].

Une hypothèse envisagée est que la maille de  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  subisse une déformation *trigonale*, et que la contrainte de cisaillement  $\epsilon_{xy} \neq 0$  qui en résulte soit à l'origine de cette anisotropie. Elle serait néanmoins trop faible pour être observée en diffraction de rayons X. Welp *et al.* [256] suggèrent par des calculs numériques l'incorporation préférentielle des atomes de manganèse le long de rangées de dimères d'arsénics [72], à la surface de la couche, pendant la croissance. Un argument similaire a déjà été invoqué pour des couches de Fe sur GaAs, qui présentent également une anisotropie magnétique uniaxiale [119, 114]. L'hypothèse d'une distortion trigonale de la maille a par ailleurs été encouragée par la bonne adéquation entre résultats expérimentaux, et calculs en modèle Zener  $pd$  incluant  $\epsilon_{xy} = 0,05\%$  [198], bien que son origine demeure à être précisée.

### Expression phénoménologique de l'anisotropie, coefficients d'anisotropie magnétique

Une paramétrisation habituelle de l'anisotropie magnétique consiste à exprimer l'énergie libre en fonction de coefficients phénoménologiques  $K_i$ , et des coordonnées sphériques du champ magnétique  $(\Theta_H, \phi_H)$ , et de l'aimantation  $(\Theta, \phi)$ . Elle sera entre autre nécessaire pour faire une analyse quantitative de l'anisotropie magnétique de nos couches par résonance ferromagnétique<sup>14</sup> :

---

<sup>14</sup> FMR, voir **Chapitre II** de cette partie.

$$\begin{aligned}
F = -M.H[\cos\Theta\cos\Theta_H + \sin\Theta\sin\Theta_H\cos(\phi - \phi_H)] - 2\pi M^2\sin^2\Theta \\
-K_{2\perp}\cos^2\Theta - \frac{K_{4\perp}}{2}\cos^4\Theta - \frac{K_{4//}}{8}(3 + \cos 4\phi)\sin^4\Theta \\
-K_{2//}\sin^2\Theta\sin^2(\phi - \frac{\pi}{4})
\end{aligned} \tag{I.11}$$

Les termes de la première ligne correspondent à l'énergie Zeeman, et à l'anisotropie de forme.

La deuxième ligne reflète l'anisotropie magnéto-cristalline. Les coefficients cubiques  $K_{4//}$  et  $K_{4\perp}$  traduisent la rupture de symétrie introduite par la contrainte épitaxiale. Le premier distingue les axes  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$ , et le second le plan (001) de la direction [001], tout comme le coefficient d'anisotropie uniaxiale perpendiculaire  $K_{2\perp}$ .

Enfin, la dernière ligne est l'anisotropie uniaxiale  $K_{2//}$  qui distingue les axes [110] et  $[\bar{1}\bar{1}0]$ .

Une expression similaire peut être obtenue en remplaçant les coefficients d'anisotropie par des *champs* d'anisotropie magnétique,  $H_i = \frac{2K_i}{M_{sat}}$ .

Les champs d'anisotropie ainsi définis peuvent être comparés à ceux calculés en champ moyen par Dietl *et al.* [61], en supposant  $H_{4//} = H_{4\perp} = H_4$ , et  $H_{2//} = 0$ . On a alors  $H_4 = H_{cu}$ , et  $|H_{2\perp}| = H_{un}$ .

### I.5.3 Limitations, théories alternatives

L'approche décrite ci-dessus donne une description du ferromagnétisme de (Ga,Mn)As dans un régime de porteurs délocalisés dans le haut de la BV, mais est également valable du côté isolant de la MIT, tant que l'extension de leur fonction d'onde demeure supérieure aux longueurs d'échanges caractéristiques. Son avantage par rapport à un traitement RKKY est de pouvoir prendre en compte facilement le couplage spin-orbite.

Ce modèle néglige les *fluctuations* (thermiques et quantiques) par une hypothèse de champ moyen, qui surestime la force de l'interaction d'échange, et donc la température de Curie (Eq. (I.9)). Il néglige également le *désordre* par l'approximation de cristal virtuel, et sera donc mis en défaut à l'approche de la localisation des porteurs, lorsque l'effet du désordre devient important<sup>15</sup>. On s'attend enfin à ce qu'il ne soit pas extrapolable à très fort dopage, lorsque la longueur d'onde de Fermi devient comparable à celle des oscillations de Friedel.

Conjointement à d'autres auteurs [138, 233], Bouzerar *et al.* [30, 29] suggèrent que la description en termes RKKY du magnétisme de (Ga,Mn)As est trompeuse dans le sens où l'interaction d'échange ne doit pas seulement dépendre de la *distance*, mais aussi de la *direction* entre atomes. Ils ont donc mis en œuvre une technique

<sup>15</sup> Jungwirth *et al.* [108] en tiennent cependant compte en modifiant la forme des états de Bloch, et en faisant une résolution de l'hamiltonien effectif par une procédure Monte-Carlo.

de calcul alternative, où les intégrales d'échanges sont calculées *ab-initio*, et l'hamiltonien effectif d'Heisenberg est résolu dans l'approximation RPA (Random Phase Approximation) en traitant le désordre (atomes de  $Mn_i$  et  $As_{Ga}$ ) et les fluctuations de façon exacte. Les températures de Curie ainsi calculées sont bien plus faibles que celles déterminées par l'approche décrite en § I.5, en accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, elle ne donne pour l'heure aucune description de l'anisotropie magnétique dans (Ga,Mn)As.

Enfin, à l'opposé des traitements en champ moyen, les approches de type fonctionnelle de la densité (DFT) [16, 121], ou liaisons fortes [233] présentent l'avantage de ne pas (ou peu) utiliser de paramètres phénoménologiques : les constantes d'échanges et autres paramètres sont calculés explicitement en fonction des positions des atomes dans la maille. Ces méthodes sont généralement limitées par leur complexité calculatoire, mais donnent accès à la température de Curie, l'aimantation à saturation, ou encore l'effet de la compensation. Elles ne rendent pas non plus compte de l'anisotropie magnétique.

## I.6 Densité d'états, polarisation des porteurs et des manganèses

Dans les calculs en **fonctionnelle de la densité (DFT)** de Sanvito *et al.* [188], le niveau de Fermi traverse la bande de spin majoritaire, mais se trouve au dessus des spins minoritaires (Fig. I.10a). Le (Ga,Mn)As est alors demi-métallique, avec une polarisation attendue pour les spins des manganèses de 100%. Ces calculs démontrent également que les trous à caractère arsenic sont au même niveau d'énergie que les manganèses dans la bande de spins majoritaires, attestant d'une forte hybridation entre ces deux espèces : c'est cet effet de résonance de la bande de valence avec le niveau accepteur qui donne une forte interaction d'échange *pd* dans (Ga,Mn)As<sup>16</sup>. Des calculs *ab initio* prenant en compte la présence d'arsenics en anti-site [52], ou incorporant de larges quantités de manganèse [193], aboutissent aux mêmes conclusions.

En suivant la démarche de **champ moyen** présentée dans la section précédente, Dietl *et al.* [61] déterminent la polarisation des porteurs en fonction de celles des manganèses, et démontrent que leurs susceptibilités diffèrent, et dépendent fortement de l'énergie de Fermi :  $\chi_{porteurs} < \chi_{Mn}$ . Ainsi, dans des couches très peu compensées, seuls 80% des porteurs sont polarisés lorsque la saturation complète des manganèses est atteinte (Fig. I.10b). Ces calculs ont en partie été confirmés par les mesures de spectroscopie de réflexion d'Andreev faites par Braden *et al.* sur des jonctions  $Ga_{0,95}Mn_{0,05}As/Ga$  [31].

---

<sup>16</sup> La croissance d'un alliage quaternaire  $(Ga_{1-x}Mn_x)(As_{1-y}P_y)$  avait pour cela été proposée, en espérant pouvoir ajuster la distance des niveaux  $d$  au haut de la bande de valence, et donc l'efficacité du recouvrement orbitalaire, par le dopage en phosphore [137]. Il a depuis été démontré que l'effet dominant de l'incorporation du phosphore était l'augmentation de l'interaction de l'échange à la suite de la diminution de la maille [146].

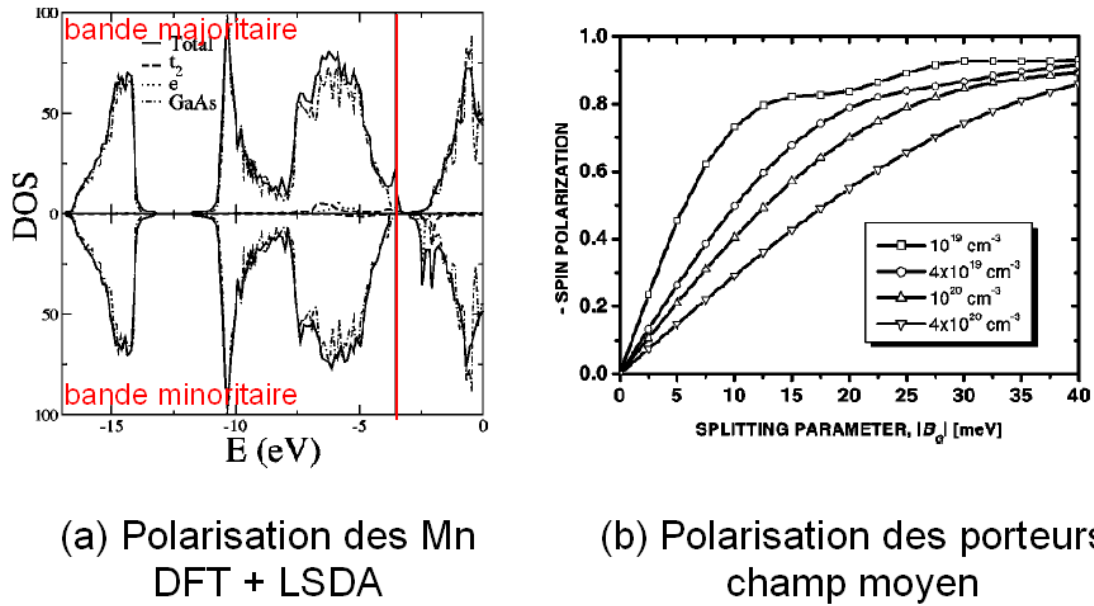


FIG. I.10 – Calculs de densité d'états, et polarisation en spin par deux approches théoriques. (a) D'après Sanvito *et al.* [188] : calculs de fonctionnelle de la densité (dans l'approximation de densité de spin locale, LSDA). Les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_{2g}$  du manganèse ne coupent l'énergie de Fermi (trait rouge) que pour la bande de spins majoritaires : comportement demi-métallique. (b) D'après Dietl. *et al.* [61] : calcul du degré de polarisation en spin des porteurs en fonction du splitting de spin des manganèses,  $B_G$ . La valeur  $|B_G| = 30 \text{ meV}$  correspond à la saturation pour une concentration en manganèse de  $x_{Mn} = 5\%$ .

## I.7 Comparaison aux semiconducteurs II-VI magnétiques

A présent que les mécanismes du ferromagnétisme dans (Ga,Mn)As ont été exposés, évoquons pour terminer les propriétés des semiconducteurs II-VI magnétiques.

Etudiés dès les années 1970-80, ils sont constitués d'une matrice hôte II-VI dopée par un élément de transition TM, avec dans la majorité des cas les atomes **II** : Zn, Cd, Hg, **VI** : S, Se, Te, et **TM** : Cr, Mn, Fe.

### Absence de dopage intrinsèque

Une différence majeure avec les semiconducteurs III-V est la position des niveaux accepteur et donneur des éléments de transition. La figure (I.11a) montre bien que dans les II-VI, les niveaux accepteurs ( $\text{TM}^{2+/+}$ ) sont très au dessus de la bande de valence. Il faudra donc codoper les couches pour espérer obtenir des trous dans la matrice, et donc induire une phase ferromagnétique. Des calculs en champ moyen prédisent alors des températures de Curie à l'ambiante pour certains alliages (Fig. I.11 b), en supposant<sup>17</sup> un dopage de l'ordre de  $3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

<sup>17</sup> Ces forts dopages sont difficiles à obtenir expérimentalement dans les semi-conducteurs à grands gaps, où les porteurs peuvent localiser sur les niveaux d'impuretés profonds (ZnO, GaN par exemple).

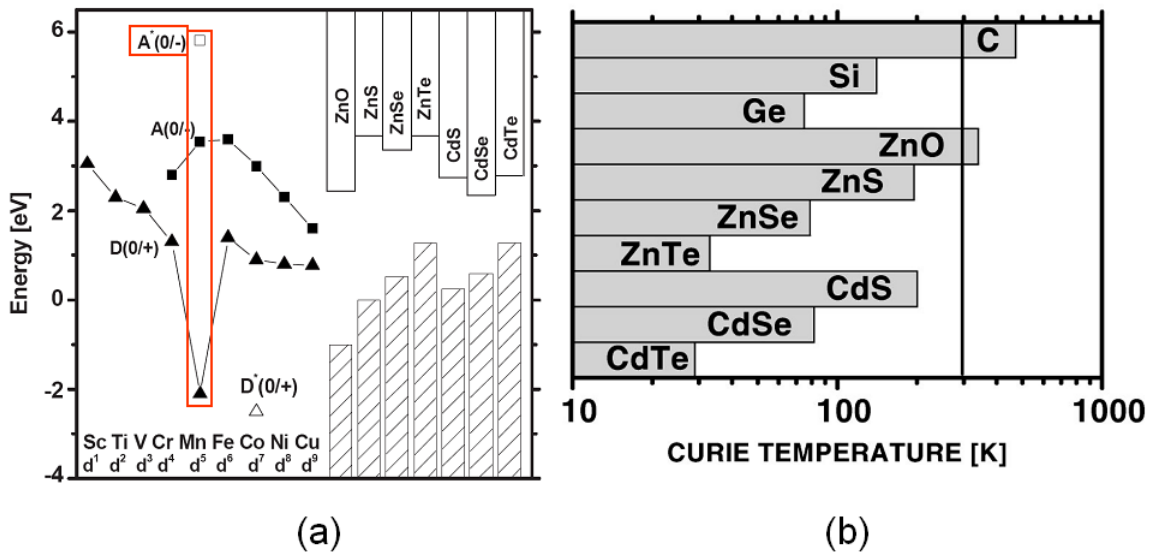


FIG. I.11 – D’après Dietl *et al.* [57, 61] (a) Position des niveaux accepteurs et donneurs des éléments de transition dans différentes matrices II-VI. (b) Prédiction de champ moyen de la température de Curie dans divers semiconducteurs II-VI ou IV, avec  $x_{Mn} = 5\%$  et  $p = 3,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

### Phases ferromagnétiques

En l’absence de codopage, les interactions d’échange dans ces matériaux sont dominées par le super-échange antiferromagnétique<sup>18</sup>, qui mène généralement à des phases paramagnétique, anti-ferromagnétique, ou verre de spin, dans des couches non-codopées.

Des phases ferromagnétiques ont cependant été mises en évidence dans certains II-VI magnétiques, comme  $(\text{Zn},\text{Mn})\text{Te}:\text{N}$  [77],  $(\text{Be},\text{Mn})\text{Te}:\text{N}$  [92],  $(\text{Sn},\text{Mn})\text{Te}:\text{Pb}$  [126],  $n\text{-(Zn,Co)O}$  [239], ou encore  $(\text{Zn},\text{Cr})\text{Te}$  [191] avec des températures de Curie de 300 K pour ce dernier. Dans la plupart de ces matériaux néanmoins, il reste à démontrer que ces phases sont réellement induites par les porteurs, et non par des défauts (lacunes d’oxygène ou de zinc dans  $(\text{Zn},\text{TM})\text{O}$  par exemple [242]), ou des phases secondaires au sein de la couche ou de son substrat.

<sup>18</sup> A l’exception du chrome, pour lequel il est ferromagnétique [23]. Voir aussi § I.3 et Fig. I.4a.

# Chapitre II

## Techniques expérimentales pour (Ga,Mn)As

Nous décrivons dans ce chapitre comment, et avec quelles précautions les techniques de caractérisation usuelles structurale, magnétique, et électrique, peuvent être appliquées à (Ga,Mn)As.

### II.1 Mesures d'aimantation

Malgré la faible concentration de dopants magnétiques dans (Ga,Mn)As, les techniques habituelles de caractérisation magnétique peuvent en général être utilisées. Nous passons ici en revue les précautions à prendre pour analyser correctement des mesures d'aimantation absolue (SQUID), ou relative (effets magnéto-optiques et effet Hall anormal). Les avantages et limitations de chaque technique ont été résumés dans un tableau en fin de section, p. 39.

#### II.1.1 Magnétométrie

##### II.1.1.1 Principe de fonctionnement

La magnétométrie à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) rf est une technique extrêmement sensible de mesure d'aimantation. Elle utilise un anneau supra-conducteur interrompu par une jonction Josephson pour convertir en tension le flux créé par le mouvement d'un échantillon magnétique le long de l'axe de bobines de détection supraconductrices. Après moyennage sur plusieurs excursions, le signal est ajusté à l'expression de l'induction d'un dipôle magnétique idéal et ponctuel se déplaçant entre ces spires le long de leur axe.

Les magnétomètres que nous avons utilisés peuvent mesurer correctement des signaux de l'ordre  $10^{-6}$  *emu*. A titre de comparaison, une couche typique de  $Ga_{0,95}Mn_{0,05}As$  de 50 nm d'épaisseur donne un signal de l'ordre de  $10^{-5}$  *emu* à bas champ. Un gain de sensibilité d'un ordre de grandeur peut être atteint en utilisant une tête de mesure différente dite "d'échantillon vibrant", associée à une détection synchrone. A l'inverse de l'extraction totale réalisée avec une tête standard, elle fait



osciller l'échantillon autour du maximum de la courbe de réponse, ou de l'un de ses points d'inflexion, ce qui rend la mesure bien plus sensible.

### II.1.1.2 Précautions à prendre

Cette technique donnant une mesure *macroscopique* de l'aimantation, plusieurs types de signaux parasites peuvent venir compliquer, voire fausser, l'analyse des données.

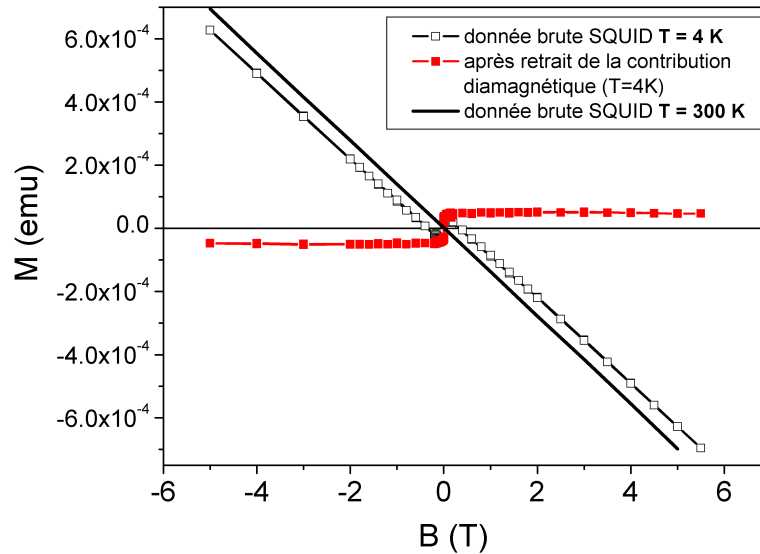


FIG. II.1 – Courbes d'aimantation obtenue par magnétométrie SQUID, à basse température, et à 300 K. Retrait de la contribution diamagnétique du substrat : pour nos couches, elle est de l'ordre de  $10^{-7} \text{ emu/Oe/g}$ , très proche de celle du GaAs massif.

#### – Contribution diamagnétique

Une orbite électronique plongée dans un champ magnétique cherche à s'opposer à la variation de flux en créant une force électro-magnétique (f.e.m.) dans la boucle. Expression directe de la loi de Lenz, cet effet aura pour conséquence de diminuer la vitesse de l'électron, et donc de diminuer son moment. La contribution diamagnétique à l'aimantation se traduit par une pente négative à haut champ dans la courbe  $M(H)$ . Dans nos expériences, elle vient principalement du substrat de la couche, mais également des pailles, et de la colle parfois utilisées lors la mise en place de l'échantillon. Variant très faiblement avec la température, nous la déterminerons par la pente de la courbe  $M(H)$  mesurée à  $T=300 \text{ K}$ , où il n'y a pas de signal ferromagnétique (Fig. II.1).

Une détermination erronée de cette contribution, due par exemple à la présence d'une phase secondaire, peut fortement influencer les courbes d'aimantation corrigées.

### – Normalisation

Le signal brut en *emu* donné par le SQUID est ensuite rapporté à une unité standardisée,  $A/m$  ou  $emu/cm^3$  par exemple<sup>1</sup>, en le normalisant par le volume magnétique,  $S_{couche} \times e_{couche}$ . Une erreur de 5 nm sur l'épaisseur d'une couche fine de 50 nm (mesurée en diffraction de rayons X), ou de 0,5 mm sur les dimensions latérales de l'échantillon (mesurées à l'aide d'un projecteur) peuvent donc rapidement mener à une erreur de 20% sur l'aimantation pour de petits échantillons.

### – Centrage

L'analyse du signal brut suppose l'échantillon parfaitement centré sur l'axe des spires. Pour les formes irrégulières, ou pour les petits échantillons, comme cela a parfois été notre cas, cette hypothèse n'est pas forcément vérifiée, et l'erreur ainsi introduite peut atteindre le pourcent, suivant la géométrie de champ utilisé (voir Stamenov *et al.* [216] pour une étude approfondie de ces effets).

Pour certains échantillons, et pour les raisons esquissées ci-dessus, nous avons été amenés à faire des mesures répétées, et sur différents appareils afin d'avoir une mesure physique et reproductible. Nous remercions vivement ces laboratoires de nous avoir accueillis le temps de ces expériences : SPEC (Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay), Institut Néel (Grenoble), Institut des Nanosciences de Paris (Paris VI), UMR CNRS/THALES (Palaiseau), École des Sciences Physiques et Chimiques de Paris, Laboratoire de Physique des Solides et de Cristallogénèse (Meudon).

## II.1.2 Magnéto-transport - effet Hall anormal

L'utilisation de substrats semi-isolants nous a permis de pouvoir caractériser électriquement nos couches de (Ga,Mn)As en utilisant des motifs de type "croix de Hall" (Fig. II.2 a). Les détails de la fabrication de ces structures sont donnés en **Annexe C**.

### II.1.2.1 Phénoménologie

A l'effet Hall ordinaire (OHE), résultant de la déviation des porteurs libres par la force de Lorentz, s'ajoute dans (Ga,Mn)As un effet Hall dit anormal, ou extraordinaire. Contrairement à l'OHE, cet effet est bien plus sensible à l'aimantation qu'au champ magnétique, varie en température, et domine généralement fortement la contribution normale. L'AHE peut être vu comme la conséquence d'une diffusion anisotrope et dépendante du spin des porteurs sur des impuretés magnétiques ; il a été un argument décisif pour conclure sur le rôle du couplage porteurs/manganèses dans le ferromagnétisme de (Ga,Mn)As. L'expression phénoménologique de la résistivité de Hall transverse totale s'écrit en fonction du coefficient d'effet Hall anormal  $R_S$  [15] :

<sup>1</sup> Un tableau de conversion entre les différentes unités magnétiques se trouve en **Annexe B**.

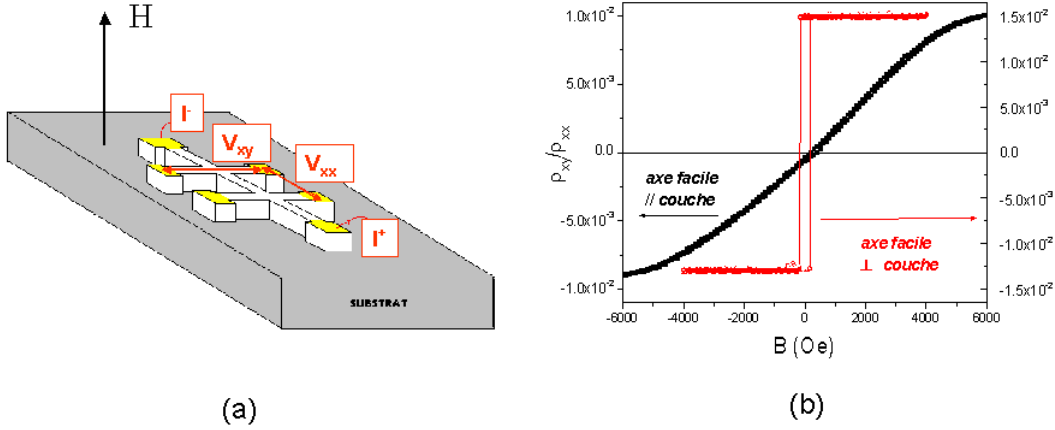


FIG. II.2 – Mesures relatives de la composante perpendiculaire de l’aimantation par effet Hall anormal. (a) Géométrie des croix de Hall. (b) Mise en évidence des axes faciles magnétiques dans deux échantillons différents : axe facile dans le plan (carrés noirs), et axe facile perpendiculaire au plan (cercles rouges).

$$\rho_{xy} = \frac{H}{pe} + R_S M_{\perp} \quad (\text{II.1})$$

Dans ce manuscrit, il sera principalement utilisé en tant que méthode de mesure relative d’aimantation plus rapide, et plus souple à mettre en œuvre que des mesures d’aimantation directes par magnétométrie SQUID (Fig. II.2 b). Afin de comprendre les avantages et les limitations de cette technique expérimentale, il est avant tout nécessaire de préciser la nature du coefficient  $R_S$ .

Diverses approches théoriques se sont succédées pour expliquer ce phénomène connu dès la fin du 19<sup>ème</sup> siècle dans les métaux ferromagnétiques Fe, Co, Ni. Toutes partent du principe que pour avoir une diffusion des porteurs qui varie avec le ratio des populations de spins majoritaires/minoritaires, il est nécessaire d’inclure dans l’hamiltonien décrivant leur mouvement un terme de couplage spin-orbite, dit *extrinsèque* lorsque qu’il traduit la présence d’impuretés du système<sup>2</sup>.

$$\mathcal{H}_{SO} \propto \vec{S} \cdot (\vec{k} \times \vec{\nabla} V)$$

Dans cette expression,  $\vec{k}$  est le vecteur d’onde des porteurs, et  $V$  est le potentiel total, la somme du potentiel périodique cristallin, et d’un potentiel non périodique rendant compte des impuretés, d’un champ électrique, ou d’effets de bords.

Dans les premiers modèles (Karplus, Luttinger, Switt), les électrons  $d$  polarisés par le splitting de bande diffusaient sur des impuretés non magnétiques, l’interaction spin-orbite donnant alors des déviations de sens opposés suivant la polarisation de l’électron. Faute d’accord convaincant avec les expériences, cette image fut abandonnée pour l’idée de la diffusion d’un courant *non polarisé* par des impuretés

<sup>2</sup> Le couplage spin-orbite *intrinsèque* correspond à une diffusion des porteurs dépendant du spin en l’absence d’impuretés magnétiques. L’ensemble des phénomènes de diffusion faisant intervenir le couplage spin-orbite est appelé "effet Hall de spin".

*magnétiques* localisées (électrons  $d$ ). Le courant de Hall transverse total s'exprime alors phénoménologiquement comme la somme de deux termes<sup>3</sup> :

$$I_{Hall} = I_{skew\ scattering} + I_{side-jump\ scattering}$$

- Le premier terme, dit de diffusion gauche (*skew scattering*) fut introduit historiquement par Mott et Masey (1965), et décrit la dépendance en spin de la section efficace de diffusion d'un porteur sur une impureté magnétique, par couplage spin-orbite. Il domine à basse température, et dans les alliages, c'est-à-dire lorsque le libre parcours moyen entre centres diffuseurs est très supérieur aux distances entre atomes du réseau cristallin.

Dans ce cas :  $R_S \propto \rho_{xx}$

- Le deuxième terme, dit de *side-jump*, traduit le déplacement latéral de la fonction d'onde du porteur lors de la diffusion. Historiquement, il a été décrit par Berger (1970), puis Nozières et Lewiner (1973). Il domine à haute température, et dans des matériaux fortement désordonnés.

On a alors :  $R_S \propto \rho_{xx}^2$

### II.1.2.2 Mesures relatives d'aimantation

Phénoménologiquement, le coefficient de Hall total  $R_{Hall} = \rho_{xy}/d$  peut donc s'écrire :

$$R_{Hall} = \frac{R_0}{d} H + \frac{R_S}{d} M_{\perp} \quad (\text{II.2})$$

$d$  est l'épaisseur de la couche,  $R_0 = 1/pe$  est le coefficient d'effet Hall normal, inversement proportionnel à la densité de porteurs  $p$ , et  $R_S = C \cdot \rho_{xx}^n$ , où le coefficient  $n$  se situe entre 1 ou 2 selon le poids respectif des mécanismes *skew* ou *side-jump*.

En raison des fortes densités de porteurs rencontrées dans (Ga,Mn)As, la contribution anormale domine largement à basse température et faible champ, et il est d'usage d'utiliser :

$$\boxed{\frac{R_{Hall}}{\rho_{xx}^n} \propto M_{\perp}} \quad (\text{II.3})$$

En 2006, Choi *et al.* [48] ont montré que la valeur de  $n$  pouvait varier entre 1 et 3 selon le mode de préparation de l'échantillon (température de croissance, recuits), alors que  $n = 2$  semblerait mieux convenir pour d'autres auteurs [67, 58]. Nous avons également conclu sur cette valeur lors d'une étude comparée de courbes d'aimantation obtenues par SQUID, et par magnéto-transport (voir **Partie 4, § II.2.1**). Si la valeur du coefficient  $n$  a peu d'impact sur l'allure générale de la composante

<sup>3</sup> Pour un exposé détaillé de ces effets, voir par exemple Refs. [212, 65, 211].

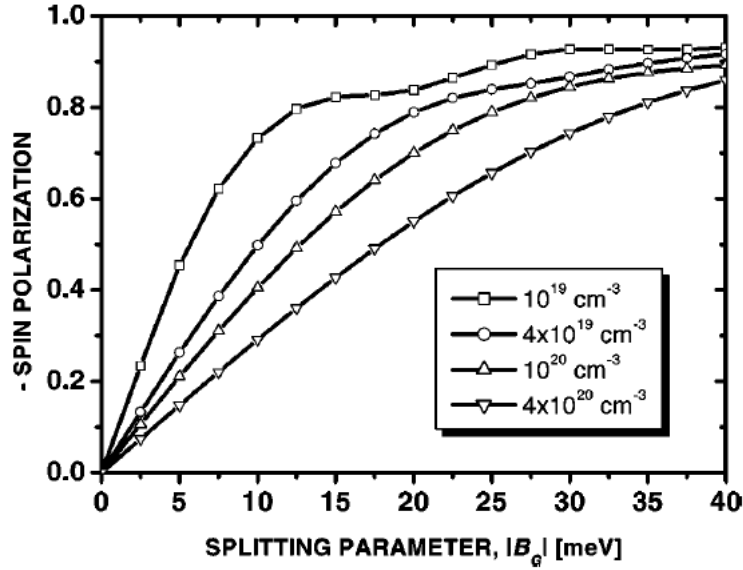


FIG. II.3 – D’après Dietl *et al.* [61]. Polarisation en spin  $\mathcal{P}$  du gaz de trous en fonction du splitting Zeeman  $B_G$ , pour des densités de porteurs expérimentales usuelles. Les spins des manganèses sont entièrement saturés à  $|B_G| = 30 \text{ meV}$  pour  $x_{Mn} = 5\%$ .

perpendiculaire de l’aimantation, elle aura cependant un rôle critique dans la détermination correcte de  $p$ , comme nous le verrons en **Partie 3, § II.4**.

### L’effet Hall anormal : un reflet fidèle de l’aimantation ?

La constante de proportionnalité  $C$  varie avec le couplage spin-orbite affectant les porteurs, et avec leur taux de polarisation au niveau de Fermi. La relation entre la polarisation des porteurs et celle des manganèses n’est pas forcément linéaire, et les mesures relatives d’aimantation obtenues par effet Hall anormal sont donc à comparer avec précaution avec des mesures absolues.

D’une part, la région visitée par les porteurs lors d’une mesure d’effet Hall est bien plus faible que le volume total vu en magnétométrie. A faibles dopages en particulier, on peut s’attendre à une forte inhomogénéité des porteurs dans l’échantillon, et donc à une surestimation de l’aimantation dans les régions de l’échantillon visitées par le courant.

D’autre part, la susceptibilité de Pauli des porteurs est inférieure à celle des ions manganèse. En effet, on peut s’attendre à ce que seuls 80% des porteurs soient polarisés quand l’aimantation des manganèses est complètement saturée (Fig. II.3). Le rapport  $\frac{R_{Hall}}{\rho_{xx}^n}$  ne sera donc pas proportionnel à  $M_{\perp}$  à forte densité de porteurs, et les mesures d’effet Hall anormal auront tendance à sous-estimer la valeur réelle de l’aimantation. A faible dopage à l’inverse, typiquement lorsque l’énergie Zeeman sera supérieure à l’énergie de Fermi, les porteurs seront totalement saturés avant les ions manganèse, et l’effet Hall sur-estimera donc  $M_{\perp}$ .

On retiendra qu’il n’existe pour l’heure pas de tendance quantitative pour la constante  $C$ , et qu’il faudra par conséquent comparer avec la plus grande prudence les aimantations à saturation obtenues par magnéto-transport pour des échantillons

ayant des concentrations différentes de porteurs, ou de manganèse.

### II.1.3 Effets magnéto-optiques - réflectivité différentielle polaire

[Collaboration N.Vernier et J.Ferré au LPS (Orsay)]

Les effets magnéto-optiques traduisent la rotation du plan de polarisation de la lumière en fonction de l'aimantation du matériau. Une onde incidente polarisée linéairement sera réfléchi (ou transmise) avec une polarisation elliptique. La biréfringence à l'origine de ces effets peut être vue physiquement comme l'action de la force de Lorentz et du couplage spin-orbite (qui agit comme un champ effectif) sur les électrons oscillants incidents. On parle d'effet *Kerr* en réflectivité, et d'effet *Faraday* en transmission. Lorsque l'aimantation est perpendiculaire à la surface, la configuration est dite *polaire*, alors que si elle est dans le plan, elle est dite *longitudinale* quand  $\vec{M}$  est parallèle au plan d'incidence, et *transverse* quand elle lui est perpendiculaire.

Les substrats de (Ga,Mn)As n'étant pas transparents aux longueurs d'ondes de laser disponibles (visible), nous avons travaillé en réflectivité, et donc en **effet Kerr polaire**. Dans cette configuration, le signal Kerr peut être considéré comme proportionnel à  $M_{\perp}$  sous certaines hypothèses.

#### II.1.3.1 Principes physiques

##### Tenseur permittivité

La propagation d'une onde plane dans un milieu non chargé et uniformément aimanté est régie par les équations de Maxwell, fonctions des champs électro-magnétiques  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$ , et du tenseur de permittivité électrique  $[\epsilon]$ . Pour un cristal cubique aimanté selon l'axe  $z$ , le principe d'Onsager<sup>4</sup> permettra de simplifier ce dernier sous la forme :

$$[\epsilon] = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0 \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

Les coefficients hors-diagonaux  $\epsilon_{xy}$  sont reliés aux coefficients  $\epsilon_{xx}$  par la constante de Voigt  $Q_V$  selon :  $\epsilon_{xy} = -iQ_V\epsilon_{xx}$ . Cette dernière dépend des éclatements sous champ des bandes de conduction et de valence. Loin du front d'absorption, elle est proportionnelle à la composante perpendiculaire de l'aimantation  $M_{\perp}$ .

##### Réflectivité, rotation et ellipticité Kerr

La résolution des équations de Maxwell démontre qu'il existe deux modes propres de propagation de la lumière, correspondant à des polarisations circulaires droite ou

<sup>4</sup> Symétrie par renversement du temps, donc  $\epsilon_{ij}(H) = \epsilon_{ij}(-H)$ .

gauche ( $\sigma_{\pm}$ ), auxquelles on fait correspondre la permittivité et l'indice complexes  $\epsilon_{\pm} = \epsilon_{xx} \pm i\epsilon_{xy}$  et  $n_{\pm}^2 = \epsilon_{\pm}$ .

Si l'on appelle  $r_{\pm}(\omega)$  le coefficient de réflectivité des polarisations circulaires droite ou gauche de la lumière, on peut alors écrire :

$$r_{\pm}(\omega) = \frac{1 - \sqrt{\epsilon_{\pm}(\omega)}}{1 + \sqrt{\epsilon_{\pm}(\omega)}} \quad (\text{II.4})$$

Les composantes  $r_{\pm}(\omega)$  sont calculées explicitement en déterminant les composantes du champ électrique dans l'air, et dans le milieu aimanté, puis en écrivant les relations de continuité des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  à l'interface. Leur ratio définit l'angle et l'ellipticité Kerr, exprimés en degrés :

$$\frac{r_-}{r_+} = \tan\left(\frac{\pi}{4} - \epsilon_K\right) \exp(-2i\Theta_K)$$

Soit :

$$\begin{cases} \Theta_K = \frac{1}{2} \arg\left(\frac{r_+}{r_-}\right) \\ \epsilon_K = \frac{\pi}{4} - \arctan\left|\frac{r_-}{r_+}\right| \end{cases} \quad (\text{II.5})$$

L'expression explicite de  $r_{\pm}$  en fonction des coefficients  $\epsilon_{ij}$  du tenseur permittivité montre que ces deux grandeurs, rotation et ellipticité Kerr, sont proportionnelles à la constante de Voigt  $Q_V$ , et donc à la composante perpendiculaire de l'aimantation. On supposera cette constante de proportionnalité indépendante de la température<sup>5</sup>. La mesure de l'aimantation est locale, limitée par l'extension du spot laser ( $1 \text{ mm}^2$ ), et le montage est adapté à des mesures dynamiques ( $5 \text{ ms}$ ).

Dans ce manuscrit, cette propriété a été utilisée pour faire de l'imagerie de domaines magnétiques (voir p. 49 pour le descriptif de cette technique), ou des mesures relatives de l'aimantation  $M_{\perp}$  par réflectivité circulaire différentielle polaire (PDCR), détaillées ci-dessous.

### II.1.3.2 Montage expérimental PDCR

L'échantillon est inséré dans un cryostat à circulation d'hélium (1,8-300 K), et un électro-aimant délivre un champ statique perpendiculaire à l'échantillon de  $\pm 300$  Oe avec un temps de montée de l'ordre de la seconde. Son champ rémanent est d'environ 5 Oe.

Un polariseur linéarise la lumière émise par un laser vert ( $\lambda = 545 \text{ nm}$ ), et l'on induit un retard de phase  $\delta = \delta_0 \sin(2\pi ft)$  sur l'une de ses composantes par un modulateur photo-élastique (PEM). Le signal passe ainsi d'une polarisation  $\sigma_+$  à  $\sigma_-$  avec une fréquence proche de 50 kHz. Après réflexion sur l'échantillon, son amplitude

<sup>5</sup> Les mesures comparées de l'aimantation par effet Kerr et SQUID de la **Partie 4** le justifieront.

$(I_+ - I_-)$  est détectée à la même fréquence, où  $I_{\pm} = I_0 \cdot |E_{\pm} \cdot E_{\pm}^*| \propto |r_{\pm}^2|$ . La réflectivité de la couche est définie par  $R = \frac{|r_-^2| + |r_+^2|}{2}$

On peut de plus montrer qu'au premier ordre,  $|r_+^2| - |r_-^2| \approx 4R\epsilon_K$ .

En normalisant par le signal d'entrée  $I_+ + I_- \propto \frac{|r_-^2| + |r_+^2|}{2}$ , on obtient pour finir une valeur proportionnelle à l'ellipticité Kerr, et donc à  $M_{\perp}$  :

$$\frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \approx 4\epsilon_K \quad (\text{II.6})$$

Cette réflectivité circulaire différentielle polaire (PDCR) est l'équivalent en réflexion du dichroïsme circulaire en transmission<sup>6</sup>. Elle est à différencier d'une mesure directe de rotation Kerr  $\Theta_K$ , où un analyseur est intercalé entre l'échantillon et la photo-diode, et le signal est détecté à  $2f$ .

L'utilisation d'une mesure différentielle permet d'obtenir un excellent rapport signal/bruit et nous a permis d'analyser en détail les processus de retournement d'aimantation dans des couches de (Ga,Mn)As à aimantation perpendiculaire (voir **Partie 4**).

Toutes les mesures de PDCR présentées dans ce manuscrit ont été réalisées par J. Ferré (LPS, Orsay).

\*\*\*\*

Résumons enfin les différentes façons de déterminer l'aimantation dans (Ga,Mn)As :

Effet Hall anormal	$M_{\perp}$	microscopique
Magnétométrie SQUID	$M_{\perp}$ et $M_{//}$	macroscopique
Effet Kerr	$M_{\perp}$	microscopique, dynamique
FMR	$ M $	macroscopique

TAB. II.1 – Comparaison des différentes techniques de détermination de l'aimantation dans (Ga,Mn)As. Seule la magnétométrie SQUID donne une valeur absolue de l'aimantation  $M$ . La résonance ferromagnétique (FMR) sera décrite dans la section suivante. Elle donne une mesure relative du nombre de spins alignés ferromagnétiquement.

<sup>6</sup> Le signal de dichroïsme magnétique circulaire s'écrit en fonction de l'absorption comme :  $MCD \approx \left(\frac{\Delta E}{2}\right) \frac{d\alpha(E)}{dE}$ . Loin du front d'absorption, il est proportionnel à l'éclatement Zeeman  $\Delta E$ , et donc à l'aimantation.



## II.2 Mesure d'anisotropie magnétique - Résonance Ferromagnétique

[H.J. von Bardeleben et K. Khazen à l'INSP (Paris VI)]

La Résonance Ferromagnétique (FMR) est un outil puissant permettant de mesurer la température de Curie, le moment magnétique, le facteur gyromagnétique, le coefficient d'amortissement de Gilbert ou encore les facteurs d'anisotropie magnétique. Sa haute résolution en énergie permet de distinguer différentes phases magnétiques dans la couche, à l'inverse de mesures SQUID qui sondent un signal global de l'échantillon. Le caractère résonant de cette technique la rend de plus insensible au substrat, contrairement à la magnétométrie SQUID.

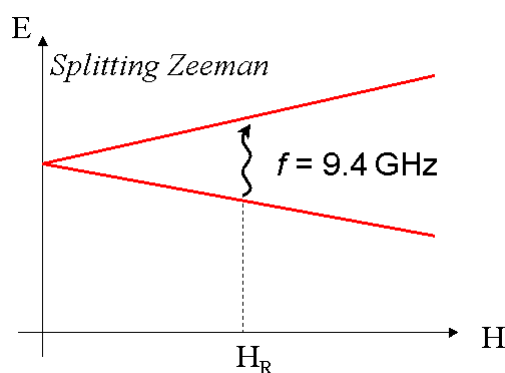


FIG. II.4 – Schéma de principe de la FMR : levée de dégénérescence Zeeman d'un niveau sous champ. La fréquence micro-onde est maintenue fixe, et c'est le champ qui varie jusqu'à l'absorption à  $H_R$ .

L'échantillon est inséré dans une cavité centimétrique, et soumis à un champ magnétique continu de façon à créer un effet Zeeman  $\Delta E$  sur les niveaux  $3d$ . Un faible champ micro-onde transverse est appliqué, et le moment magnétique total de la couche précesse alors autour de la direction du champ total  $\vec{H}_{tot}$  (champ externe, champ micro-onde, champs d'anisotropie, champ démagnétisant) à la fréquence de Larmor. L'onde est absorbée à cette fréquence de précession. Dans la pratique, c'est plutôt la fréquence de la micro-onde qui est fixée, et le champ externe qui est balayé, jusqu'à observer l'absorption de l'onde à  $H_R$  (Fig. II.4). La fréquence de travail - 9,4 GHz ou 35 GHz - correspond à la fréquence de résonance de la cavité utilisée.

La précession du moment magnétique est décrite par l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert [74], où l'on considère que tous les moments magnétiques de la couche sont alignés, l'équivalent d'un macro-spin précessant autour de  $\vec{H}_{tot}$ . Dans (Ga,Mn)As, les champs d'anisotropie sont de l'ordre de 0,4 T, et les champs de résonance sont généralement supérieurs à 0,3 T ; on considérera cette condition effectivement vérifiée.

La fréquence de résonance du champ micro-onde s'exprime alors en fonction des dérivées secondes de l'énergie libre du système [74] :

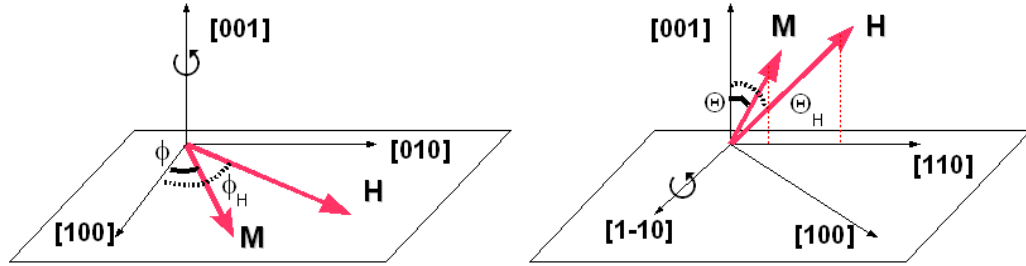


FIG. II.5 – Système de coordonnées, et configurations expérimentales utilisées en FMR : (a) Rotation dans le plan avec  $\Theta_H = \Theta = 90^\circ$ , (b) Rotation en dehors du plan avec  $\varphi_H = \varphi = 45^\circ$ .

$$\omega_{res} = \frac{\gamma}{M \cdot \sin\theta} \sqrt{\frac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \Theta \partial \varphi} \right)^2} \quad (\text{II.7})$$

L'énergie libre est donnée dans le modèle de Stoner-Wohlfarth, pour une couche ferromagnétique parfaite et uniformément aimantée. Dans le système de coordonnées sphériques décrit dans la figure (II.5), et en tenant compte de la déformation tétragonale de la maille de (Ga,Mn)As, rappelons qu'elle s'exprime de façon phénoménologique par :

$$\begin{aligned} F = & -M \cdot H [\cos\Theta \cos\Theta_H + \sin\Theta \sin\Theta_H \cos(\phi - \phi_H)] - 2\pi M^2 \sin^2\Theta \\ & - \frac{H_{2\perp} M}{2} \cos^2\Theta - \frac{H_{4\perp} M}{4} \cos^4\Theta - \frac{H_{4//} M}{16} (3 + \cos 4\phi) \sin^4\Theta \\ & - \frac{H_{2//} M}{2} \sin^2\Theta \sin^2(\phi - \frac{\pi}{4}) \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

Les coefficients d'anisotropie magnétique  $K_i$  sont définis en fonction des champs d'anisotropie  $H_i$  par :

$$K_i = \frac{M H_i}{2}$$

$H_{4//}$  et  $H_{4\perp}$  sont les champs d'anisotropie cubiques parallèle et perpendiculaire. Ils distinguent les axes cristallographiques de la blende de zinc,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$ . En l'absence de déformation tétragonale de la maille, on a  $H_{4//} = H_{4\perp} = H_c$ , le champ d'anisotropie cubique utilisé pour les ferromagnétiques cubiques.

$H_{2//}$  et  $H_{2\perp}$  sont les champs d'anisotropies uniaxiaux parallèle et perpendiculaire. Le champ  $H_{2\perp}$  est parfois appelé  $H_u$  dans la littérature, et est également la conséquence de la brisure de symétrie de la maille. Le champ  $H_{2//}$  enfin, d'origine mal comprise, distingue magnétiquement les axes  $[110]$  et  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . Il traduit le fait que la maille n'est en réalité pas tout à fait tétragonale (voir **Partie 1, § I.5.2**).

Soulignons que l'épaisseur de nos couches (50 nm à 300 nm) ne requiert pas l'introduction d'un terme d'anisotropie magnétique de surface, ou d'interface, qui entrent habituellement en jeu pour des épaisseurs de l'ordre de quelques monocouches.

A l'équilibre, l'énergie libre est minimisée pour les angles  $\Theta_{eq}$  et  $\phi_{eq}$ , et la résolution de l'équation II.7 donne alors :

$$\frac{\omega_{res}}{\gamma} = f(H_R, M, H_i, \Theta_{eq}, \phi_{eq})$$

En mesurant les champs de résonance pour quatre directions de haute symétrie du champ, [001], [100], [110], [1 $\bar{1}$ 0], quatre équations sont obtenues, dont on peut extraire les quatre champs d'anisotropie en connaissant le facteur de Landé  $g$ , et la valeur de l'aimantation pour des champs proches de  $H_R$ . Ceux-ci étant mesurés à 10 Oe près, la principale incertitude sur les  $H_i$  provient de la détermination expérimentale de l'aimantation.

Notons qu'il existe d'autres techniques de mesure de l'anisotropie magnétique pour (Ga,Mn)As :

- Moore *et al.* [152] ajustent des courbes  $M(H)$  obtenues par effet Kerr (PDCR), où  $\vec{H}$  est orienté le long de l'axe difficile.
- Plus original, Masmanidis *et al.* [139] ont mis au point une technique de mesure de magnétostriction par un microrésonateur nanométrique qui leur permet de remonter aux coefficients  $K_i$ .

## II.3 Détermination de la densité de porteurs

Comme nous l'illustrerons dans la **Partie 3**, la forme et le remplissage de la bande de valence ont un rôle prépondérant dans les propriétés magnétiques. Afin de comparer quantitativement l'évolution de la température de Curie, des coefficients d'anisotropie magnétique, ou de l'aimantation à saturation avec la théorie de champ moyen, il est donc nécessaire d'avoir des techniques expérimentales fiables de détermination de  $p$ . Cependant, la contribution dominante de l'effet Hall anormal dans la résistivité transverse rend difficile l'extraction de  $p$  par des mesures d'effet Hall usuelles. Il faut donc trouver des alternatives.

Plusieurs voies, électrique, optique ou électro-chimique, s'offrent à nous :

- *magnéto-transport, effet Hall anormal*
- *effet Raman*
- *électro-capacitance chimique*

Aucune de ces approches n'est applicable de façon aveugle, et routinière, et toutes doivent être replacées dans leur cadre expérimental et théorique afin d'obtenir des barres d'erreurs réalistes pour  $p$ . Les champs d'applications de ces trois techniques ont été résumés dans le tableau II.2, p. 49.

### II.3.1 Magnéto-transport - Effet Hall anormal

Rappelons l'expression du coefficient de Hall dans (Ga,Mn)As :

$$R_{Hall} = \frac{R_0}{d} H + \frac{R_S}{d} M_{\perp} \quad (II.9)$$

Pour des couches paramagnétiques très diluées GaAs :Mn ( $[Mn] < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), l'effet Hall normal pourra être utilisé directement pour mesurer  $p$ , mais aux densités de porteurs usuelles, et à bas champ, ce terme est typiquement trois ordres de grandeur plus petit que le terme d'effet Hall anormal. Afin de pouvoir mesurer la densité de porteurs en transport dans des couches de (Ga,Mn)As, il est donc nécessaire de se placer dans des conditions où le terme d'effet Hall anormal dans l'équation ci-dessus est, soit saturé, soit négligeable.

**Effet Hall basse température, et haut champ :**  $R_S M_{\perp} \approx \text{cste}$

Des mesures à des champs magnétiques suffisamment élevés ( $H > 10 \text{ T}$ ) et des basses températures ( $T < 4 \text{ K}$ ) doivent permettre de saturer le deuxième terme de l'équation II.9 (saturation de  $\rho_{xx}$  et de  $M_{\perp}$ ). A haut champ, la résistivité de Hall est alors donnée par une fonction affine du champ :

$$R_{Hall}(H) \approx \frac{R_0}{d} H + \text{constante}$$

Ce deuxième terme est en fait rarement constant. D'une part, une magnéto-résistance d'environ 5% peut subsister jusqu'à des champs élevés, d'autre part l'aimantation peut saturer très lentement si la couche comporte des ions manganèse paramagnétiques (régime basse densité de porteurs par exemple). Ces deux restrictions imposent donc de prendre en compte la variation explicite du terme AHE dans la détermination de  $p$ , et de travailler à plus fort champ possible.

**Effet Hall haute température, et bas champ :**  $R_S M_{\perp} \approx 0$

Dans cette deuxième approche, l'idée est de se placer bien au delà de la température de Curie, où la couche est paramagnétique, et l'aimantation très faible. Dans ce cas :

$$\frac{R_{Hall}(T)}{H} = \frac{R_0}{d} + \frac{C \cdot \rho_{xx}^n(T)}{d} \chi_{CW} \quad (\text{II.10})$$

L'effet Hall normal  $R_0 = \mu_0 / ep$ , ainsi que les paramètres  $C$  et  $n$  sont pris indépendants de la température<sup>7</sup>. La susceptibilité magnétique  $\chi_{CW} = \frac{A}{T - \Theta_{CW}}$  est donnée par l'expression de Curie-Weiss habituelle avec :

$$A = \frac{\mu_0 N_{Mn} S(S+1) (g\mu_B)^2}{3k_B}$$

La mesure simultanée de  $\frac{R_{Hall}}{H}$  et  $\rho_{xx}$  au dessus de la température de Curie permet donc d'ajuster l'équation (II.10) avec les variables  $n$ ,  $C \cdot \chi_c$ ,  $p$ , et éventuellement  $\Theta_{CW} = T_c - T_{AF}$ .

---

<sup>7</sup> Étant donné que  $|E_F| \gg k_B T$ , on supposera en effet le système des porteurs dégénéré, et les variations en température de la résistivité  $\rho_{xx}$  traduisant celles de la mobilité, et non de la densité de porteurs.

Cette méthode de détermination de la densité de porteurs est attractive par l'accessibilité des conditions expérimentales nécessaires : températures élevées, et champs magnétiques faibles. Bien qu'étant régulièrement citée dans la littérature, nous montrerons dans la **Partie 3** qu'elle ne peut donner que des valeurs approximatives de  $p$ , la contribution d'AHE dominant fortement le signal transverse total jusqu'à des températures élevées ( $T > 2T_c$ ).

### II.3.2 Effet Raman

[B. Jusserand à l'INSP (Paris VI)]

Une méthode alternative de détermination de la densité de porteurs dans le  $p$ -GaAs consiste à étudier par effet Raman les modes couplés plasmons-phonons, ou longitudinaux optiques non-écrantés.

#### II.3.2.1 Généralités sur l'effet Raman

Toutes les expériences présentées dans ce manuscrit ont été réalisées en configuration  $z(X, Y)\bar{z}$ , c'est-à-dire en réflexion spéculaire, et avec un déphasage de  $\pi/2$  entre polarisations incidente et réfléchie, elles-mêmes alignées selon les axes cristallographiques de l'échantillon. Dans cette configuration, et en symétrie blende de zinc, seule la diffusion par les phonons LO (*Longitudinal Optique*) est permise.

Dans les semi-conducteurs polaires dopés, un couplage important entre les phonons LO, et les plasmons (porteurs *libres*) dédouble le pic phonon en deux structures,  $L^+$  et  $L^-$ . Dans  $p$ -GaAs, un seul de ces modes sera visible, le mode couplé élargi phonon-plasmon, CPLOM (Coupled Plasmon-LO Mode). Le deuxième est en général trop atténué pour être observé. La fréquence de ce mode couplé dépend fortement de la densité de porteurs libres.

L'interaction phonon-plasmon comporte deux parties. La première, dite de "déformation de potentiel", est à dominante phonon, et traduit la déformation de la structure de bande par les vibrations du réseau. La seconde, dite de "Fröhlich", a un caractère plasmonique, et traduit la présence d'un effet électro-optique. Le coefficient de Faust-Henry,  $C$ , donne le poids relatif des deux mécanismes.

L'intensité de la diffusion Raman du mode couplé s'écrit alors [40] :

$$I_S(\omega) = \frac{A\omega\Gamma_P\omega_P^2[\omega_{TO}^2(1+C) - \omega^2]^2}{[\omega^2(\omega_{LO}^2 - \omega^2) - \omega_P^2(\omega_{TO}^2 - \omega^2) + \gamma\Gamma_P\omega^2]^2 + [\Gamma_P\omega(\omega_{LO}^2 - \omega^2) + \gamma\omega(\omega_P^2 - \omega^2)]^2} \quad (\text{II.11})$$

Dans cette expression,  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  sont les fréquences des modes phonons TO et LO,  $C$  la constante de Faust-Henry,  $\omega_P$  la fréquence plasmon,  $\Gamma_P$  l'amortissement du mode couplé, et  $\gamma$  est celui du mode phonon LO.

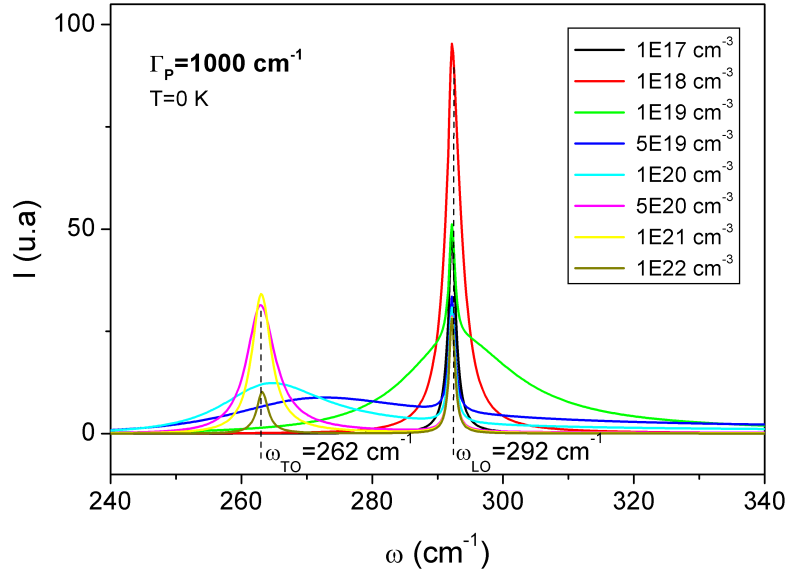


FIG. II.6 – Simulation de l'intensité Raman du mode couplé CPLOM en fonction de la densité de porteurs. L'équation (II.11) a été utilisée en prenant un paramètre d'amortissement  $\Gamma_P = 1000 \text{ cm}^{-1}$ , et les fréquences LO et TO du GaAs. Lorsque la densité de porteurs augmente, le mode évolue progressivement d'un caractère phonon LO ( $\omega \approx 292 \text{ cm}^{-1}$ ), à un caractère TO ( $\omega \approx 262 \text{ cm}^{-1}$ )

Un certain nombre d'hypothèses sont nécessaires pour utiliser cette expression :

- Aux faibles vecteurs d'ondes, la fréquence plasmon s'exprime par l'expression suivante, où le second membre correspond à l'amortissement de Landau dû aux excitations individuelles des porteurs :

$$\omega_P^2 = \omega_P^2(0) + 3k^2 v_F^2 / 5 \quad (\text{II.12})$$

Pour des densités de porteurs élevées, avec par exemple  $E_F = 100 \text{ meV}$ , on a :  $\omega_P \approx 2.10^{14} \text{ Hz}$ , et  $kv_F \approx 3.10^{12} \text{ Hz}$ , soit  $\omega_P \gg kv_F$ . Dans notre cas ( $p$  élevées), il sera donc légitime de négliger l'amortissement de Landau.

Cela revient à négliger la dispersion de la fréquence plasmon, et à adopter l'expression bien connue dans les métaux :

$$\omega_P^2 = \frac{pe^2}{\epsilon_r m_{\text{eff}}} \quad (\text{II.13})$$

$p$  est la densité des porteurs de masse effective  $m_{\text{eff}}$ , et  $\epsilon_r$  est la permittivité relative.

- Nous nous sommes contentés des paramètres de GaAs pour la constante de Henry [266], la permittivité relative [21], et la fréquence  $\omega_{LO}$ <sup>8</sup>, ces derniers

<sup>8</sup> Une détermination expérimentale de  $\omega_{LO}$  est cependant possible, en faisant de l'effet  $\mu$ -Raman sur des faces cleavées, en configuration  $x(YY)\bar{x}$ . [101]

n'étant pas connus pour (Ga,Mn)As.

La non-parabolicité de la bande de valence aux densités de porteurs habituelles dans (Ga,Mn)As ( $p > 5.10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) rend problématique la détermination précise de la masse effective. Dietl *et al.* [62] ont en effet montré qu'elle pouvait varier du simple au double lorsque  $p$  variait d'un ordre de grandeur. Certains auteurs prennent une moyenne pondérée des masses effectives trous lourds/trous légers ( $m_{eff} \approx 0,38 m_0$ ) [101], d'autres prennent une valeur phénoménologique légèrement plus élevée ( $m_{eff} \approx 0,7 m_0$ ). Nous suivrons ces derniers et adopterons donc dans nos calculs :

$$\begin{cases} \omega_{LO} = 292 \text{ cm}^{-1} \\ C = -0,48 \\ \epsilon_r = 12,8 \\ m_{eff} = 0,7 m_0 \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

Des simulations peuvent alors montrer que la forme, et la position de ce mode sont très sensibles à la densité de porteurs (Fig. II.6). Ainsi, lorsque la densité de porteurs augmente, la contribution "plasmon" domine progressivement, et la fréquence du mode couplé se rapproche de celle du phonon TO.

### II.3.2.2 Détermination de la densité de porteurs grâce à l'effet Raman

La détermination de la densité de porteurs peut alors se faire de deux façons :

#### Déplétion de surface - mode LO non-écranté

Le piégeage de l'énergie de Fermi par la surface de l'échantillon crée une fine couche déplétée de ses porteurs. Cette couche de surface donnera un pic LO non couplé aux phonons, la bande non écrantée ULO (Unscreened LO).

A température nulle, la largeur de cette couche déplétée est inversement proportionnelle à la racine carrée de  $p$ . Elle peut aussi s'exprimer en fonction des rapports  $\xi_A$  et  $\xi_I$  des aires et intensités des pics ULO et CPLOM, et du potentiel de surface  $\phi_B$  [207] :

$$\begin{cases} d = \sqrt{\frac{2\epsilon_r\phi_B}{pe}} \\ d = \frac{1}{2\alpha} \ln \left( 1 + \frac{\xi_A}{\xi_I} \right) \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

La densité de porteurs est alors obtenue en égalant ces deux expressions, et en mesurant expérimentalement les deux rapports  $\xi_A$  et  $\xi_I$ .

### Fréquence plasmon - mode couplé phonon/plasmon

Dans cette deuxième approche, la densité de porteurs libres est calculée à partir de la fréquence plasmon extraite de l'ajustement des courbes expérimentales Raman à l'équation (II.11).

Retenons que la densité de porteurs trouvée dépendra néanmoins fortement du choix effectué pour les constantes  $m_{eff}$ ,  $\epsilon_r$  et  $C$ .

## II.3.3 Électro-capacitance chimique - ECV

### II.3.3.1 Principe de l'ECV

Dans une mesure de capacitance standard (Fig. II.7 a), une tension appliquée sur un contact Schottky formé par une interface métal/semi-conducteur  $p$  crée une zone vide de charges, dont la largeur  $W_d$  dépend directement du dopage effectif  $[A^-] - [D^+]$ . Ce dernier est alors mesuré par une mesure de capacitance à la fréquence  $f$ , en connaissant l'aire  $S$  du contact métal/semiconducteur :

$$[A^-] - [D^+] = \frac{1}{e\epsilon_0\epsilon_r} S^2 \frac{C^3}{dC/dV} \quad (II.16)$$

En variant le potentiel appliqué, un profil en profondeur du dopage effectif de la couche peut être obtenu, en admettant que la distribution en espèces ionisées soit uniforme. Le principal inconvénient de cette technique de mesure est la limite en profondeur imposée par la tension de claquage de la jonction. Pour des couches très dopées ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), on ne pourra en effet sonder qu'une dizaine de nanomètres en dessous de la surface.

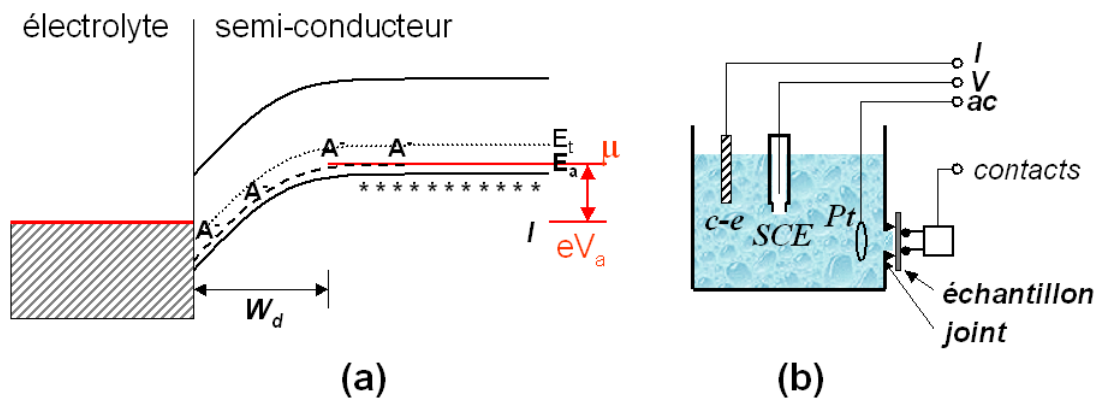


FIG. II.7 – (a) Diagramme de bande sous une tension  $V_a$  d'un contact Schottky sur un semiconducteur de type  $p$  contenant des accepteurs peu profonds au niveau  $E_a$ , et des pièges profonds en  $E_t$ . (b) D'après le manuel Biorad : schématisation de la cellule électrochimique, avec une électrode de platine pour les mesures  $C(V)$ , une électrode saturée au calomel de référence, et une contre-électrode. La précision de la mesure dépend en partie de la bonne calibration de la taille du joint.



Dans une mesure de capacitance *électro-chimique* au contraire, un électrolyte est utilisé à la fois pour établir un contact Schottky avec le semi-conducteur, et pour le graver de façon contrôlée, afin de pouvoir sonder toute la profondeur de la couche en maintenant les tensions appliquées basses. Cette technique est utilisée pour déterminer le dopage dans les semi-conducteurs usuels [26].

### II.3.3.2 Précautions expérimentales

Un appareil commercial, le Polaron PN4300 PC de Biorad, est utilisé pour ces mesures (Fig. II.7 b). Des contacts In/Zn, ou Ag déposés sur la couche permettent d'appliquer des tensions jusqu'à  $\pm 5 V$ , modulées à basse fréquence ( $f < 3 kHz$ ). Le semiconducteur est mis en contact avec l'électrolyte (0,2 M NaOH :EDTA) par un joint de caoutchouc percé en son milieu d'un trou de 1 mm de diamètre. Les mesures  $I(V)$ ,  $C(V)$  et  $1/C^2(V)$  permettent d'ajuster les tensions pour mesurer  $[A^-] - [D^+]$ , et graver la couche, resp.  $V_{mes}$  et  $V_{grav}$ . Enfin, une modélisation du circuit doit être choisie pour permettre au logiciel de tenir compte d'éventuels courants de fuites, ou de résistances en série (contacts, résistivité de la couche ou de l'électrolyte). En choisissant correctement  $V_{mes}$  et  $V_{grav}$ , il est possible d'alterner entre des mesures de  $p$ , et des gravures contrôlées de la couche, afin d'obtenir un profil en  $z$  de la densité de porteurs de l'échantillon.

La précision de la mesure et du profil de dopage, dépend en grande partie du choix de l'électrolyte, de la calibration de la taille du joint, de la qualité des contacts, et du modèle de circuit choisi.

Enfin, précisons pourquoi il sera légitime de confondre la mesure de la différence de concentrations entre donneurs et accepteurs ionisés,  $[A^-] - [D^+]$ , et la concentration de porteurs,  $p$ . A température ambiante, tous les dopants peu profonds sont ionisés. Par contre, on peut imaginer que des niveaux accepteurs profonds, lacunes de Ga (0,35 eV dans le gap), ou arsenics en anti-sites (deuxième ionisation 0,5 eV en dessous du gap), viennent s'ioniser sous la tension appliquée. Des mesures par ECV réalisées par Yu *et al.* [265] montrent cependant un accord à 10% près avec des mesures par effet Hall à haut champ, laissant supposer que la fréquence de modulation de la tension est trop faible pour pouvoir sonder ces défauts, ou qu'ils sont en trop petite quantité pour influencer sérieusement la mesure.

En conclusion, une analyse correcte des courbes  $C(V)$  et  $I(V)$  doit permettre d'obtenir des densités de porteurs avec une erreur inférieure à 10%, et une résolution de 5 nm en profondeur. L'inconvénient majeur de ces mesures est la destruction de l'échantillon.

\*\*\*\*

Résumons les différentes techniques expérimentales de détermination de la densité de porteurs dans (Ga,Mn)As, leurs limitations, et principales caractéristiques :

Méthode	Précision	Caractéristiques
<b>Effet Hall</b> $T < 4 K, H > 10 T$	5 – 10%	nécessité d'un contact ohmique à basse température
<b>Effet Hall</b> $T > T_c$	> 100%	faible contribution de l'OHE à $\rho_{xy}$
<b>Effet Raman</b>	50%	choix des constantes, non-destructif
<b>ECV</b>	10%	destructif, $T_{amb}$

TAB. II.2 – Comparaison des différentes techniques de détermination de la densité de porteurs dans (Ga,Mn)As.

## II.4 Observation de domaines magnétiques

Les effets magnéto-optiques décrits plus haut (p. 37) permettent également d'imager les domaines magnétiques de (Ga,Mn)As. Rappelons qu'en configuration polaire, cette technique est particulièrement adaptée au cas d'un axe facile perpendiculaire au plan, car l'angle de rotation Kerr est proportionnel à la composante perpendiculaire de l'aimantation.

### Principe

Considérons un matériau multi-domaines éclairé sous incidence polaire par une onde rendue linéaire par un polariseur. Après réflexion sur l'échantillon, sa polarisation a tourné d'un angle  $\Theta_K$ , que l'on vient sonder avec un analyseur, placé à l'angle  $\alpha$  du polariseur. L'amplitude réfléchi par des domaines d'aimantation opposée est la somme d'un terme de réflexion usuel, et d'un terme magnéto-optique :  $A = A_N \pm A_K$ , avec  $\frac{A_K}{A_N} = \tan(\Theta_K)$ .

La configuration  $\alpha = \Theta_K$  mettra donc en évidence un signal très lumineux pour l'un des domaines, uniformément aimanté  $M \uparrow$  par exemple, et un signal complètement éteint venant du domaine voisin aimanté  $M \downarrow$ .

L'intensité réfléchi par chacun des domaines peut s'écrire :

$$\begin{cases} I_{\uparrow} = |A \cdot \sin(\alpha - \Theta_K)|^2 \\ I_{\downarrow} = |A \cdot \sin(\alpha + \Theta_K)|^2 \end{cases}$$

En prenant  $\Theta_K \ll 1$ , et en le remplaçant par sa définition en  $A_K$  et  $A_N$ , le signal magnéto-optique relatif s'écrit alors :

$$I_{\uparrow} - I_{\downarrow} \approx 2 \sin(\alpha) A_K \cdot A_N$$

En optimisant le contraste  $C = \frac{I_{\uparrow} - I_{\downarrow}}{I_{\uparrow} + I_{\downarrow}}$  par rapport à  $\alpha$ , on trouve alors que les meilleurs conditions ne sont pas obtenues à l'extinction, mais pour un polariseur tourné de quelques degrés par rapport à  $\Theta_K$ .

### Montage expérimental

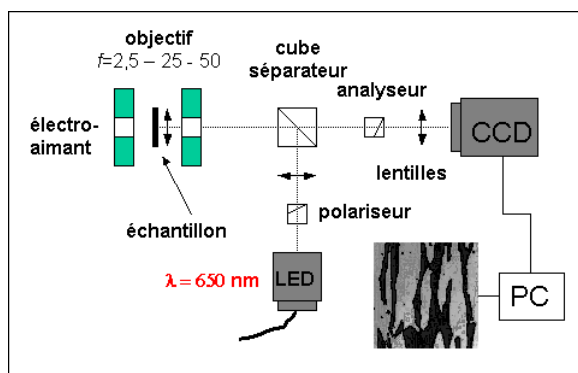


FIG. II.8 – Montage pour l'imagerie de domaines magnétiques en effet Kerr polaire. L'échantillon est inséré dans un cryostat, non représenté ici.

Le montage est légèrement modifié par rapport aux mesures de PDCR (p. 37), pour incorporer une caméra CCD, et un analyseur (Fig. II.8). Le choix de la longueur d'onde du laser influe à la fois sur la résolution des images, et sur le contraste Kerr. Il faut en particulier trouver un compromis entre une forte rotation Kerr, et une absorption limitée dans la couche. Une étude préliminaire en longueur d'onde a montré que pour (Ga,Mn)As, les différentes diodes disponibles (bleue, rouge, et verte) donnaient un contraste similaire. Nous avons donc travaillé avec une diode laser rouge  $\lambda = 650 \text{ nm}$ , qui donne une résolution maximale théorique de l'ordre de  $0,5 \mu\text{m}$ , ramenée autour de  $1 \mu\text{m}$  car l'objectif se trouve en dehors du cryostat.

Sauf indication contraire, les images de domaines magnétiques présentées en **Partie 4** auront été soustraites à une image de référence prise à saturation, et en champ nul, afin de s'affranchir des effets Faraday de la fenêtre du cryostat. Elles ont été réalisées en collaboration avec N. Vernier (LPS, Orsay).

La microscopie par effet Kerr est une technique relativement facile à mettre en oeuvre, qui permet une observation directe des domaines magnétiques d'une couche aimantée perpendiculairement, indépendamment de modèles théoriques. Elle est non-intrusive, et non-destructive. La principale limitation par rapport à des techniques de type MFM (Microscopie à Force Magnétique) ou PEEM (PhotoElectron Emission Microscopy) est sa faible résolution, optique.

# Chapitre III

## Les défauts dans (Ga,Mn)As

Après avoir exposé les différentes techniques expérimentales d'étude de (Ga,Mn)As, nous terminons la présentation du matériau par un court chapitre décrivant les effets des défauts sur ses propriétés magnétiques et électriques.

### III.1 Les différents types de défauts

Rappelons avant tout les deux types de défauts majoritaires dans (Ga,Mn)As.

#### III.1.1 Arsenics en anti-sites

La croissance à **basse température** de (Ga,Mn)As introduit un faible écart à la stoechiométrie As/Ga sous la forme d'arsenics en anti-sites  $As_{Ga}$ . A température usuelle (600°C), la désorption de l'arsenic excédentaire assure la stoechiométrie III/V. A basse température au contraire (250°C), il demeure en excès, et finit par s'incorporer en anti-site gallium, en formant des liaisons  $sp^3$  avec les atomes d'arsenic à la surface de la couche [224]. Leur concentration a été estimée à quelques pourcents des sites III [83, 87].

Ces défauts sont des doubles donneurs profonds (premier niveau ionisé à 0,7 eV dans le gap [236]), et vont compenser les manganèses accepteurs, en position substitutionnelle. Ils vont donc abaisser la densité de porteurs de la couche, et par là-même diminuer la température de Curie. Paramagnétiques [149, 254], il est généralement admis qu'ils n'auront pas d'autre effet sur le magnétisme de (Ga,Mn)As<sup>1</sup>.

Ces défauts sont mobiles à partir de 450°C [24], température à laquelle le manganèse précipite dans la matrice sous forme d'agrégats MnAs. L'unique façon de réguler la quantité d'atomes  $As_{Ga}$  est donc de jouer directement sur les conditions de croissance : une température de substrat élevée, et un rapport de flux équivalents  $\frac{As}{Ga}$  faible permettent ainsi de maintenir basse la concentration de ces défauts. Myers *et al.* [158] ont en effet mis en évidence des corrélations directes entre ce paramètre de croissance et les propriétés électriques et magnétiques de (Ga,Mn)As. Mentionnons également les travaux de Johnston-Halperin *et al.* [105], qui utilisent une technique

---

<sup>1</sup> Citons cependant Korzhavy *et al.* [115] qui suggèrent à l'aide d'arguments électroniques que la faible aimantation à saturation expérimentale de (Ga,Mn)As est en partie liée à la présence de  $As_{Ga}$ .

de croissance par monocouche atomique (ALE), afin de mieux contrôler les flux des espèces, et de limiter l'incorporation d'arsenic en excès sous forme d'antisites gallium.

### III.1.2 Manganèses interstitiels

#### III.1.2.1 Effets structuraux, magnétiques et électriques

La croissance BT permet de dépasser la limite de solubilité du manganèse dans la matrice GaAs, mais mène cependant à l'incorporation de ces atomes dans des positions interstitielles. Ces manganèses  $Mn_i$  peuvent occuper deux types de positions du sous-réseau III ou V : position "proche arsenic" (As NN), ou "proche gallium" (Ga NN) suivant la nature des quatre premiers voisins (Fig. III.1). Conjointement avec les arsenics en anti-site, ils sont les principaux responsables de la dilatation de la maille de GaAs lors de l'incorporation des ions manganèse [145].

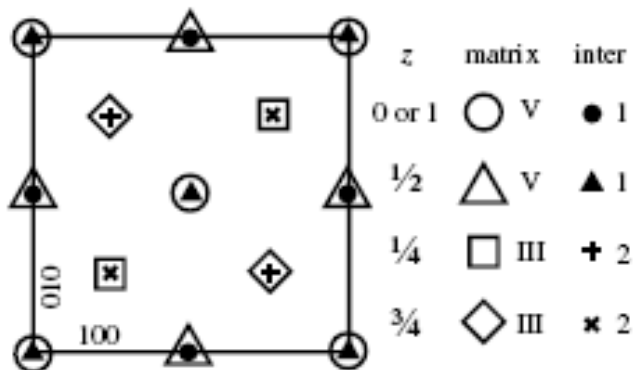


FIG. III.1 – D'après Glas *et al.* [83] : schéma d'une maille blende de zinc : les sites III et V correspondent aux atomes Ga et As, et les symboles 1 et 2 correspondent aux sites interstitiels Ga proche voisin, et As proche voisin.  $z$  est orienté le long de [001].

Les ions manganèse interstitiels sont également **double donneurs**, et auront le même effet électrique que les atomes d'arsenic en anti-site. La compensation électrique totale due à ces deux défauts peut atteindre 70%, et contribue fortement à l'abaissement de la température de Curie<sup>2</sup>. La concentration effective de porteurs pourra donc être donnée de façon phénoménologique par :

$$p^{eff} = [Mn_{Ga}] - 2([Mn_i] + [As_{Ga}]) \quad (III.1)$$

<sup>2</sup> Elle justifie également l'inégalité  $r_c > r_s$ , et donc que le modèle de Zener puisse, dans ce cas précis, être équivalent à une interaction de type RKKY en régime dilué.

Cette relation sera éventuellement à remettre en question, si d'autres espèces compensatrices apparaissent.

De plus, **les  $Mn_i$  ne participent pas au ferromagnétisme** de (Ga,Mn)As. D'une part, la géométrie de leurs orbitales ne leur permet pas de s'hybrider avec les porteurs, comme l'ont montré les calculs en modèle de liaisons fortes de Blinowski *et al.* [22]. D'autre part, ils forment des paires gelées anti-ferromagnétiques avec les ions manganèse en position substitutionnelle  $Mn_{Ga}$ . L'interaction d'échange anti-ferromagnétique  $Mn_i - Mn_{Ga}$  a été estimée à environ -0,3 eV par des calculs de fonctionnelle de la densité [147, 22]. L'aimantation à saturation des couches s'en trouve fortement abaissée. Le moment net expérimental par atome de manganèse est ainsi de l'ordre de  $2 - 3 \mu_B$ , au lieu des  $(g_{Mn}S_{Mn} - g_h j_h) \approx 4 \mu_B$  attendus théoriquement [179, 115]. Ce sera donc la concentration *effective* d'ions manganèse qu'il faudra injecter dans les diverses formules de champ moyen (en particulier pour l'estimation de la température de Curie), et non celle donnée par des mesures XRD [251] :

$$\boxed{[Mn^{eff}] = [Mn_{Ga}] - [Mn_i]} \quad (\text{III.2})$$

A nouveau, nous pourrions être amenés à modifier cette expression phénoménologique si d'autres effets de compensation magnétique apparaissent.

### III.1.2.2 Évaluation de leur concentration

Diverses techniques existent pour évaluer la quantité des manganèses interstitiels dans des couches de (Ga,Mn)As. Dans la méthode de microscopie électronique à transmission (TEM) développée par G. Patriarche et F. Glas au LPN, c'est la dépendance en  $[Mn_i]$  du contraste d'une réflexion faible particulière qui est exploitée [83]. Dans les expériences de canalisation de faisceaux d'ions ionisés (c-RBS et c-PIXE), des ions sont envoyés le long des directions cristallines où n'apparaissent que les  $Mn_i$ . Leur concentration est ensuite déduite indirectement de l'amplitude du signal rétrodiffusé [264]. Les aspects expérimentaux et calculatoires de ces deux techniques sont décrits en **Annexe A**.

Basées sur des principes physiques très différents, ces deux méthodes s'accordent néanmoins à estimer le pourcentage des atomes de  $Mn_i$  à 10 – 20% du nombre total d'ions manganèse. Cependant, seules les analyses TEM permettent de préciser sur quels sites se trouvent ces défauts (proches voisins *As* ou *Ga*). Elles concluent à une dominance des manganèses interstitiels *As NN* [83]. Les calculs de Mašek *et al.* donnent par ailleurs des niveaux énergétiques comparables entre les deux sites et - plus important - un couplage anti-ferromagnétique avec les  $Mn_{Ga}$  identique, de l'ordre de -0,3 eV [147].

### III.1.2.3 Origine physique

Nous avons vu ci-dessus que la présence d'atomes de manganèse en interstitiel réduit directement la température de Curie, en abaissant la densité de porteurs. Afin d'augmenter celle-ci, de nombreux auteurs ont essayé de codoper les couches avec des dopants  $p$ , comme l'azote, le béryllium, ou le carbone [204, 127, 264]. Dans tous les cas, et contrairement à l'effet recherché, ils ont observé une *diminution* de la température de Curie et de la densité de porteurs effective, ainsi qu'une augmentation de la concentration en interstitiels. Cet effet a également été observé sur d'autres semiconducteurs magnétiques, comme (In,Mn)Sb [257].

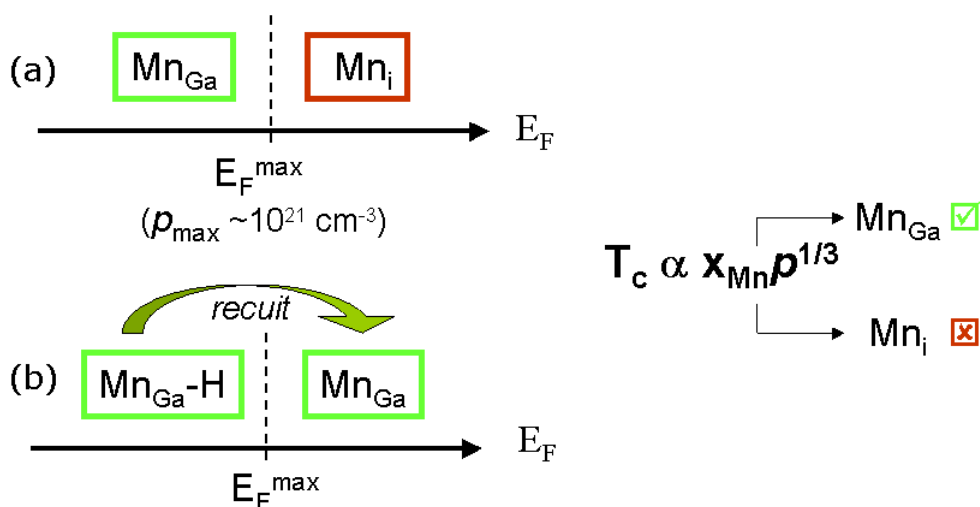


FIG. III.2 – Incorporation d'ions manganèse interstitiels à partir d'une énergie de Fermi critique  $E_F^{max}$ . (a) Croissance standard. (b) Croissance sous hydrogène : la formation temporaire de complexes neutres ( $Mn_{Ga}, H$ ) maintient artificiellement l'énergie de Fermi en dessous de sa valeur critique, ce qui permet en théorie de limiter la quantité de manganèses interstitiels. Rappelons que seuls les atomes de manganèse en position substitutionnelle contribuent au magnétisme de (Ga,Mn)As, et donc à sa température de Curie.

La saturation de la densité de porteurs avec le dopage est une propriété intrinsèque des défauts amphotères dans les semiconducteurs. Walukiewicz a ainsi proposé un modèle démontrant que la densité maximale de porteurs libres (trous ou électrons) est déterminée par la distance des hauts de bandes (de valence ou de conduction) à une énergie critique, dite **énergie de Fermi de stabilisation**,  $E_F^{max}$  [248, 249].

Lors de la croissance, la densité de porteurs augmente avec le nombre d'accepteurs. Une fois cette énergie de Fermi critique atteinte, et quelle que soit l'origine des porteurs ( $Mn_{Ga}$  ou codopants), le système cherche à compenser cet excès en créant des défauts *donneurs*, par exemple des manganèses en interstitiels (Fig. III.2 a).

Ce phénomène est pour l'heure la principale cause de la limitation de la température de Curie : il semble impossible de combiner de forts dopages en manganèse substitutionnel avec de hautes densités de porteurs, et donc d'atteindre le couple ( $[x_{Mn}^{eff}] = 10\%$ ;  $p = 7.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) censé mener à une température de Curie à l'ambiante [61].

Plusieurs stratégies existent néanmoins pour limiter *in-situ* ou *ex-situ* la densité de défauts dans la couche, comme nous le montrons dans la section suivante.

### *Autres types de défauts*

Nous ferons abstraction des lacunes de gallium ou d'arsenic. Elles sont en effet présentes en quantités négligeables [24, 238].

Le MnAs est un défaut souvent évoqué dans les études sur (Ga,Mn)As. Ce cristal hexagonal est ferromagnétique jusqu'à environ 320 K, et précipite dans (Ga,Mn)As à haute température sous forme d'agrégats. Il est habituellement mis en évidence par des expériences de magnétométrie M(T), de FMR, ou de TEM, si les précipités sont suffisamment volumineux. Nous n'avons pas détecté la présence d'agrégats de MnAs dans nos couches, même après des recuits à températures intentionnellement élevées (2 min à 500°C, 1h à 340°C). Ces recuits ont par contre conduit à une démiction des différentes espèces, et à l'apparition d'une phase hexagonale non magnétique  $Mn_2Ga_{0,5}As_{0,5}$ .

Mentionnons enfin que certains auteurs ont mis en évidence des précipités ferromagnétiques de MnGa [262].

## III.2 Diminuer $[Mn_i]$ pour augmenter la $T_C$

Deux types d'approches peuvent être envisagées pour réduire la quantité de manganèses interstitiels :

→ **Augmenter l'énergie de Fermi *ex-situ*** : recuits post-croissance faisant diffuser les  $Mn_i$  hors de la matrice.

→ **Diminuer l'énergie de Fermi *in-situ*** : passivation des  $Mn_{Ga}$  *in-situ* pour empêcher la formation de  $Mn_i$ .

### III.2.1 Recuits post-croissance

#### III.2.1.1 Exo-diffusion des ions $Mn_i$

Étant donnée la faible énergie de liaison des manganèses interstitiels ( $E_l = 0,7 eV$  [66]), des recuits post-croissance basse température suffisent à les faire diffuser hors de la matrice. En sortant de la couche, ils restituent deux trous à la matrice, ce qui entraîne une augmentation de  $p$ . La diffusion hors de la couche brise également des paires gelées  $Mn_{Ga} - Mn_i$ , et libère des manganèses substitutionnels, ce qui augmente le nombre d'atomes de manganèse actifs. La hausse de la température de Curie et de l'aimantation à saturation qui en résulte ont été mises en évidence par de nombreux auteurs [69, 140, 120].

L'effet de ces recuits était initialement attribué à la diffusion d'arsenics en anti-sites dans la matrice [178, 95]. Il a depuis été démontré par des mesures Auger post-recuit qu'il s'agit bien d'ions manganèse diffusant hors de la matrice [66, 71]. Ils sont passivés à la surface de la couche en Mn-O ou Mn-N suivant les conditions



gazeuses du recuit [68, 112], ou Mn-As lorsque la couche de (Ga,Mn)As a été protégée par une fine couche d'arsenic [3, 167].

L'efficacité de ces recuits est principalement limitée par l'état de surface de la couche, et par le nombre d'espèces disponibles pouvant y passiver les  $Mn_i$  [263]. Les recuits sont donc moins efficaces pour des couches épaisses, où le nombre de  $Mn_i$  à faire diffuser hors de la matrice correspond à plus d'une monocouche à la surface de l'échantillon. Plusieurs auteurs ont ainsi démontré que **les recuits ont le plus d'effet sur des couches fines de moins de 50 nm** [120, 215, 250]. Cette limitation peut en partie être surmontée en faisant une gravure très légère, ou une désoxydation après le recuit, afin de "nettoyer" la surface avant un deuxième recuit.

Enfin, signalons qu'une couche de 5 nm d'épaisseur de GaAs déposée par dessus la couche de (Ga,Mn)As suffit à supprimer l'effet du recuit [140]. En particulier, on peut s'attendre à ce que des couches enterrées (structures en multi-couches de (Ga,Mn)As par exemple) ne soient pas améliorées par ce procédé [71, 46].

### III.2.1.2 Illustration de l'effet du recuit

Afin d'illustrer l'effet des recuits, une couche de  $Ga_{0,94}Mn_{0,06}As$  de 50 nm a été étudiée, en utilisant différentes techniques : magnéto-transport, magnétométrie SQUID, électro-capacitance chimique, et analyse de contraste TEM.

Les recuits sont effectués dans un four à quartz tubulaire, sous un faible flux d'azote. Les paramètres donnant la température de Curie maximale ( $T_{recuit}$  et  $t_{recuit}$ ) ont d'abord du être déterminés.

Les températures de Curie ont été mesurées en transport, en suivant l'évolution de la résistivité de couche en fonction de la température  $\rho_{xx}(T)$  (Fig. III.3 a). Cette dernière présente en effet une rupture de pente qui correspond approximativement à la température de Curie. Il s'agit d'un phénomène rencontré de façon usuelle dans certains métaux et semiconducteurs magnétiques [151], qui traduit une diffusion critique des porteurs sur des fluctuations de spin magnétiques, à travers l'interaction d'échange. Ces fluctuations étant maximales à la transition ferro-paramagnétique, la résistivité  $y$  est maximale. Moins rigoureuse qu'une mesure directe de magnétométrie, cette technique permet néanmoins une détermination rapide de la  $T_c$ <sup>3</sup>.

Échantillon	$[Mn_{tot}]$	$[Mn_{Ga}]$	$[Mn_i]$	$[As_{Ga}]$
<b>Référence</b>	6, 14%	5, 34%	0, 81%	1, 19%
<b>Recuit</b>	6, 31%	5, 95%	0, 36%	0, 68%

TAB. III.1 – Concentrations relatives des différentes espèces,  $Mn_{Ga}$ ,  $Mn_i$  et  $As_{Ga}$ , déterminées en analyse TEM et EDX, et données en pourcentage des éléments III. (G. Patriarche et F. Glas)

<sup>3</sup> Soulignons bien qu'il ne s'agit que d'une détermination *indicative* : lorsque la pente de  $\rho_{xx}(T)$  varie très lentement, ou au contraire très fortement, la barre d'erreur sur la  $T_c$  peut facilement atteindre 15 K.

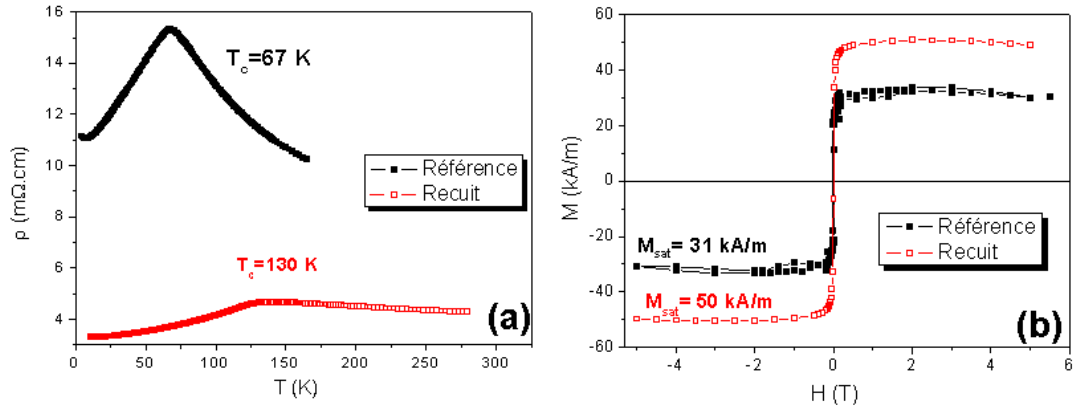


FIG. III.3 – Couche de  $Ga_{0,94}Mn_{0,06}As$  de 50 nm d'épaisseur, avant et après un recuit de 1h à 250°C. (a) Résistivité en fonction de la température : la  $T_C$  augmente après recuit. (b) Magnétométrie SQUID ( $T = 4 K$ ,  $H// < 110 >$ ) : l'aimantation à saturation augmente après recuit.

Puis, les concentrations relatives des différentes espèces -  $Mn_{Ga}$ ,  $Mn_i$  et  $As_{Ga}$  - ont été évaluées en combinant des mesures d'EDX, et de TEM en réflexion faible (voir **Annexe A**). Les valeurs ainsi obtenues sont regroupées dans le Tableau III.1.

#### Mesures de $[Mn_i]$ en *c*-RBS

Afin d'avoir une deuxième évaluation de  $[Mn_i]$ , nos échantillons ont été envoyés à Y. Hoshino et I. Vickridge (INSP, Paris VI) pour des expériences de canalisation d'ions.

Nos couches se sont cependant avérées trop fines par rapport à la résolution accessible à l'accélérateur. La procédure expérimentale, ainsi que ses limitations pour nos couches sont détaillées en **Annexe A**.

#### Augmentation de la $T_C$

Après étalonnage de la température du four, les conditions optimales de recuit ont été déterminées comme étant de **1h à 250°C pour une couche de 50 nm**. Ces paramètres sont comparables à ceux publiés dans la littérature pour des couches similaires [95, 178]. Ils permettent d'obtenir jusqu'à un doublement de la température de Curie, comme le montrent les courbes de résistivité avant et après recuit. Pour la couche présentée en (Fig. III.3a), la  $T_C$  passe ainsi de 67 K à 130 K<sup>4</sup>.

#### Augmentation de l'aimantation à saturation

Les mesures de magnétométrie (Fig. III.3b et Tab. III.2) montrent par ailleurs que l'aimantation à saturation a presque doublé après le recuit, à la suite du déblocage de paires  $Mn_{Ga} - Mn_i$  gelées. A  $T = 4 K$ , la valeur de  $M_{sat}$  passe de 31 kA/m à 50 kA/m, ce qui correspondrait à une diminution de 66% de la concentration en

<sup>4</sup> Ces températures de Curie ont ensuite été confirmées par des mesures M(T) SQUID.

Échantillon	$T_c$	$M_{sat}$ (SQUID)	$\frac{[Mn_i]}{[Mn_{tot}]}$ (TEM)	$p$ ( $cm^{-3}$ )	
				effet Hall	ECV
<b>Référence</b>	67 K	31 $kA/m$ ( $\pm 3$ )	13%	$1,5 \cdot 10^{20} cm^{-3}$ ( $\pm 0,1$ )	$3,4 \cdot 10^{20} cm^{-3}$ ( $\pm 0,4$ )
<b>Recuit</b>	130 K	50 $kA/m$ ( $\pm 5$ )	5,7%	$1,6 \cdot 10^{21} cm^{-3}$ ( $\pm 0,1$ )	$1,3 \cdot 10^{21} cm^{-3}$ ( $\pm 0,3$ )

TAB. III.2 – Résumé des effets du recuit sur une couche de  $Ga_{0,94}Mn_{0,06}As$  de 50 nm d'épaisseur : augmentation de la température de Curie, de l'aimantation à saturation, et de la densité de porteurs (mesures en effet Hall, et en électro-capacitance chimique) ; diminution de la proportion d'interstitiels dans la couche. Les barres d'erreur sur  $p$  correspondent à la qualité de l'ajustement en effet Hall, et au moyennage sur le profil en profondeur de la couche pour l'ECV.

$Mn_i$ , en admettant que  $[Mn^{eff}] = [Mn_{Ga}] - [Mn_i]$ .

Les barres d'erreur sur  $M_{sat}$  figurant dans le tableau III.2 correspondent aux 10% d'incertitude sur la détermination de la surface de l'échantillon.

### Augmentation de la densité de porteurs

Afin de vérifier que l'expulsion des manganèses en interstitiel avait bien mené à une augmentation de la densité de porteurs, elle a été mesurée par deux méthodes : l'effet Hall à haut champ/basse température ( $T = 1,8 K$  et  $H = 10 T$ ), et l'électro-capacitance chimique (ECV)<sup>5</sup>.

La densité de porteurs trouvée pour la couche de référence est de  $p_{ref} = 1,5 \cdot 10^{20} cm^{-3}$  en transport, et de  $3,4 \cdot 10^{20} cm^{-3}$  en ECV. Ces valeurs sont raisonnablement proches, et comparables à la densité de porteurs effective (voir Eq. (III.1)) estimée par les mesures de  $[Mn_i]$ ,  $[Mn_{Ga}]$ , et  $[As_{Ga}]$  :  $p_{ref}^{TEM} = 3 \cdot 10^{20} cm^{-3}$ .

Après recuit, les deux techniques de mesures mettent en évidence une augmentation de la densité de porteurs de près d'un ordre de grandeur, avec  $p_{rec} \approx 1,45 \cdot 10^{21} cm^{-3}$ , une concentration en trous particulièrement élevée pour (Ga,Mn)As. En utilisant à nouveau les concentrations en défauts trouvées par TEM, on s'attendrait effectivement à une valeur un peu plus faible de  $p_{rec}^{TEM} = 8,5 \cdot 10^{20} cm^{-3}$ .

### Diminution du nombre de défauts

Comme indiqué dans le tableau III.2, les manganèses en interstitiels ne représentent plus que 5% de la concentration totale des manganèses après recuit, contre 13% pour la couche de référence. Cette diminution de 56% de  $[Mn_i]$  est cohérente avec l'augmentation de l'aimantation à saturation trouvée par SQUID.

Malgré cette accord apparent avec les mesures d'aimantation, les concentrations de manganèses actifs trouvées par TEM leur sont cependant bien supérieures. En suivant l'équation (III.2) en effet, on s'attendrait pour la couche de référence à

<sup>5</sup> Concernant ces deux techniques, voir **Partie 1, § II.3**.

$M_{ref}^{TEM} = 44 \text{ kA/m}$ , à comparer à  $M_{ref}^{exp} = 31 \text{ kA/m}$ , et pour la couche recuite à  $M_{rec}^{TEM} = 57 \text{ kA/m}$ , au lieu de  $M_{rec}^{exp} = 50 \text{ kA/m}$ .

Enfin, remarquons que la concentration d'atomes d'arsenic en anti-sites est presque divisée par deux après le recuit, à une température où ils ne sont habituellement pas suffisamment mobiles pour exo-diffuser de la couche. Il y a donc vraisemblablement eu une réorganisation de la structure, des atomes  $As_{Ga}$  se déplaçant par exemple pour combler quelques sites lacunaires (non comptabilisés dans l'analyse TEM).

### Discussion

L'utilisation de plusieurs techniques expérimentales a permis de vérifier qualitativement les effets du recuit sur une couche fine de (Ga,Mn)As : augmentation de la densité de porteurs, de la température de Curie, et de l'aimantation à saturation, et diminution du nombre de manganèses interstitiels. Quantitativement cependant, les mesures ne sont pas toujours cohérentes. En particulier les aimantations à saturation expérimentales sont inférieures de 20 à 30% aux valeurs attendues par les seules mesures TEM de concentrations en défauts.

La première possibilité est que ces mesures aient surestimé la quantité d'ions  $Mn_{Ga}$ , ou sous-estimé le nombre d'atomes  $Mn_i$ . En particulier, cette analyse suppose l'absence d'atomes de manganèse interstitiels en site Ga NN, hypothèse qui pourrait éventuellement être mise en défaut. Pourtant, une valeur plus (resp. moins) élevée d'atomes  $Mn_i$  (resp.  $Mn_{Ga}$ ) mènerait cette fois-ci à une valeur de  $p^{TEM}$  inférieure à  $p^{exp}$ .

Une deuxième possibilité à envisager est que la formation de paires gelées  $Mn_{Ga} - Mn_i$  ne soit pas le seul mécanisme abaissant l'aimantation à saturation, et que l'équation (III.2) doive être modifiée pour en tenir compte. Il pourrait par exemple s'agir d'interactions anti-ferromagnétiques  $Mn_{Ga} - Mn_{Ga}$  premiers ou deuxièmes voisins, ou encore de l'influence des antisites sur le recouvrement des orbitales, comme le suggèrent Korzhavy *et al.* [115]. Il serait également possible qu'une partie des ions manganèse ne soit ni en position substitutionnelle, ni en interstitiel, mais sous forme de précipités électriquement inactifs (Mn, ou MnAs), comme proposé par certains auteurs [130, 264].

Enfin, il se peut que nos deux techniques de mesures de  $p$  aient largement surestimé la quantité de porteurs libres. Dans la **Partie 3**, nous reviendrons en particulier sur la fiabilité de la détermination de  $p$  par effet Hall à fort champ.

### III.2.2 Hydrogénation in-situ

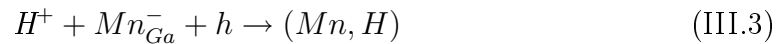
Étant donné que la quantité de défauts est gouvernée par le nombre de porteurs pendant la croissance, et que ces derniers sont apportés par les manganèses accepteurs, une deuxième solution pour réduire  $[Mn_i]$  consiste à passiver les  $Mn_{Ga}$  *in-situ* par des donneurs  $D^+$ , afin de maintenir l'énergie de Fermi en dessous de  $E_F^{max}$ . Il doit ainsi être possible d'incorporer de larges quantités de manganèses substitutionnels dans la matrice, en maintenant artificiellement l'énergie de Fermi basse pendant la

croissance (Fig. III.2 b).

Si ces complexes neutres ( $Mn_{Ga}, D$ ) peuvent de plus être brisés par un recuit en fin de croissance, et les porteurs restitués à la matrice, il pourrait en résulter une augmentation spectaculaire de la température de Curie par rapport à des couches non co-dopées.

Satoh *et al.* ont par exemple co-dopé des couches de (Ga,Mn)As avec des donneurs  $Sn$  [196]. Ils observent effectivement une légère hausse de la température de Curie par rapport à leur couche témoin, mais cet effet sature rapidement, et décroît lorsque la concentration d'étain augmente. Par ailleurs, si ce type de codopage permet de limiter la formation de  $Mn_i$ , le fait que les atomes de  $Sn$  ne puissent pas diffuser hors de la matrice après la croissance limite la densité de porteurs finale, et donc la  $T_c$ .

Un autre candidat donneur pour passiver le manganèse est l'hydrogène atomique, largement utilisé dans les années 1980 pour passiver les semiconducteurs dopés, entre autres  $p$ -GaAs [49, 44, 35, 175, 243]. Espèce amphotère, il peut former des complexes électriquement neutres avec le manganèse selon la réaction :



La nature du complexe (Mn,H) sera détaillée plus longuement en **Partie 2**, mais disons dès à présent qu'il est assez fragile pour être brisé en fin de croissance, et ainsi rendre des porteurs à la couche.

Afin d'éprouver cette idée, une ligne d'hydrogène  $H_2$  a été installée sur le bâti EJM. A notre connaissance, aucune étude de ce type n'a été publiée dans la littérature. L'hydrogène moléculaire est craqué thermiquement lors de son passage dans un tube de tungstène chauffé par un filament porté à 2000°C. C'est donc principalement sous forme d'hydrogène mono-atomique qu'il est envoyé dans la chambre d'épitaxie.

Plusieurs séries d'échantillons ont donc été réalisées en explorant les différents paramètres de croissance : la température du substrat (de 160°C à 250°C<sup>6</sup>), la température de la cellule de manganèse (de 670°C à 720°C), et enfin le flux d'hydrogène (de 0 à 2 sccm<sup>7</sup>). Enfin, une couche de référence sans hydrogène a été déposée dans chacune des séries.

Pour quantifier l'effet de l'hydrogénation in-situ, les températures de Curie des couches sortant du bâti ont été déterminées en transport<sup>8</sup>. Puis elles ont été mesurées

---

<sup>6</sup> Rappelons cependant que la température n'est suivie de façon fiable que jusqu'à 250°C, borne inférieure de sensibilité du pyromètre.

<sup>7</sup> Le craquage de l'hydrogène étant plus efficace en dessous de 0,5 sccm, il peut en fait être plus avantageux de travailler à bas flux.

<sup>8</sup> Des mesures TEM systématiques de la concentration en atomes de manganèse en interstitiels se seraient avérées trop longues pour cette étude préliminaire.

une nouvelle fois après un recuit long, et à basse température de 23h à 200°C, censé faire diffuser l'hydrogène hors de la couche.

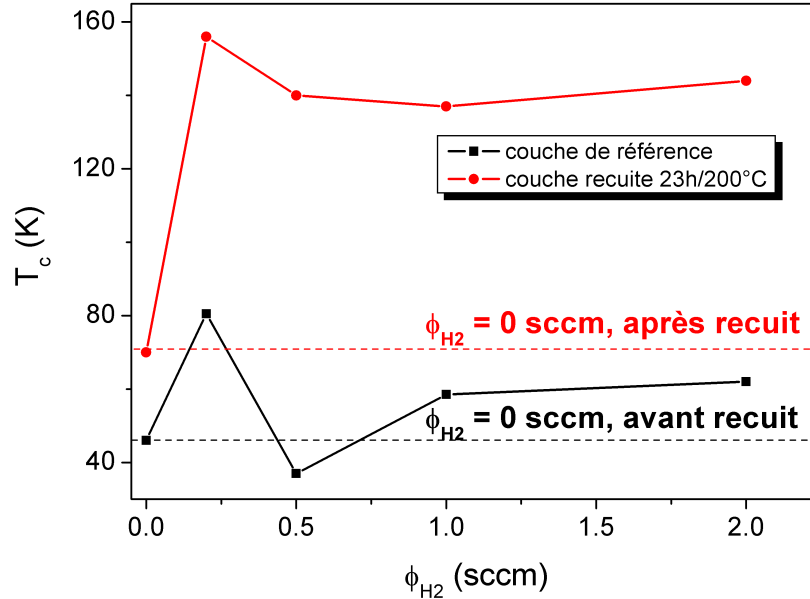


FIG. III.4 – Effet sur la température de Curie de couches de 50 nm, avec  $[Mn] \approx 7\%$  d'un plasma d'hydrogène monoatomique pendant la croissance. Les lignes en pointillés correspondent à la couche de référence (sans hydrogène), avant et après recuit.

L'effet le plus convaincant a été obtenu sur des couches de (Ga,Mn)As de 50 nm, avec  $[Mn] \approx 7\%$ <sup>9</sup>, soumises à des flux d'hydrogène entre 0 et 2 sccm, avec  $T_{substrat}=250^\circ\text{C}$ . La figure III.4 montre les températures de Curie obtenues avant et après recuit. En comparant avec la couche de référence (courbes pointillées), qui n'a pas vu d'hydrogène, l'effet de la passivation *in-situ* semble clair sur les valeurs de  $T_c$  après recuit. Alors que la couche de référence n'atteint qu'une température critique de 70 K après un recuit long, les couches hydrogénées transitent au delà de 140 K, et ce même pour de faibles flux d'hydrogène.

Si ces résultats pouvaient sembler encourageants, ils n'ont cependant pas été reproductibles, des  $T_c$  très élevées pouvant être obtenues sur d'autres couches, sans aucune passivation préalable. Aucun effet clair et reproductible de l'exposition des couches à un plasma d'hydrogène *in-situ* n'a pu être mis en évidence.

Cette étude s'est donc conclue sur un échec, en émettant l'hypothèse que les températures de substrats demeuraient trop élevées pour arriver à incorporer l'hydrogène, ou que le craquage de  $H_2$  n'était pas efficace. En effet, nous avons ensuite mené d'autres études utilisant l'hydrogénation *post-croissance* (**Parties 2, 3, 4**), et avons trouvé des températures optimales de passivation bien plus basses ( $\approx 150^\circ\text{C}$ ), et donc probablement incompatibles avec les températures de croissance.

<sup>9</sup> Détermination en XRD, avec les précautions qui s'imposent (voir **Annexe A**). La concentration XRD en manganèse le long de la série d'échantillons s'échelonnait entre 6,7% et 7,6%.

Cette première partie a permis de présenter (Ga,Mn)As, ainsi que les principales techniques expérimentales qui seront utilisées dans la suite du manuscrit. L'importance des défauts dans ce matériau a été illustrée dans le dernier chapitre, ainsi que quelques unes des solutions disponibles pour en limiter les effets.

Nous ne chercherons pas dans la suite de ce manuscrit à maximiser la température de Curie, ou l'aimantation à saturation de nos couches, mais plutôt à comprendre en détail leurs propriétés, en utilisant une technique de passivation par un plasma d'hydrogène mono-atomique. Après avoir exposé cette technique dans la **Partie 2**, nous présenterons deux études différentes la mettant en œuvre dans les **Parties 3** et **4**.

## Deuxième partie

Effets magnétiques, structuraux, et  
électroniques de l'hydrogène sur  
(Ga,Mn)As





# Chapitre I

Dans cette deuxième partie, nous présentons une méthode de passivation par plasma d'hydrogène mono-atomique. Cette technique a permis de contrôler la densité de porteurs de nos échantillons, à concentration de manganèse fixée. En exploitant le fait que le ferromagnétisme de (Ga,Mn)As est induit par les porteurs, nous avons ensuite utilisé ce procédé pour étudier les effets de la concentration de porteurs sur les propriétés magnétiques de nos couches (**Partie 3**), puis pour réaliser des motifs magnétiques dans des couches de (Ga,Mn)As (**Partie 4**).

Nous expliquerons le fonctionnement du plasma rf utilisé pour l'hydrogénation, avant de passer en revue les conséquences magnétiques, électroniques, et structurales de l'incorporation d'hydrogène dans (Ga,Mn)As.

\* \* \*

## I.1 Intérêt de l'hydrogénation pour l'étude (Ga,Mn)As

Afin d'étudier expérimentalement les effets de l'anisotropie de la bande de valence sur le magnétisme de (Ga,Mn)As, nous avons cherché à faire varier indépendamment l'énergie de Fermi (via la densité de porteurs), la contrainte épitaxiale, et la concentration d'impuretés magnétiques. Comme présenté dans la partie précédente, la densité de porteurs a un rôle tout particulier : elle délimite la frontière entre régimes isolant et métallique, et donc entre les différents mécanismes d'établissement de l'ordre magnétique. Elle contrôle également la température de Curie, et les anisotropies magnétiques cubiques et uniaxiales. Cependant, le dopage de la couche étant intrinsèque - les manganèses substitutionnels sous forme  $4s^23d^5$  apportent un trou chacun - il est difficile de découpler expérimentalement les effets de  $p$  et de  $[Mn]$  sur les propriétés magnétiques de (Ga,Mn)As.

Jusqu'à présent, les expérimentateurs ont adopté plusieurs stratégies pour faire varier la densité de porteurs :

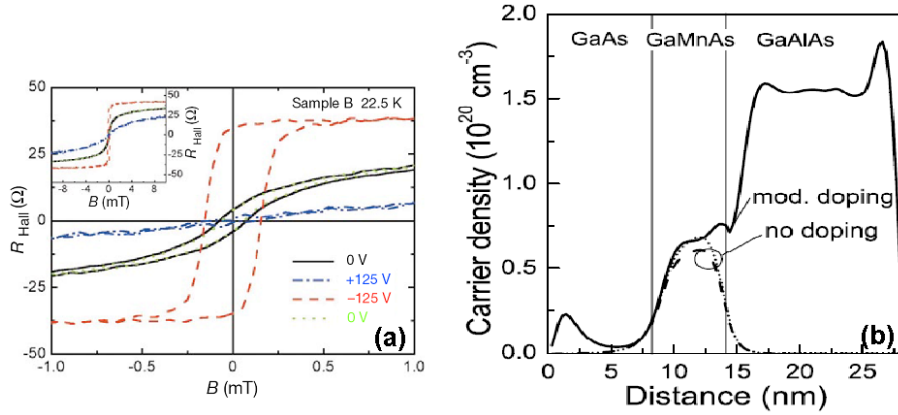


FIG. I.1 – Découplage des densités de porteurs, et d'ions manganèse - (a) D'après Chiba *et al.* [45] : contrôle de la densité de porteurs dans une couche fine de 7 nm de  $Ga_{0,953}Mn_{0,047}As$  (b) D'après Furdyna *et al.* [81] : simulation du profil de densité de porteurs dans une structure à modulation de dopage : augmentation de  $p$  à  $[Mn]$  constante à l'interface de la couche de (Ga,Mn)As et de la barrière dopée (population spin up en tirets, et spin down en pointillés).

- *Codopage par un donneur ou un accepteur* (Be, Sn, Si ou Te) [196, 199] :  
Il permet d'obtenir des variations de  $p$  d'au plus un ordre de grandeur. Cependant, il est nécessaire de faire croître une nouvelle couche pour chaque  $p$  désirée, et la reproductibilité de  $[Mn]$  n'est alors pas garantie. Son efficacité est d'autre part limitée : à partir d'une certaine concentration de codopants, il y aura incorporation des atomes de manganèse en site interstitiel, et donc saturation de  $p$  (voir **Partie 1**, § III.1.2.3).
- *Variation de la quantité d'arsenics en anti-sites* [158] :  
En réalisant la croissance EJM de couches de GaMnAs sans rotation du porte-substrat, il est possible de faire varier le rapport des flux As et Ga sur un seul wafer. Cette variation de la stoechiométrie As permet d'obtenir un gradient de concentration des arsenics en anti-sites, et donc de faire varier la densité de porteurs sur une même couche (entre  $10^{16}$  et  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour les couches faiblement dopées en manganèse de Ref. [158]). Cette approche présente néanmoins la difficulté de l'estimation de la densité de porteurs des échantillons, nécessairement très inhomogène à l'échelle d'une croix de Hall.
- *Exo-diffusion des manganèses interstitiels* :  
Comme détaillé en **Partie 1**, **Chap. III**, des recuits post-croissance basse température ( $250^\circ\text{C}$ ) font diffuser les manganèses interstitiels double-donneurs, entraînant une augmentation de  $p$  d'au plus un ordre de grandeur. La concentration en manganèses actifs varie alors également, car le recuit dégèle les paires anti-ferromagnétiques  $Mn_{Ga} - Mn_i$ . En prenant un rapport typique  $Mn_i : Mn_{Ga}$  de 1 : 5, la diffusion totale des manganèses interstitiels peut entraîner une variation de  $x_{Mn}^{eff}$  de plus de 30%.

- *Déplétion de la couche par une grille :*

Chiba *et al.* [45] ont utilisé une structure de transistor à effet de champ déposée sur une croix de Hall pour faire varier la densité de porteurs au sein de la couche, à concentration constante de manganèse (Fig. I.1 a) :

$$\Delta p = \left( \frac{\epsilon_r}{e} \right) \frac{E}{t}$$

La valeur du champ appliqué  $\vec{E}$  doit être inférieure au champ de claquage de la couche, déterminé par son épaisseur  $t$ , et la permittivité électrique relative  $\epsilon_r$  du diélectrique utilisé. Le principal inconvénient de ce type d'expérience est que les tensions requises pour parvenir à dépléter la couche sont très élevées : un champ  $E = 5 \text{ MV/cm}$  appliqué à une couche de  $7 \text{ nm}$  ne leur permet d'obtenir qu'une variation de  $\Delta p = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , ou encore  $\Delta T_c = \pm 5 \text{ K}$ , bien qu'ayant utilisé un diélectrique à forte permittivité, et champ de claquage élevé<sup>1</sup>. Ces conditions imposent donc l'utilisation de couches très fines, d'épaisseurs inférieures à  $10 \text{ nm}$ , ayant donc une très faible aimantation et des températures de Curie basses.

- *Séparation physique des atomes de manganèse et des porteurs (modulation de dopage) :*

Afin d'augmenter l'énergie de Fermi dans la couche de (Ga,Mn)As à concentration magnétique constante, mais sans favoriser l'incorporation de défauts, Furdyna *et al.* réalisent des structures à modulation de dopage [81]. Ils ont en effet montré qu'en déposant une barrière dopée  $Ga_{1-y}Al_yAs : Be$  au dessus d'une couche dopée manganèse,  $p$  augmentait suffisamment dans la couche magnétique pour que la température de Curie passe de  $70 \text{ K}$  (sans barrière) à  $100 \text{ K}$ . La densité de porteurs est alors modifiée localement en faisant varier le codopage de la barrière (Fig. I.1b). A nouveau, il n'y aucune assurance d'avoir la même concentration de manganèse à chaque nouvelle couche.

Un principe similaire a été utilisé dans les super-réseaux MnAs/Be :GaAs réalisés par Johnston-Halperin *et al.* [105].

Afin de s'affranchir des limitations évoquées ci-dessus, nous avons cherché à élaborer un procédé remplissant les critères suivants :

- **variation de la densité de porteurs sur plusieurs ordres de grandeur**
- **concentration constante d'atomes de manganèse actifs dans une série à  $p$  variable**

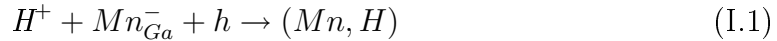
Nous nous sommes basés sur une technique de passivation par hydrogène, largement utilisée dans les années 1980-90 dans les semi-conducteurs dopés, tels que Si, GaAs [175, 243, 49], ou encore InP [49]. Espèce amphotère, l'hydrogène atomique peut s'incorporer sous la forme d'un donneur  $H^+$  dans les composés dopés  $p$ , et d'un accepteur  $H^-$  dans les composés dopés  $n$  [174, 248]. Dans  $p$ -GaAs par exemple,

<sup>1</sup> Pour  $Al_2O_3$ ,  $\epsilon_r=6,7$  et  $E_{bd} > 8 \text{ MV/cm}$ .

il s'incorpore sous forme  $H^+$ , et est repoussé électrostatiquement par les donneurs éventuels présents dans la couche.

La passivation par hydrogène (ou deutérium) a en particulier été étudiée dans GaAs dopé Mg, Zn, ou Be [44, 35]. Elle était par exemple utilisée pour modifier les états de surface, ou augmenter les mobilités en neutralisant les défauts [51].

Dans (Ga,Mn)As, on pourra s'attendre à la formation de complexes neutres hydrogénés avec les manganèses accepteurs de la matrice ( $Mn_{Ga}$ ) selon la réaction :



La faible taille de l'hydrogène permet d'en incorporer de grandes quantités dans la couche, contrairement au codopage par des éléments plus volumineux. Par ailleurs, le niveau accepteur des atomes de manganèse est suffisamment peu profond pour que les espèces  $H^+$  et  $Mn_{Ga}^-$  puissent coexister, et le complexe se former, par simple interaction électrostatique. Ce ne sera pas le cas dans d'autres semi-conducteurs dopés manganèse, comme (Ga,Mn)P, où le niveau manganèse est trop profond ( $E_a = 0,4 \text{ eV}$ , à comparer aux  $0,1 \text{ eV}$  dans GaAs)<sup>2</sup>.

Cette complexation aura pour effet de **diminuer la densité de porteurs** de la couche. La fragilité des liaisons hydrogène permettra de plus d'ajuster la concentration de porteurs par de simples traitements thermiques post-hydrogénation, afin d'obtenir un large éventail de densités de porteurs (voir **Partie 3**).

Soulignons que cette technique repose sur un principe physique très différent de celui de l'hydrogénation *in-situ* présentée en **Partie 1, § III.2.2**. Dans cette dernière, nous passivons les manganèses accepteurs pendant la croissance, afin de limiter la formation de manganèses interstitiels. Le but était alors d'augmenter le nombre de porteurs, et donc la température de Curie. Dans la méthode que nous présentons ici, l'hydrogène est au contraire utilisé après la croissance, pour *diminuer* la densité de porteurs. L'objectif est de faire varier  $p$  à concentration d'ions manganèse actifs fixes, afin de mener une étude systématique.

Avant de pouvoir utiliser cette méthode pour étudier les propriétés de (Ga,Mn)As, il faudra néanmoins éclaircir plusieurs points :

- Le spin, et le nombre de manganèses actifs sont-ils modifiés par l'hydrogénation ?
- Où l'hydrogène vient-il se placer dans la matrice de (Ga,Mn)As ?
- Sur quelles distances l'hydrogène diffuse-t-il ?

---

<sup>2</sup> Mentionnons que Overberg *et al.* [170] ont vu une forte augmentation de la  $T_c$  après hydrogénation d'une couche de C :(Ga,Mn)P. Cet effet était cependant dû à la passivation des accepteurs carbone et des défauts, et non à une complexation Mn-H.

## I.2 Hydrogénation par plasma mono-atomique

### I.2.1 Plasma utilisé

Nous utilisons un plasma rf d'hydrogène monoatomique pour passiver nos couches. Pour cela, une ligne d'hydrogène  $H_2$  a été ajoutée sur un bâti de dépôt PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, voir Fig. I.2). L'échantillon est placé dans une enceinte sous vide, sur un plateau chauffant dont la température varie entre l'ambiante et  $280^\circ\text{C}$ . Il n'a pas de sas d'introduction. La mise à l'air de l'échantillon se fait donc à la température imposée par le plateau, et sous gaz neutre.

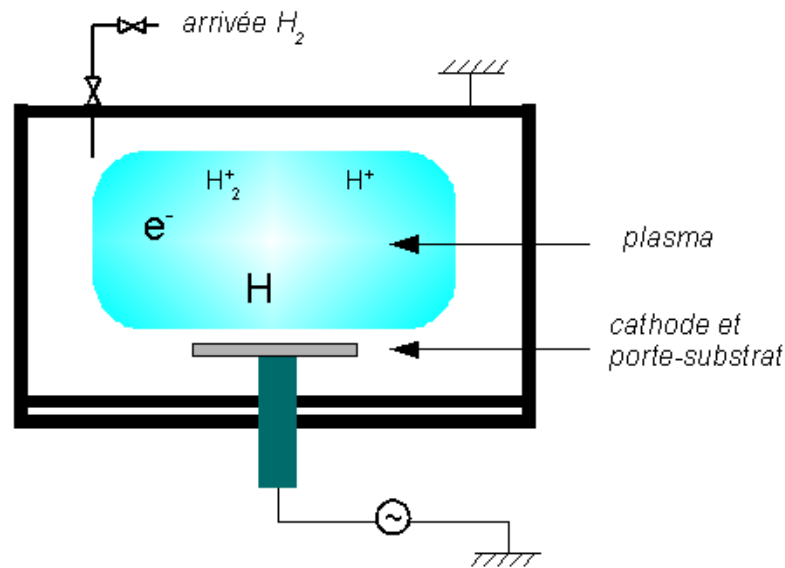


FIG. I.2 – Bâti d'hydrogénation : un plasma rf dissocie  $H_2$  en particules ionisées ou non.

Une fois le plasma allumé, plusieurs espèces peuvent coexister : hydrogène monoatomique  $H$ , hydrogène ionisé, hydrogène moléculaire stable, ou excité,  $H_2$  ou  $H_2^*$ . Leurs concentrations relatives dépendront directement des conditions du plasma : le débit d'hydrogène fait varier le nombre total d'espèces disponibles, la puissance plasma régule l'efficacité de la dissociation de  $H_2$ , alors qu'une pression basse ou élevée favorise ou non les chocs, et éventuelles recombinaisons entre espèces. D'autre part, la fréquence rf est telle (13,6 MHz) que seuls les électrons peuvent suivre le champ ( $m_{e^-} \ll m_{ions}$ ) : il n'y donc pas de risque d'avoir un bombardement de l'échantillon par les espèces ioniques. Le procédé est purement diffusif, contrairement à une technique d'hydrogénation plus agressive comme l'implantation.

Les espèces peuvent ensuite diffuser dans (Ga,Mn)As sous différentes formes : atomes d'hydrogène neutres, poches d'hydrogène moléculaire à haute pression, ou enfin, hydrogène ionisé sous forme isolée, ou complexé avec des défauts ou des impuretés de la matrice [243]. C'est sous cette dernière forme qu'il va nous être utile.

### *Autres types de plasma*

D'autres types de plasmas d'hydrogène peuvent être utilisés.

Le groupe de Stützmann [223, 34] utilise par exemple un *plasma dc*. Contrairement à un plasma *rf* qui s'auto-polarise, il faut appliquer manuellement une tension ("bias"). Les temps d'hydrogénation typiques nécessaires pour (Ga,Mn)As sont beaucoup plus longs que dans notre bâti (de quelques heures à une semaine).

Mentionnons également les *plasmas indirects* ("remote plasma"), où, contrairement à notre bâti, l'échantillon n'est pas directement exposé au plasma, mais seulement aux espèces ionisées qui en sont extraites (grâce à un champ magnétique défecteur par exemple) [168]. Ce procédé permet en théorie de limiter l'endommagement de la surface.

Enfin, l'utilisation d'un plasma d'hydrogène à couplage inductif (ICP) doit permettre de travailler sans accélérer les atomes, et donc à nouveau de fortement réduire les effets de bombardement ionique.

## I.2.2 Optimisation du procédé

Dans les semiconducteurs, les mesures de  $[H]$  se font par de la profilométrie SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), par des expériences thermiques (spectres d'effusion [222]<sup>3</sup>), ou optiques (modification du gap après hydrogénation dans (Ga,N)As [38]). Dans notre cas, la méthode la plus accessible, la plus directe, et la plus souple a été d'évaluer la concentration relative en hydrogène par des mesures de résistivité réalisées hors du bâti, sur des croix de Hall. La métallisation des croix est faite avant l'hydrogénation, afin de maintenir l'ohmicité des contacts. Soulignons que ces mesures ne reflètent que la quantité relative d'hydrogène incorporé sous forme *ionisée*, c'est-à-dire modifiant la charge totale dans la couche. Elles ne seront pas sensibles à d'éventuelles espèces *neutres* hydrogénées.

Dans un premier temps, nous avons cherché les conditions d'hydrogénation **maximisant la résistivité de couche**, en faisant varier le temps, la température, et le flux d'hydrogène  $\phi_{H_2}$ . L'objectif était de trouver des conditions plus douces que celles publiées dans la littérature (5h à 200°C [28], ou 160h à 170°C [85]), afin de limiter les défauts surfaciques ou volumiques dans la couche.

Deux échantillons de concentration  $[Mn] = 7\%$  et d'épaisseurs différentes ont tout d'abord été recuits, afin de faire diffuser le maximum de  $Mn_i$ , et d'homogénéiser la couche. Puis nous avons optimisé la passivation de chacun d'eux :

→ Plasma de 13,56 MHz sous 1 mbar,  $\mathcal{P} = 80 \text{ mW.cm}^{-2}$ ,  $\phi_{H_2} = 10 \text{ sccm}$   
     couche "fine" de 50 nm : **2 h à 150°C** ou **3 h à 130°C**  
     couche "épaisse" de 300 nm : **2 h à 180°C**

A titre d'exemple, la variation de la résistivité en fonction de la température du porte-échantillon, à temps et flux d'hydrogène constants ( $t = 2 \text{ h}$ ,  $\phi_{H_2} = 10 \text{ sccm}$ )

<sup>3</sup> Cette technique consiste à faire diffuser une espèce hors de la couche dans un tube à quartz sous vide, et de mesurer la concentration de l'espèce recherchée par un spectromètre de masse branché en sortie de la pompe turbomoléculaire reliée au tube.

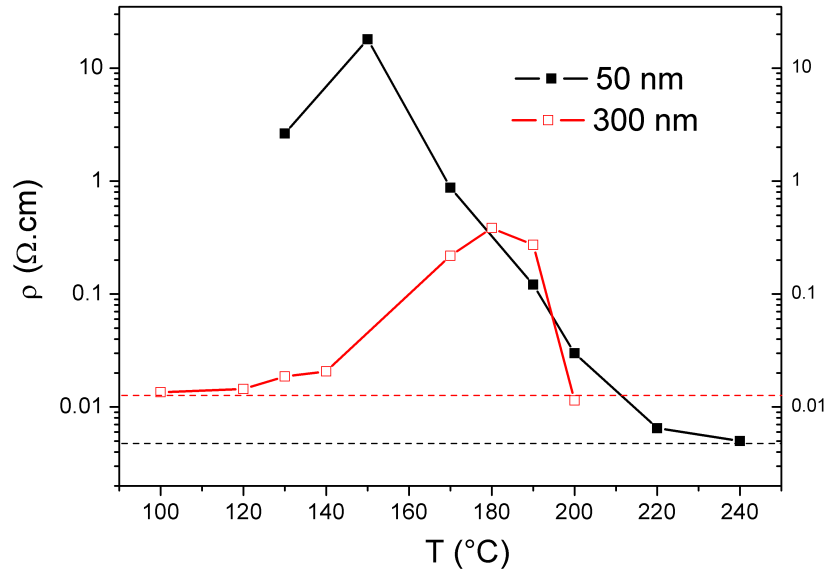


FIG. I.3 – Résistivité après hydrogénation de couches de  $Ga_{0,93}Mn_{0,07}As$  de 50 nm et 300 nm d'épaisseur, en fonction de la température. Le temps et le flux utilisés sont constants ( $t = 2 h$ ,  $\phi_{H_2} = 10 sccm$ ), et les lignes pointillées indiquent les résistivités des couches de référence respectives.

est donnée Fig. I.3. Les paramètres optimaux d'hydrogénation sont légèrement modifiés avec l'épaisseur de couche<sup>4</sup>. Dans la gamme de paramètres que nous avons explorée, il nous a été difficile d'atteindre des résistivités élevées pour les couches épaisses. Ainsi, les conditions optimales de passivation pour la couche de 300 nm ne donnent qu'une résistivité de  $\approx 0,4 \Omega.cm$ , presque 25 fois plus faible que pour la couche de 50 nm où l'on dépasse les  $10 \Omega.cm$ . A défaut d'une étude systématique avec l'épaisseur de la couche, nous suggérons que l'hydrogénation complète de couches épaisses requiert des jeux de paramètres ( $t$ ,  $T$ ,  $\phi_{H_2}$ ) que nous n'avons pas eu le temps d'explorer, vraisemblablement des temps d'hydrogénation plus longs, et des températures plus élevées.

Pour des couches déposées sur substrat isolant comme GaAs, l'hydrogène continue de diffuser librement dans le substrat, une fois la couche de (Ga,Mn)As passivée, alors qu'une croissance sur un substrat à plus grand gap ( $Ga_{1-y}Al_yAs$ ) permettra d'offrir une barrière électrostatique naturelle aux atomes d'hydrogène après la couche de (Ga,Mn)As. Par ailleurs, nous avons constaté que l'hydrogénation d'une couche fine de (Ga,Mn)As sur substrat dopé  $p$ , passive partiellement ce dernier (voir p. 78). Les paramètres d'hydrogénation pourront donc légèrement différer d'une couche à l'autre, suivant le substrat utilisé.

Mentionnons pour finir que l'hydrogène semble avoir une grande stabilité dans

<sup>4</sup> Le procédé optimal d'hydrogénation varie vraisemblablement aussi d'une couche à une autre, selon sa densité de défauts. Par commodité, ces paramètres ont cependant été conservés pour toutes nos études.



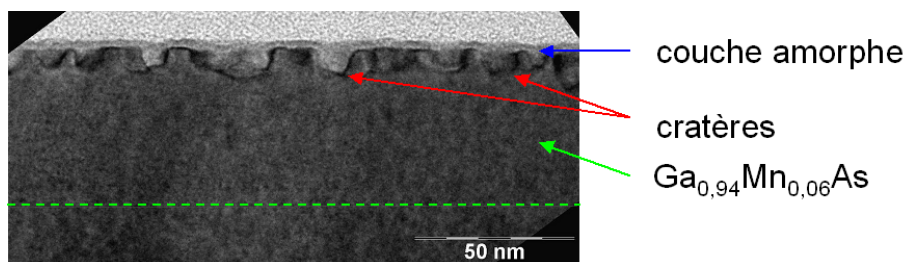


FIG. I.4 – Image TEM en champ sombre 002 (G. Patriarche) d'une couche de 50 nm après une hydrogénation de 3h à 130°C. La surface est couverte de cratères d'une dizaine de nanomètres de diamètre, et recouverte d'une couche amorphe riche  $\text{Ga}$  de 2-3 nm. La couche grisée en surface est la colle fixant l'échantillon sur la lame mince.

la matrice de  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  à température ambiante : nous avons effectué des mesures répétées et reproductibles sur les mêmes échantillons hydrogénés pendant 3 ans.

La stabilité thermique de ces complexes sera étudiée en fin de partie (voir p. 78).

### I.2.3 État de surface

Nous avons vérifié par des mesures **AFM** que le plasma n'avait pas, ou peu, modifié l'état de surface de la couche : la rugosité moyenne après hydrogénation est de 1 à 2 nm, légèrement plus élevée que celle d'une couche témoin (0,5 nm).

Des observations complémentaires récentes en **TEM** ont néanmoins révélé la formation de cratères uniformément répartis sur la surface de la couche. La coupe TEM (Fig. I.4) montre en effet des poires de pénétration caractéristiques, d'environ 10 nm de profondeur, et séparées d'une vingtaine de nanomètres les unes des autres. Ces cratères ont ensuite été remplis, et recouverts par une couche amorphe riche en gallium de 2-3 nm, ce qui explique pourquoi la surface est perçue quasiment plane en AFM. Nous n'avons pas eu le temps de répéter ces observations sur une deuxième couche, afin de vérifier que ces cratères étaient bien liés à notre procédé, mais il est très peu probable qu'il s'agisse d'un bombardement ionique direct des atomes d'hydrogène : ils sont en effet bien trop peu énergétiques, et trop légers. Une autre réaction chimique, incluant l'arsenic désorbé de la couche par exemple (formation de  $\text{As-H}$ ), pourrait être invoquée, mais l'étude n'a pu être poussée plus loin.

Malgré cela, nous montrerons plus loin que ce procédé d'hydrogénation est totalement réversible : une couche ayant été totalement vidée de son hydrogène (par un recuit long) recouvre en effet tous les paramètres structuraux et magnétiques d'une couche témoin (voir **Partie 3, Chap. II**).

## I.3 Le complexe $(\text{Mn},\text{H})$ : étude structurale

### I.3.1 Dilatation de la maille hydrogénée

L'incorporation d'atomes d'hydrogène dans la maille est facilement mise en évidence par des analyses de diffraction X (XRD). La conséquence immédiate de l'hy-

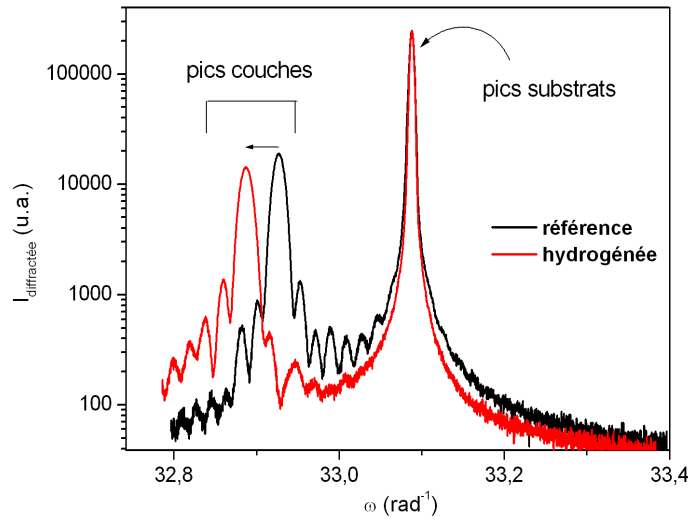


FIG. I.5 – XRD sur une couche en **compression**, avant et après hydrogénation (3h à 130°C). Le pic de la couche (Ga,Mn)As s'éloigne du pic substrat : l'hydrogénation induit une déformation tétragonale de la maille en la dilatant. La déformation biaxiale augmente, et le pic a la même largeur, indiquant que la qualité cristalline de la couche n'a pas varié. (L. Largeau et O. Mauguin, LPN)

drogénation est en effet l'augmentation du paramètre de maille perpendiculaire à la couche, typiquement d'un centième d'angström. Cette dilatation correspond bien à l'ordre de grandeur de  $\Delta a_{\perp} = 6.10^{-4} \text{ \AA}$  calculé par Goss *et al.* [86] pour  $[Mn] = 4,5\%$ , en envisageant plusieurs positions possibles de l'hydrogène dans la maille. La distance d'un ion manganèse au premier voisin arsenic varie par ailleurs faiblement lors de l'introduction d'un atome d'hydrogène. Cette variation a été estimée théoriquement à 2-3 pm [86], et expérimentalement à environ 0,5 pm [19]. On pourra donc considérer que le manganèse conserve un environnement tétraédrique dans la maille.

La contrainte biaxiale est donc notablement modifiée. Pour une couche en compression (Fig. I.5), la déformation **augmente** (en valeur absolue) de  $\epsilon_{xx} = -0,2\%$  à  $\epsilon_{xx} = -0,4\%$  après hydrogénation<sup>5</sup>. Pour une couche en tension au contraire, la déformation **diminue**. Les cartographies de l'espace réciproque (Fig. I.6) montrent de plus que la déformation est élastique, il n'y a pas de relaxation du paramètre de maille dans le plan.

### I.3.2 Modes vibrationnels locaux

Bouanani *et al.* [28] ont fait des mesures de **spectroscopie vibrationnelle infrarouge** sur des couches deutérées ou hydrogénées de  $Ga_{0,97}Mn_{0,03}As$  de 300 nm

<sup>5</sup> A titre de comparaison, et en se basant sur une couche avec un dopage nominal d'environ 7% de manganèse, un tel allongement du paramètre de maille perpendiculaire reviendrait à être passé à un dopage d'environ 15% de manganèse dans la couche!

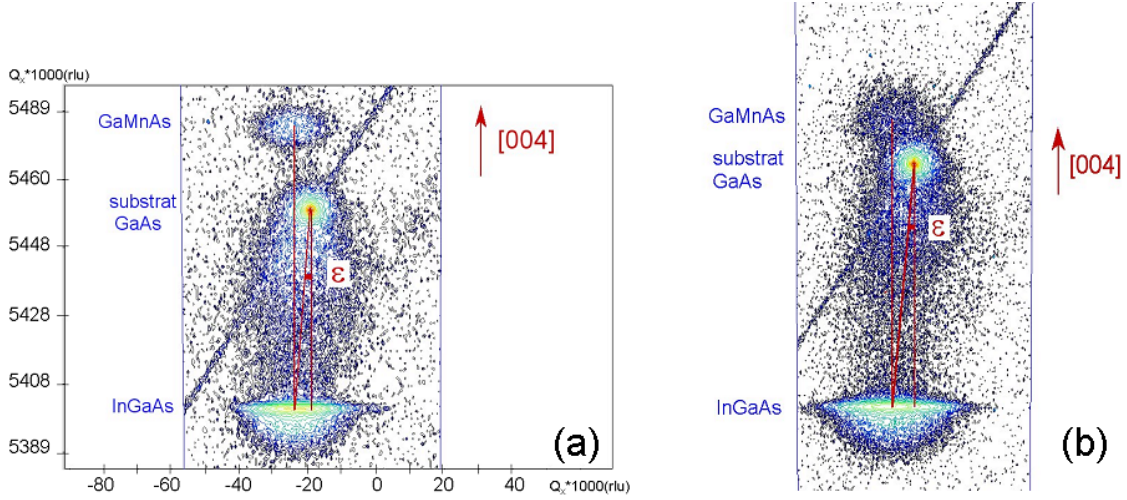


FIG. I.6 – Cartographie de l'espace réciproque autour de la réflexion [004] d'une couche en **tension** avant (a) et après (b) hydrogénation. Une couche tampon de (Ga,In)As est déposée avant de faire croître la couche de (Ga,Mn)As. La tache correspondant à la couche de (Ga,Mn)As rejoint celle du substrat : l'hydrogénation dilate la maille, et la déformation diminue. (L. Largeau et O. Mauguin, LPN)

(Fig. I.7). A basse température, ils observent les modes vibrationnels locaux de liaisons  $As - D$  ( $\omega = 1546 \text{ cm}^{-1}$ ) ou  $As - H$  ( $\omega = 2141 \text{ cm}^{-1}$ ). Les fréquences vibrationnelles sont quasiment identiques à celles trouvées après deutération de GaAs :Mg ou GaAs :Zn.

Par ailleurs, des calculs théoriques en fonctionnelle de la densité (DFT, avec LSD+U) [86, 27] ont estimé les fréquences propres de ces liaisons chimiques pour différentes positions de l'atome d'hydrogène par rapport à l'axe  $Mn - As$  (Fig. I.8). Ils concluent qu'il est plus favorable que l'atome d'hydrogène se place au centre de la liaison, proche de l'arsenic ("*bond-centered*", BC-As), plutôt qu'en dehors de la liaison  $Mn - As$  ("*anti-bonded*", AB). Les fréquences propres théoriques pour  $As - H_{BC-As}$  ( $\omega = 2148 \text{ cm}^{-3}$  [86] et  $\omega = 2109 \text{ cm}^{-3}$  [27]) sont en effet proches de celle trouvée expérimentalement. La troisième position, "hors-axe", se trouve très proche en énergie de la position BC. Enfin, ces calculs montrent que quelle que soit la position de l'hydrogène, la configuration de spin  $S=5/2$  est le fondamental en énergie, les autres niveaux se trouvant au moins 1 eV plus haut.

Bihler *et al.* suggèrent que le faible écart entre fréquences propres théoriques dans différentes configurations ne permet pas de conclure sur la position de l'hydrogène avec la spectroscopie IR. Ils ont donc fait de la spectroscopie X loin du seuil d'absorption (**EXAFS**, Extended X-Ray Absorption Fluorescence Spectroscopy) sur des couches hydrogénées de (Ga,Mn)As [19]. Cette technique détecte les photons X rétro-diffusés par les atomes voisins du manganèse, ce qui permet de déduire - à l'aide de modèles complexes - l'environnement local de l'atome. Contrairement aux prédictions théoriques, et aux mesures de modes vibrationnels locaux, ils n'observent pas la configuration "bond-centered" de l'hydrogène.

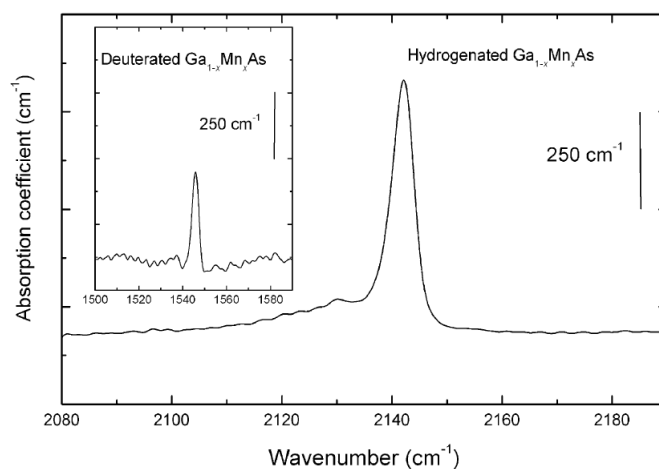


FIG. I.7 – D'après Bouanani *et al.* [28] : spectroscopie infra-rouge à  $T=6$  K de modes vibrationnels locaux : mise en évidence des liaisons As-H et As-D.

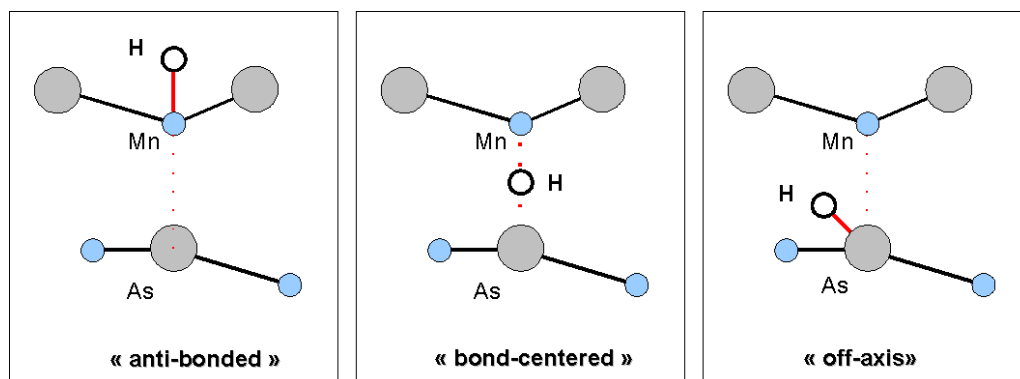


FIG. I.8 – Différentes positions possibles pour l'atome d'hydrogène (échelle non respectée). Les fréquences propres déterminées en spectroscopie infra-rouge correspondraient à la configuration préférentielle  $Mn - H - As$  ("bond-centered") prédite par les calculs de Goss *et al.* [86].

Si le débat reste ouvert, son issue n'influencera a priori guère les propriétés magnétiques et électroniques de couches de (Ga,Mn)As hydrogénées, tant que le niveau fondamental reste en  $S = 5/2$ .

### I.3.3 De l'existence de la liaison $Mn - H$

Après avoir amplement parlé de "complexe manganèse-hydrogène", il est temps de remettre en question son existence.

Jusqu'à présent, les expériences publiées dans la littérature mettent en évidence une liaison  $As - H$ , ainsi que la proximité de l'hydrogène et du manganèse dans la maille, mais aucune preuve de l'existence d'une liaison  $Mn - H$  n'a été apportée. En effet, il serait possible d'avoir une **compensation** globale de la couche, sans avoir une réelle **passivation** du manganèse : l'accepteur et le donneur hydrogène pourraient coexister dans la matrice, sans former de liaison.

La question n'est pas triviale, étant donné que les deux scénarios mèneront à des niveaux dans le gap très différents. S'il y a une réelle passivation de l'accepteur, le niveau accepteur à 113 meV dans le gap devrait disparaître, alors qu'une simple compensation l'y maintiendra. Les calculs DFT de Bonapasta et Goss [27, 86] prévoient la disparition du niveau du dopant dans le gap dans (Ga,Mn)As lors de la formation d'un complexe (As,H)-Mn. A notre connaissance, aucune publication expérimentale n'est venue soutenir ce résultat.

Une façon de répondre expérimentalement à cette question est de faire de la **photo-luminescence**, avant et après hydrogénation, afin de sonder les niveaux dans le gap<sup>6</sup>.

Nos échantillons dopés à 7% comportant trop de centres non-radiatifs pour faire de la photo-luminescence (PL), nous avons travaillé avec des couches fortement diluées ( $x_{Mn} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), ce qui permet de faire la croissance à haute température, et donc de limiter la quantité de défauts. Les spectres obtenus à  $T = 80 \text{ K}$  avec un montage de PL standard ( $\lambda_{laser} = 532 \text{ nm}$ , détecteur germanium) sont présentés en figure I.9.

*Avant hydrogénation* ("référence"), une structure fine apparaît au niveau du gap (1,514 eV), ainsi qu'un pic élargi au niveau accepteur du manganèse  $E_B$ , 112 meV sous le gap, avec sa réplique phonon LO, 30 meV plus bas. Ces résultats recourent en partie les mesures de PL de Lakshmi *et al.* [122] sur des couches Mn :GaAs avec  $x_{Mn} = 10^{17}-10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

*Après hydrogénation*, le pic du gap ( $E_g$ ) reste à une énergie comparable à celui de la référence, mais son amplitude a fortement diminué. Les pics du niveau accepteur sont toujours présents à 1,402 eV et 1,372 eV, mais émettent dix fois plus que dans l'échantillon de référence. Ce comportement est reproductible d'un échantillon à l'autre, et subsiste pour différents paramètres d'hydrogénation, passivant la couche

---

<sup>6</sup> D'autres techniques de spectroscopie sont envisageables. Le STM permet de sonder les niveaux de façon locale, mais la très faible conductivité des couches passivées risquerait de poser problème. Des expériences de spectroscopie sont par ailleurs en cours au LPN dans un tout autre type de système : des boîtes quantiques uniques d'InAs/GaAs hydrogénées contenant un seul manganèse.

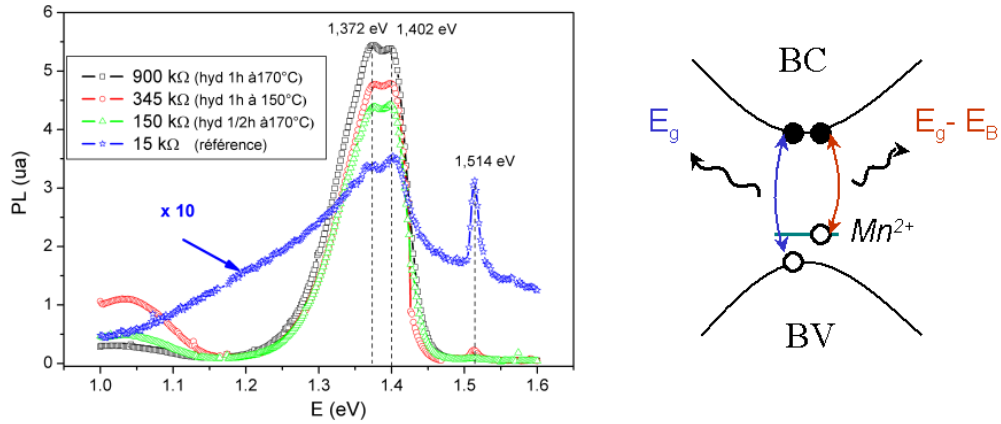


FIG. I.9 – Spectres de photoluminescence sur une couche de GaAs :Mn ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 500 nm d'épaisseur), à  $T=80 \text{ K}$ . La résistivité des échantillons de référence, et hydrogénés avec différents paramètres de plasma est également indiquée. Le niveau accepteur dans le gap est renforcé après hydrogénation, alors que la recombinaison bande de valence (BV)-bande de conduction (BC) s'effondre. L'effet est d'autant plus marqué que la passivation de la couche a été efficace (résistance croissante).

à divers degrés. L'amplitude du pic "accepteur" semble d'autant plus grande que la couche est résistive, et donc contient plus d'hydrogène. Un pic très élargi est également apparu autour de 0,9 eV.

Ces observations peuvent être interprétées comme une passivation des défauts non-radiatifs de la couche par l'hydrogène, comme cela a déjà été observé dans des puits quantiques hydrogénés InGaAs/AlGaAs [136], ou dans des couches de GaAs ou d'AlGaAs [43]. Le temps de vie radiatif s'en trouve diminué, ce qui favorise le canal de recombinaison  $BC-E_B$  par rapport à  $BC-BV$ , et atténue donc fortement le signal à  $E_g$ . Cet effet est d'autant plus fort qu'il y a d'hydrogène dans la couche.

La deuxième conclusion importante de ces mesures est que le niveau accepteur persiste après hydrogénation, contrairement à ce qui a pu être observé dans SiC par exemple. A l'inverse de ce que suggèrent les calculs théoriques [27, 86], il n'y aurait donc pas de liaison manganèse-hydrogène, mais plutôt une coexistence de ces deux espèces dans la couche. Une comparaison quantitative de l'intensité des pics avant/après hydrogénation est cependant à prendre avec précautions, l'augmentation de l'intensité de photo-luminescence par diminution des canaux de recombinaison non-radiative étant vraisemblablement le procédé le plus efficace. A ce titre, des expériences d'*absorption* auraient été plus probantes.

Afin de vérifier si ces effets étaient dus uniquement à l'hydrogène (et donc réversibles), un des échantillons hydrogénés a été recuit 2h à  $200^\circ\text{C}$ . Des spectres similaires, et une résistivité décuplée ont été observés. Il semble donc que ce recuit ait au contraire achevé de ioniser et répartir l'hydrogène dans la couche, qui s'en est trouvée plus isolante. La faible quantité d'espèces à passiver dans ces couches rend vraisemblablement l'hydrogène très stable. Un recuit rapide à haute température aurait permis de le faire diffuser hors de la couche, et de vérifier si l'on retrouvait bien le spectre de la référence.

Ces expériences laissent supposer une persistance du niveau accepteur lié au manganèse après hydrogénation, et donc une simple **compensation** de la couche. Elles n'ont été réalisées que sur des couches très diluées, et demanderaient à être élargies aux dopages utilisés dans le reste du manuscrit.

## I.4 Diffusion de l'hydrogène

L'incorporation de quelques  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  atomes d'hydrogène modifie profondément la couche de (Ga,Mn)As : tant au niveau microscopique de la maille comme nous venons de le voir, qu'au niveau macroscopique en diffusant dans la profondeur de la couche, ainsi que latéralement (Fig. I.10). Les paragraphes qui suivent ne prétendent pas être une étude exhaustive, mais cherchent plutôt à fournir des estimations aussi réalistes que possibles des grandeurs caractéristiques de diffusion.

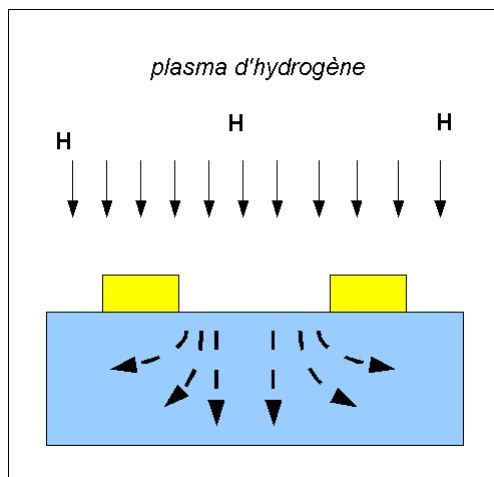


FIG. I.10 – Diffusion de l'hydrogène à travers un masque. Sur quelle distance, et selon quel profil l'hydrogène diffuse-t-il latéralement et en profondeur ?

### I.4.1 Énergie d'activation des complexes hydrogénés

Afin de pouvoir évaluer cette énergie, des expériences de diffusion à différentes températures ont été réalisées. Elles ont ensuite été analysées avec un modèle relativement simpliste de diffusion unidimensionnelle. Nous nous sommes largement inspirés de l'étude de Edmonds *et al.* de la diffusion des ions manganèses interstitiels dans (Ga,Mn)As [66].

L'abondante littérature sur l'hydrogène dans les semiconducteurs donne quelques ordres de grandeurs des énergies d'activation de l'hydrogène dans ce type de matrice : 2,1 eV pour le complexe  $H - Si_{Ga}$  [176], ou encore 1,6 eV pour  $H - Zn_{Ga}$  [177]. L'énergie d'activation d'un complexe peut être définie comme la somme d'une énergie de **dissociation**  $E_{diss}$  du dopant de l'hydrogène, et d'une énergie de **migration**  $E_{mig}$  hors de la matrice, estimée à 0,4-0,66 eV par Goss *et al.* [86]. Les nombreuses

réactions que l'hydrogène peut subir avec lui-même ou avec des défauts rendent ces deux phénomènes bien distincts, mais difficiles à séparer expérimentalement<sup>7</sup>.

Pour évaluer l'énergie mise en jeu, des croix de Hall d'une couche de 50 nm de  $Ga_{0,93}Mn_{0,07}As$  ont été hydrogénées (3 h à 130°C). Puis nous avons effectué des recuits sous pointes successifs, sous atmosphère inerte, et à différentes températures (de 100°C à 200°C). En chauffant, les complexes hydrogénés se brisent, et restituent des porteurs à la matrice, ce qui se traduit par une baisse de résistivité. La figure I.11 présente quelques unes des courbes  $R_{xx}(t_{recuit})$  obtenues. Il apparaît que **l'hydrogène commence à diffuser hors de la couche à partir de 100°C**. A 190°C, la couche s'est presque totalement vidée de son hydrogène en moins de deux heures.

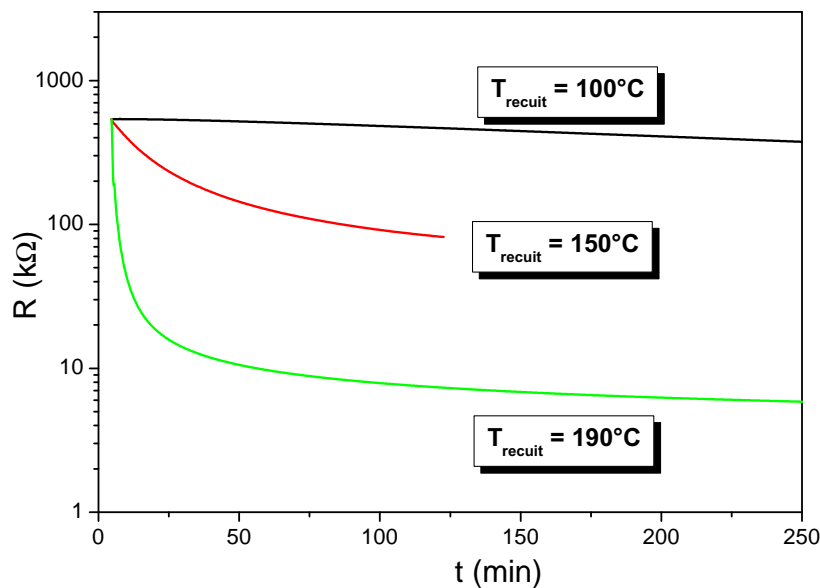


FIG. I.11 – Recuit sous pointes d'une couche de 50 nm hydrogénée 3h à 130°C. Les complexes hydrogénés sont stables jusqu'à 100°C. Les courbes ont été normalisées à une valeur de résistivité initiale arbitraire, pour faciliter la comparaison.

La couche avait été recuite 1 h à 250°C avant d'être hydrogénée, afin de faire diffuser le maximum de  $Mn_i$  possible, et de s'assurer que les seuls changements dans la résistance soient liés à l'exo-diffusion de l'hydrogène. Les mesures sont faites en 4 points pour s'affranchir des variations thermiques des résistances de contact.

La quantité d'hydrogène est donc suivie indirectement dans l'épaisseur de la couche par sa résistance. Les atomes diffusant latéralement dans le plan de la couche (avec d'éventuelles recombinaisons) ne modifieront pas  $R_{xx}$  : cette expérience peut

<sup>7</sup> Pour isoler l'énergie de dissociation de complexes semiconducteur-hydrogène, Pearton *et al.* [175] utilisent par exemple des diodes Schottky polarisées en inverse. Le fort champ électrique appliqué empêche la recombinaison de l'hydrogène avec les dopants après dissociation, et les fait rapidement migrer vers la zone déplétée.



donc être schématisée comme le suivi d'une diffusion unidimensionnelle perpendiculairement à l'échantillon. En suivant Tuck *et al.* [237], la densité d'hydrogène à une profondeur  $z$ , et à un moment  $t$  est alors donnée par :

$$\frac{\partial^2[H'(z,t)]}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial[H'(z,t)]}{\partial t} \quad (\text{I.2})$$

$D$  est le coefficient de diffusion en  $\mu\text{m}^2/\text{h}$ , et  $[H'(z,t)]$  est la concentration en hydrogène à une profondeur  $z$  de la couche, et au temps  $t$ . En supposant l'hydrogène réparti uniformément dans la couche, la résolution de cette équation mène à :

$$[H]'(z,t) = \frac{[H]_0}{e} \sqrt{4\pi Dt} \int_{-L}^L \exp\left[-\frac{(z-z')^2}{4Dt}\right] dz' \quad (\text{I.3})$$

$[H]_0$  est la quantité d'hydrogène initiale totale et  $L$  est une profondeur arbitraire de diffusion.

La densité surfacique d'hydrogène au temps  $t$  en fonction de l'épaisseur  $e$  de la couche est alors :

$$[H](t) = \int_{-e/2}^{e/2} [H]'(z,t) dz \quad (\text{I.4})$$

Toujours en suivant Edmonds *et al.* [66], en admettant que la conductivité soit gouvernée par les atomes de manganèse non compensés et que les changements de résistivité soient exclusivement dus à l'expulsion de l'hydrogène<sup>8</sup>, on pose ensuite :

$$\rho(t) = \frac{1}{\sigma_0 - \sigma_1[H](t)} \quad (\text{I.5})$$

$\sigma_0$ ,  $\sigma_1$  et  $D$  sont les paramètres d'ajustement.

Les coefficients de diffusion  $D$  de la couche ont ainsi été déterminés pour différentes températures de recuits entre 175°C et 200°C (Fig. I.12 a), avec des coefficients de régression  $R^2$  entre 0,94 et 0,98. Pour les températures de recuit les plus basses (inférieures à 170°C), les courbes  $\rho_{xx}$  ne s'ajustaient pas au modèle, nous avons été obligés d'écarter ces expériences.

Enfin, en supposant que la dépendance en température du coefficient de diffusion est gouvernée par une loi d'Arrhénius avec une barrière d'énergie effective  $E_a^{eff}$ , nous avons ajusté la courbe  $D(T_{recuit})$  à une variation exponentielle en température

<sup>8</sup> Cette hypothèse sera justifiée en **Partie 3, § II.2.1.**

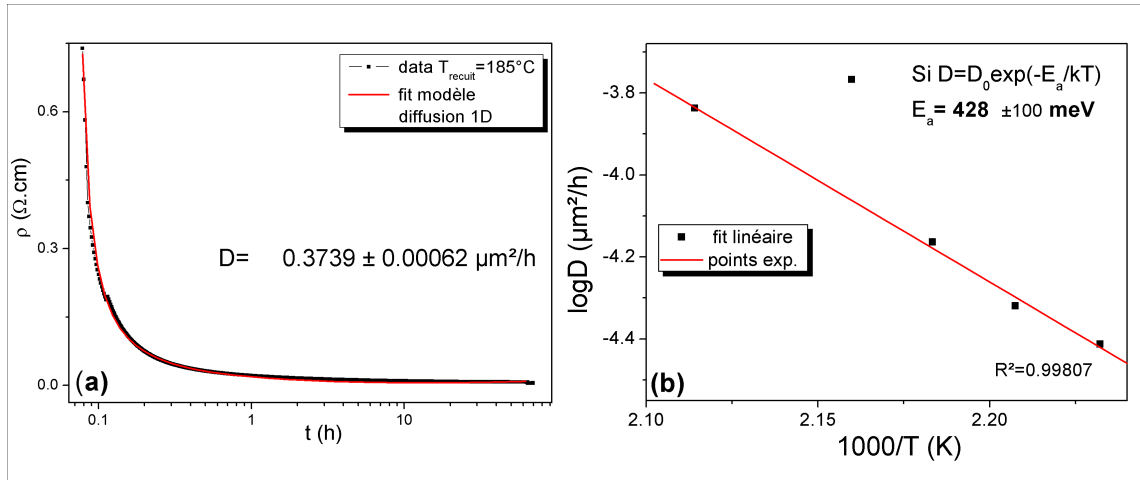


FIG. I.12 – Évaluation de l'énergie d'activation par des mesures de résistivité sous pointes. (a) Exemple d'extraction du coefficient de diffusion  $D$  à partir de l'ajustement de la courbe  $\rho_{xx}$  à un modèle de diffusion 1D pour  $T_{recuit}=185^\circ\text{C}$ . (b) Ajustement des coefficients  $D$  à une loi d'Arrhénius pour déterminer l'énergie d'activation effective  $E_a^{eff}$ .

(Fig. I.12 b). Malgré le faible nombre de points exploitables, nous aboutissons à une valeur de  $E_a^{eff} = 428 \pm 100 \text{ meV}$ .

Cette valeur est légèrement plus basse que celle liée à la diffusion des manganèses interstitiels,  $E_a^{eff} = 0,7 - 0,8 \text{ eV}$  [66]. Plus étonnant, elle est très faible au regard de celles déterminées pour d'autres dopants hydrogénés de GaAs (voir ci-dessus), même en tenant compte de la barre d'erreur.

Cet écart peut être attribué au modèle de diffusion choisi. Aucun terme de recombinaison de l'hydrogène n'ayant été pris en compte, l'énergie d'activation du complexe a vraisemblablement été fortement sous-estimée. Par ailleurs, ce modèle suppose une diffusion unidimensionnelle, en excluant par exemple les atomes d'hydrogène s'échappant perpendiculairement à la barre de Hall, dans l'épaisseur de la couche. Enfin, et bien que Edmonds *et al.* [66] l'aient appliqué à des couches de 10 à 100 nm, ce modèle n'est applicable que dans le cas d'un film "semi-infini" dans la direction de diffusion, défini par le critère  $e > \sqrt{Dt}$  [237]. Pour nos couches, et en prenant un temps de diffusion typique de l'ordre de 1 h, nous obtenons  $e_{crit} = 600 \text{ nm}$ , très supérieure à nos 50 nm! Il aurait donc vraisemblablement mieux valu choisir un modèle plus élaboré, à l'image du travail sur la diffusion de l'hydrogène dans Zn :GaAs (Wagener *et al.* [246]) ou GaAs (Morrow *et al.* [154]).

En admettant au contraire la validité du modèle utilisé, nous pouvons néanmoins suggérer que si l'hydrogène ne forme effectivement pas de liaison avec l'atome de manganèse (voir § I.3.3), son énergie d'activation s'en trouve fortement abaissée par rapport à d'autres dopants de GaAs. L'énergie que nous avons mesurée serait alors plutôt une énergie effective de *migration*, proche des 0,4-0,66 eV estimés théoriquement par Goss *et al.* [86].

## I.4.2 Profil en profondeur

### Mesures SIMS

Les mesures **SIMS** (Secondary Ion Mass Spectroscopy, voir **Annexe A**) permettent d'obtenir des profils de concentration sur des couches suffisamment épaisses ( $> 100 \text{ nm}$ ). Bouanani *et al.* [28] ont utilisé cette technique sur des couches deutérées de 300 nm de  $\text{Ga}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{As}$ . L'utilisation de  $\text{D}_2$  permet de différencier les espèces effectivement incorporées du fond ambiant d'hydrogène dans l'atmosphère. Le procédé de passivation était légèrement différent de celui que nous avons utilisé (5h à  $200^\circ\text{C}$ ,  $\mathcal{P} = 30 \text{ W}$ ).

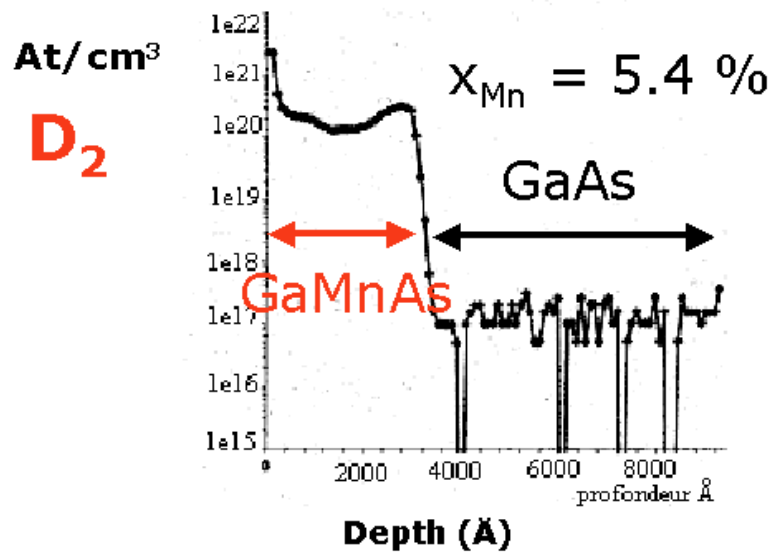


FIG. I.13 – Profil SIMS d'une couche de 300 nm de  $\text{Ga}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{As}$  deutérée pendant 5h à  $200^\circ\text{C}$ . L'accident en début de profil est un artéfact de mesure, lié à la formation d'un cratère initial par les ions primaires.

Le profil obtenu (Fig. I.13) met en évidence environ  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  atomes de deutérium dans les 300 nm de la couche de (Ga,Mn)As, soit près d'un ordre de grandeur plus bas que la densité totale de manganèse. Les manganèses en sites substitutionnels avaient donc vraisemblablement déjà été partiellement compensés par les donneurs  $\text{Mn}_i$  et  $\text{As}_{\text{Ga}}$ . Il apparaît également que, une fois la couche de (Ga,Mn)As passivée, le deutérium a continué de diffuser librement dans le substrat, où sa concentration est d'environ  $10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$ , bien supérieure à la proportion usuelle de cet isotope dans l'atmosphère. Ce procédé d'hydrogénation aura donc une faible sélectivité en profondeur. Pour la passivation sélective de multi-couches, il faudra donc éventuellement lui préférer des techniques d'implantation ionique.

Ces profils nous donnent une mesure quantitative, et absolue de la densité de deutérium incorporée, mais la résolution du profil ne permet pas de conclure définitivement sur l'homogénéité. De plus, ils ne permettent pas d'étudier des couches fines de 50 nm d'épaisseur, le cratère initial créé par les ions primaires étant trop profond. Nous avons donc utilisé une technique alternative de profilométrie : l'électro-

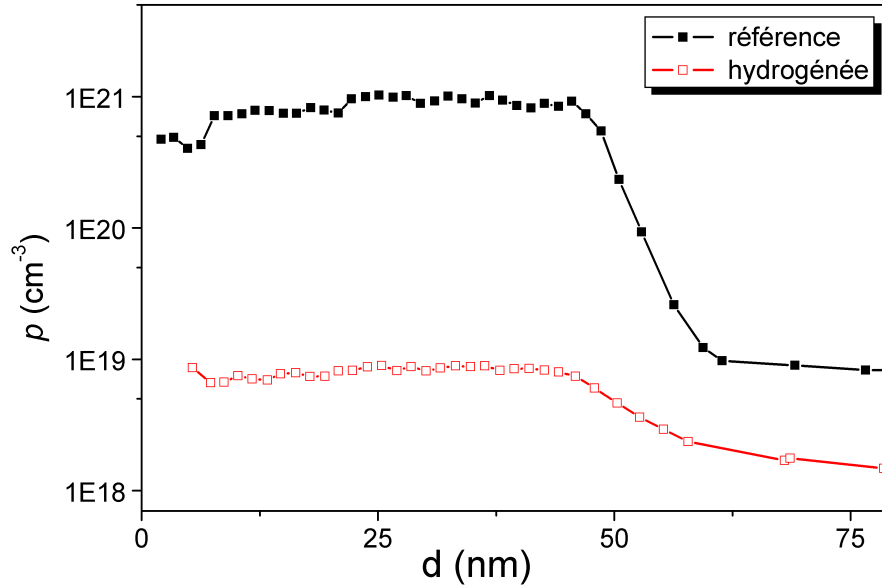


FIG. I.14 – Profils de  $[A^-] - [D^+] \approx p$  obtenus par électro-capacitance chimique pour une couche de 50 nm de (Ga,Mn)As sur substrat dopé. Après hydrogénation (2h à 130°C), le profil d'hydrogène est homogène dans l'épaisseur de la couche.

capacitance chimique ("polaron").

### Mesures polaron

Rappelons que cette technique consiste à polariser une jonction semiconducteur-électrolyte, et à extraire de mesures de capacitance la différence de concentrations entre donneurs et accepteurs ionisés<sup>9</sup>,  $[A^-] - [D^+] \approx p$ . Elle a donc été utilisée pour établir le profil de la densité de porteurs avant et après hydrogénation, afin d'en déduire l'homogénéité de la passivation :  $[H] \approx p_{ref} - p_{hyd}$ .

Ces mesures ont dû être réalisées sur des couches de (Ga,Mn)As déposées sur substrat **conducteur** GaAs :Be ( $[Be] \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), afin d'avoir des contacts arrières ohmiques de bonne qualité, même après passivation. Soulignons que nous n'étions alors plus exactement dans les conditions usuelles d'hydrogénation, le substrat pouvant être fortement passivé dans ce type d'échantillon.

Les profils polaron obtenus avant, et après hydrogénation (2h à 130°C) d'une couche de 50 nm ( $[Mn] \approx 7\%$ ) sont représentés Fig. I.14. La densité de porteurs diminue alors de deux ordres de grandeurs après hydrogénation de la couche, et le substrat a, comme attendu, également été passivé. Loin de la surface, où la variation rapide de  $V_{mes}$  et  $V_{grav}$  donne des mesures approximatives, le profil est plat, preuve d'une passivation relativement homogène dans l'épaisseur de la couche.

<sup>9</sup> Voir **Partie 1, § II.3.3** pour les hypothèses nécessaires à cette approximation.

### I.4.3 Profil latéral

Comme nous le décrirons en détail dans la dernière partie de ce manuscrit, nos couches de (Ga,Mn)As ont également été passivées **localement**, afin de les structurer magnétiquement : les zones hydrogénées exposées au plasma sont alors paramagnétiques, alors que les zones cachées par le masque restent métalliques, et donc ferromagnétiques. Afin de savoir quelle était la résolution latérale maximale accessible par cette technique, il a donc fallu estimer la diffusion latérale de l'hydrogène.

Pour cela, des mesures électriques d'une zone frontière hydrogénée/non-hydrogénée ont été réalisées à l'aide d'un **AFM à pointe conductrice** (CT-AFM). Installé à l'UMR CNRS/THALES, cet appareil consiste en un AFM standard dont la pointe en diamant (dopée *p*) est reliée à un voltmètre, la masse étant connectée à l'arrière de l'échantillon (il est donc préférable de travailler avec des substrats conducteurs). Les mesures électriques se font en mode "contact", et la résolution spatiale est celle de l'AFM.

En suivant la procédure détaillée plus loin (**Partie 4, § III.2**), nous avons créé des motifs circulaires<sup>10</sup> ferromagnétiques dans une couche de 50 nm de  $Ga_{0,93}Mn_{0,07}As$  déposée sur substrat  $GaAs : Be$  (même couche que celle utilisée pour l'ECV). Des disques de titane (diamètre 4  $\mu m$ ) sont déposés (Fig. I.15a), puis la couche est hydrogénée 2h à 130°C, et le masque est retiré chimiquement.

Une mesure AFM en mode "topographie" permet de vérifier que la couche est effectivement totalement continue après retrait du masque (Fig. I.15b), alors qu'une mesure en mode "résistivité" montre que l'on a bien un motif électrique de même forme que le masque (Fig. I.15c). Un profil logarithmique de la résistivité met en évidence deux ordres de grandeur de différence entre les zones hydrogénée ("isolante") et non-hydrogénée ("métallique"), en accord avec ce que nous avons trouvé en ECV (Fig. I.14).

Le profil de résistivité a ensuite été ajusté à une fonction erreur dépendant d'une longueur de diffusion caractéristique  $L_{eff}$  :  $f(x) = erf\left(\frac{x-x_0}{L_{eff}}\right)$ . Enfin, la largeur du front de diffusion a été estimée en relevant sur quelle distance la résistivité chutait (Fig. I.15d). En moyennant sur une dizaine de profils, on obtient alors avec un faible écart type :

→ **largeur du profil de diffusion** :  $\approx 90 \text{ nm}$

→ **longueur caractéristique de diffusion de l'hydrogène** :  $L_{eff} = 26 \text{ nm}$

Cette largeur de front de diffusion est cohérente avec les mesures de ECV présentées en Fig. I.14. Nous y avons en effet vu que l'hydrogène diffusait en profondeur sur au moins 100 nm, pour 2 h d'hydrogénation ; la diffusion de l'hydrogène dans la couche est vraisemblablement isotrope. Rappelons pour finir que ces mesures

<sup>10</sup> A la suite d'un problème lors de la lithographie optique, la section des plots n'est en réalité pas tout à fait circulaire. Cela ne modifie pas le raisonnement qui suit, et nous a finalement été utile pour être sûrs de faire toutes les mesures sur le même plot.

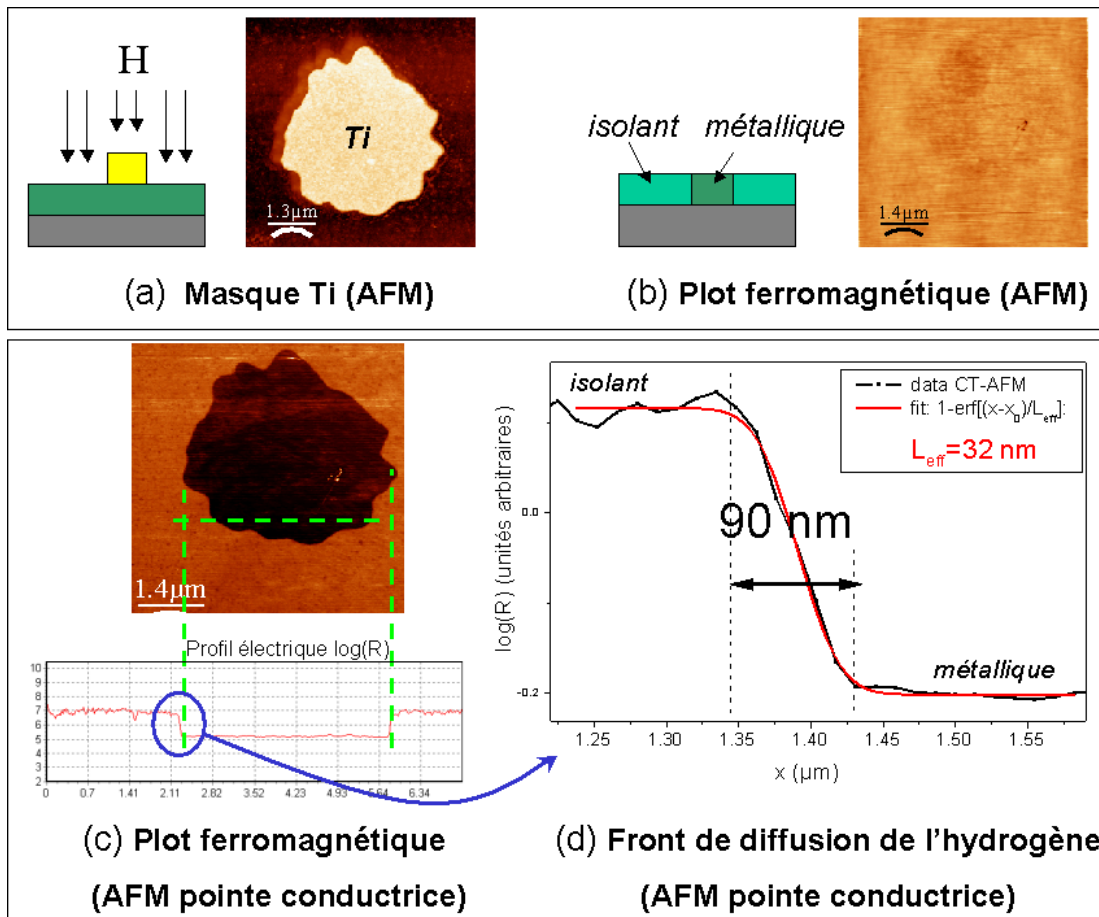


FIG. I.15 – Diffusion latérale de l'hydrogène. Fabrication de motifs magnétiques : (a) Image AFM du masque en titane. (b) Image AFM de la même surface après retrait du masque : elle est complètement plane. (c) Mesure d'AFM à pointe conductrice (S. Fusil) sur le même plot : une différence de résistivité de 2 ordres de grandeurs apparaît entre la zone hydrogénée et non-passivée. (d) Exemple d'ajustement de profil de résistivité à une fonction erreur pour en extraire une longueur caractéristique de diffusion  $L_{\text{eff}}$ . La largeur du front de diffusion de l'hydrogène est de l'ordre de 90 nm.

(ECV et CT-AFM) ont été faites sur une couche de (Ga,Mn)As déposée sur substrat conducteur, qui est passivé par l'hydrogénation. Par commodité, nous appliquerons ces conclusions à des couches sur substrat GaAs *non dopé*, tout en gardant à l'esprit que le profil peut légèrement différer suivant le substrat utilisé.

L'étude magnétique de ces motifs ferromagnétiques constituera l'objet du **Chap. III, Partie 4**.

## I.5 État de spin

Une fois ces études de structure et de diffusion réalisées, il a fallu préciser l'état électronique des ions manganèses, une fois hydrogénés.

### I.5.1 Résonance Paramagnétique Électronique

Il est maintenant bien établi que l'état fondamental du manganèse dans la matrice GaAs est celui d'un accepteur neutre  $A^0$  ( $d^5 + h$ ), coexistant éventuellement avec sa forme ionisée  $A^-$  ( $d^5$ ) (voir **Partie 1, § I.2.1**).

Après hydrogénation, et si les manganèses complexés (Mn,H) ont toujours un spin  $S = \frac{5}{2}$ , l'interaction Zeeman lèvera la dégénérescence des six niveaux  $S = \pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$  (structure fine, Fig. I.16 a). Puis chaque niveau sera lui-même éclaté six fois par l'interaction hyperfine avec le spin nucléaire du manganèse<sup>11</sup>. Un spectre de Résonance Paramagnétique Électronique d'un échantillon de H : (Ga,Mn)As devrait donc mettre en évidence cinq transitions Zeeman ( $|\Delta m_s| = 1$ ) assorties de six transitions dipolaires ( $\Delta m_l = 0$ ), soit 30 transitions en tout. Grâce à des mesures de RPE résolues en angle (Fig. I.16b), Bihler *et al.* [20] sont parvenus à mettre en évidence une partie de ces transitions sur des échantillons hydrogénés de GaAs :Mn ( $x_{Mn} \approx 0, 1\%$ ).

Afin de vérifier que ces conclusions restaient valables pour des couches plus fortement dopées, une couche de 50 nm de  $Ga_{0,93}Mn_{0,07}As$  a été hydrogénée pendant 3 h à 130°C. Le spectre RPE ne fait alors apparaître qu'une seule raie élargie (Fig. I.16 c), centrée en 3300 Oe, contrairement aux multiplets obtenus sur des échantillons fortement dilués. En effet, les interactions dipolaires entre dopants magnétiques ainsi que la contrainte biaxiale dans la couche ont élargi les structures fines et hyperfines, jusqu'à former un singulet large.

Pour la cavité utilisée, cette résonance correspond à un facteur de Landé  $g = 2,04$ . Les atomes de manganèse sont donc dans la configuration de l'accepteur ionisé  $A^-$ ,  $Mn^{2+}$  : le procédé d'hydrogénation n'a pas modifié la valence du manganèse.

L'hydrogénation conserve donc la configuration électronique  $3d^5$  du manganèse sur une large gamme de dopage magnétique ( $x_{Mn} = 0, 1 - 7\%$ ).

### I.5.2 Absorption X au seuil K du manganèse (XANES)

Une façon alternative d'obtenir la valence du manganèse dans des couches hydrogénées consiste à faire des mesures d'absorption X proche du seuil K du Mn. Dans ces mesures, des rayons X durs (10 keV à 1 MeV) induisent des transitions d'électrons  $1s$  de cœur jusqu'aux premiers niveaux vides au dessus du niveau de Fermi. Ces électrons subissent des collisions avec les atomes de la couche, avant d'être ré-émis, puis détectés ("fluorescence electron yield")<sup>12</sup>. Contrairement aux mesures Auger (X mous), principalement sensibles aux couches de *surface*, les mesures de fluorescence sondent le *volume* de la couche.

Deux types de fronts d'absorption peuvent alors apparaître suivant le remplissage de la bande  $d$  du manganèse. Dans une configuration  $3d^5$ , la couche  $d \uparrow$  est pleine (demi-métal), et la seule place libre pour un électron supplémentaire est sur la  $d \downarrow$  : il n'y aura qu'un seul pic dans la structure précédant le front d'absorption ("pre-edge"). A l'inverse, dans une configuration  $3d^4$ , l'énergie de Fermi tombe au

<sup>11</sup> Pour le noyau de  $^{55}Mn$ ,  $I = 5/2$ .

<sup>12</sup> Les photons ne sont pas polarisés : il n'y a pas de règles de sélection.

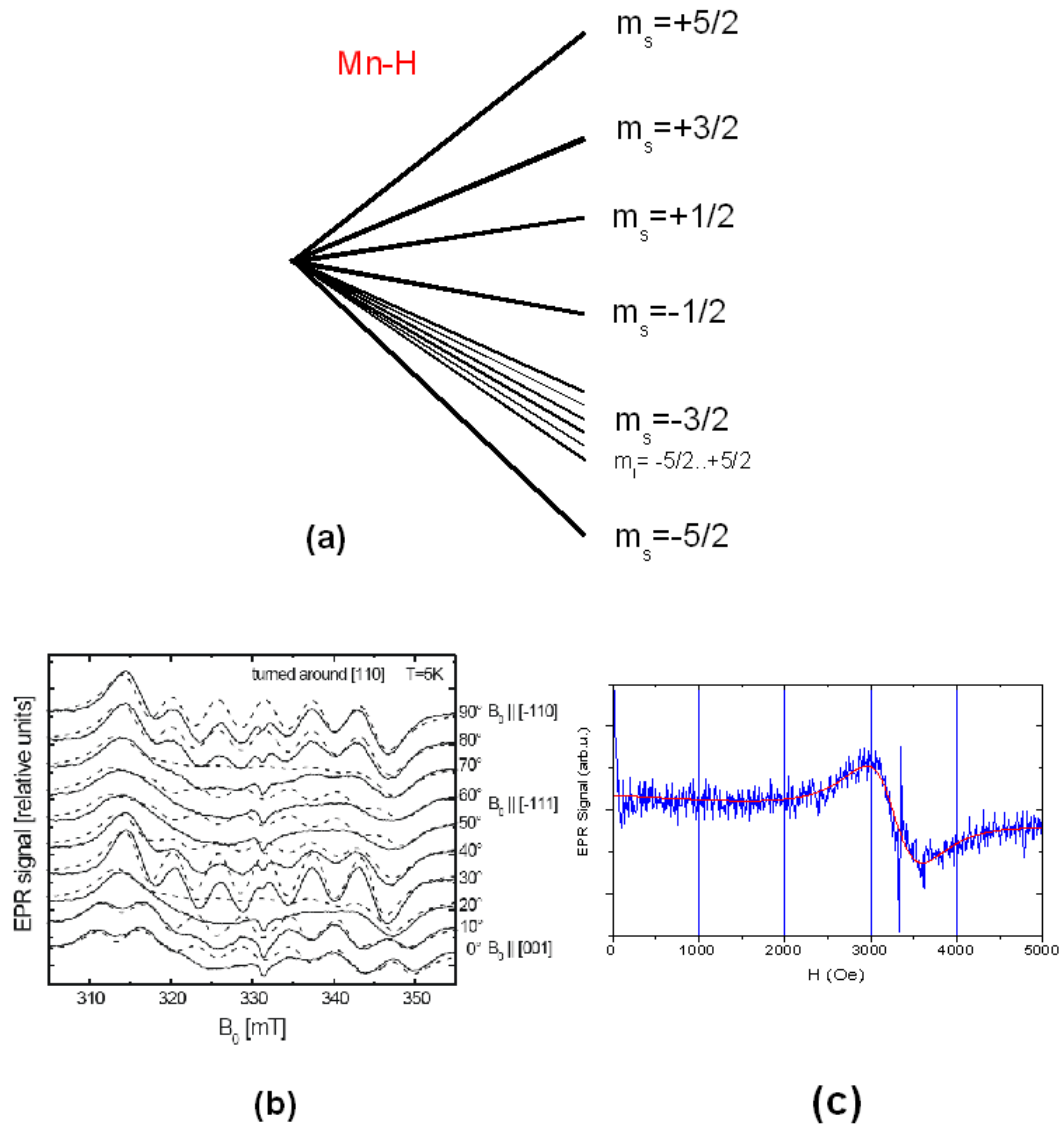


FIG. I.16 – (a) Levée de dégénérescence sous champ après hydrogénation, dans le cas d'un spin manganèse  $S = \frac{5}{2}$ . Le splitting hyperfin n'a été représenté que sur un seul niveau. (b) D'après Bihler *et al.* [20] : RPE résolue en angle d'un échantillon **hydrogéné** de GaAs :Mn avec  $x_{Mn} \approx 0,1\%$  : état  $3d^5$ ,  $Mn^{2+}$  ( $g = 2$ ). Le splitting de structure fine est plus petit que le splitting hyperfin, mais ce dernier est visible dans certaines configurations de champ ( $30^\circ$  et  $90^\circ$ ). La ligne pointillée correspond au spectre simulé avec  $g = 2$ . (c) Spectre RPE centré en  $g=2,04$  obtenu sur une couche hydrogénée de 50 nm de  $Ga_{0,93}Mn_{0,07}As$ . La structure fine à 3300 Oe correspond à un signal de surface (H. J. von Bardeleben et K. Khazen).



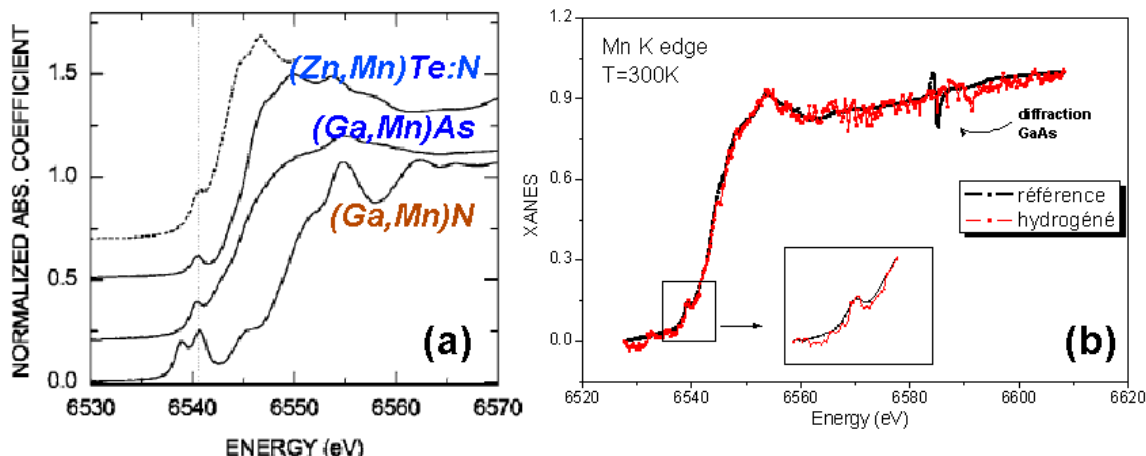


FIG. I.17 – (a) D’après Titov *et al.* [234] : spectre d’absorption X au seuil K du Mn  $3d^4$  dans  $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{N}$ , et  $3d^5$  dans  $\text{Ga}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{As}$  et  $\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{As}$ . (b) Mesures de fluorescence au seuil K pour une couche de 50 nm de  $\text{Ga}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{As}$ , avant et après hydrogénation : le manganèse reste majoritairement en configuration  $3d^5$ .

milieu de la couche  $d \uparrow$ , donc les électrons ont deux bandes où se placer auxquelles correspondront deux pics dans la structure pre-edge : l’espace libre sur la couche  $d \uparrow$ , et la couche entièrement vide  $d \downarrow$ . Les mesures au seuil K de Titov *et al.* [234] démontrent ainsi la dominance d’une configuration  $3d^5$  (un seul pic) pour  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  et  $(\text{Zn},\text{Mn})\text{Te}:\text{N}$ , et  $3d^4$  pour  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{N}$  (2 pics, voir Fig. I.17 a).

En utilisant cette technique, et en admettant que les photons X ne détruisent pas les liaisons hydrogénées, nous avons cherché à savoir sous quelle configuration électronique se trouvait l’atome de manganèse dans une couche de  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  de 50 nm, hydrogénée pendant 3 h à  $130^\circ\text{C}$ . Cet échantillon, ainsi qu’une couche de référence non-hydrogénée ont été envoyés sur la ligne ID12 à l’ESRF (R. Mattana, F. Wilhelm et A. Rogalev). La fluorescence a été mesurée au seuil K du Mn, à 300 K, et les spectres présentés sont normalisés à 0/1 avant/après le seuil (Fig. I.17 b).

Malgré une mesure bruitée pour l’échantillon hydrogéné, nous ne distinguons dans les deux spectres qu’un seul épaulement au front d’absorption, autour de 6,54 keV. Le temps de mesure imparti, et la mauvaise qualité de l’échantillon n’ont pas permis d’obtenir des spectres aussi propres que nécessaire, mais nous pouvons néanmoins voir que la configuration électronique semble majoritairement  $3d^5$  après hydrogénation<sup>13</sup>.

## I.6 Apparition d’une phase paramagnétique

Étant donné que le magnétisme de  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  est médié par les porteurs, la passivation complète de nos couches par hydrogénation n’aura pas qu’un effet électrique :

<sup>13</sup> Une mesure plus soignée consisterait à faire des spectres de référence  $3d^5$ ,  $3d^6$  et  $3d^4$ , puis à ajuster le spectre expérimental à une combinaison de ces états.

elle aura également pour effet de supprimer la phase ferromagnétique. Si l'interaction directe anti-ferromagnétique  $Mn - Mn$  est suffisamment faible, les spins des manganèses seront comme isolés les uns des autres, et l'on verra apparaître une phase paramagnétique à basse température. Soulignons que c'est directement la dualité ferromagnétique/semiconducteur de (Ga,Mn)As que nous exploitons, en utilisant une méthode bien connue des SC pour modifier ses propriétés magnétiques.

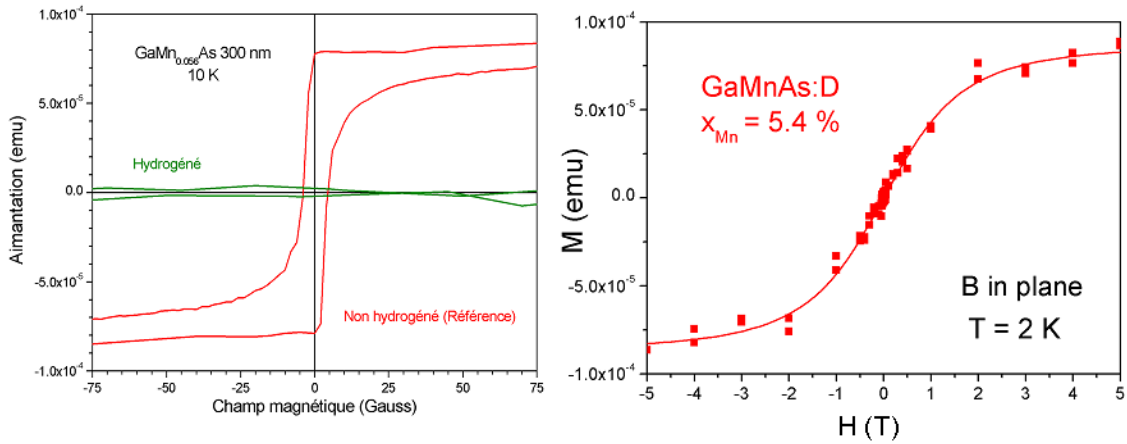


FIG. I.18 – Mesures d'aimantation ( $H//\langle 110 \rangle$ ) sur une couche de (Ga,Mn)As de 300 nm. (a)  $T=10$  K : Suppression de la phase ferromagnétique après hydrogénation. (b)  $T=2$  K : Apparition d'une phase paramagnétique après hydrogénation. L'aimantation suit une loi de type Brillouin (trait plein)

Nous avons pu le vérifier sur des couches de 300 nm, par des mesures d'aimantation à basse température. Dans la figure (I.18a), le signal diminue fortement après hydrogénation. Une mesure à 2 K (Fig. I.18 b) montre que l'aimantation suit alors bien une loi de type Brillouin, caractéristique de l'apparition d'une phase paramagnétique dans l'échantillon.

Des mesures récentes en RPE ont par ailleurs permis d'estimer les interactions *anti-ferromagnétiques* dans ces couches. L'absence de porteurs supprime les interactions ferromagnétiques entre les ions manganèses, et permet d'observer l'interaction de type super-échange évoquée en **Partie 1, § I.3**. Les résultats préliminaires semblent indiquer  $J_{i-i} \approx -20$  K, première estimation expérimentale de la constante d'échange anti-ferromagnétique Mn-Mn dans un III-V magnétique (H. J. von Bardeleben, en cours). Cette valeur est légèrement plus élevée que dans (Cd,Mn)Te,  $J_{i-i} \approx -6$  K, et proche de celle déterminée dans (Zn,Mn)O,  $J_{i-i} \approx -15$  K [47].

\* \* \* \*

L'utilisation d'un plasma d'hydrogène mono-atomique permet de faire varier la densité de porteurs sur trois ordres de grandeur, indépendamment de  $[Mn]$ . En exploitant le rôle des porteurs dans le magnétisme de (Ga,Mn)As, nous avons démontré que cette technique permettait de plus de faire disparaître la phase ferromagnétique de la couche, tout en gardant une configuration électronique  $3d^5$  pour les manganèses.

Nous avons étudié les effets structuraux de l'hydrogène dans nos couches. Il se répartit de façon homogène dans la couche, demeure dans la matrice de (Ga,Mn)As jusqu'à environ  $100^\circ\text{C}$ , et possède une grande stabilité à température ambiante ( $> 3$  ans). Il s'incorpore vraisemblablement entre un atome d'arsenic et de manganèse, et dilate fortement la maille de (Ga,Mn)As. Un modèle simple appliqué à des expériences de diffusion a donné une énergie d'activation de l'ordre de 400 meV, relativement faible par rapport à d'autres dopants de GaAs. Enfin, des mesures de photo-luminescence ont semblé montrer que l'hydrogénation de (Ga,Mn)As induit une simple compensation des charges dans la couche, et non une passivation du niveau accepteur du manganèse.

## Troisième partie

### Effets de bande de valence sur le magnétisme de (Ga,Mn)As



Dans la **Partie 1**, nous avons présenté le traitement en champ moyen du ferromagnétisme de (Ga,Mn)As, et avons conclu sur le caractère déterminant qu'était l'anisotropie de la bande de valence (BV).

Dans cette partie, et afin d'illustrer la forte influence des paramètres contrôlant la BV sur le magnétisme de (Ga,Mn)As, nous avons étudié successivement trois séries d'échantillons en ne faisant varier qu'un seul paramètre à chaque fois :

- **Influence de la contrainte** :  
couche en compression ou en tension (**Chap. I**)
  
- **Influence de la densité de porteurs** :  
couche en **compression** avec  $p$  variable (**Chap. II**)
  
- **Influence de la densité de porteurs** :  
couche en **tension** avec  $p$  variable (**Chap. III**)



# Chapitre I

## Influence de la contrainte épitaxiale

Dans ce chapitre, nous présentons un premier exemple où deux couches très similaires, mais contraintes dans un sens opposé, présentent différents axes faciles magnétiques. La théorie de champ moyen prédit en effet un renversement d'aimantation avec la contrainte, à densités de porteurs et de manganèses constantes : une couche fortement dopée contrainte en compression aura un axe facile dans le plan, et une couche en tension, un axe facile perpendiculaire au plan (Fig. I.1).

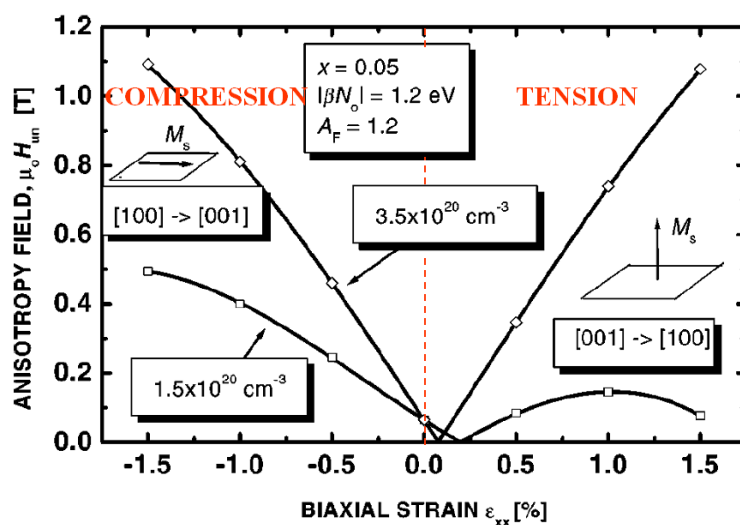


FIG. I.1 – D’après Dietl *et al.* [61] : calculs en champ moyen du champ d’anisotropie  $H_{un} = |\frac{2}{M}[F_c([001]) - F_c([100])] + 4\pi M|$  en fonction de la déformation biaxiale  $\epsilon_{xx}$ , pour une couche de  $Ga_{0,95}Mn_{0,05}As$ . Le symbole  $[100] \rightarrow [001]$  indique que l’axe facile est selon  $[100]$ , et que le champ  $\vec{H}_{un}$  est appliqué selon  $[001]$ . A fort dopage, l’axe facile magnétique est perpendiculaire au plan pour une couche en tension, et dans le plan pour une couche en compression. Notons que pour des couches standard,  $|\epsilon_{xx}|$  dépasse rarement 0,5%.

Les paragraphes qui suivent nous permettent par ailleurs de présenter les couches qui ont servi dans le reste cette partie, et dans la **Partie 4**. Il s’agit de deux couches de 50 nm de  $Ga_{0,93}Mn_{0,07}As$  déposées en *compression*, sur un substrat GaAs, ou en *tension*, sur un substrat (Ga,In)As.



## I.1 Couche en compression

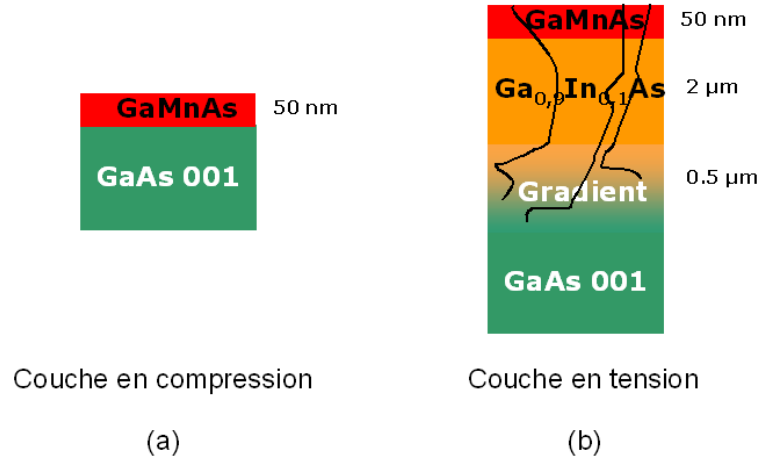


FIG. I.2 – (a) Structure d'une couche en compression. (b) Structure d'une couche en tension. Lors d'une croissance sur substrat (Ga,In)As relaxé, des dislocations apparaissent à l'interface GaAs/(Ga,In)As, et émergent en surface de l'échantillon. Précisons que seule la croissance de la couche de (Ga,Mn)As s'effectue à basse température.

La croissance est effectuée autour de 250°C, sur un substrat (001) GaAs, après avoir fait croître une couche tampon de GaAs haute température non intentionnellement dopée (Fig. I.2 a). Cet échantillon a une déformation de  $\epsilon_{zz} = 0,17\%$  en sortant du bâti d'épitaxie<sup>1</sup>. La concentration en manganèse déterminée par XRD est d'approximativement 7%, confirmée par comparaison avec un échantillon dont la croissance a été réalisée de façon très similaire, et dont la composition a été déterminée de façon précise par EDX.

Avant recuit, sa température de Curie est de  $T_c = 66,5 K$ , et son axe facile d'aimantation est dans le plan (Fig. I.3). Après un recuit de 1 h à 250°C, sa température de Curie passe à 130 K, à la suite de la diffusion des manganèses interstitiels, double donneurs dans la matrice GaAs.

## I.2 Couche en tension

### I.2.1 Structure

La croissance en tension est plus délicate que celle en compression. Une couche tampon de trois microns de  $Ga_{0,902}In_{0,098}As$  est déposée avant celle de  $Ga_{0,93}Mn_{0,07}As$  (50 nm), afin d'avoir un bon accord de paramètre de maille. Pour faire croître cette couche tampon à partir d'un substrat de GaAs, la concentration en indium a été progressivement augmentée, jusqu'à atteindre la concentration voulue de 9,8% (technique de "graduel"). Seule la croissance de la couche de (Ga,Mn)As

<sup>1</sup> Conventions utilisées détaillées en **Annexe A**.

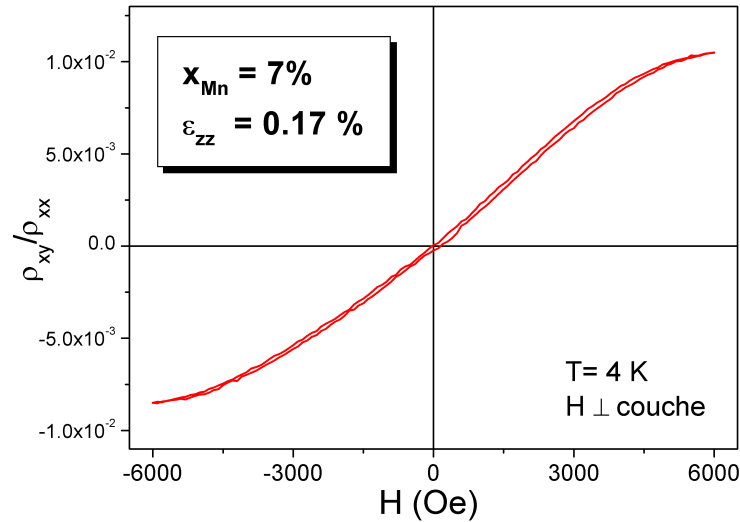


FIG. I.3 – Couche de  $Ga_{0,93}Mn_{0,07}As$  en compression (50 nm) : cycle d'hystérésis en magnéto-transport, avec le champ magnétique perpendiculaire au plan. L'axe facile magnétique est dans le plan.

s'effectue à basse température, les couches tampon de GaAs, puis de (Ga,In)As étant déposées à  $500^{\circ}C$ . La structure totale de la couche est schématisée en Fig. (I.2b).

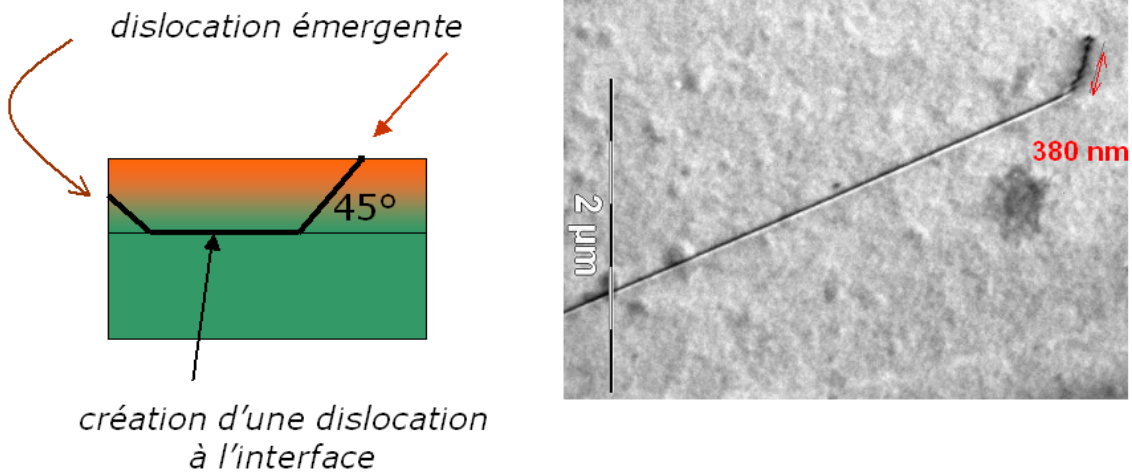


FIG. I.4 – Schématisation, et vue TEM plane (G. Patriarche) d'une dislocation créée à l'interface GaAs/(Ga,In)As, où elle se propage le long d'une direction  $[110]$  (ligne longue et continue). Dans le volume de la couche, elle se propage selon  $\langle 111 \rangle$  (ligne courte et biseautée, à  $45^{\circ}$  de la première) avant d'émerger en surface.

L'intérêt du graduel est de limiter la formation de dislocations au sein de la couche [93]. Malgré nos précautions, des dislocations se créent à l'interface GaAs/(Ga,In)As, et glissent ensuite le long des plans  $\langle 111 \rangle$  pour émerger en surface ou en bord de couche (Fig. I.4). Un révélateur chimique anisotrope ("A-B etchant" [2]) a permis de les révéler, et d'estimer leur densité autour de  $4 \pm 2.10^4 \text{ cm}^{-2}$ , une valeur relativement faible pour ce type de couche. Par ailleurs, le glissement des dislocations provoque la

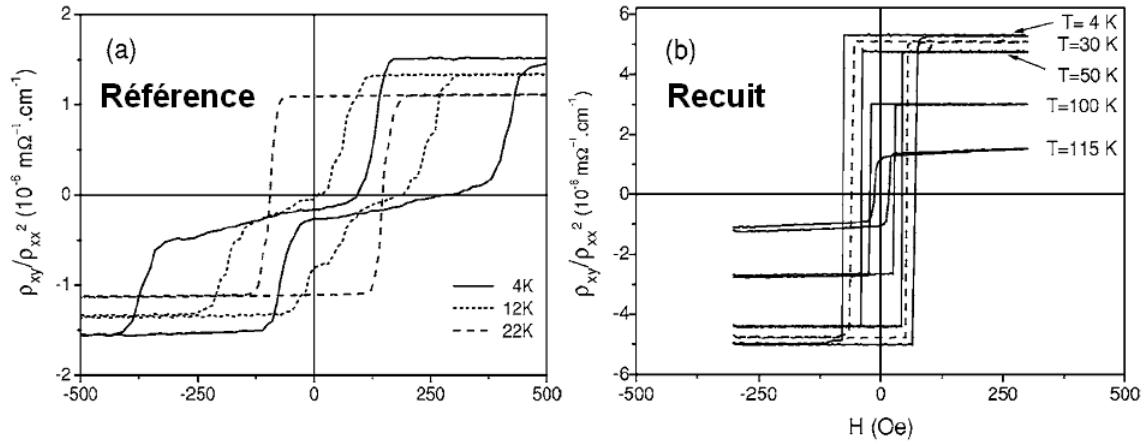


FIG. I.5 – Courbes de magnéto-transport avec  $\frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}^2} \propto M_{\perp}$  : effet du recuit sur les axes faciles d'une couche en tension. (a) La couche de référence possède une composante planaire de l'aimantation à basse température. (b) Après recuit, l'axe facile de la couche est selon [001] à toutes les températures.

formation de marches atomiques en surface qui s'observent par microscopie optique sous la forme d'un quadrillage caractéristique, appelé "cross-hatch".

La couche tampon de  $Ga_{0,902}In_{0,098}As$  est partiellement relaxée. Un taux de relaxation autour de 80% a été déterminé par diffraction de rayons X. Le pic correspondant à la couche de (Ga,Mn)As étant confondu avec celui de la couche de (Ga,In)As, il était impossible de déterminer précisément la composition en manganèse, l'épaisseur, et la déformation biaxiale de cette couche.

## I.2.2 Anisotropie magnétique

### Cycles d'hystérésis

En sortant du bâti, la couche a une température de Curie de  $T_c = 56 K$ , et une composante planaire de l'aimantation à bas champ (Fig. I.5a). L'axe [001] n'est pas le seul axe facile : les cycles présentent une double boucle hystérétique caractéristique. Ce comportement a été déjà observé par Titova *et al.* [235] pour des couches très faiblement dopées ( $x_{Mn} = 1\%$ ), et en très faible tension sur substrat ZnSe. Alors que la composante planaire de l'aimantation peut être vue comme le résultat d'une compétition entre termes d'anisotropie planaire cubique et uniaxiaux dans la couche, la double boucle est le signe d'un retournement d'aimantation non cohérent : l'aimantation commence par se renverser localement, au sein d'un volume de nucléation, avant de se retourner dans toute la couche<sup>2</sup>. Cette interprétation sera confirmée dans l'étude magnéto-optique de cette couche présentée en fin de manuscrit, **Partie 4, Chap. II**. En augmentant la température, cette composante planaire

<sup>2</sup> Une étude quantitative des différents coefficients d'anisotropie magnétique est présentée dans le **Chap. II**.

disparaît, et le cycle est de nouveau carré pour un champ magnétique appliqué selon [001].

Après un recuit de 1 h à 250°C, la couche a une température de Curie de 130 K. Elle présente désormais un axe facile parallèle à l'axe de croissance à toutes les températures (Fig. I.5b). Les cycles d'hystérésis sont désormais bien carrés, et le champ coercitif a fortement diminué, attestant de la bonne qualité magnétique de la couche.

Comme rappelé en introduction de cette partie, ce comportement est bien prévu par le calcul en champ moyen. Il existe en effet un faible intervalle de contrainte épitaxiale pour lequel cette composante planaire de l'aimantation disparaît en augmentant la densité de porteurs (Fig. I.1).

### Coefficients d'anisotropie magnétique

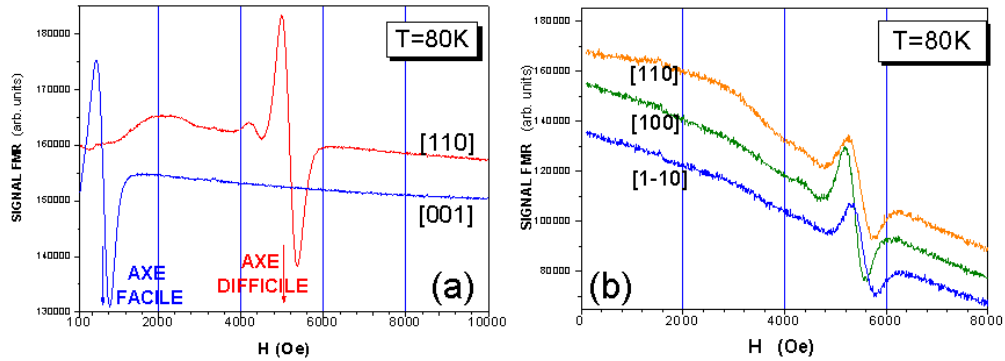


FIG. I.6 – Spectres FMR à T= 80 K pour la couche en tension après recuit. L'axe facile est déterminé par le plus faible champ de résonance. (a) Rotation hors du plan. (b) Rotation dans le plan. (H. J. von Bardeleben, K. Khazen)

La couche recuite a ensuite été observée en Résonance Ferromagnétique (FMR) par H. J. von Bardeleben et K. Khazen, selon les deux configurations de champ magnétique détaillées en **Partie 1, § II.2**. Les spectres obtenus à 80 K sont présentés en figure (I.6). Connaissant l'aimantation à saturation de la couche, l'analyse des champs de résonance donne accès aux champs d'anisotropie magnétique :

$$\begin{cases} H_{2\perp} = 3734 \text{ Oe} \\ H_{2//} = -80 \text{ Oe} \\ H_{4\perp} = -752 \text{ Oe} \\ H_{4//} = 314 \text{ Oe} \end{cases} \quad (\text{I.1})$$

Ils nous seront utiles pour analyser le renversement d'aimantation de ce type de couche, dans la dernière partie du manuscrit (**Partie 4**).

Ce premier exemple a permis de démontrer expérimentalement la forte sensibilité de l'anisotropie magnétique à la contrainte épitaxiale. En jouant sur le substrat utilisé, il est ainsi possible de choisir aisément son axe facile d'aimantation. D'autres substrats, comme GaAs (311), permettent par exemple d'avoir une composante de l'aimantation à la fois dans le plan, et en dehors du plan de la couche [252].

Mentionnons pour finir que l'ingénierie d'anisotropie magnétique par la contrainte épitaxiale n'est pas propre au (Ga,Mn)As, mais avait déjà été mise en évidence dans (In,Mn)As [157], ou encore dans des puits quantiques de (Cd,Mn)Te [117]. Une croissance en tension ou compression y permettait alors de compenser le splitting trous lourd-trous légers induit par le confinement dans le puits, et donc d'obtenir un axe facile dans le plan, ou perpendiculaire au plan.

# Chapitre II

## Influence de la densité de porteurs : couche en compression

### II.1 État de l'art

Après avoir mis en évidence qualitativement les effets de la *contrainte* sur les propriétés magnétiques de (Ga,Mn)As, nous avons réalisé une étude plus approfondie de l'effet de la *densité de porteurs* sur ces couches. Nous avons commencé par envisager une couche en compression, puis avons élargi l'étude à une couche en tension (chapitre suivant). A nouveau, la démarche était d'observer l'effet du remplissage de la bande de valence en jouant sur l'énergie de Fermi, puis de le comparer avec les calculs de champ moyen établis pour des couches similaires.

A cette fin, nous avons besoin d'une couche de bonne qualité, dont nous pourrions faire varier la densité de porteurs sur une large gamme, tout en maintenant un nombre constant de manganèses, afin de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois. Pour cela, la technique d'hydrogénation décrite dans la **Partie 2** a été utilisée, suivie de recuits contrôlés afin de faire varier  $p$  à loisir sur un à deux ordres de grandeur. En cela, une stratégie originale a été adoptée par rapport à des études similaires antérieures. Celles-ci font en effet varier  $p$  par des recuits successifs [197], ou par codopage [196] (voir **Partie 2**, § I.1). Ces techniques n'assurent cependant pas d'avoir à la fois une variation de  $p$  sur une large gamme, et une concentration constante en ions manganèse actifs.

### II.2 Présentation des échantillons

#### II.2.1 Procédé de fabrication

Toute l'étude présentée dans ce chapitre a été faite sur la couche à aimantation planaire décrite dans la section précédente (p. 96). A partir de cette couche, six échantillons de concentrations de porteurs croissantes ont été réalisés comme suit :

- La couche a été recuite 1 h à 250°C afin de maximiser la température de Curie, et de stabiliser les manganèses interstitiels. Des croix de Hall ont été structu-

rées sur une partie de la couche.

- La couche et les croix de Hall ont été hydrogénées pendant 3 h, à 130°C. Cette température relativement basse limite les autres effets thermiques sur la couche (diffusion de défauts, précipitation de phases secondaires). Le dépôt des contacts des croix de Hall avant hydrogénation a permis de garder une bonne ohmicité des contacts, et de vérifier que l'on obtenait bien une résistance de l'ordre de 40  $M\Omega$  en sortant du plasma.

Une couche et une croix de Hall témoins, dites de "référence", ont également été placées dans le bâti pendant l'hydrogénation, cachées par un morceau de substrat GaAs.

Echantillon	$T_{recuit}$ (min)	$a_{\perp}$ (contraint) (Å)	$\epsilon_{zz}$ (%)
<b>Hydrogéné</b>	0	5,6913	0,36
<b>Recuit a</b>	6	5,6871	0,32
<b>Recuit b</b>	8	5,6856	0,31
<b>Recuit c</b>	14	5,6847	0,30
<b>Recuit d</b>	19	5,6819	0,27
<b>Recuit e</b>	3000	5,6721	0,18
<b>Référence</b>	3000	5,6711	0,17

TAB. II.1 – Temps de recuit, et caractérisation par XRD de chaque échantillon.  $a_{\perp}$  est le paramètre de maille contraint de la couche. La déformation  $\epsilon_{zz}$  en est déduite en utilisant le coefficient de Poisson de GaAs.

- 4 morceaux de la couche hydrogénée ainsi que le morceau de référence ont été recuits à 190°C (à l'air), en suivant la résistivité *in-situ* sous pointes (Fig. II.1). Au fur et à mesure du recuit, les complexes (Mn,H) se dissocient, libérant ainsi des porteurs dans la matrice. En laissant recuire les échantillons pour des durées croissantes (Tab. II.1), quatre échantillons ayant des résistivités, et donc des densités de porteurs différentes ont été obtenus. L'échantillon *e* a été recuit 3000 minutes, suffisamment longtemps pour que sa résistivité rejoigne celle de la référence à 10% près. Cette différence étant de l'ordre de l'écart typique de résistivité d'une croix de Hall à l'autre, l'échantillon *e* est quasiment vidé de son hydrogène.

#### *Stabilité des atomes de manganèse interstitiels pendant le recuit*

La courbe de résistivité de l'échantillon de référence pendant le recuit montre que la plupart des ions manganèse en interstitiel avaient déjà diffusé pendant le pré-recuit. En supposant deux porteurs libérés par manganèse interstitiel diffusé hors de la matrice, la légère baisse de la résistivité de la référence correspond à l'exo-diffusion d'environ  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  atomes, une quantité négligeable au regard du nombre total de manganèses, et des quelques  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  atomes de manganèse interstitiels d'une couche standard de (Ga,Mn)As (voir **Partie 1, Chap. III**). Nous pouvons donc déduire que la chute de résistivité dans l'échantillon passivé est très majoritairement la

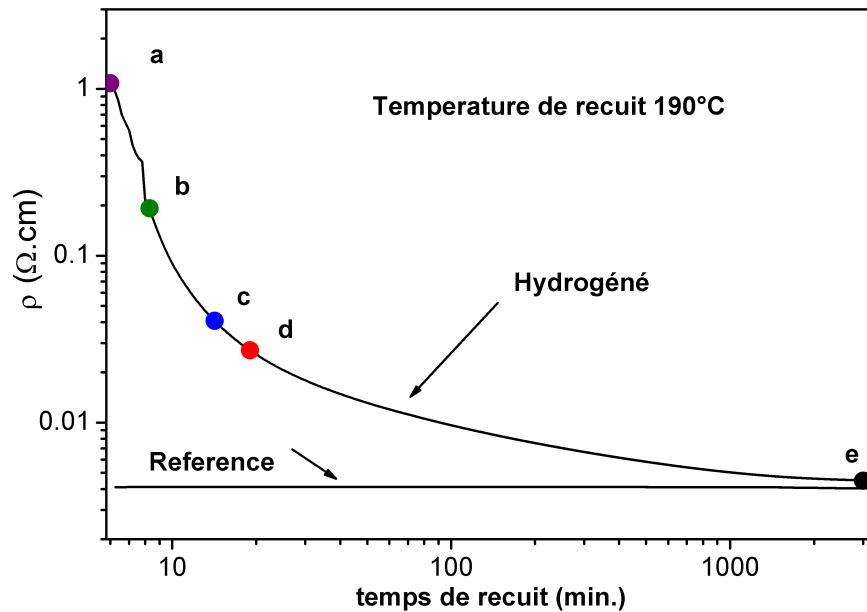


FIG. II.1 – Suivi de la résistivité lors du recuit de la couche hydrogénée, et de la couche de référence. Les échantillons *a*, *b*, *c*, *d*, et *e* ont été retirés du four au bout de durées croissantes. Ils renferment donc une quantité décroissante d’hydrogène.

conséquence de l’expulsion des atomes d’hydrogène de la couche, et que nous avons donc une quantité constante de manganèses actifs dans notre couche.

Une fois ces six échantillons de densités de porteurs croissantes fabriqués, une étude structurale, électrique et magnétique systématique a été conduite.

## II.2.2 Diffraction de rayons X

Chaque échantillon a été observé en diffraction de rayons X. Nous avons déjà vu dans la partie précédente que l’hydrogène dilatait la maille d’une couche en compression, en accentuant la déformation tétragonale. C’est effectivement ce qui a été mis en évidence sur l’échantillon hydrogéné de cette série. Puis, au fur et à mesure des recuits, la maille se vide de son hydrogène, le paramètre de maille diminue, et finit par rejoindre celui de l’échantillon de référence à 6% près (Fig. II.2 et Tableau II.1).

## II.3 Températures de Curie

La toute première caractérisation magnétique des recuits *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, et de la référence a été la détermination de leurs températures de Curie : en transport pour les croix de Hall, et en magnétométrie (SQUID) et résonance ferromagnétique (FMR) pour les échantillons. Ces mesures sont résumées dans le Tableau II.2.



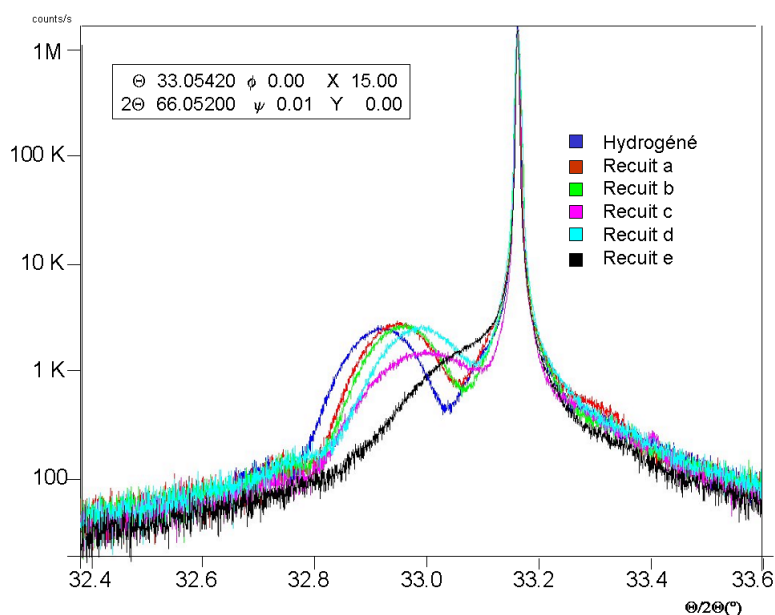


FIG. II.2 – Diffraction de rayons X en mode  $\Theta/2\Theta$  de la série d'échantillons à concentration en hydrogène décroissante à partir de l'échantillon totalement passivé contenant  $\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  atomes d'hydrogène. L'exodiffusion de l'hydrogène diminue le paramètre de maille : le pic de la couche de (Ga,Mn)As se rapproche progressivement du pic substrat au cours des recuits. (L. Largeau, O. Mauguin)

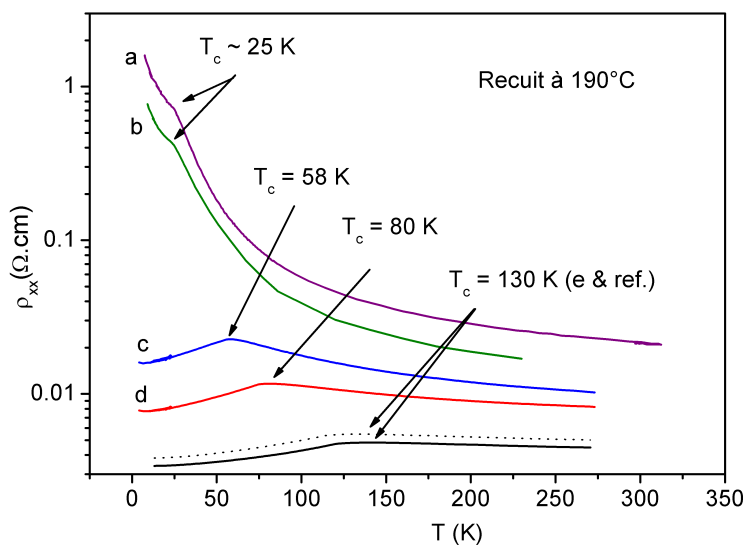


FIG. II.3 – Courbes de résistivité en fonction de la température. Le maximum correspond approximativement à la température de Curie. Celle-ci augmente bien lorsque l'on diminue la quantité d'hydrogène dans la couche, c'est-à-dire lorsque l'on augmente la concentration en trous.

### Détermination de la $T_c$ en transport

La résistivité de couche  $\rho_{xx}$  des échantillons de la série a été relevée en champ

nul<sup>1</sup> (mesure 4 pointes), entre 4 K et 300 K (Fig. II.3). Les températures de Curie ainsi obtenues augmentent dans la série d'échantillons : autour de 25 K pour les échantillons *a* et *b*, puis 58 K, 80 K et 130 K. L'échantillon *e* a la même température de transition que l'échantillon de référence, ce qui confirme qu'il ne contient presque plus d'hydrogène.

Échantillon	Transport	SQUID ( $H_{\langle 110 \rangle} = 500$ Oe)	FMR ( $H > 1000$ Oe)
<b>Recuit a</b>	25 K	39 K	PM
<b>Recuit b</b>	25 K	42 K	42 K
<b>Recuit c</b>	58 K	70 K	72 K
<b>Recuit d</b>	80 K	83 K	86 K
<b>Recuit e</b>	130 K	-	137 K
<b>Référence</b>	130 K	140 K	142 K

TAB. II.2 – Mesures de température de Curie par trois techniques différentes : transport (rupture de pente dans la courbe de résistivité), magnétométrie (annulation de la dérivée de  $M(T)$ ), et FMR (extinction du signal ferromagnétique). Contrairement aux autres mesures, cette dernière technique n'a pas identifié de phase ferromagnétique pour le recuit *a* (paramagnétique, PM).

### Détermination de la $T_c$ en magnétométrie

Les courbes d'aimantation  $M(T)$  (Fig. II.4 a) ont été réalisées sous un champ relativement élevé  $H_{\langle 110 \rangle} = 500$  Oe, afin de s'affranchir d'éventuelles différences d'anisotropie magnétique entre les échantillons. Les températures de Curie trouvées sont sensiblement les mêmes que celles trouvées en transport, sauf pour les échantillons à faible densité de porteurs.

Soulignons que les courbes  $M(T)$  mesurées après refroidissement en champ magnétique nul, ou sous champ (après remontée à 320 K) étaient complètement superposables : nous avons donc exclu la présence de seconde phase superparamagnétique dans la couche (amas de MnAs par exemple).

### Forme des courbes $M(T)$

Les courbes ont été normalisées par rapport à leur valeur basse température afin de pouvoir comparer leurs formes. Il apparaît ainsi clairement que les  $M(T)$  perdent leur concavité de type Brillouin, pour aller vers une forme convexe à mesure que les couches deviennent isolantes. Ce comportement a déjà été observé dans (Ga,Mn)As [164], ainsi que dans d'autres semiconducteurs magnétiques, principalement dans des phases isolantes ( $In_xMn_{1-x}As$  [162] ou  $Ge_{1-x}Mn_x$  [172] par exemple). Cela rejoint les conclusions de divers calculs : porteurs fortement localisés et polarons magnétiques en approche Monte-Carlo [110, 111], et porteurs faiblement localisés en champ moyen statique ou dynamique [53, 59].

<sup>1</sup> Voir **Partie 1**, § **III.2.1.2** pour le descriptif de cette technique de détermination de la  $T_c$ .

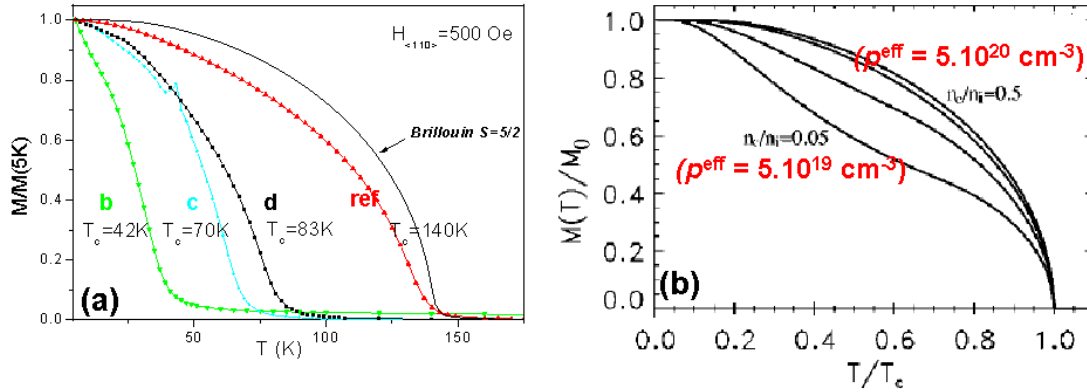


FIG. II.4 – Aimantation normalisée par rapport à  $M_0$ . (a) Résultats expérimentaux : le champ  $H=500$  Oe est appliqué dans le plan, le long des axes cristallographiques. La température de Curie diminue, et la forme des courbes s'écarte de plus en plus du comportement type Brillouin avec  $S = 5/2$ , à mesure que la densité de porteurs diminue. (b) D'après Das Sarma *et al.* [53] : calculs en champ moyen en faisant varier  $p$  entre  $5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , avec  $S_{Mn} = 5/2$ ,  $H = 0$ ,  $[Mn] = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,  $m_{eff} = 0,5m_0$  et  $N_0\beta = -3,0 \text{ eV}$ .

Dans tous les cas, l'écart au comportement de type Brillouin s'explique par le fort déséquilibre entre la densité d'atomes magnétiques, et de porteurs polarisés. Dans la théorie de champ moyen, une polarisation réciproque totale est supposée entre les manganèses, et les porteurs : l'équivalent d'une fonction Brillouin (des trous par exemple) imbriquée dans celle des manganèses. En réalité, lorsque  $p \ll [Mn]$ , les porteurs seront polarisés beaucoup plus rapidement que les manganèses car  $E_F \ll |B_G|$ , ce qui donne cette forme caractéristique de  $M(T)$ .

Nos observations expérimentales en fonction de  $p$  rejoignent qualitativement les prédictions théoriques (Fig. II.4b), bien que la courbe  $M(T)$  ne devienne jamais réellement convexe. L'évolution de la courbe s'arrête à un comportement quasi-linéaire à basse température, et l'aimantation décroît légèrement plus lentement que ce que prédit le champ moyen.

### Détermination de la $T_c$ en FMR

Revenons à la détermination de la température de Curie. Les mesures de FMR permettent également d'y avoir accès, en relevant la température d'extinction du signal ferromagnétique. Les températures de transition ainsi obtenues apparaissent dans la dernière colonne du tableau II.2. A nouveau, aucun signal lié à la présence d'une seconde phase magnétique dans nos couches n'a été observé.

Comme attendu, la température de Curie augmente bien avec la densité de porteurs. Une détermination précise de  $p$  permettra de comparer plus quantitativement cette évolution avec la loi attendue en champ moyen,  $T_c \propto x_{Mn} \cdot p^{1/3}$  (voir § II.4.4).

De toutes ces mesures, c'est certainement la mesure SQUID qui est la plus proche de la réalité. En effet, la FMR travaillant à haut champ ( $H > 3000 \text{ Oe}$ ) a tendance à surestimer la température de Curie, tandis que la rupture de pente dans les mesures de transport n'est qu'une mesure approximative de la  $T_c$ , particulièrement à très basse/très haute densité de porteurs où elle est très forte/très faible. Les écarts de  $T_c$  entre les mesures sur les croix de Hall et sur les échantillons ne sont donc pas préoccupants. Il est par ailleurs possible que les échantillons  $a$ ,  $b$  et  $c$  aient été retirés du four quelques secondes après les croix de Hall. Dans cette partie du recuit (voir Fig. II.1), cela suffirait à induire une différence de densité de porteurs, et donc de  $T_c$ .

## II.4 Détermination de la densité de porteurs

Paramètre central de notre étude, la densité de porteurs est difficile d'accès expérimentalement dans (Ga,Mn)As. Différentes méthodes expérimentales sont disponibles, chacune étant optimale pour une certaine gamme de  $p$ . Afin d'avoir des valeurs les plus fiables possibles, la densité de porteurs de nos échantillons a donc été mesurée par trois techniques différentes.

Pour l'échantillon totalement hydrogéné - et donc isolant - la densité de porteurs a été estimée à  $p \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , en comparant sa résistivité à l'ambiante avec celle de la couche de référence.

La densité de porteurs des autres échantillons a tout d'abord été déterminée en magnéto-transport. Rappelons que la contribution d'effet Hall anormal, proportionnelle à l'aimantation perpendiculaire, éclipse cependant l'effet Hall normal dans des conditions de champ magnétique et température usuelles. Il faut donc se placer à haut champ/basse température, dans l'espoir de saturer l'aimantation ; ou bien dans la zone paramagnétique de l'échantillon, bien au delà de la  $T_c$ , afin de diminuer  $M$ .

Une toute autre approche consiste à utiliser la spectroscopie Raman et extraire  $p$  de l'étude des modes couplés plasmon/phonon LO. La technique électro-chimique, n'a pas été utilisée pour déterminer  $p$ , afin de pouvoir réutiliser les échantillons après la mesure. Les détails expérimentaux et théoriques de ces techniques sont donnés en **Partie 1, § II.3**.

### II.4.1 Effet Hall haute température

Les mesures d'effet Hall débutent une trentaine de Kelvins au dessus de la  $T_c$ , afin de s'assurer que la couche est bien dans une phase paramagnétique, et jusqu'à température ambiante. Le recuit  $a$ , ne présentant pas un comportement ohmique à basse température, a du être exclu de l'étude.

La résistivité en champ nul, et la pente du coefficient de Hall anormal ( $\frac{R_{Hall}}{H}$ ) ont été mesurées pour chaque échantillon (voir l'exemple pour le recuit  $d$  en Fig. II.5a). Comme attendu, ces deux grandeurs diminuent avec la température : la résistivité

transverse est proportionnelle à  $M_{\perp}$ , qui est inversement proportionnelle à la température (loi de Curie-Weiss), et la résistivité de la couche a le comportement type d'un semiconducteur en fonction de T.

Ces valeurs ont ensuite été ajustées à la relation suivante, avec pour variables d'ajustement  $n$ ,  $C.A$ ,  $p$ , et  $\Theta_{CW}$  :

$$\frac{R_{Hall}(T)}{H} = \frac{R_0}{d} + \frac{C \cdot \rho_{xx}^n(T)}{d} \left( \frac{A}{T - \Theta_{CW}} \right) \quad (\text{II.1})$$

Soulignons que contrairement à Ruzmetov *et al.* [187], nous n'avons pas eu besoin d'un terme phénoménologique  $\chi_0$  dans le terme d'effet Hall anormal pour pouvoir ajuster nos courbes.

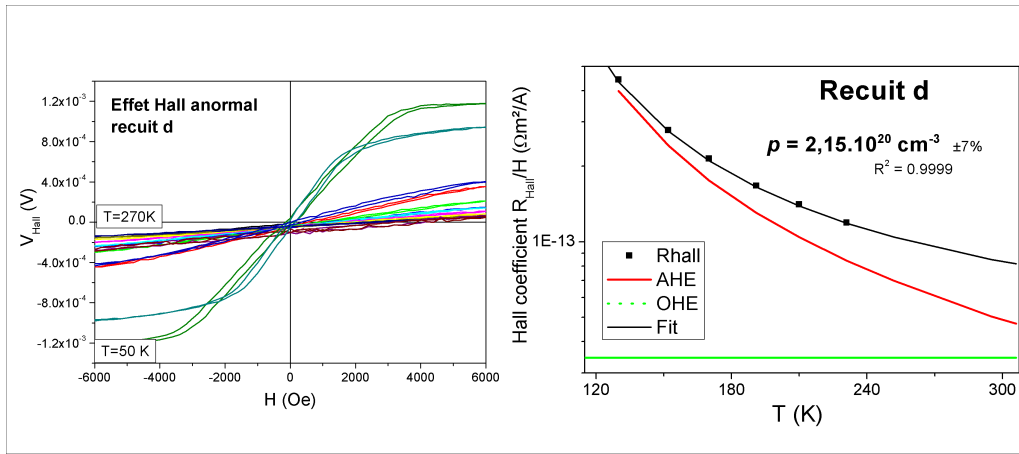


FIG. II.5 – Exemple de détermination de la densité de porteurs par effet Hall haute température pour le recuit  $d$ . (a) Tension de Hall entre 50 K et 270 K ( $I = 10^{-5}$  A). (b) Ajustement de  $R_{Hall} = \frac{\rho_{xy}}{d}$  en fonction de la température, avec les contributions respectives de l'effet Hall ordinaire (OHE) et anormal (AHE). On en tire pour le recuit  $d$  :  $p = 2,15 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Un tel ajustement de nos données expérimentales est présenté en Fig. II.5b, pour le recuit  $d$ . Les deux contributions à la résistivité transverse ont été représentées : effets Hall ordinaire, et anormal. Ce dernier reste dominant jusqu'à des températures élevées, et représente encore près de 50% du signal de Hall à l'ambiante.

Le Tableau II.4 (p. 115) résume les densités de porteurs ainsi obtenues. La température de Curie-Weiss trouvée lors de l'ajustement des courbes correspondait bien à la  $T_c$  trouvée par les mesures de transport. De manière générale, et malgré le peu de points expérimentaux, les ajustements ont été bons pour tous les échantillons ( $R > 0,99$ ), en utilisant un exposant  $n = 2$  dans la résistivité de couche (Eq. (II.1)). Cette valeur optimale rejoint les conclusions de divers travaux expérimentaux qui comparent des mesures de  $\rho_{xy}$  avec des mesures absolues d'aimantation perpendiculaire,  $M_{\perp}$  [70, 48].

Le problème majeur de cette technique demeure néanmoins la faible contribution de l'effet Hall normal à la résistivité transverse totale, donnant peu de poids à cette contribution lors de l'ajustement du signal total.

## II.4.2 Spectroscopie Raman

En suivant la procédure détaillée en **Partie 1, Chap. II**, nous avons fait de la spectroscopie Raman sur notre série d'échantillons, en configuration  $z(X, Y)\bar{z}$ .

Nous avons travaillé à température ambiante pour s'affranchir d'un éventuel gel des porteurs à basse température (en particulier pour les recuits *a* et *b*). Les spectres présentés en Fig. II.6 ont été obtenus avec un laser  $\lambda = 458 \text{ nm}$ , afin d'être loin de la bande d'absorption de GaAs ( $\lambda = 873 \text{ nm}$ ), et d'éviter les effets de résonance, mais les tendances observées étaient similaires pour  $\lambda = 514$  et  $488 \text{ nm}$ .

### Résultats : spectres

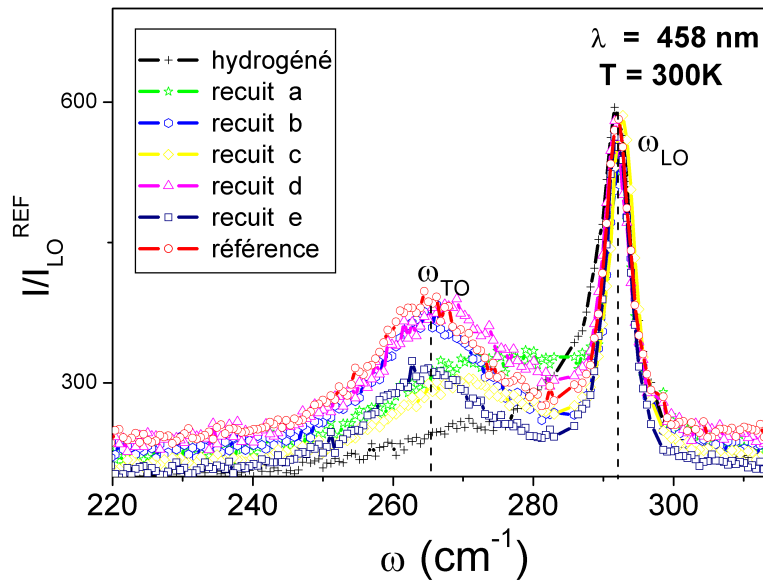


FIG. II.6 – Spectres Raman en configuration  $z(X, Y)\bar{z}$ , à  $T = 300 \text{ K}$ , sous laser Ar  $\lambda = 458 \text{ nm}$ . Pour faciliter la comparaison, les courbes ont été normalisées par rapport au pic du phonon LO de la référence. A basse densité de porteurs, le phonon LO domine, et sort à une valeur très proche de celle de la matrice hôte GaAs,  $\omega_{LO} = 292 \text{ cm}^{-1}$ . Lorsque  $p$  augmente, le mode couplé phonon LO-plasmon émerge progressivement, en se dirigeant vers la fréquence TO de la matrice hôte,  $\omega_{TO} = 267 \text{ cm}^{-1}$ .

Comme attendu, nous n'observons pas de pic TO (interdit), et cela même à très faible dopage (échantillon hydrogéné), mais le pic LO du substrat est clairement visible. Un pic large apparaît aux plus basses fréquences, puis se détache progressivement lorsque la densité de porteurs augmente : c'est vraisemblablement le mode couplé CPLOM. A très haute densité de porteurs (recuit *e* et référence), le pic sort vers  $263 \text{ cm}^{-1}$ , proche de la fréquence TO de GaAs ( $267 \text{ cm}^{-1}$ ), alors qu'à basse densité au contraire, il se rapproche du mode LO. Ces observations rejoignent bien qualitativement le comportement prédit par nos simulations (voir **Partie 1, § II.3.2.1**).

L'évolution de la fréquence pic du mode couplé est monotone, sauf pour le recuit *b*. Cet échantillon a eu un comportement peu reproductible, nous avons du l'écartier de notre analyse.

Les courbes obtenues correspondent dans l'ensemble à ce qui a été observé dans la littérature [129, 101, 207, 150, 185]. Cependant, la plupart des équipes travaillent avec des couches beaucoup plus épaisses (100 à 500 nm). Cela leur permet de ne pas être gênés par le pic LO de GaAs, et de voir clairement le pic ULO à basse densité de porteurs, contrairement à notre cas.

### Détermination de la densité de porteurs

Aux densités de porteurs attendues pour ces échantillons ( $p = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à  $p = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), la couche déplétée est inférieure à 5 nm, ce qui explique pourquoi le mode associé (ULO) n'est pas détectable. La méthode de détermination de  $p$  reposant sur l'analyse du pic ULO ne sera donc pas possible : il faudra se concentrer sur le pic CPLOM.

Les courbes ont donc été ajustées à la formule suivante (voir **Partie 1, § II.3.2**) :

$$I_S(\omega) = I_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{\gamma}{4(\omega - \omega_{LO})^2 + \gamma^2} + \frac{B\omega\Gamma_P\omega_P^2[\omega_{TO}^2(1+C) - \omega^2]^2}{[\omega^2(\omega_{LO}^2 - \omega^2) - \omega_P^2(\omega_{TO}^2 - \omega^2) + \gamma\Gamma_P\omega^2]^2 + [\Gamma_P\omega(\omega_{LO}^2 - \omega^2) + \gamma\omega(\omega_P^2 - \omega^2)]^2} \quad (\text{II.2})$$

Le mode LO est décrit sommairement par une lorentzienne d'amplitude  $A$  et de largeur  $\gamma$ , centrée en  $\omega_{LO}$  (première ligne). La deuxième ligne correspond au mode couplé CPLOM dont les paramètres ajustables sont :  $B$ ,  $\Gamma_P$ ,  $\omega_{TO}$ , et  $\omega_P^2$ .

Les ajustements ont été bons pour les échantillons à hautes densités de porteurs. La Fig. (II.7) en donne un exemple, pour l'échantillon de référence.

Pour les recuits *a*, *b*, et l'échantillon hydrogéné en revanche, le mode couplé commence à se diriger vers le mode LO, et les courbes deviennent beaucoup plus difficiles à ajuster avec des valeurs réalistes de la fréquence plasmon, et de l'amortissement (envoyé à l'infini par l'ajustement). Nous n'avons pas pu tirer une densité de porteurs réaliste pour les échantillons à basse densité de porteurs. Le désordre induit par la présence d'hydrogène est vraisemblablement trop élevé pour être négligé : les hypothèses nécessaires pour établir l'équation (II.2) ne sont plus vérifiées.

Les paramètres obtenus après ajustements des courbes sont résumés dans le tableau II.3. Précisons que les barres d'erreurs indiquées ne font que traduire la qualité de l'ajustement à nos courbes, extraite de la somme des résidus.

Il existe cependant une autre source d'incertitude : celle de la détermination des constantes physiques rentrant dans l'ajustement de la courbe, et dans l'expression

<sup>2</sup> Un pré-facteur Boltzmanien peut éventuellement être rajouté. Travaillant à haute température, nous l'avons négligé.

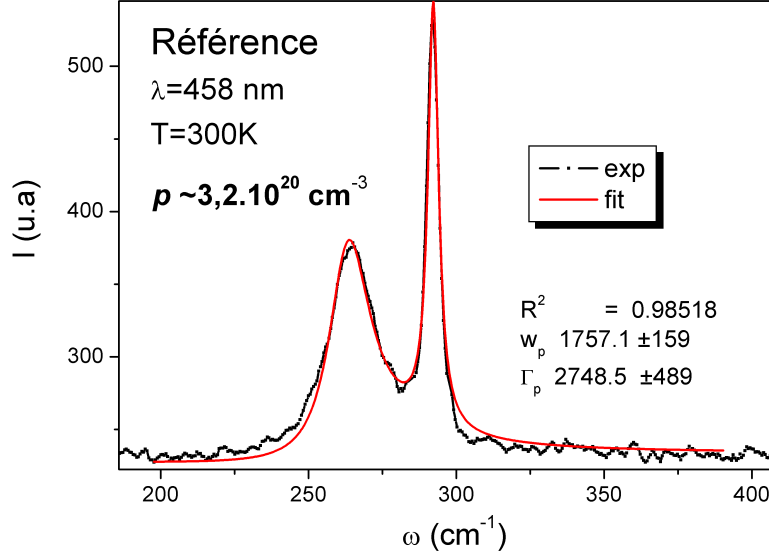


FIG. II.7 – Ajustement du spectre Raman obtenu pour l'échantillon de référence. Le mode LO et le mode couplé CPLOM sont bien séparés ; l'ajustement est bon, et permet de tirer une densité de porteurs de  $p = 3,2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à partir de la fréquence plasmon  $\omega_P = 1757 \text{ cm}^{-1}$ .

Echantillon	$\omega_{LO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{TO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_P$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$p$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
<b>Recuit c</b>	291,0	264,4	1100	$8,6.10^{19}$ ( $\pm 24\%$ )
<b>Recuit d</b>	291,6	263,3	1346	$1,9.10^{20}$ ( $\pm 22\%$ )
<b>Recuit e</b>	292,2	261,9	1618	$2,7.10^{20}$ ( $\pm 24\%$ )
<b>Référence</b>	292,2	261,7	1757	$3,2.10^{20}$ ( $\pm 20\%$ )

TAB. II.3 – Ajustements des spectres Raman : somme d'un mode phonon LO, et d'un mode couplé phonon LO-plasmon. Les valeurs de  $\omega_{LO}$  et  $\omega_{TO}$  sont proches de celles de GaAs. La densité de porteurs  $p$  est obtenue à partir de la fréquence plasmon  $\omega_P$ . Les spectres des recuits *a* et *b*, et du morceau passivé n'ont pas pu être ajustés avec des paramètres physiques.

de la fréquence plasmon,  $\omega_P^2 = \frac{pe^2}{\epsilon_r m_{\text{eff}}}$ . Ces 4 paramètres (masse effective des trous  $m_{\text{eff}}$ , constante de Faust-Henry  $C$ , permittivité relative  $\epsilon_r$  et fréquence  $\omega_{LO}$ ) ne sont en effet connus que pour  $p$ -GaAs. En particulier, la masse effective peut varier entre  $0,67 m_0$  et  $1,35 m_0$  suivant les populations des sous-bandes de trous lourds/légers, et donc *varie avec le dopage de l'échantillon*. En prenant les valeurs extrêmes trouvées dans la littérature, les densités de porteurs calculées à partir de la fréquence plasmon peuvent être jusqu'à trois fois plus faibles que celles déterminées avec les constantes utilisées dans le tableau II.3 ( $m_{\text{eff}} = 0,7 m_0$ ;  $C = -0,48$ ;  $\epsilon_r = 12,8$  et  $\omega_{LO} = 292 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les densités de porteurs sont par ailleurs plus basses que ce qui était attendu, et varient peu au regard de la forte variation de la  $T_c$  entre le recuit *d*, et la référence par exemple. Nous avons donc voulu mesurer  $p$  par une troisième et dernière



méthode.

### II.4.3 Effet Hall fort champ

#### Protocole expérimental

A l'inverse de la méthode d'effet Hall haute température, il s'agit ici de se placer à fort champ magnétique, et basse température, afin de saturer l'effet Hall anormal (AHE, proportionnel à l'aimantation), et la magnéto-résistance. Ces conditions doivent permettre d'isoler la contribution d'effet Hall normal (OHE), inversement proportionnelle à  $p$ .

Les résistivités transverses et de couche,  $\rho_{xy}$  et  $\rho_{xx}$ , ont donc été mesurées simultanément, à différentes températures ( $T = 1,8 K$ ;  $4,2 K$  et  $9 K$ ), et pour des champs magnétiques allant jusqu'à 10 T. Pour pallier à d'éventuelles erreurs d'alignement dans les plots de contacts de nos barres de Hall, les courbes  $\rho_{xx}$  et  $\rho_{xy}$  ont été resp. symétrisées et anti-symétrisées avant d'être traitées. Les courbes  $\rho_{xy}(H)$  ainsi obtenues sont présentées dans la figure (II.8a), normalisées par rapport à leur valeur au champ d'anisotropie,  $H_{max}$  maximisant  $\rho_{xx}(H)$ . Les courbes  $\rho_{xx}(H)$  à 1,8 K sont présentées Fig. (II.8b), et seront commentées en détail un peu plus loin dans le chapitre (p. 132).

La densité de porteurs a ensuite été extraite en ajustant les données à la relation phénoménologique :

$$\rho_{xy} = \frac{H}{pe} + C \cdot \rho_{xx}^n M_{\perp} \quad (\text{II.3})$$

Cette approche suppose l'aimantation de la couche à saturation ( $M_{\perp} = \text{cte}$ ). Les paramètres ajustables sont alors  $C' = C \cdot M_{\perp}$ ,  $n$ , et la densité de porteurs,  $p$ . Les paramètres  $C'$  et  $n$  étant couplés, nous avons préféré effectuer deux ajustements, l'un avec  $n = 1$ , l'autre avec  $n = 2$ .

#### Résultats

A **haute densité de porteurs**, la magnéto-résistance est négligeable, et la contribution de l'effet Hall normal est donc constante à partir de 2 T. Le choix de l'exposant  $n$  a alors peu d'incidence sur la valeur trouvée pour  $p$  lors de l'ajustement de la résistivité de Hall. En représentant les différentes contributions (OHE et AHE) à la résistivité transverse obtenues avec les paramètres de l'ajustement, il apparaît que la contribution anormale domine fortement le signal total, et ce jusqu'à des champs élevés (Fig. II.9a).

A **basse densité de porteurs** (Fig. II.9b) au contraire, la résistivité de couche peut être jusqu'à trois ordres de grandeurs plus élevée que  $\rho_{xy}$ . La contribution AHE décroît alors de façon monotone à partir du champ d'anisotropie, en suivant la tendance imposée par  $\rho_{xx}$ . Il devient nécessaire de n'utiliser que la partie linéaire de la courbe  $\rho_{xy}(H)$ , en se plaçant à plus haut champ possible, typiquement entre 6

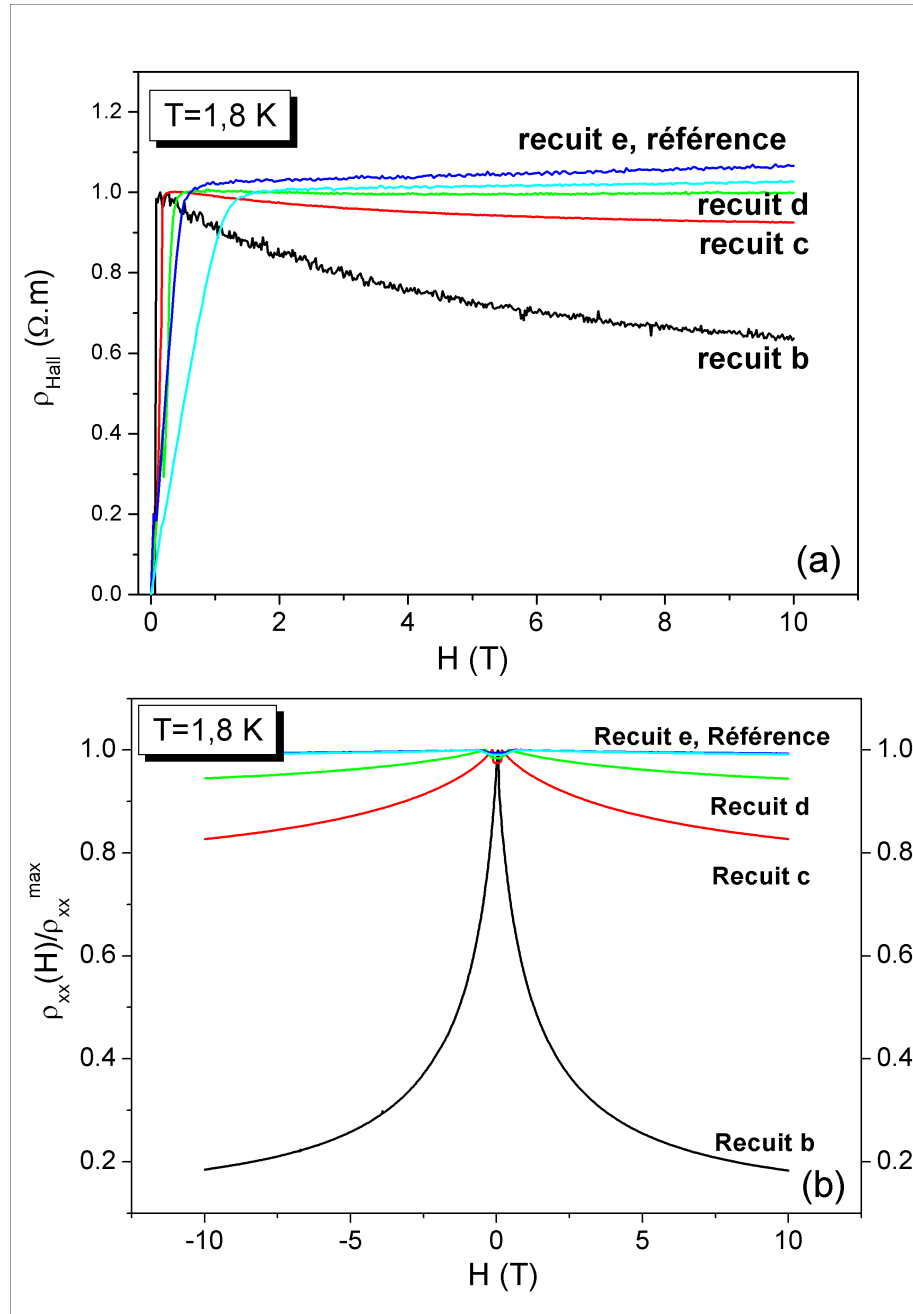


FIG. II.8 – Mesures à  $T = 1,8 \text{ K}$  normalisées par rapport à leur valeur en  $H_{\text{max}}$  maximisant  $\rho_{xx}$  : (a) Résistivité de Hall, (b) Résistivité de couche.

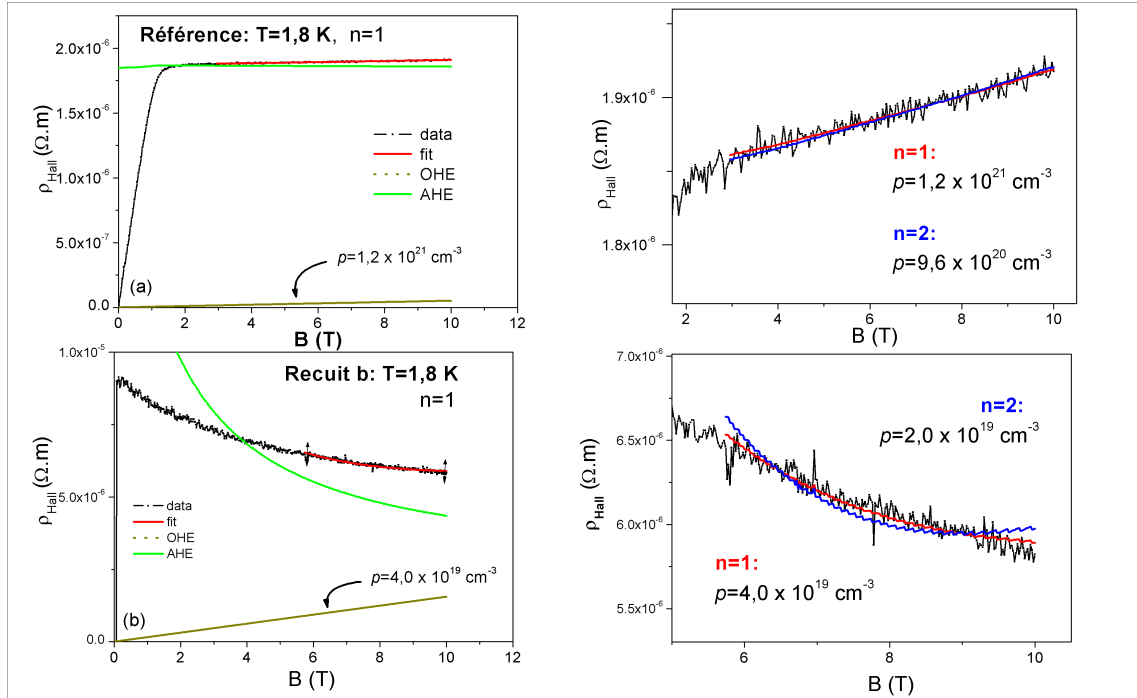


FIG. II.9 – Exemple d’ajustement de la résistivité de Hall pour deux dopages extrêmes. Les différentes contributions à la résistivité transverse sont représentées : effet Hall normal (OHE) et anormal (AHE). (a) Haute densité de porteurs pour l’échantillon de référence, le choix de  $n$  a peu d’incidence sur la qualité de l’ajustement (réalisé entre 2 et 10 T) ; (b) Basse densité de porteurs, recuit  $b$  : le choix  $n = 1$  donne un bien meilleur ajustement (réalisé entre 6 et 10 T).

T et 10 T, là où l’aimantation a la plus grande chance d’être effectivement saturée. En effet, comme nous le verrons un peu plus loin (p. 119), l’aimantation des échantillons à faible densité de porteurs sature progressivement. La contribution de  $\rho_{xx}$  étant très importante, le choix de  $n$  va fortement influencer la forme donnée à  $\rho_{xy}$ . Il apparaît ainsi sur la figure (II.9b) que les meilleurs ajustements sont obtenus pour  $n = 1$ , la courbure imposée par  $\rho_{xx}$  étant trop marquée en prenant  $n = 2$ .

L’ensemble des densités ainsi trouvées sont résumées dans le tableau (II.4). Les valeurs entre parenthèses correspondent à l’écart entre valeurs de  $p$  obtenues pour  $n = 1$  et  $n = 2$ . Les valeurs obtenues pour  $n = 2$  sont toujours supérieures à celles obtenues pour  $n = 1$ . Si elles sont généralement proches, c’est la qualité de l’ajustement qui varie fortement, en particulier à basse densité de porteurs. Dans la suite, nous nous référerons donc aux valeurs obtenues pour  $n = 1$ .

Les densités de porteurs trouvées pour le recuit  $e$  et la référence peuvent sembler très élevées. Cependant, en comparant avec la quantité nominale de manganèse, autour de 7%, cela correspond à un taux de compensation de l’ordre de 30%. Cette valeur est raisonnable au regard du nombre de doubles donneurs (atomes de manganèse interstitiels et d’arsenic en anti-sites) dans une couche recuite (voir **Partie 1, Chap. III**).

### II.4.4 Densité de porteurs : résumé et conclusions

Résumons enfin les densités de porteurs obtenues par les différentes techniques :

Echantillon	Effet Hall $T > T_c$ ( $cm^{-3}$ )	Effet Hall $H > 10 T$ ( $cm^{-3}$ )	Spectroscopie Raman ( $cm^{-3}$ )	$E_F$ (meV)
<b>Recuit b</b>	$2, 6 \cdot 10^{19} (\pm 1)$	$3, 0 \cdot 10^{19} (\pm 1)$	-	$34^*$
<b>Recuit c</b>	$8, 5 \cdot 10^{19} (\pm 6)$	$5, 3 \cdot 10^{19} (\pm 2)$	$8, 6 \cdot 10^{19} (\pm 2)$	63
<b>Recuit d</b>	$2, 2 \cdot 10^{20} (\pm 2)$	$1, 7 \cdot 10^{20} (\pm 0, 4)$	$1, 9 \cdot 10^{20} (\pm 0, 4)$	129
<b>Recuit e</b>	-	$8, 3 \cdot 10^{20} (\pm 0, 5)$	$2, 7 \cdot 10^{20} (\pm 0, 7)$	300
<b>Référence</b>	$2, 3 \cdot 10^{21} (\pm 2)$	$1, 1 \cdot 10^{21} (\pm 0, 1)$	$3, 2 \cdot 10^{20} (\pm 0, 6)$	326

TAB. II.4 – Densités de porteurs obtenues par effet Hall haute température, effet Hall fort champ, et spectroscopie Raman. Les cases vides correspondent à des valeurs non-physiques des variables d’ajustement. L’énergie de Fermi a été calculée par le modèle  $k.p$  décrit en **Partie 1** (\* voir note dans le texte page suivante).

#### Comparaison des différentes méthodes

Les valeurs de  $p$  trouvées à fort champ et basse température sont assez proches de celles trouvées par effet Hall haute température, y compris pour les échantillons peu dopés (recuits *b* et *c*), pour lesquels on pouvait pourtant s’attendre à un mécanisme de transport très différent à basse température. Les valeurs trouvées par effet Hall sont par ailleurs plus étalées que celles trouvées par spectroscopie Raman. Cela peut être attribué à la forte incertitude sur les constantes physiques (en particulier la masse effective des trous) entrant dans l’ajustement des spectres Raman à la fréquence plasmon.

Pour des raisons techniques, nous n’avons pu mettre en oeuvre la technique d’effet Hall à haut champ que tardivement. C’est néanmoins probablement celle qui conduit aux plus faibles barres d’erreurs : il y a peu de variables ajustables, aucune constante physique à incorporer (hormis la charge de l’électron), et les ajustements de courbes sont dans l’ensemble très bons.

Cependant, il faut garder à l’esprit que, comme en effet Hall haute température, l’ajustement se fait majoritairement sur la contribution d’effet Hall anormal qui est très supérieure à l’OHE, particulièrement à haute densité de porteurs<sup>3</sup>. Il suppose de plus que l’aimantation est totalement saturée, hypothèse qui est vraisemblablement mise en défaut pour des échantillons peu dopés, où  $M$  augmente très lentement avec le champ. Enfin, il est possible de remettre en question le domaine de validité du modèle utilisé : la relation (II.3) est en effet purement phénoménologique, et l’on peut imaginer que dans certaines conditions, la résistivité de Hall ne se résume pas à une simple somme de ces deux contributions indépendantes.

<sup>3</sup> Une astuce de calcul consiste à faire l’ajustement, non pas sur l’équation (II.3), mais sur sa *dérivée*. La faible pente de  $\rho_{xy}$ , alliée au bruit des mesures n’a cependant pas permis de mieux conclure par ce biais.

Nous avons également fait figurer à titre indicatif une estimation de l'énergie de Fermi de chaque échantillon, correspondant à la densité de porteurs déterminée en effet Hall haut champ. Elles ont été calculées par Jan Zemen (Institut of Physics, Prague) en utilisant un modèle  $k.p$  à six bandes, avec  $x_{Mn}^{eff} = 5\%$ ,  $\epsilon_{xx} = -0,2\%$ , et  $T = 0 K$ . L'aimantation est prise selon l'axe  $[001]$ , et le zéro de l'énergie de Fermi est pris en haut de bande de valence, au point  $\Gamma$  (en l'absence d'échange). Ce calcul nous permet, à nouveau, de mettre en évidence les énergies de Fermi très élevées que l'on peut atteindre dans  $(Ga,Mn)As^4$ .

### Température de Curie, densité de porteurs, et champ moyen

Un des buts de cette étude était d'évaluer la validité des prévisions de champ moyen pour la température de Curie,  $T_c \propto x_{Mn}.p^{1/3}$ . Il était important de réaliser ces mesures sur des échantillons issus d'une même couche, étant donné que la température de Curie est fortement dépendante du mode de croissance de la couche. Notre technique d'hydrogénation/recuits a bien permis de faire des mesures à concentration de manganèse constante.

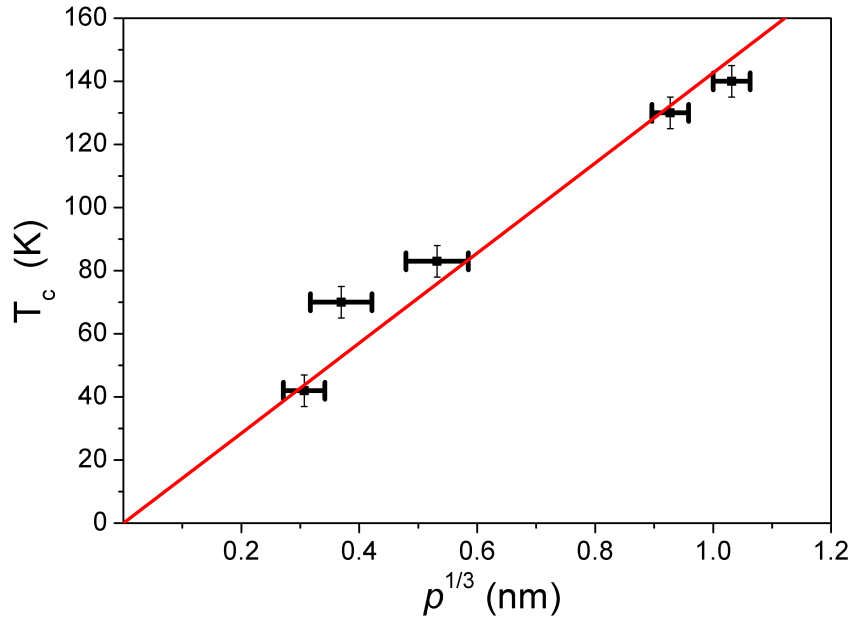


FIG. II.10 – Température de Curie en fonction de la valeur moyenne de  $p^{1/3}$ . Le trait plein est un ajustement linéaire.

La figure II.10 représente  $T_c(p^{1/3})$ , où les valeurs horizontales extrêmes sont les densités de porteurs trouvées pour  $n = 1$  ou  $n = 2$ . Le faible nombre de points ne permet, certes, pas de conclure totalement, mais l'ajustement de nos données expérimentales à la loi de champ moyen est bon. Rappelons que cette loi en  $p^{1/3}$  est

<sup>4</sup> Un calcul de  $E_F$  pour le recuit  $b$  est cependant à prendre avec précaution : la densité de porteurs est tellement basse qu'il est peu probable que l'on soit dans un régime de porteurs délocalisés, mais plutôt de type "bande d'impureté". L'étude des courbes  $\rho_{xx}(T)$  confirmera cette hypothèse (cf. § II.8.1, p. 130).

basée sur l'hypothèse de bandes paraboliques, et d'une masse effective constante en fonction de  $p$ .

Cette partie sur la détermination de la densité de porteurs de nos échantillons a pu paraître longue. Au delà des valeurs finales auxquelles elle a abouti, elle visait avant tout à souligner les précautions avec lesquelles il faut prendre des indications de densités de porteurs dans (Ga,Mn)As, et donc d'éventuelles comparaisons quantitatives à des modèles théoriques. Ce manque de fiabilité sur la concentration en trous demeure un réel problème expérimental dans l'étude de (Ga,Mn)As.

## II.5 Cycles d'hystérésis

Après avoir déterminé expérimentalement les densités de porteurs et les températures de Curie de la série d'échantillons, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'anisotropie magnétique, en étudiant les cycles d'hystérésis pour des champs magnétiques parallèles et perpendiculaires au plan.

Une des premières choses à vérifier était si l'anisotropie magnétique de nos échantillons suivait la tendance calculée par Dietl *et al.* [61] pour des densités de porteurs décroissantes : d'une part un basculement de l'axe facile d'une configuration parallèle à une configuration perpendiculaire à la couche (Fig. II.11 a) ; et d'autre part une évolution des axes faciles dans le plan en augmentant la température (Fig. II.11 b).

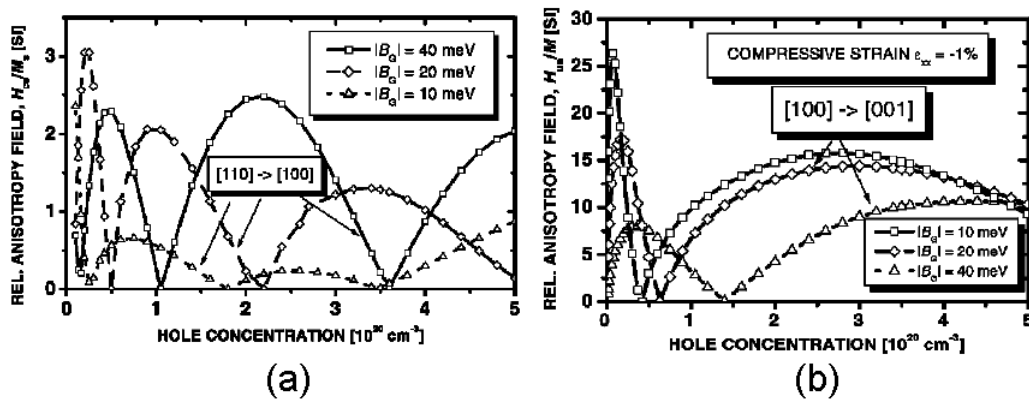


FIG. II.11 – D'après Dietl *et al.* [61]. Calculs en champ moyen du champ d'anisotropie en fonction de la densité de porteurs, pour une couche en forte compression ( $\epsilon_{xx} = -1\%$ ). (a) Dans le plan, il est pris égal à  $H_c = 2|K_4|/M$ . (b) Hors du plan, il est défini de façon relative par :  $H_{un} = |\frac{2}{M}[F_c([001]) - F_c([100])] + 4\pi M|$ . La valeur de splitting  $|B_G| = 30 \text{ meV}$  correspond à l'aimantation à saturation d'une couche  $Ga_{0,95}Mn_{0,05}As$ . Rappelons qu'une diminution de  $|B_G|$  correspond à une augmentation de la température.

### II.5.1 Champ magnétique perpendiculaire au plan

Les cycles d'hystérésis obtenus en effet Hall (Fig. II.12) montrent une forte évolution de l'anisotropie magnétique dans la série.

La couche de référence et le recuit *e* ont un comportement quasiment identique : une augmentation progressive de la résistivité de Hall, qui sature autour de 0,5 T. Elle correspond à une sortie progressive de l'aimantation hors du plan : l'axe [001] est un axe difficile.

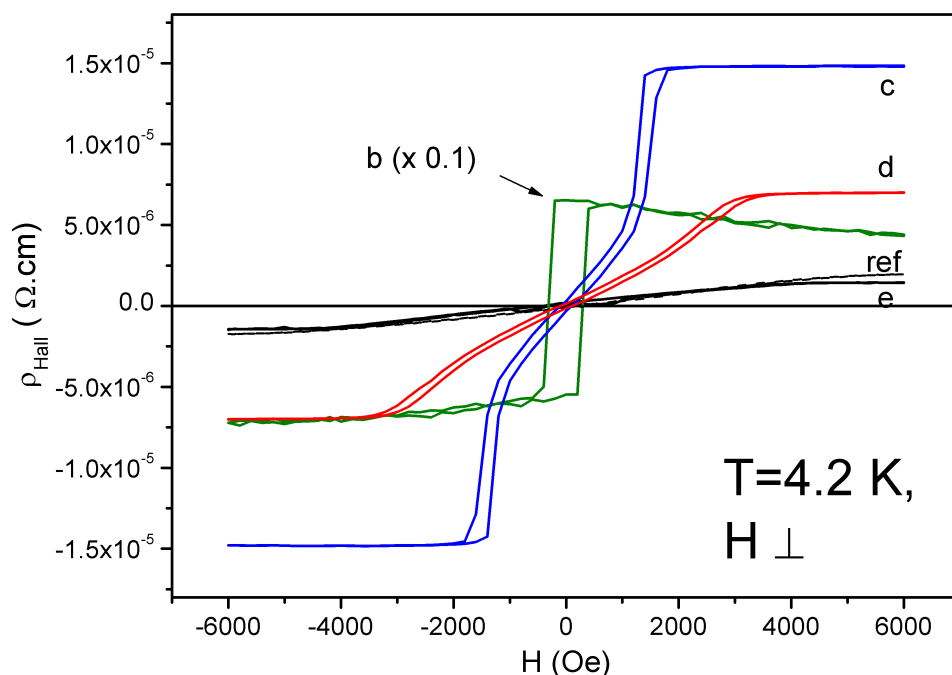


FIG. II.12 – Cycles d'hystérésis à  $T = 4,2 \text{ K}$  obtenus en effet Hall anormal, avec le champ magnétique appliqué perpendiculairement à la couche.

L'échantillon *b* a au contraire un cycle carré : [001] est un axe facile. Lorsque la température augmente, le cycle se referme, l'axe facile rebascule dans le plan autour de  $T = 20 \text{ K}$ .

Les échantillons *c* puis *d* sont dans un régime intermédiaire : le cycle s'est refermé, et l'axe facile repasse progressivement dans le plan, avec une saturation de l'aimantation à respectivement 0,15 T et 0,30 T. Ces champs de saturation  $H_{\text{max}}$  correspondent aux champs d'anisotropie, et demeurent inférieurs à ceux de l'échantillon de référence, qui a un axe facile purement planaire.

### II.5.2 Champ magnétique parallèle au plan

Le champ magnétique est appliqué parallèlement au bord de l'échantillon, le long des axes cristallographiques  $\langle 110 \rangle$ , et l'aimantation est mesurée par magnétométrie SQUID (Fig. II.13). Les directions cristallographiques absolues  $[110]$  et  $[1\bar{1}0]$  ayant

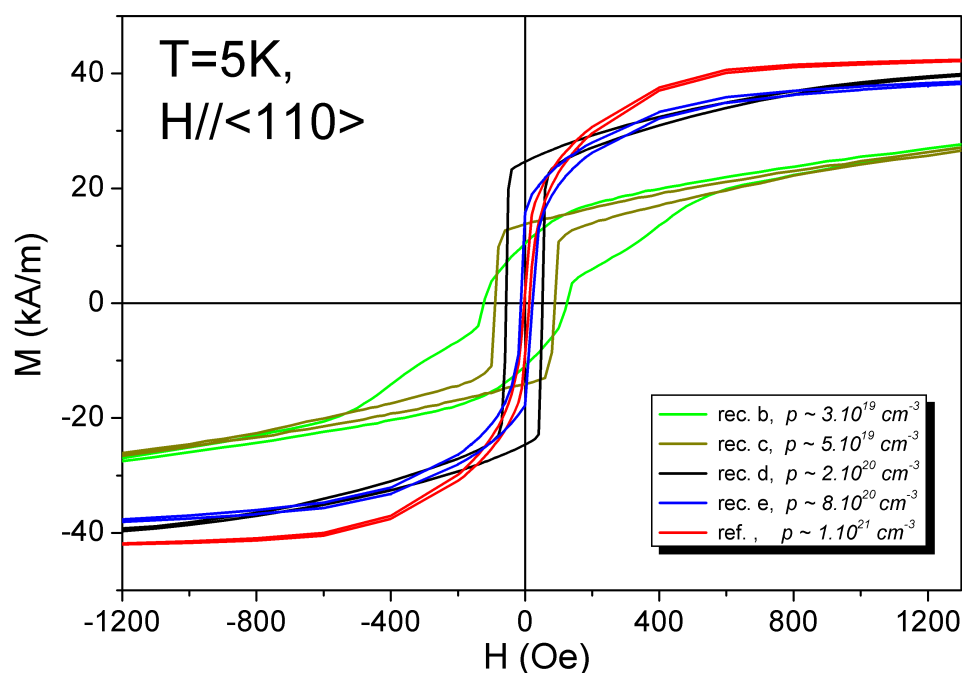


FIG. II.13 – Cycles d'hystérésis obtenus à  $T=5$  K en magnétométrie SQUID avec le champ magnétique le long des axes cristallographiques. Les densités de porteurs indiquées sont celles trouvées par effet Hall à haut champ.

été perdues lors de la fabrication des échantillons, nous nous contenterons de parler d'axes  $\langle 110 \rangle$ , en gardant à l'esprit qu'il peut s'agir de l'un ou l'autre. La distinction entre ces deux axes a été faite a posteriori (voir p. 123).

### Forme des cycles d'hystérésis, champ coercitifs

A  $T = 5$  K, les champs coercitifs varient fortement avec la densité de porteurs, en passant de 140 Oe pour le recuit *b*, à 12 Oe pour les échantillons les plus dopés, le recuit *e* et la référence. Potashnik *et al.* [179] avaient déjà observé cette tendance sur des échantillons de concentrations en manganèse (et donc en porteurs) croissantes. Ils attribuaient alors la baisse du champ coercitif à la suite du recuit, à une réduction du nombre d'atomes  $Mn_i$ , qu'ils supposaient être des centres piégeants lors du retournement d'aimantation. Notre approche montre cependant que  $H_c$  diminue quand  $p$  augmente, à dopage en éléments magnétiques ( $Mn_i$  et  $Mn_{Ga}$ ) constant. Nous verrons plus loin que cela découle entre autres de l'évolution des coefficients d'anisotropie planaire  $K_{4//}$  et  $K_{2//}$  avec  $p$ .

L'aimantation à rémanence est toujours inférieure à l'aimantation à saturation,  $M_{sat}$  : les axes  $\langle 110 \rangle$  ne sont jamais axes faciles à basse température.

Remarquons que le recuit *b* a un cycle ouvert pour un champ appliqué **dans le plan** (Fig. II.13), et **perpendiculaire au plan** (Fig. II.12), avec un axe facile le long de  $[001]$ . A basse densité de porteurs (recuits *b* et *c*), l'aimantation se retourne



en plusieurs étapes, avant de saturer très progressivement à haut champ (vers 1-2 T). Cette saturation progressive, à des champs bien supérieurs au champ d'anisotropie de (Ga,Mn)As ( $\approx 0,6 T$ ) est vraisemblablement une composante paramagnétique qui vient se superposer à l'ordre ferromagnétique établi. Les porteurs sont en effet rapidement saturés, alors que les ions manganèse continuent de se polariser, comme cela a été vu dans des échantillons faiblement dopés de (Ga,Mn)As [164]. Cette coexistence d'une pente paramagnétique à haut champ, et d'une aimantation à rémanence non-nulle a également déjà été observée dans (In,Mn)As [162], où elle est justifiée par l'alignement progressif des spins de polarons magnétiques cantés à bas champ.

Pour les échantillons plus dopés au contraire, le retournement d'aimantation est continu, et les échantillonsaturent en dessous en 0,1 T, et à des valeurs comparables, autour de  $40 (\pm 5) kA/m$ . En prenant  $5 \mu_B$  par atome de manganèse, cette valeur correspond à une concentration de manganèses actifs autour de  $[Mn^{eff}] = 4,5 (\pm 0,5)\%$ . L'écart à la valeur déterminée en diffraction RX peut être attribué à des paires d'ions manganèse gelées en configuration anti-ferromagnétique. Remarquons que la densité de porteurs trouvée en effet Hall pour l'échantillon de référence (qui ne contient pas d'hydrogène),  $p = 1,1 \cdot 10^{21} cm^{-3}$ , n'est alors plausible qu'en supposant une très faible quantité de défauts dans la couche<sup>5</sup>.

### Aimantations à saturation

Une des conditions que nous avons posées à la validité de cette étude était la conservation du nombre de manganèses actifs à densité de porteurs variables. La courbe de résistivité relevée pendant le recuit (voir Fig. II.1, p. 103) a déjà montré que l'on peut raisonnablement penser que la faible quantité de manganèses interstitiels s'étant échappé de la couche ( $\approx 10^{18} cm^{-3}$ ) a permis de conserver un nombre de manganèses en position substitutionnelle identique au cours des différents recuits. Une démonstration plus probante faisait néanmoins appel à des mesures d'aimantations à saturation.

Nous avons donc cherché à comparer les aimantations  $M_{sat}$  à partir des excursions SQUID à haut champ. Cela nous a posé un réel problème expérimental, nos courbes SQUID à haut champ étant généralement inexploitable. Malgré des essais répétés, sur des SQUID différents, nous n'avons pas réussi à avoir des excursions propres, et physiques, à haut champ et à 5 K pour les échantillons de basse densité de porteurs. Malgré une normalisation soignée du signal SQUID brut, les valeurs de l'aimantation à saturation en particulier correspondaient à des concentrations en manganèse peu réalistes de plus de 15%.

---

<sup>5</sup> D'après la **Partie 1, Chap. III**, la densité effective de porteurs est donnée par :  $p^{eff} = [Mn_{Ga}] - 2 * ([Mn_i] + [As_{Ga}])$  avec  $[Mn^{eff}] = [Mn_{Ga}] - [Mn_i]$ , soit  $p^{eff} = [Mn^{eff}] - [Mn_i] - 2[As_{Ga}]$ .

## Contribution des trous à l'aimantation

Il est par ailleurs intéressant d'estimer la contribution attendue de la polarisation des trous à l'aimantation totale, en fonction de la densité de porteurs. L'aimantation apportée par les trous a deux composantes : une partie de spin, et une partie orbitale. La première résulte du champ moléculaire moyen créé par les manganèses polarisés et vu par les trous, alors que la deuxième est purement liée à l'interaction spin-orbite. Cette contribution des courants diamagnétiques ne sera présente que dans le cas de porteurs délocalisés, et est de signe opposé à la partie de spin. En prenant  $p \approx 6.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $x_{Mn}^{eff} = 5\%$ , Sliwa *et al.* ont calculé que l'aimantation des trous pouvait représenter jusqu'à 8,5% de  $M_{tot}$ , avec un signe opposé (Fig. II.14). Pour une couche comme la nôtre, contenant  $\approx 5\%$  de manganèses actifs, cela équivaudrait donc à une augmentation faible de  $3 \text{ kA/m}$  de l'aimantation à saturation en passant de l'échantillon de référence à l'échantillon totalement hydrogéné, le moins dopé.

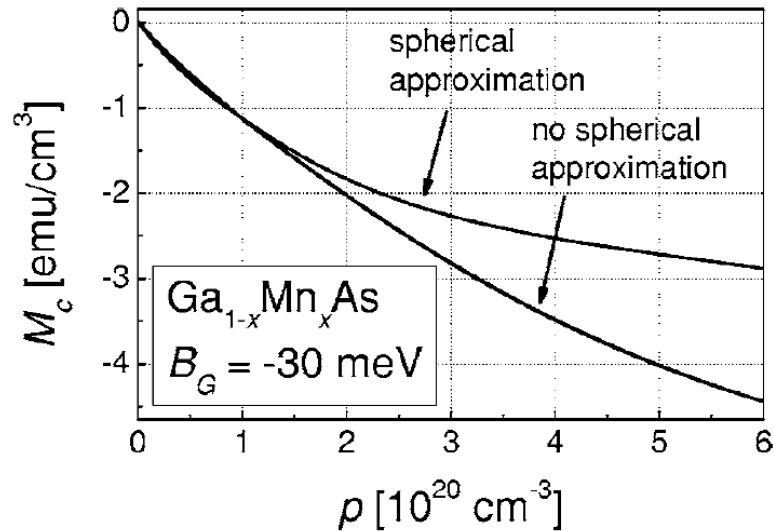


FIG. II.14 – D'après Sliwa *et al.* [214] : contribution du gaz de trous à l'aimantation, en fonction de la densité de porteurs. Simulations en approximation sphérique, en prenant les coefficients de Luttinger  $\gamma_2 = \gamma_3$ , ou avec les paramètres réels de GaAs. Le splitting de spin de  $-30 \text{ meV}$  correspond à la valeur de l'aimantation à saturation pour  $x_{Mn} = 5\%$ .

Les cycles d'hystérésis donnent une première indication de l'évolution des axes faciles dans notre série d'échantillons. Ils montrent également que pour une densité de porteurs suffisamment basse, le cycle  $M(H)$  peut être ouvert pour un champ magnétique appliqué dans le plan, et perpendiculairement au plan.

La forme des cycles, ainsi que l'évolution des champs coercitifs sont une conséquence directe de l'évolution de l'anisotropie magnétique dans notre série, qui peut être traduite par des coefficients d'anisotropie phénoménologiques  $K_i$ . Des mesures de Résonance Ferromagnétique dans différentes configurations de champ permettent d'avoir accès expérimentalement à ces constantes.

## II.6 FMR et coefficients d'anisotropie magnétique

### II.6.1 Spectres FMR

Des spectres FMR ont été mesurés par K. Khazen (INSP, Paris VI) pour les échantillons *b*, *c*, *d*, *e* et référence entre  $T = 4 K$  et  $T_c$ , dans deux configurations différentes (rotation du champ dans le plan de la couche, ou dans un plan perpendiculaire, voir **Partie 1**, § II.2).

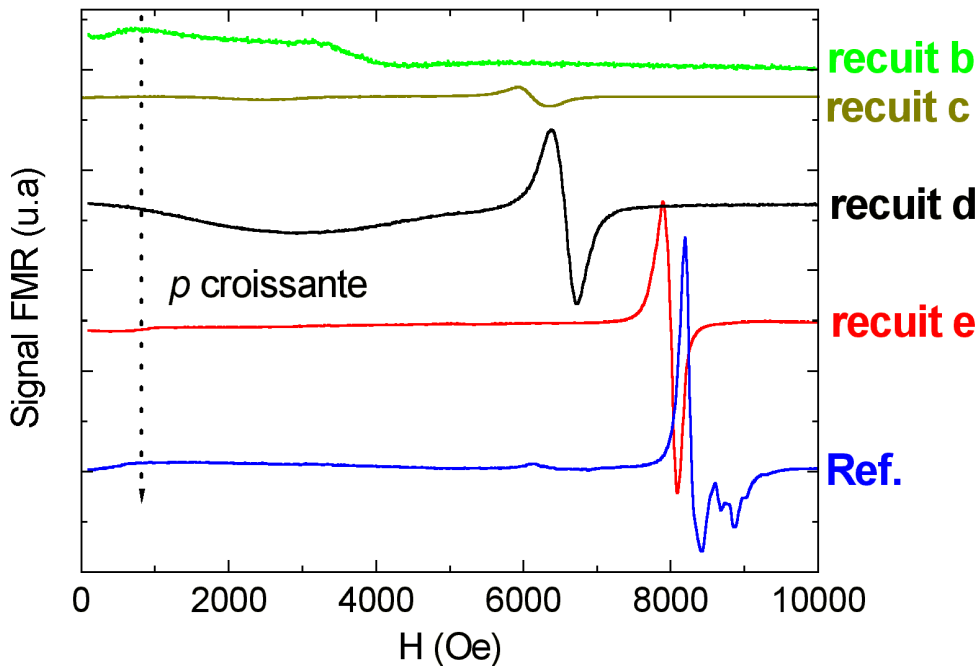


FIG. II.15 – Spectres FMR à 20 K, pour  $H//[001]$  pour l'échantillon de référence, et les recuits *b* à *e*. Les spectres ont été mesurés avec le même gain. Le champ de résonance augmente avec  $p$ , à mesure que l'anisotropie uniaxiale augmente.

Une série de spectres FMR typiques, pour  $T = 20 K$  et  $H//[001]$  est présentée Fig. II.15. L'évolution la plus frappante dans la série d'échantillons est la diminution du champ de résonance avec la densité de porteurs, reflet direct des modifications de l'anisotropie magnétique. A 20 K, tous les échantillons ont un axe facile dans le plan, les champs de résonance sont donc tous supérieurs à la valeur 3300 Oe, correspondant à un facteur de Landé  $g=2$ . Remarquons par ailleurs que la largeur de pic augmente quand  $p$  diminue, et cela quelle que soit l'orientation du champ magnétique. Cette largeur est reliée au facteur d'atténuation, ainsi qu'à des inhomogénéités de couche. Il est raisonnable de penser que c'est la présence d'hydrogène qui diminue l'homogénéité de la couche, et élargit les spectres. Par ailleurs, l'échantillon de référence a, en plus d'un mode uniforme à 8000 Oe, une série de pics basse intensité à plus haut champ. L'origine de ces pics n'a pas été clairement identifiée.

Se trouvant à plus fort champ que le champ de résonance, il est peu probable qu'il s'agisse d'ondes de spin associées au mode principal.

### II.6.2 Axes faciles magnétiques entre 4 K et $T_c$

A partir des champs de résonance dans les configurations  $H//[001]$ ,  $[100]$ ,  $[110]$ , et des mesures d'aimantation, les coefficients d'anisotropie magnétique peuvent être calculés, ainsi que la simulation angulaire des champs de résonance<sup>6</sup>.

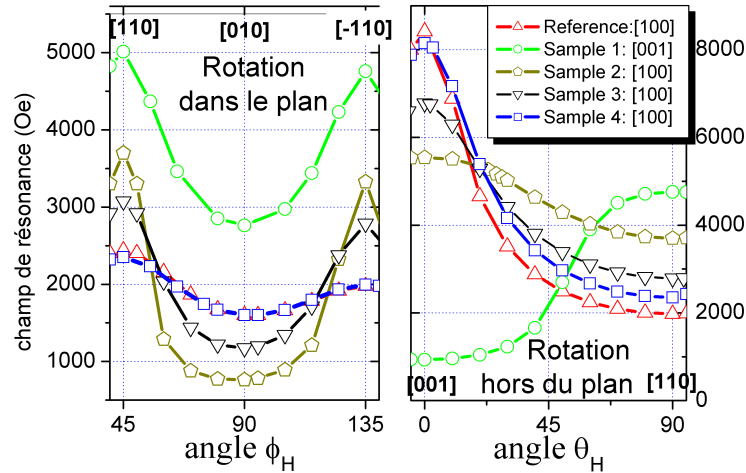


FIG. II.16 – Variations angulaires des champs de résonance à 4 K, pour une rotation du champ magnétique dans un plan parallèle à la couche (1), ou perpendiculaire à la couche (2). Symboles : points expérimentaux, lignes : simulations. L'axe facile correspond à la direction donnant un champ de résonance minimal. Ils sont indiqués pour chaque échantillon dans la légende.

Les variations angulaires (Fig. II.16) donnent accès de façon immédiate à l'axe facile de l'échantillon, celui-ci correspondant au champ de résonance le plus faible. En suivant cette procédure entre 4 K, et  $T_c$ , les axes faciles magnétiques de notre couche ont été déterminés sur une large gamme de densité de porteurs et de températures (Fig. II.17a).

A  $T = 4 K$ , nous confirmons que  $[001]$  est l'axe facile du recuit  $b$ , et que les axes  $\langle 110 \rangle$  sont axes difficiles pour tous les autres échantillons, l'aimantation facile se trouvant le long de  $[100]$ . La simulation angulaire (Fig. II.16) met par ailleurs en évidence que les axes  $[110]$  et  $[1\bar{1}0]$  ne sont pas équivalents : l'anisotropie entre ces deux axes est faible (400 Oe), mais bien présente.

<sup>6</sup> Trois équations (correspondant aux 3 configurations de champ magnétique), ainsi que la mesure expérimentale de  $M_{sat}$  ne nous permettent de déterminer que les 4 inconnues  $K_i$ , en prenant le facteur de Landé comme un paramètre connu. Pour simplifier, il a été pris constant et égal à 2 pour tous les échantillons. Il s'agit cependant d'une approximation, car il varie avec le dopage entre 2,00 et 2,77, comme l'ont montré Liu *et al.* expérimentalement [133].

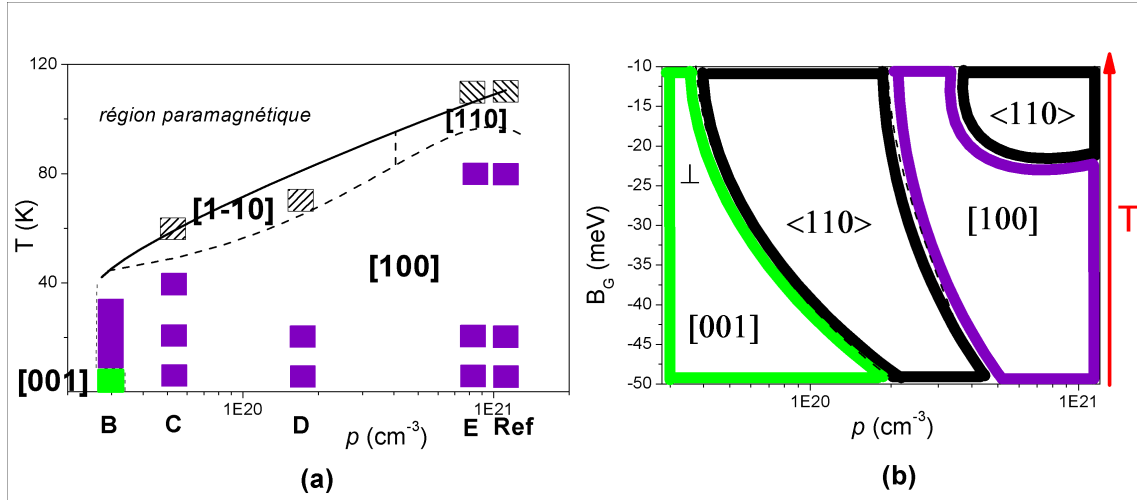


FIG. II.17 – Axes faciles magnétiques en fonction de la température et de la densité de porteurs. Les séparations entre domaines ne sont qu'indicatives. (a) Résultats expérimentaux obtenus par FMR pour cinq échantillons de densités de porteurs croissantes, avec  $x_{Mn}^{eff} \approx 5\%$ . (b) D'après Dietl *et al.* [61] pour une couche en compression ( $\epsilon_{xx} = -1\%$ ). Le splitting  $B_G$  est proportionnel à l'aimantation, et donc inversement proportionnel à la température, -30 meV correspondant à la saturation de l'aimantation d'une couche  $Ga_{0,95}Mn_{0,05}As$ .

En **augmentant la température**, l'axe facile perpendiculaire du recuit  $b$  bascule dans le plan, le long de l'axe [100] à  $T = 10$  K. Cela confirme les mesures de magnéto-transport, qui montraient une fermeture du cycle du recuit  $b$  avec la température. Les échantillons les plus dopés subissent également des réorientations d'axe facile, dans le plan cette fois-ci, pour des températures autour de  $T = 0,8T_c$  : les recuits  $c$  et  $d$  voient leur axe facile passer de [100] à  $[1\bar{1}0]$ , et les échantillons très dopés (recuit  $e$  et référence), de [100] à [110].

La plupart de ces réorientations d'axes faciles magnétiques avec la température avaient déjà été observées [197, 229], sur des échantillons plus épais (300 nm), ou moins dopés [91]. L'intérêt de nos expériences est de démontrer que ces résultats restent valables sur de larges gammes de densités de porteurs (presque 2 ordres de grandeurs), et à densité de manganèse fixée.

Ce diagramme d'anisotropie magnétique ( $T, \rho$ ) correspond en partie à ce qui a été calculé par Dietl *et al.* (Fig. II.17 b), à la différence près qu'ils n'ont pas tenu compte de l'anisotropie uniaxiale  $K_{2//}$  distinguant les axes [110] et  $[1\bar{1}0]$ . Ils prédisent entre autres l'existence d'un large intervalle de densité de porteurs pour lequel [100] est axe facile magnétique. Si l'accord est dans l'ensemble bon, nous n'avons cependant pas observé le domaine d'axe facile [110] à basse densité de porteurs ; et les réorientations d'axes faciles ont toujours été observées dans le sens [100]  $\rightarrow$  <110>. De même, pour le recuit  $b$ , la transition s'est faite directement de l'axe [001] à l'axe [100], sans passer par <110>.

Rappelons cependant que ces calculs de champ moyen ont été effectués pour des déformations épitaxiales presque cinq fois plus élevées que les  $\epsilon_{xx}$  expérimentales.

Soulignons enfin que la contrainte n'est pas exactement constante dans nos cinq échantillons : elle diminue en valeur absolue à mesure que la densité de porteurs augmente (Tab. II.1). En suivant à nouveau les calculs de Dietl de l'anisotropie en fonction de la déformation (Fig. 11 de Ref. [61]), cette faible variation de  $\epsilon_{xx}$  en compression n'aura pas d'influence notable sur le champ d'anisotropie uniaxial perpendiculaire, et vraisemblablement aucune sur les champs d'anisotropie planaires.

### *Distinction des axes [110] et $[\bar{1}\bar{1}0]$*

La perte de la distinction entre les axes [110] et  $[\bar{1}\bar{1}0]$  pendant la fabrication de nos échantillons s'est révélée un réel handicap pour mener notre analyse proprement jusqu'au bout. Plusieurs techniques existent néanmoins pour retrouver l'orientation originale de ces axes.

Nous avons tout d'abord cherché à repérer sur la surface des échantillons des défauts orientés préférentiellement selon l'un des 2 axes cristallographiques. Ces défauts peuvent apparaître en surface, et reflètent la différence de réactivité chimique des empilements atomiques III et V (liaisons pendantes non-satisfaites). En repérant (en microscopie optique) quelques défauts allongés à la surface de nos échantillons, un premier jeu d'orientations [110]/ $[\bar{1}\bar{1}0]$  a été déduit par comparaison avec une couche d'axes connus.

Puis ces résultats ont été confrontés aux mesures FMR. Nous avons supposé, en accord avec la littérature [132], que l'axe le plus difficile des deux était systématiquement [110], à  $T = 4\text{ K}$ , et pour toutes les densités de porteurs. Les orientations absolues ainsi déterminées se corrélaient bien avec celles trouvées par identification de défauts anisotropes à la surface des échantillons. Nous utiliserons donc ces orientations dans la suite de l'étude, tout en gardant à l'esprit qu'il ne s'agit pas d'une détermination absolue.

## II.6.3 Coefficients d'anisotropie magnétique

Les champs d'anisotropie trouvés par FMR (Table II.5 et Fig. II.18) sont similaires à ceux trouvés dans la littérature, à épaisseur de couche, concentration en manganèse, ou densité de porteurs comparables [217, 139, 135]<sup>7</sup>.

A basse température, les champs d'anisotropie  $H_i$  varient généralement de façon monotone avec  $p$ . Les variations les plus remarquables sont celles des champs d'anisotropie cubiques :  $H_{4//}$  est divisé par six, et  $H_{4\perp}$  multiplié par quatre lors d'une variation d'un ordre de grandeur de la concentration en trous. Contrairement à une étude de Liu *et al.* [133], l'approximation  $|H_{4//}| \gg |H_{4\perp}|$  n'est pas valable dans nos échantillons : le poids relatif, et le signe de ces deux coefficients évoluent en effet fortement lorsque l'on varie la densité de porteurs. Remarquons par ailleurs que les  $H_i$  du recuit  $e$  et de la référence sont proches (écart maximal de 30%), montrant à nouveau le peu de dommage fait à la couche lors de l'hydrogénation.

A 4 K, l'**anisotropie planaire** est nettement dominée par le terme  $H_{4//}$ , et diminue avec  $p$ . Ce comportement a été prédit par Dietl et Abolfath [1, 61], en champ moyen, et sans tenir compte de la contribution uniaxiale planaire,  $H_{2//}$ . En utilisant

<sup>7</sup> Rappelons que certains auteurs ne différencient pas  $K_{4//}$  et  $K_{4\perp}$ , qu'ils appellent simplement  $K_c$ , et que  $K_2$  est parfois appelé  $K_u$ .

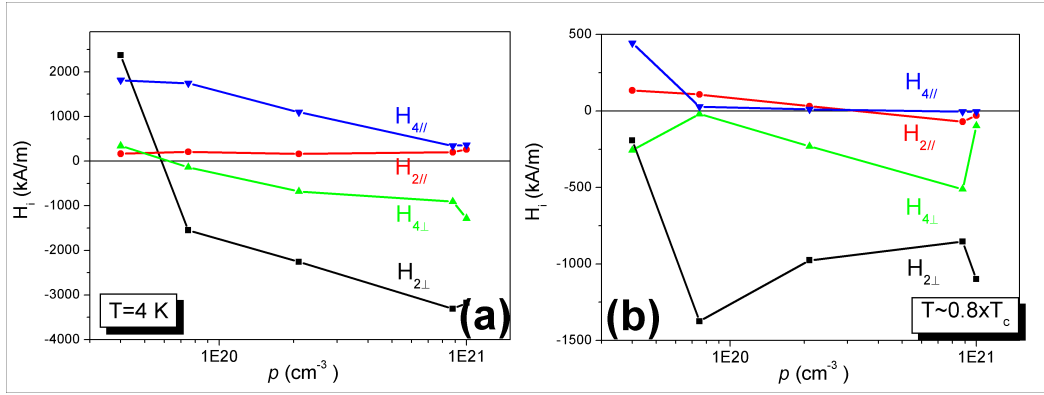


FIG. II.18 – Champs d’anisotropie magnétique en fonction de la densité de porteurs : ils sont déterminés par FMR, et sont reliés aux coefficients d’anisotropie magnétique par  $H_i = 2K_i/2$ . (a) A  $T = 4 K$  l’anisotropie uniaxiale perpendiculaire domine fortement, elle est induite par la contrainte épitaxiale subit par la couche. (b) Proche de la température de Curie, toutes les anisotropies s’effondrent, sauf  $H_{2\perp}$ .

$H_i$ (Oe)	$H_{2\perp}$		$H_{2//}$		$H_{4\perp}$		$H_{4//}$	
	4 K	0,8 $T_c$	4 K	0,8 $T_c$	4 K	0,8 $T_c$	4 K	0,8 $T_c$
<b>Recuit b</b>	2373	-193	164	134	341	-256	1815	444
<b>Recuit c</b>	-1551	-1375	208	108	-137	-19	1745	27
<b>Recuit d</b>	-2259	-976	163	31	-678	-231	1099	11
<b>Recuit e</b>	-3311	-854	200	-70	-908	-511	342	-5
<b>Référence</b>	-3178	-1099	261	-30	-1293	-97	362	-4

TAB. II.5 – Champs d’anisotropie extraits de mesures FMR à  $T = 4 K$ , et à  $T = 0,8 T_c$  (déterminée par FMR).

$x_{Mn}^{eff} = 5\%$ ,  $T = 0 K$ , et  $J_{pd} = 50 meV.nm^{-3}$ , Abolfath *et al.* montrent en effet que l’anisotropie planaire cubique augmente lorsque  $p$  diminue, jusqu’à une valeur critique de  $p = 2.10^{19}cm^{-3}$  à partir de laquelle elle diminue (voir Fig. I.7, **Partie 1**). Il semble donc que nos échantillons correspondent bien au premier régime, mais qu’ils soient encore trop dopés pour explorer le second.

Le terme d’anisotropie le plus large est toujours le terme perpendiculaire uniaxial,  $H_{2\perp}$ , qui peut être jusqu’à dix fois plus élevé que sa contrepartie planaire,  $H_{2//}$ .  $H_{2\perp}$  augmente avec  $p$ , en accord avec d’autres études [133, 235], alors que  $H_{2//}$  reste à une valeur à peu près constante de 200 Oe (à 4 K). Il ne varie que légèrement avec la température, et semble donc globalement peu affecté par de fortes modifications au sein de la bande de valence. Cela pourrait confirmer que l’origine de cette anisotropie n’est pas, comme les autres termes, dans l’anisotropie de la BV, mais qu’elle a plutôt une origine structurale (cf. **Partie 1**, § I.5.2).

Les anisotropies uniaxiales diminuent avec la température, après avoir atteint un maximum autour de 20-30 K, comme cela a déjà été observé par d’autres études FMR [133, 133, 235]. Ce comportement non-monotone en température est cohérent avec les calculs de champ moyen (voir par exemple la Fig. III.1 du **Chap. III**). Le terme  $H_{2\perp}$  est par ailleurs le seul à demeurer appréciable jusqu’à  $T_c$ , où il converge

vers une valeur de 1000 Oe pour tous les échantillons. Ces observations permettent de confirmer que, au premier ordre du moins, **(Ga,Mn)As peut bien être considéré comme un aimant ferromagnétique uniaxial**. Ce résultat sera utile lors de l'étude des domaines magnétiques (**Partie 4**).

## II.7 Mécanismes de retournement d'aimantation

Une fois les champs d'anisotropie obtenus, nous avons cherché à comprendre plus précisément la forme des cycles d'hystérésis à 4 K, en modélisant le profil d'énergie libre des échantillons, en fonction de leurs coefficients d'anisotropie, et de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes cristallographiques.

En suivant la procédure de Liu *et al.* [134], nous avons donc calculé la densité d'énergie libre  $F$  par atome de manganèse, en ne tenant pas compte des fluctuations thermiques, et en supposant les champs d'anisotropie indépendants du champ magnétique<sup>8</sup>. Afin de comparer cette énergie aux fluctuations thermiques  $k_B T$ , il serait en réalité plus correct de la calculer pour *tous* les atomes de manganèse compris dans l'échantillon (si le renversement de l'aimantation se fait de façon cohérente), ou dans le volume de nucléation  $V_{nuc}$  (si le renversement de l'aimantation se fait par nucléation/propagation). Le premier mécanisme de renversement est assez peu probable pour nos couches. A ce stade de l'étude cependant, nous étions incapables de donner un ordre de grandeur réaliste de  $V_{nuc}$  pour le deuxième mécanisme. L'énergie libre  $F$  a donc été calculée par atome de manganèse, tout en gardant à l'esprit cette remarque. L'équation suivante a été utilisée, en y injectant l'aimantation trouvée par magnétométrie,  $M(T)$ , et en prenant  $5 \mu_B$  par atome :

$$\begin{aligned}
 F = & -M.H[\cos\Theta\cos\Theta_H + \sin\Theta\sin\Theta_H\cos(\phi - \phi_H)] - 2\pi M^2 \sin^2\Theta \\
 & - \frac{H_{2\perp}M}{2}\cos^2\Theta - \frac{H_{4\perp}M}{4}\cos^4\Theta - \frac{H_{4//}M}{16}(3 + \cos 4\phi)\sin^4\Theta \\
 & - \frac{H_{2//}M}{2}\sin^2\Theta\sin^2(\phi - \frac{\pi}{4})
 \end{aligned} \tag{II.4}$$

Pour chaque échantillon, les profils  $F(\Theta, \phi = 0)$  ou  $F(\phi, \Theta = 90^\circ)$  ont été tracés, avec le champ magnétique perpendiculaire à la couche, ou dans le plan (axes de coordonnées définis en **Partie 1, Fig. II.5**). Pour chaque champ magnétique appliqué, la position de l'aimantation à l'équilibre est ensuite déterminée par le minimum local de la courbe d'énergie libre. Les positions d'équilibre simulées ont ensuite été corrélées aux cycles d'hystérésis expérimentaux obtenus en magnéto-transport, ou en magnétométrie. Quelques configurations représentatives sont détaillées dans les paragraphes qui suivent, mais les conclusions peuvent être étendues à l'ensemble des échantillons.

<sup>8</sup> Cette dernière approximation demeure vraie tant que le champ appliqué est supérieur ou égal aux champs de résonance de la couche. Elle ne sera donc plus tout à fait valable à faible champ magnétique ( $H < 3000$  Oe), où nous continuerons néanmoins d'utiliser ces valeurs.



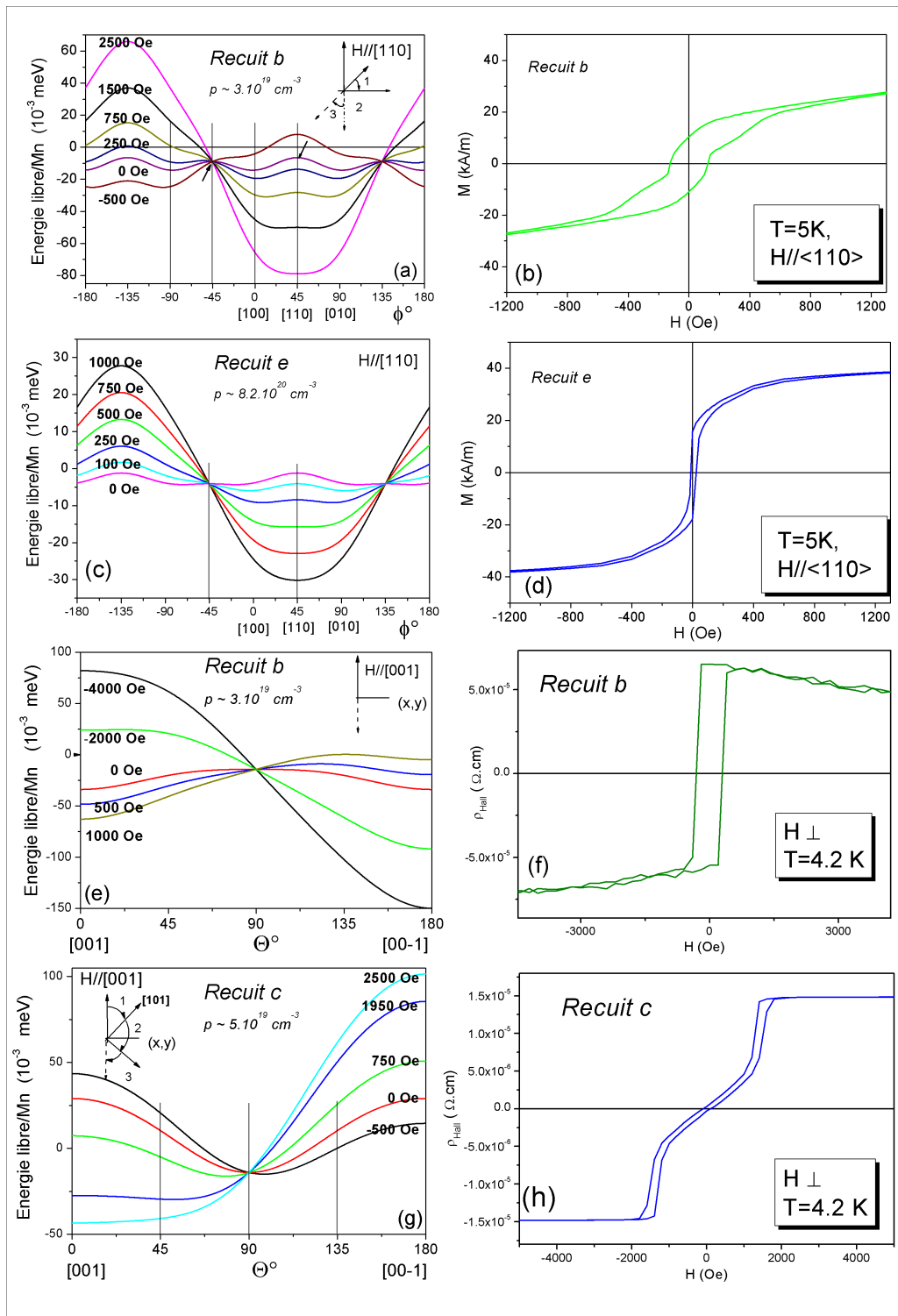


FIG. II.19 – Énergie libre par atome de Mn avec le champ appliqué dans le plan (a-d) ou perpendiculaire au plan (e-h). Les cycles d'hystérésis sont obtenus respectivement en magnétométrie et en effet Hall. Les flèches en (a) indiquent la non-équivalence des axes  $[110]$  et  $[1\bar{1}0]$  en champ nul.

### II.7.1 Champ magnétique dans le plan

Prenons l'exemple du recuit  $b$ , pour  $H// < 110 >$  (Fig. II.19a). En diminuant le champ selon  $[110]$ , deux vallées équivalentes de potentiel apparaissent de part et d'autre de  $\phi = 45^\circ$ . Autour de  $H = 220 \text{ Oe}$ , l'aimantation commence à s'éloigner progressivement du minimum centré en  $[110]$ , pour se rapprocher de celui centré en  $[100]$ , axe facile de l'échantillon. Autour de  $H = 250 \text{ Oe}$ , l'aimantation se retourne brutalement vers  $[\bar{1}00]$ , avant de venir s'aligner progressivement le long de  $[\bar{1}10]$ . Il y a donc un retournement d'aimantation dans le plan en plusieurs étapes, ce qui a été observé en magnétométrie (Fig. II.19b).

Lorsque la densité de porteurs augmente, les champs d'anisotropie évoluent fortement comme détaillé dans la section précédente. La simulation pour le recuit  $e$  (Fig. II.19c) montre par exemple que l'on a maintenant un minimum d'énergie qui se déplace très progressivement en champ, ce qui correspond à un retournement quasi-continu de l'aimantation, comme le montre le cycle SQUID (Fig. II.19d). Cela peut s'expliquer par le poids relatif des coefficients cubique et uniaxiaux dans le plan. En effet, alors que dans les échantillons à basse densité de porteurs, des champs d'anisotropie  $H_{4//}$  élevés ( $> 1000 \text{ Oe}$ ) favorisent les axes  $< 100 >$ , et donnent donc de forts champs coercitifs ( $H_c > 120 \text{ Oe}$ ) dans les cycles où  $H// < 110 >$ , les faibles valeurs de  $H_{4//}$  à haute densité de porteurs atténuent justement la différence entre ces deux familles d'axes, ce qui se traduit par une rotation continue de l'aimantation, et des champs coercitifs beaucoup plus faibles ( $H_c < 20 \text{ Oe}$ ).

### II.7.2 Champ magnétique perpendiculaire au plan

Pour le recuit  $b$  (Fig. II.19e), avec cette fois-ci le champ appliqué le long de l'axe  $[001]$ , l'aimantation reste tout d'abord colinéaire à la direction du champ, avec un minimum d'énergie en  $\Theta = 0^\circ$ , puis elle se renverse brutalement, vers  $400 \text{ Oe}$ , et vient s'aligner dans le même sens que le champ appliqué. L'axe  $[001]$  est donc bien un axe facile, comme l'avait montré le cycle obtenu en effet Hall, avec un champ coercitif expérimental de  $H_{exp} = 300 \text{ Oe}$  (Fig. II.19f)<sup>9</sup>.

Un raisonnement similaire appliqué au recuit  $c$  enfin, permet d'expliquer son cycle d'hystérésis inhabituel en configuration  $H//[001]$ . Les courbes d'énergie (Fig. II.19g) montrent en effet que l'aimantation reste tout d'abord proche de la direction  $[001]$ , bascule rapidement le long de l'axe plus facile  $[101]$  ( $\Theta = 45^\circ$ ) à  $H \approx 1950 \text{ Oe}$ , avant de tourner continument vers le prochain axe diagonal,  $[10\bar{1}]$ , et enfin de s'aligner totalement le long de  $[00\bar{1}]$ . La différence d'énergie entre les axes  $[001]$  et  $[101]$  donne un saut très caractéristique dans le cycle d'effet Hall, à  $H_{exp} = 1800 \text{ Oe}$  (Fig. II.19h).

Nous pouvons de même montrer sur tous les autres échantillons, et dans les deux configurations de champ magnétique, que les simulations d'énergie libre calculées à

<sup>9</sup> La pente inattendue à haut champ de cet échantillon a bien une origine physique, nous y reviendrons en fin de chapitre, p. 131.

partir des champs d'anisotropie obtenus en FMR rendent bien compte des cycles d'hystérésis de façon qualitative, et en général quantitative. Une comparaison systématique n'a pu être effectuée qu'à  $T=4$  K, mais le bon accord entre le modèle phénoménologique utilisé par la FMR et l'expérience nous a convaincu de sa validité dans le cas de notre série d'échantillons.

## II.8 Transport et magnéto-résistance

Après avoir étudié l'anisotropie magnétique de nos échantillons, revenons à présent aux résultats de magnéto-transport laissés de côté plus haut.

### II.8.1 Comportement métallique ou isolant

Les courbes de résistivité en fonction de la température (Fig. II.3, p. 104) ne renseignent pas seulement sur la température de Curie, mais également sur la position de nos échantillons par rapport à la transition métal-isolant. Elles se divisent en deux catégories :

Les échantillons "**isolants**" ont une résistivité qui diverge en dessous de la température de Curie, tout en conservant un accident dans la courbe  $\rho_{xx}(T)$ , proche de  $T_c$ . Les échantillons que nous appellerons "**métalliques**" à basse température, ont une résistivité finie à 4 K qui est proche de celle à température ambiante. Tous les échantillons vérifiant  $E_F \gg k_B T$ , on pourra considérer que le gaz de porteurs est entièrement dégénéré. Les variations de résistivité seront donc le résultat de modifications de la *mobilité* avec la température, la densité de porteurs restant constante.

La résistivité de nos couches peut être décrite comme la somme de deux contributions, de poids différents selon la température : la diffusion sur le désordre de spin d'une part, l'activation thermique des porteurs délocalisés d'autre part.

Cette dernière s'exprime comme la loi de résistivité établie proche de la transition métal-isolant pour les semiconducteurs [240]. Elle correspond simplement à l'occupation thermique des niveaux énergétiques, en tenant compte de la dépendance thermique de la diffusion sur les phonons, via le terme  $F$  :

$$\rho(T) = \frac{C_1 + F}{kT \ln[1 + \exp(\frac{E_M - E_F}{kT})]} \text{ avec } F = \frac{C_2}{e^{\Theta_D/T} - 1} \quad (\text{II.5})$$

$C_1$  reflète la partie indépendante de la température de la mobilité,  $C_2$  est une constante, et  $\Theta_D$  est la température de Debye. Elle est de l'ordre de 385 K pour GaAs, et dépend faiblement de la température.  $E_M$  est le front de mobilité ("*mobility edge*"), c'est-à-dire la limite entre les états localisés et délocalisés. Si l'énergie de Fermi lui est supérieure ( $E_M - E_F < 0$ ), les porteurs se trouvent dans des états localisés de la bande d'impuretés, et la conduction se fait majoritairement par sauts thermiques. Le comportement est isolant. Si au contraire l'énergie de Fermi est en dessous du *mobility edge* ( $E_M - E_F > 0$ ), ils sont délocalisés en haut de bande de valence, et le comportement peut être décrit comme métallique.

Echantillon	$T_c$ (transport)	$E_M - E_F$ (meV)	comportement basse température
<b>Recuit a</b>	24 K	-4,0	<i>isolant</i>
<b>Recuit b</b>	25 K	-4,3	<i>isolant</i>
<b>Recuit c</b>	58 K	4,9	<i>métallique</i>
<b>Recuit d</b>	80 K	10,9	<i>métallique</i>
<b>Recuit e</b>	133 K	30,0	<i>métallique</i>
<b>Référence</b>	132 K	31,5	<i>métallique</i>

TAB. II.6 – Comportement électrique de la série d'échantillons. La température de Curie augmente quand la quantité d'hydrogène diminue. Les recuits post-hydrogénation permettent de se placer de part et d'autre de la transition métal-isolant.

Lorsque les fluctuations de spins sont non-nulles, une deuxième contribution, liée au désordre de spin, vient s'y ajouter. Elle s'exprime en fonction de la concentration  $p$ , la masse effective  $m_{eff}$ , et le vecteur d'onde de Fermi  $k_F$  des porteurs [247] :

$$\rho_{SD} = \frac{m_{eff}^2 k_F N_{Mn} J_{pd}^2}{\pi p e^2 \hbar^3} \left[ S(S+1) - S^2 \left( \frac{M}{M_0} \right)^2 - S \left( \frac{M}{M_0} \right) \tanh \left( \frac{3T_c M}{2TS(S+1)M_0} \right) \right] \quad (\text{II.6})$$

L'expression entre crochets correspond à la moyenne thermique des spins,  $\langle S \rangle^2$  [240, 142]. En dessous de la température de Curie, le désordre de spin diminue progressivement à mesure que les spins se polarisent, ce qui fait décroître la résistivité pour des échantillons métalliques.

A partir d'une dizaine de degrés au-delà de la température de Curie, et en *champ nul*, ce terme est constant, et l'évolution de la résistivité est effectivement indépendante de l'état de spin des ions manganèse. Il est alors possible de décrire la courbe  $\rho_{xx}(T)$  uniquement en terme de front de mobilité, ce que nous avons fait, en ajustant les courbes de la figure II.3 à l'équation (II.5), avec les paramètres  $C_1$  et  $C_2$ ,  $\Theta_D$  et  $E_M - E_F$ . Les ajustements étaient bons ( $R > 0,99$ ), et ont donné les valeurs de  $(E_M - E_F)$  figurant dans le tableau II.6, qui nous ont permis de situer nos échantillons par rapport à la transition métal-isolant (MIT).

La technique d'hydrogénation/recuit a donc permis de répartir les échantillons de part et d'autre de la MIT, avec des porteurs juste en dessous, ou au dessus du front de mobilité. Les courbes  $\rho_{xx}(T)$  confirment ce que nous pressentions au regard des densités de porteurs : les recuits *a* et *b* ont bien un comportement **isolant** à basse température, avec des porteurs localisés dans une bande d'impureté du gap.

## II.8.2 Magnéto-résistance

Lors de la détermination de  $p$  par effet Hall à fort champ, la résistivité de couche de nos échantillons a été mesurée à différentes températures ( $T=1,8-4,2-9$  K), et

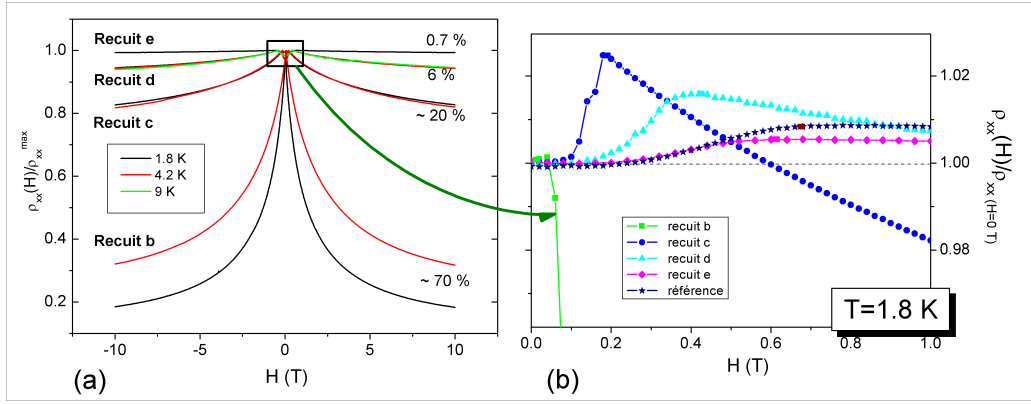


FIG. II.20 – Magnéto-résistance (MR) pour une série d'échantillons en compression, et de densités de porteurs croissantes. (a) Seul l'échantillon le moins dopé, le recuit *b*, voit sa MR fortement varier avec la température. (b) MR anisotrope (AMR) à bas champ, et  $T = 1,8 K$ . Les points sur chaque courbe indiquent  $H_{max}$ , pour lequel la résistivité est maximale.

pour des champs magnétiques allant jusqu'à 10 T, appliqués perpendiculairement à la couche (Fig. II.20 a).

La résistivité commence par augmenter à faible champ (entre 0 et 0,6 T), jusqu'à une valeur  $\rho_{xx}^{max}$ , avant de décroître continûment à partir de ce champ  $H_{max}$ , jusqu'à 10 T. Définissons alors la magnéto-résistance comme :  $MR = |\rho_{xx}^{max} - \rho_{xx}(10 T)| / \rho_{xx}^{max}$ .

Les valeurs de MR, et de  $H_{max}$  sont résumées dans le Tableau II.7.

### Comportement à bas champ

Échantillon	MR	MR	MR	$H_{max}$	$AMR_{\perp}$
	1,7 K	4,2 K	9 K		
<b>Recuit b</b>	81,7 %	-	58,3 %	$\approx 0 T$	0
<b>Recuit c</b>	17,3 %	-	18,0 %	0,14 T	2,5%
<b>Recuit d</b>	5,6 %	5,7 %	5,5 %	0,42 T	1,5%
<b>Recuit e</b>	0,7 %	0,7 %	-	0,6 T	0,9%
<b>Référence</b>	0,9 %	-	-	0,66 T	0,4%

TAB. II.7 – Magnéto-résistance à 10 T, définie par  $MR = |\rho_{xx}^{max} - \rho_{xx}(10 T)| / \rho_{xx}^{max}$ .  $H_{max}$  diminue à mesure que  $p$  diminue, et donc que l'axe facile sort du plan, pour s'aligner le long de [001]. La magnéto-résistance anisotrope ( $AMR_{\perp}$ ) est définie comme :  $AMR_{\perp} = |\rho_{xx}(H_{max}) - \rho_{xx}(0)| / \rho_{xx}(0)$ . Elle correspond à l'alignement progressif de l'aimantation le long de [001], lorsque cet axe est difficile.

A bas champ (Fig. II.20 b), le régime de magnéto-résistance positive correspond à l'alignement des spins le long d'une direction difficile d'aimantation, et illustre un simple effet d'anisotropie de magnéto-résistance. L'évolution des champs  $H_{max}$  dans notre série peut donc directement se corréliser avec l'évolution des axes faciles,

déterminés plus haut. A haute densité de porteurs, [001] est axe difficile, et il faut surmonter le champ d'anisotropie maximal ( $H_{max} = 0,66 T$ ) avant d'aligner tous les spins perpendiculairement à la couche, configuration dans laquelle la résistivité est plus élevée qu'en configuration planaire. En diminuant  $p$ , une composante de l'aimantation perpendiculaire à la couche apparaît progressivement, jusqu'à ce que [001] devienne axe facile, et donc  $H_{max} \approx 0$ .

Les valeurs expérimentales d' $AMR_{\perp}$  correspondent bien à celles trouvées expérimentalement par Baxter *et al.* [13], et calculées numériquement par Jungwirth *et al.* [108] pour une couche en compression. Étant donné que cet effet est dû à la présence de la contrainte épitaxiale, et reflète le nombre de sous-bandes de trous occupées via le ratio  $\frac{E_F}{B_G}$ , nous émettons l'hypothèse que l'évolution de l' $AMR_{\perp}$  dans notre série correspond effectivement à une augmentation de la contrainte des échantillons, à mesure que la concentration en hydrogène augmente. Notons que cet effet est à distinguer de l'AMR planaire - résistivité anisotrope selon l'orientation du courant par rapport aux axes cristallographiques, lorsque  $H \perp I$  - qui est elle intrinsèquement liée au couplage spin-orbite<sup>10</sup>.

### Comportement à haut champ

Dans un semiconducteur habituel, la MR est généralement positive, suite à la réduction de l'extension de la fonction d'onde sous champ (diminution de l'orbite cyclotron). Dans notre série d'échantillons, nous observons des MR négatives, et fortement dépendantes de la densité de porteurs et de la température.

A haute densité de porteurs, elle se situe en dessous de 7%, un ordre de grandeur comparable à ce que l'on trouve dans la littérature, à densité d'ions manganèse similaire. La magnéto-résistance n'est pas saturée à 10 T, et augmente très légèrement avec la température entre 1,8 K et 9 K.

Pour les échantillons les moins dopés en revanche, la MR augmente fortement, jusqu'à dépasser les 80% pour l'échantillon le plus résistif<sup>11</sup>. Par ailleurs, elle ne sature pas non plus à fort champ, et varie fortement avec la température, passant de 58% à 81% entre 9 K et 1,8 K.

Le comportement de la résistivité de couche est donc radicalement différent de part de d'autre de la MIT, et en accord avec différents auteurs qui ont observé : une MR qui augmente avec la température et qui est maximale à  $T_c$  pour des échantillons *métalliques*, et une MR qui augmente à basse température pour des couches *isolantes* [143, 240].

Ce phénomène est connu des semiconducteurs ou oxydes magnétiques comme (In,Mn)As, ou  $La_{1-x}Sr_xMnO_z$  [106], mais son origine physique reste controversée dans (Ga,Mn)As.

<sup>10</sup> Voir Refs. [13, 108, 109] pour plus de détails sur ce point.

<sup>11</sup> Cette forte MR est à l'origine de la légère pente à haut champ dans le cycle d'hystérésis effet Hall du recuit  $b$  (p. 129). En effet, il s'agit là d'une contribution de la résistivité de couche ( $\rho_{xx}$ ) à  $\rho_{xy}$ , soit à travers la contribution  $AHE \propto \rho_{xx}$  de la résistivité de Hall totale, soit à cause d'un léger mésalignement des plots de contacts. L'échantillon étant très isolant, cette contribution devient non négligeable car le signal  $\rho_{xx}$  peut être trois ordres de grandeur supérieur au signal transverse.

Plusieurs explications ont été proposées :

### 1. Réduction de la diffusion liée au désordre de spin

Proche de la localisation, il a été démontré dans certains semiconducteurs magnétiques [141] que le désordre de spin peut notablement déplacer la transition métal-isolant (MIT) vers de plus hautes densités de porteurs. La résistivité s'explique alors comme indiqué plus haut par l'équation (II.6), expression initialement établie pour les métaux, en négligeant les interactions courte portée [247] :

$$\rho_{SD} = \frac{m_{eff}^2 k_F N_{Mn} J_{pd}^2}{\pi p e^2 \hbar^3} \left[ S(S+1) - S^2 \left( \frac{M}{M_0} \right)^2 - S \left( \frac{M}{M_0} \right) \tanh \left( \frac{3T_c M}{2TS(S+1)M_0} \right) \right]$$

Il apparaît dans cette équation que l'alignement des spins sous de forts champs magnétiques peut mener à une magnéto-résistance négative, et croissante en température : il y a en effet réduction de  $\rho_{SD}$  pour  $M \rightarrow M_0$  et  $T \rightarrow T_C$ .

Dans le cas des échantillons les plus dopés, cette explication peut sembler peu convaincante, tous les manganèses étant saturés à partir de 0,6 T. Cependant, la susceptibilité de Pauli des trous est inférieure à celle des manganèses (voir Fig. II.3, **Partie 1**), on peut donc envisager que la faible magnéto-résistance observée corresponde à la polarisation progressive des trous.

### 2. Localisation d'Anderson

A faible densité de porteurs, les trous sont fortement localisés autour de l'impureté magnétique, et suivent alors un régime dit de "variable range hopping" (VRH). Dans ce régime, la conductivité dépend de l'énergie de Fermi et du front de mobilité de façon exponentielle :

$$\sigma_0 \propto \exp \left( \frac{1}{|E_M - E_F|^\beta} \right)$$

Lors de l'application d'un champ magnétique, le splitting Zeeman sépare efficacement les sous-bandes de conduction minoritaire et majoritaire, mais également la bande d'impureté [80]. L'énergie de Fermi se rapproche alors de la bande d'impureté, favorisant un mode de conduction par "sauts" au sein de cette bande, sans excursion vers la bande de valence. En redistribuant les porteurs dans ces sous-bandes, la conductivité totale de la couche, somme des contributions des deux sous-populations, augmente alors :

$$\sigma_H \propto \exp \left( \frac{1}{|E_M - (E_F + g\mu_B H)|^\beta} \right) + \exp \left( \frac{1}{|E_M - (E_F - g\mu_B H)|^\beta} \right) > \sigma_0$$

### 3. Polarons magnétiques

Enfin, un dernier scénario invoque la destruction de polarons magnétiques (BMP) par de forts champs magnétiques. L'alignement progressif en champ des ions Mn au sein des BMP libère le trou de l'orbite de l'impureté et engendre une augmentation de la conductivité. Ce type de comportement de la magnéto-résistance a déjà été corrélé avec une saturation très progressive de l'aimantation dans des couches de (In,Mn)As [162, 102].

L'étude d'une série d'échantillons de densités de porteurs croissantes, mais à  $[Mn]$  constante nous laissait espérer de pouvoir discriminer entre ces différentes interprétations. Il semble néanmoins que le comportement observé dans nos échantillons soit le résultat de plusieurs effets.

La localisation d'Anderson semble compatible avec la présence d'une MR négative, et renforcée par les basses températures (splitting Zeeman croissant) dans les échantillons *faiblement dopés*. Plus l'énergie de Fermi sera basse, plus la séparation des différents canaux de conduction sera efficace, particulièrement à faible densité de porteurs, où l'on obtiendra les MR les plus élevées. La saturation très progressive de l'aimantation dans les courbes  $M(H)$  des échantillons faiblement dopés (recuits *b* et *c*) soutient également l'hypothèse des BMP évoquée plus haut.

La présence de ces BMP est cependant peu probable aux *hautes densités de porteurs* (recuits *d*, *e*, et référence). Un phénomène de localisation d'Anderson faisant intervenir une bande d'impureté est également peu vraisemblable, celle-ci ayant fusionné avec le haut de la bande de valence à ces énergies de Fermi. La faible variation de la MR avec la température pour ces échantillons-là semblerait donc plutôt favoriser un scénario de réduction de diffusion liée au désordre de spin, par exemple via la polarisation progressive des porteurs libres.

\*\*\*\*

Cette étude exhaustive des propriétés magnétiques, structurales, et de transport d'une série d'échantillons de densités de porteurs croissantes, et à dopage magnétique constant nous a permis de vérifier un certain nombre de prédictions des calculs de champ moyen, pour une couche en **compression**. Avant de conclure, nous avons voulu comparer ces résultats avec ceux obtenus sur une série d'échantillons similaires, obtenus à partir d'une couche en **tension** cette fois-ci.





# Chapitre III

## Influence de la densité de porteurs : couche en tension

Ayant validé notre technique d'hydrogénation/recuits pour faire varier la concentration en trous à  $[Mn]$  constante, une deuxième étude - bien plus courte - a été conduite, sur l'évolution de la température de Curie, de l'anisotropie magnétique, et des propriétés de transport avec  $p$ , pour une couche en tension cette fois-ci. Pour ce type de couche et à fort dopage, l'axe facile magnétique est alors initialement parallèle à la direction de croissance, le long de l'axe  $[001]$  (voir **Chapitre I**). Comme lors de l'étude de la couche en compression, le but était de comparer l'évolution de l'anisotropie avec  $p$  avec les calculs en champ moyen pour des couches en tension [61, 1]. Ces calculs prédisent entre autres un basculement de l'axe facile d'une direction  $[001]$ , à une configuration dans le plan en diminuant la densité de porteurs et/ou la température (voir Fig. III.1). A notre connaissance, peu d'études systématiques de ce type ont été réalisées sur des couches en tension, à concentration de manganèse constante, et sur un tel intervalle de densité de porteurs.

### III.1 Présentation des échantillons

En partant de la couche en tension présentée en début de partie (§ I.2, p. 95), une nouvelle série d'échantillons de densités de porteurs croissantes a été fabriquée. Rappelons qu'il s'agit d'une couche de 50 nm de  $Ga_{0,93}Mn_{0,07}As$ , déposée sur un substrat partiellement relaxé de  $Ga_{0,86}In_{0,14}As$ .

Le même procédé que pour la couche en compression a été suivi pour fabriquer 6 échantillons de densités de porteurs croissantes :  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ , et "infini". Le dernier échantillon a été recuit suffisamment longtemps pour complètement expulser l'hydrogène.

Contrairement à la première série d'échantillons, en compression, nous n'avons travaillé qu'en (magnéto-)transport, en utilisant les croix de Hall. Faute de temps, nous n'avons fait ni diffraction de rayons X, ni magnétométrie, ni FMR sur cette série. Il s'agit donc d'une étude beaucoup plus qualitative, qui vise avant tout à dégager les grandes tendances des principales propriétés magnétiques avec la densité

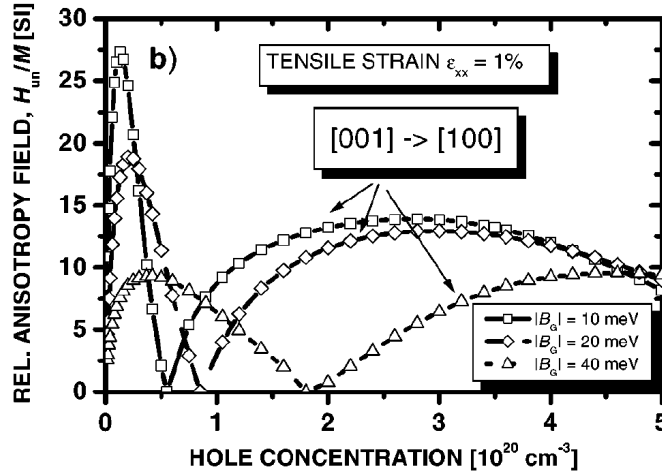


FIG. III.1 – D'après Dietl *et al.* [61]. Calculs en champ moyen du champ d'anisotropie perpendiculaire en fonction de la densité de porteurs, pour une couche fortement en tension  $\epsilon_{xx} = 1\%$ . Celui-ci est défini par :  $H_{un} = |\frac{2}{M}(F_c[001] - F_c[100]) + 4\pi M|$ . La valeur de splitting  $|B_G| = 30 \text{ meV}$  correspond à l'aimantation à saturation d'une couche  $Ga_{0,95}Mn_{0,05}As$ . Rappelons qu'une *diminution* de  $B_G$  correspond à une *augmentation* de la température.

de porteurs.

## III.2 Températures de Curie et densités de porteurs

Les courbes de résistivité en fonction de la température (Fig. III.2) donnent une valeur approximative des températures de Curie, regroupées dans le Tableau III.1. A nouveau, les  $T_c$  augmentent avec le temps de recuit de l'échantillon.

Les densités de porteurs ont été déterminées en effet Hall à fort champ, en suivant une démarche identique au chapitre précédent (voir p. 112). Les valeurs ainsi trouvées sont résumées dans le tableau III.1.

Échantillon	$T_c$ (K)	$p$ ( $n = 2$ ) ( $cm^{-3}$ )	$p$ ( $n = 1$ ) ( $cm^{-3}$ )
<b>Recuit a</b>	35 K	*	$7,3 \cdot 10^{18}$ ( $\pm 0,1$ )
<b>Recuit b</b>	45 K	$2,0 \cdot 10^{19}$ ( $\pm 0,5$ )	$7,2 \cdot 10^{18}$ ( $\pm 0,6$ )
<b>Recuit c</b>	45 K	-	-
<b>Recuit d</b>	70 K	$2,3 \cdot 10^{20}$ ( $\pm 0,5$ )	$3,8 \cdot 10^{20}$ ( $\pm 0,3$ )
<b>Recuit e</b>	95 K	$2,3 \cdot 10^{21}$ ( $\pm 0,3$ )	$1,1 \cdot 10^{21}$ ( $\pm 0,1$ )
<b>Infini</b>	156 K	$2,5 \cdot 10^{21}$ ( $\pm 0,3$ )	$3,0 \cdot 10^{21}$ ( $\pm 0,1$ )

TAB. III.1 – Densités de porteurs obtenues par effet Hall à fort haut champ à  $T=1,8 \text{ K}$ , en utilisant un exposant  $n = 1$  ou  $n = 2$  dans l'expression du terme d'effet Hall anormal,  $\rho_{xx}^n$ . Le symbole "\*" indique un ajustement non exploitable des données, et "-" que nous n'avons pas pu faire de mesures sur cet échantillon (contacts détériorés). Les températures de Curie ont été déterminées en transport.

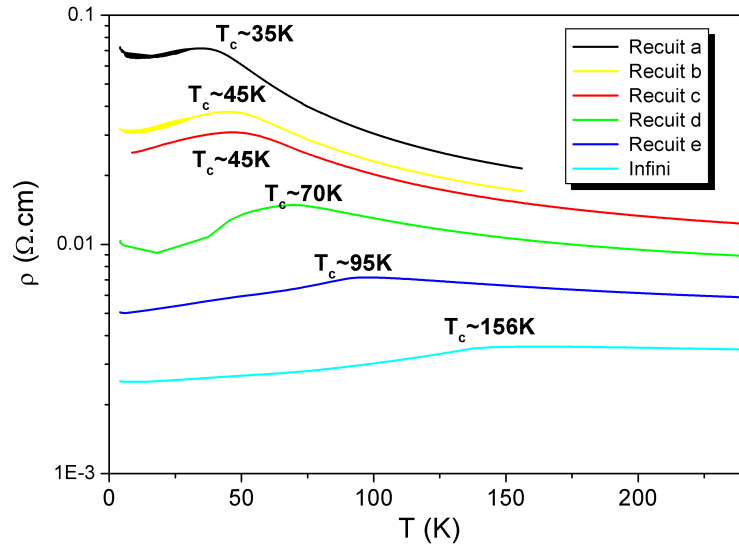


FIG. III.2 – Températures de Curie d'échantillons en tension, et de densités de porteurs croissantes. Le recuit "infini" a été recuit suffisamment longtemps pour ne plus contenir d'hydrogène.

Les tendances observées sont similaires à celles trouvées pour des couches en compression, la valeur  $n = 1$  donnant à nouveau les meilleurs ajustements. Remarquons que les densités de porteurs trouvées pour le recuit *e* et infini semblent trop élevées pour être crédibles au vu du nombre total de manganèses dans la couche ( $\approx 1,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). Elles correspondraient en effet à un nombre de trous supérieur au nombre des ions manganèse, même en négligeant toutes les sources de compensation ! Nous avons donc jugé le nombre, et la qualité, de valeurs expérimentales trop réduit pour pouvoir étudier la linéarité de la relation  $T_c(p^{1/3})$ .

#### *Courbes de magnéto-résistance*

Par souci de concision, l'étude des courbes de magnéto-résistance pour cette deuxième série d'échantillons n'est pas détaillée ici. Les tendances observées étaient dans l'ensemble très similaires à celles de la couche en compression : augmentation de la MR avec  $p$  et  $T$ , et champs  $H_{max}$  maximisant la résistivité évoluant directement avec l'axe facile magnétique.

L'AMR perpendiculaire est à nouveau négative, comme dans la couche en compression, et contrairement aux calculs de Jungwirth *et al.* [108] qui prédisaient un signe positif pour une couche en tension. Il aurait par ailleurs été intéressant de vérifier - comme dans la première série d'échantillons - que nous avons à nouveau une diminution de l'AMR perpendiculaire  $\left( \frac{|\rho_{xx}(H_{max}) - \rho_{xx}(0)|}{\rho_{xx}(0)} \right)$  avec l'augmentation de la contrainte épitaxiale - c'est-à-dire avec une *augmentation de  $p$*  cette fois-ci. Étant donné le peu d'échantillons présentant une AMR notable dans cette série, nous n'avons néanmoins pas pu conclure sur ce point.

### III.3 Cycles d'hystérésis

Une fois les densités de porteurs et les températures de Curie déterminées, nous avons fait une étude en température des cycles d'hystérésis de nos échantillons, afin de dégager les grandes tendances de l'anisotropie magnétique en fonction de  $p$  et  $T$ .

Tous les cycles ont été mesurés en magnéto-transport, avec  $H//[001]$ . L'ensemble de ces mesures est résumé dans la page qui suit (Fig. III.3), en représentant en ordonnée  $\rho_{xy}/\rho_{xx}^n$ , avec  $n=1$ , comme déterminé ci-dessus.

#### Comportement basse température

Autour de 10-11 K (Fig. III.3 a), l'échantillon le plus dopé, c'est-à-dire le recuit infini, a un axe facile perpendiculaire au plan, et un champ coercitif d'environ 250 Oe. Il suit le même comportement qu'en tout début de **Partie 3**, pour une couche en tension recuite suffisamment dopée (voir p. 95) : cycle carré, et champ coercitif faible. A mesure que la densité de porteurs diminue, le cycle s'élargit, en restant tout d'abord très carré (recuits  $e$  et  $d$ ). A basse densité de porteurs, une composante planaire de l'aimantation apparaît à faible champ, sur la gamme  $|H| < 100$  Oe pour le recuit  $c$ , et  $|H| < 450$  Oe pour le recuit  $a$ . A plus fort champ, une boucle caractéristique apparaît dans le cycle d'hystérésis, semblable à celle de notre échantillon  $c$  de la série en compression. L'aimantation sature enfin en dessous de 1000 Oe, à un champ inférieur au champ d'anisotropie maximal de  $\approx 5000$  Oe que nous aurions si la couche présentait un axe facile purement planaire.

Soulignons que le champ coercitif augmente à nouveau à mesure que la densité de porteurs diminue, reflet de la diminution progressive du champ d'anisotropie uniaxiale perpendiculaire  $H_{2\perp}$ , au profit du champ cubique planaire  $H_{4//}$ .

#### Évolution en température

En se plaçant une dizaine de Kelvins plus haut, autour de 24 K, (Fig. III.3 b) les cycles des recuits basse densité de porteurs se referment nettement, le recuit  $a$  présente maintenant une aimantation planaire sur une très faible gamme de champ, et les différences de champs coercitifs s'atténuent notablement.

Vers 50 K enfin (Fig. III.3 c), le recuit  $a$  a transité dans une phase paramagnétique, et tous les autres échantillons présentent un cycle d'hystérésis totalement carré avec un champ coercitif de 60 Oe, 100 Oe, et 120 Oe respectivement pour les recuits  $c$ ,  $d$ ,  $e$ , et infini. Tous les échantillons présentent alors un axe facile perpendiculaire au plan.

#### Discussion

A basse température, la tendance observée correspond bien à celle attendue, c'est-à-dire à un basculement de l'axe facile dans le plan en diminuant  $p$ . Cependant, alors que nous nous attendions à voir passer l'axe facile complètement dans le plan pour des basses densités de porteurs, seule une partie de cette transition a été observée,

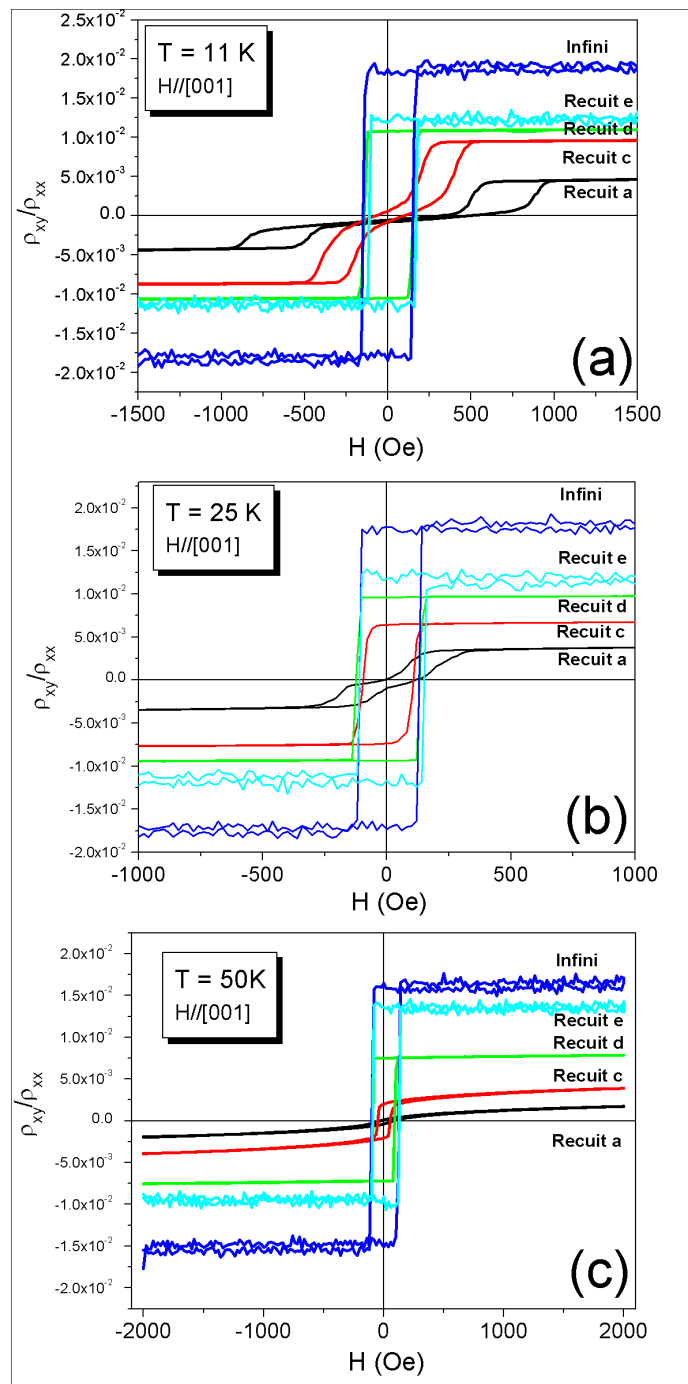


FIG. III.3 – Cycles d'hystérésis pour des densités de porteurs croissantes (recuit *a* jusqu'à recuit *e*, puis infini) ; (a)  $T=11$  K : une composante planaire apparaît dans l'aimantation à faible densité de porteurs. (b)  $T= 25$  K : les cycles basse densité de porteurs se referment. (c)  $T= 50$  K, les échantillons qui sont encore dans une phase ferromagnétique ont tous un axe facile perpendiculaire au plan.

l'anisotropie perpendiculaire  $H_{2\perp}$  étant encore trop élevée. En comparant aux calculs de Dietl *et al.* (Fig III.1), il est possible que les échantillons se trouvent encore dans un régime trop dopé. D'après ces calculs, il y a réorientation de l'axe facile en

température pour des échantillons ayant au maximum  $2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  porteurs. Nous l'avons observée pour les recuits  $a$  et  $c$ , qui sont largement en dessous de cette valeur. Cependant, nous nous garderons bien de faire des comparaisons plus quantitatives entre nos résultats et ces calculs de champ moyen, car les valeurs de splitting ( $B_G$ ) et de déformation épitaxiale utilisées sont très supérieures à celles de nos conditions expérimentales ( $|B_G| \approx 20 \text{ meV}$  à 11 K, et  $|\epsilon_{xx}| < 0,5\%$ ).

Notons que Titova *et al.* [235] ont réussi à mettre en évidence un axe facile complètement planaire dans leurs échantillons faiblement dopés ( $x_{Mn} = 1\%$ ) sur substrat ZnSe, et pour une densité de porteurs de l'ordre de  $p = 3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . La très faible déformation épitaxiale de leurs échantillons leur a vraisemblablement permis de surmonter l'anisotropie uniaxiale perpendiculaire plus facilement que dans nos échantillons.

Bien qu'incomplète, cette courte étude de l'anisotropie magnétique et de la température de Curie sur des couches en tension a validé notre technique d'hydrogénation/recuit sur un autre type de couche, et a permis de vérifier les grandes tendances prédites par la théorie de champ moyen en fonction de  $p$  : augmentation de la température de Curie, basculement de l'aimantation vers le plan de la couche pour des températures et des densités de porteurs suffisamment basses.

Ces observations seront notamment utiles lorsque nous utiliserons la passivation par hydrogène pour structurer magnétiquement des couches à aimantation perpendiculaire (**Partie 4**).

\* \* \* \*

Dans cette troisième partie, nous avons illustré à l'aide de plusieurs exemples comment une modification de l'anisotropie de la bande de valence se répercute de façon spectaculaire sur les propriétés magnétiques de (Ga,Mn)As. En utilisant différents substrats pour la croissance de nos couches, nous avons fait varier la contrainte, et donc la position relative des sous-bandes de trous lourds et légers. En passivant les couches par un procédé d'hydrogénation, suivi de recuits contrôlés, nous avons fait varier l'occupation de la bande de valence. Les tendances observées pour la température de Curie et l'anisotropie magnétique s'accordent qualitativement, et souvent quantitativement, aux prévisions de champ moyen élaborées par Dietl et Abolfath [61, 1]. Une étude de l'évolution de l'anisotropie uniaxiale  $H_{2//}$  en fonction de la température et de la densité de porteurs a de plus été menée.

Mentionnons pour finir qu'une autre stratégie pour modifier l'anisotropie magnétique de (Ga,Mn)As consisterait à jouer sur la BV de façon continue, et externe. La contrainte biaxiale de la couche pourrait par exemple être ajustée grâce à des actionneurs piézo-électriques collés sous l'échantillon, et l'évolution de l'anisotropie suivie *in-situ* par FMR. Bien que les origines de l'anisotropie soient fort différentes dans ce matériau, de faibles variations d'anisotropie ont déjà été obtenues de cette façon en utilisant un piézo collé sur une couche de magnétite  $Fe_3O_4$  [32]. De même, il serait possible de contrôler localement le dopage de la couche par injection optique ou électrique de porteurs, et d'observer des réorientations d'axes faciles magnétiques, comme cela a déjà été mis en évidence dans des hétérojonctions (In,Mn)As/GaSb [116].





Quatrième partie  
Domaines magnétiques



Les domaines magnétiques peuvent être vus comme le lien entre les propriétés physiques intrinsèques d'un matériau magnétique, telles que nous les avons étudiées dans la **Partie 3**, et ses propriétés macroscopiques et applications potentielles. C'est en étudiant la statique et la dynamique des domaines que l'on peut comprendre l'origine d'un champ coercitif faible ou élevé, que l'on peut prédire la réactivité d'une structure à un champ magnétique, un courant, une contrainte externe, ou encore les effets attendus en réduisant la taille caractéristique du système.

Dans le cadre de l'étude d'un semi-conducteur magnétique dilué, l'étude des domaines acquiert une motivation supplémentaire : celle de mettre à l'épreuve les théories de domaines, et de dynamique d'aimantation mises au point dans la première moitié du vingtième siècle pour des *métaux* ferromagnétiques, dans lesquels la densité d'espèces magnétiques est bien plus élevée. Dans l'histoire des DMS depuis les années 1960, l'étude théorique et expérimentale des domaines magnétiques est relativement récente (années 2000), et s'est principalement focalisée sur le mieux connu d'entre eux, (Ga,Mn)As. La compréhension approfondie de ces phénomènes ouvre en effet la voie à l'optimisation de l'injection de spin, la conception de nanostructures micromécaniques, ou encore à la manipulation de données à l'aide de parois de domaines magnétiques, qui pourraient être déplacées sous de faibles champs magnétiques, ou courants de spins (voir par exemple les projets de logique nanomagnétique des groupes de Cowburn, Parkin, ou encore Chappert [5, 173, 218]).

Nous nous sommes concentrés sur l'étude de couches à aimantation perpendiculaire, continues, et structurées magnétiquement. Nous présenterons tout d'abord nos conclusions expérimentales sur les domaines, et les mécanismes de renversement d'une couche continue. Dans un deuxième temps, une technique originale de structuration magnétique par hydrogénation sera détaillée, ainsi que les premiers résultats obtenus sur des plots et pistes micro- et nano-métriques. Afin de re-situer théoriquement ce travail, nous commençons par un court rappel des grandeurs caractéristiques liées aux domaines magnétiques dans les métaux, et de leurs valeurs dans (Ga,Mn)As.



# Chapitre I

## Rappels de théorie des domaines

### I.1 Historique

En 1907, Weiss introduit le concept fondateur d'un champ moléculaire interne, qui polarise de façon moyenne les éléments magnétiques du matériau [183]. Bien plus important que les champs externes applicables expérimentalement, il donne naissance à une aimantation spontanée dans le matériau en dessous d'une température critique. Cette théorie permet de perfectionner l'expression classique de Langevin [124] de la variation en température de l'aimantation à saturation, mais ne permet pas de rendre compte de l'observation quotidienne d'un morceau de fer non aimanté à température ambiante, bien en dessous de sa température de Curie. En effet, elle ne tient aucunement compte de l'anisotropie du matériau, car elle ne fixe que l'amplitude de l'aimantation, et non sa direction. Weiss suggère alors que l'aimantation puisse adopter des directions différentes au sein d'un échantillon : la notion de domaine apparaît. Elle sera introduite formellement en 1926 [255]. Du côté expérimental, Barkhausen met en évidence en 1919 les procédés de retournement d'aimantation, en amplifiant le bruit produit par une paroi de domaine en mouvement [11]. Il faudra attendre 1932 pour que Bloch offre une théorie satisfaisante de cette zone défavorable pour l'échange, zone de transition d'une aimantation  $+\vec{M}$  à  $-\vec{M}$ , large de plusieurs dizaines de mailles atomiques [25]. Les contributions de l'anisotropie magnétique, de la contrainte externe, et de la magnétostriction (déformation structurale du matériau lorsque  $\vec{M} \neq \vec{0}$ ) puis, plus tardivement, du champ démagnétisant sont progressivement prises en compte. La théorie des domaines proche de celle que nous connaissons est donnée par Landau et Lifshitz en 1935 [123], et stipule que les domaines se forment afin de limiter l'énergie totale du système, compétition entre les effets de l'échange et de l'anisotropie magnétique - qui alignent les spins -, et du champ démagnétisant - qui les désaligne (Tab. I.1). Le champ démagnétisant total peut en effet être limité en adoptant des configurations permettant de refermer le flux magnétique sur lui-même (Fig. I.1).

Parmi les contributions notables qui vinrent s'ajouter à cette théorie initiale, citons Néel (1944, domaines dans des configurations géométriques particulières), Kittel (1949, cristaux de taille réduite à anisotropie uniaxiale), ainsi que Brown, Stoner, et Wohlfarth (comportement dynamique, et micromagnétisme).

Énergie	Terme	Ordre de grandeur
<b>Échange</b>	$A_{ech}$	$10^{-13} - 10^{-11} J/m$
<b>Anisotropie magnéto-cristalline</b>	$K_i$	$10^2 - 10^7 J/m^3$
<b>Dipolaire</b>	$K_d$	$0 - 3 \cdot 10^6 J/m^3$

TAB. I.1 – Comparaison des différentes énergies mises en jeu dans l'établissement d'une configuration en domaines magnétiques dans un métal.

Les outils théoriques du micromagnétisme ont peu changé depuis. Ils se basent sur la minimisation de l'énergie libre totale par rapport au vecteur unitaire  $\vec{m}(r) = \frac{\vec{M}(r)}{|\vec{M}(r)|}$  par de l'analyse variationnelle. Le micromagnétisme calcule l'équilibre en chaque point de l'échantillon, alors que la théorie des domaines se place à un niveau plus macroscopique.

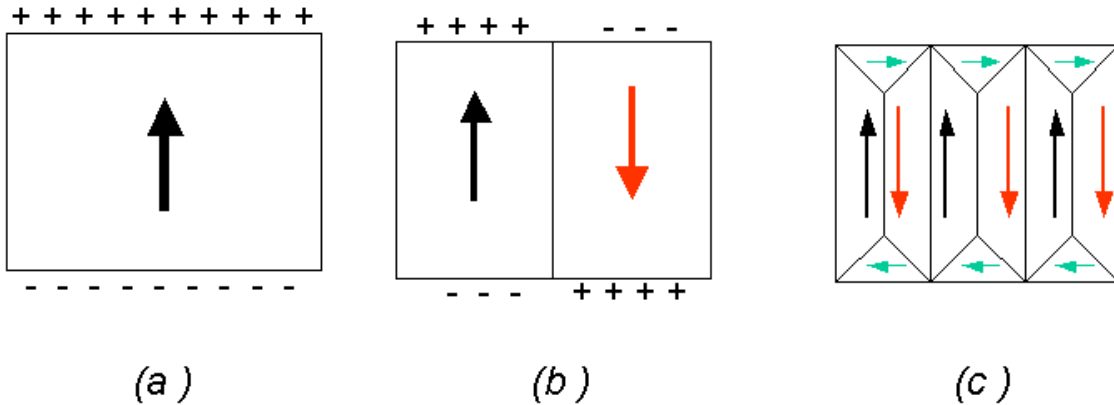


FIG. I.1 – Minimisation de l'énergie totale par formation de domaines. La création de domaines d'aimantation opposée diminue l'énergie magnétostatique (champ démagnétisant), alors que la configuration en lignes de flux fermées limite la perte d'énergie d'échange<sup>1</sup>.

## I.2 Grandeurs caractéristiques dans (Ga,Mn)As

Notre étude des domaines magnétiques de (Ga,Mn)As s'est centrée sur des échantillons à aimantation perpendiculaire. Ce choix a principalement été orienté par la possibilité d'avoir accès à un banc magnéto-optique d'effet Kerr, technique particulièrement adaptée à l'observation de ce type de couche<sup>1</sup>.

La partie précédente a montré que (Ga,Mn)As peut, en bonne approximation, être considéré comme un aimant uniaxe. Rappelons donc les principaux résultats attendus pour des couches minces ferromagnétiques parfaites, uniaxes de constante d'anisotropie magnétique  $K_u$ .

<sup>1</sup>Voir **Partie 1, Chap. II** pour les détails expérimentaux.

### I.2.1 Longueur et constante d'échange

Dans une configuration monodomaine, le champ dipolaire est maximal. Le système cherche donc à réduire son énergie en multipliant le nombre de domaines d'aimantation opposée (Fig. I.1). Le nombre de domaines énergétiquement favorable résultera donc d'un compromis entre des interactions longue portée (champ dipolaire), et courte portée (échange). On appelle  $\lambda_{ech}$ , **longueur d'échange**, la racine carrée du rapport des grandeurs caractéristiques de chacune d'entre elles (Eq. (I.1)). Cette longueur correspond à la distance en dessous de laquelle les interactions d'échange atomiques commencent à dominer les champs magnétostatiques usuels.

$$\lambda_{ech} = \sqrt{\frac{A_{ech}}{\mu_0 M_{sat}^2}} \quad (I.1)$$

La constante d'échange  $A_{ech}$  est définie par la densité d'énergie libre  $F_{ech}$  comme la pénalité énergétique pour le système lorsqu'il s'écarte de la situation idéale pour l'échange, où tous les spins sont colinéaires. Elle est pour cette raison traduite par le terme "constante de rigidité" (*stiffness constant* en anglais), et s'exprime en fonction de l'aimantation réduite  $\vec{m} = \vec{M}/M_{sat}$  :

$$F_{ech} = A_{ech} \int (\vec{\nabla} \vec{m})^2 dV \quad (I.2)$$

Cette constante dépend directement de l'interaction d'échange  $J_{pd} = -N_0\beta$ , mais aussi de la structure de bande du matériau<sup>2</sup>. Les travaux de König *et al.* [103] montrent ainsi qu'un calcul dans l'approximation de bandes paraboliques sous-estime considérablement  $A_{ech}$ . En suivant un modèle  $k.p$  à 6 bandes, ils trouvent alors  $A_{ech} = 0,2 - 1 pJ/m$ , pour des densités de porteurs de  $p = 1-5.10^{20} cm^{-3}$ . Des simulations Monte Carlo semblent par ailleurs indiquer que la prise en compte du désordre augmenterait la constante d'échange effective [201]. Expérimentalement, cette constante peut par exemple être déterminée par des mesures de FMR, en relevant l'espacement entre champs de résonance des ondes de spin [202]. Gönnerwein *et al.* ont ainsi déterminé  $A_{ech} = 1,5 \pm 0,6 pJ/m$  pour une couche de  $Ga_{0,949}Mn_{0,051}As$  [84].

⇒ Dans une couche à aimantation perpendiculaire de (Ga,Mn)As, et en prenant une constante d'échange de l'ordre de  $1 pJ/m$  et  $x_{Mn} = 5\%$ , la longueur d'échange est donc autour de  $2,2 nm$  à basse température<sup>3</sup>.

### I.2.2 Auto-organisation en domaines

Dans un aimant uniaxe, la compétition entre énergies dipolaire et d'échange a pour conséquence l'auto-organisation des domaines en bandes, ou rubans, localement parallèles entre eux (Fig. I.2a). Les parois peuvent éventuellement se courber

<sup>2</sup> Pour un matériau non-cubique,  $A_{ech}$  cesse d'être un scalaire, et devient un tenseur  $3 \times 3$ . Malgré la légère déformation tétragonale, elle continuera néanmoins d'être considérée comme isotrope dans (Ga,Mn)As.

<sup>3</sup> À comparer à  $\lambda_{ech} = 1 nm$  pour un matériau cubique à faible anisotropie comme le fer, et  $\lambda_{ech} = 10 nm$  pour un matériau uniaxial, à forte anisotropie comme le samarium-cobalt  $SmCo_5$ .



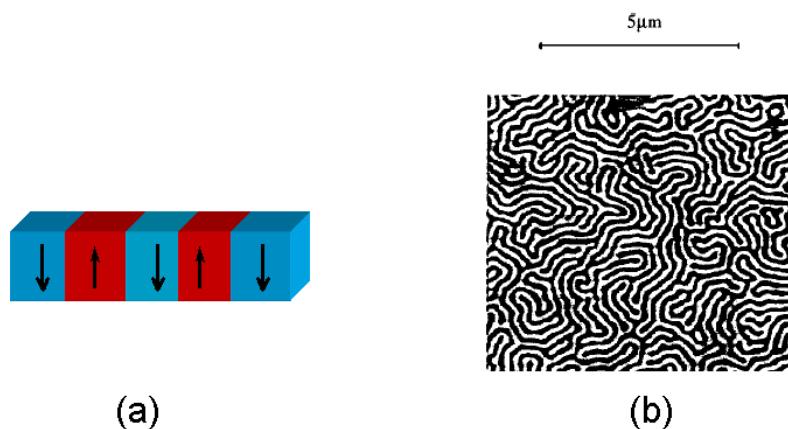


FIG. I.2 – (a) Auto-organisation locale en bandes d’une couche parfaite uniaxiale à l’équilibre. (b) Configuration en champ nul des domaines magnétiques d’une couche mince de cobalt, observée en microscopie à force magnétique (MFM) [88].

dans le plan ( $xOy$ ) sans que le coût énergétique soit trop élevé, donnant alors une structure labyrinthique des domaines à l’échelle macroscopique (Fig. I.2b). La largeur des domaines  $W$  est donnée par une équation transcendante faisant intervenir la longueur d’échange, l’anisotropie uniaxiale, et l’épaisseur de la couche  $d$  [98] :

$$\lambda_c = \frac{P^2}{\pi^3} \sum_{n=1,3,5\dots} \frac{1}{n^3} \left[ 1 - \left( \frac{1 + 2\pi n}{P} \right) \exp(-2\pi n/P) \right] \quad (\text{I.3})$$

La période réduite  $P$ , et le nombre de Bond  $\lambda_c$  sont définis par :

$$\begin{cases} P = \frac{2W}{d} \\ \lambda_c = \frac{4\sqrt{A_{ech}K_u}}{\mu_0 M_{sat}^2 d} \end{cases}$$

⇒ Dans (Ga,Mn)As, Dietl *et al.* [59] ont ainsi estimé la largeur des domaines à  $W = 1,1 \mu m$ , et faiblement dépendante de la température (voir aussi Fig. II.1, p. 157).

### I.2.3 Parois de domaines

Dans des couches fines à aimantation perpendiculaire, on peut s’attendre à des parois de types Bloch, c’est-à-dire à une zone entre domaines où l’aimantation tourne parallèlement à la paroi, perpendiculairement à sa normale (Fig. I.3a). Sa largeur  $\delta$  dépend directement de la constante d’anisotropie uniaxiale  $K_u$ , et varie peu avec la température. Dans l’approximation continue (rotation uniforme des moments au sein de la paroi), elle peut s’écrire :

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A_{ech}}{K_u}} \quad (\text{I.4})$$

⇒ Dans (Ga,Mn)As, et en prenant une constante d'anisotropie de l'ordre de  $K_u \approx 7000 \text{ J.m}^{-3}$  à 4 K, la largeur de paroi de domaines sera donc de l'ordre de 35 nm.

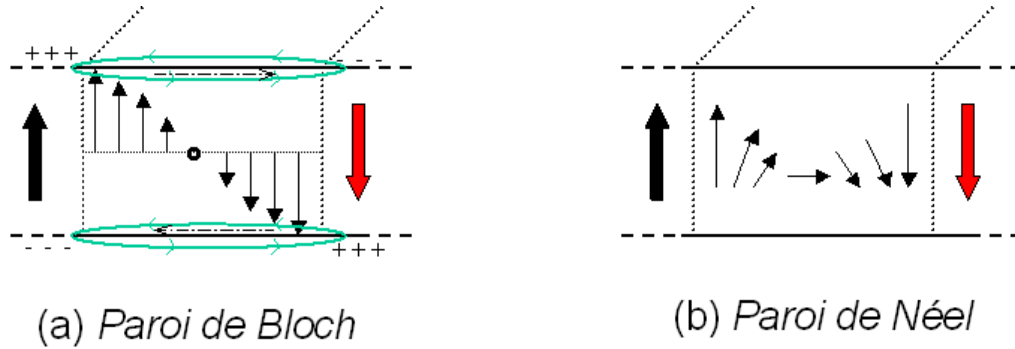


FIG. I.3 – Pour un film à forte anisotropie uniaxiale, la paroi de "Néel" (b) sera défavorable par rapport à une configuration de type "Bloch" (a). L'aimantation tourne alors parallèlement à la paroi, en envoyant les lignes de champ démagnétisant à l'infini, dans l'épaisseur de la couche. On parle de "paroi à 180°" entre deux domaines d'aimantation opposée. Un faible champ démagnétisant apparaît néanmoins aux extrémités de la paroi de Bloch, la transformant localement en paroi de Néel [98].

## I.2.4 Limites monodomaine et super-paramagnétique

### Limite mono-domaine

La formation de domaines résultant de la compétition entre un terme de volume (énergie magnétostatique), et de surface (énergie de paroi), il existe une taille critique pour lequel il n'y aura qu'un seul domaine. En l'absence de mécanismes de nucléation/propagation, l'aimantation du système se renversera alors en s'alignant brusquement le long de l'axe facile d'aimantation, pour un champ coercitif égal au champ d'anisotropie.  $H_c = H_{an} = 2K_u/M_{sat}$ .

⇒ Pour une structure monodomaine de (Ga,Mn)As se retournant de façon cohérente, on trouve alors un champ de retournement d'aimantation de  $H_{MD} \approx 3500 \text{ Oe}$  à 4 K, et 2000 Oe à 100 K.

### Limite super-paramagnétique - loi de Néel Brown

La limite superparamagnétique est atteinte pour un système de volume  $V_{sp}$  lorsque l'énergie thermique suffit à surmonter les barrières d'anisotropie  $K_u$ . Elle dépend du temps de mesure  $\tau$  comme :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_u V_{sp}}{k_B T_B}\right) \quad (\text{I.5})$$

$T_B$  est la température de blocage, et  $\tau_0$  est généralement pris à  $10^{-10} \text{ s}$ .

⇒ En admettant que (Ga,Mn)As suive la loi de Néel-Brown, et en prenant un temps de stabilité de 1000 s, le diamètre super-paramagnétique attendu sera de l'ordre de  $d_{sp} = 2 \text{ nm}$  à 4 K, et  $d_{sp} = 20 \text{ nm}$  à 100 K, pour une couche de 50 nm d'épaisseur.

## I.3 Dynamique d'aimantation

### I.3.1 Retournement d'aimantation

#### Couche parfaite et sans défauts

Dans un échantillon parfait, deux mécanismes de renversement d'aimantation principaux peuvent être considérés selon l'orientation du champ magnétique appliqué par rapport aux spins du matériau : la **rotation des moments**, ou le **déplacement de parois**.

Dans le premier modèle, les spins tournent de façon continue dans tout l'échantillon : si le champ est appliqué de façon oblique par rapport aux spins, il exercera un couple sur l'aimantation globale de la couche, et fera tourner uniformément les moments magnétiques (Fig. I.4a).

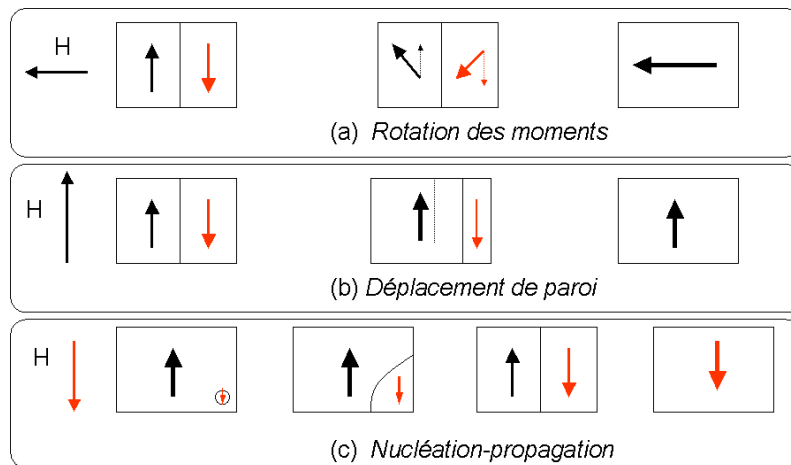


FIG. I.4 – Retournement d'aimantation sous un champ extérieur  $\vec{H}$  par (a) rotation uniforme des spins, (b) déplacement de parois, (c) nucléation-propagation.

Lorsque le champ  $\vec{H}$  est appliqué anti-parallèlement à l'aimantation, un mode de retournement non collectif s'amorce. Les domaines où l'aimantation est parallèle à  $\vec{H}$  se dilatent, alors que ceux où elle lui est anti-parallèle diminuent, l'orientation des spins individuels restant fixe (Fig. I.4b). Ce processus d'aimantation met en jeu le déplacement de parois de domaines. Celles-ci sont soumises localement à un couple dû au champ appliqué, et la barrière d'énergie qu'elles constituent est surmontée par  $\vec{H}$ . Dans le cas de parois de Bloch où l'échange domine, cette barrière est relativement faible, et les parois bougent librement.

### Rôle des défauts - processus de nucléation

Le mécanisme d'aimantation par déplacement de parois décrit précédemment devrait donner une courbe d'aimantation totalement réversible : en supposant que les parois se déplacent librement, leur coût de formation ne dépend pas d'où l'on se place dans l'échantillon.

Dans un matériau réel, plusieurs types de défauts vont accrocher les parois, et rendre leur déplacement non-homogène, et donc non-réversible : défauts non-magnétiques, variation locale de l'échange ou des constantes d'anisotropie, inhomogénéité de la contrainte. Ces défauts facilitent l'apparition spontanée de zones d'aimantation inverse localisées, et entourées d'une paroi magnétique. La surface de la paroi traversant une inclusion est en effet réduite, et son énergie magnéto-statique abaissée. L'aimantation commence alors à se retourner de façon très locale, à partir de l'état saturé, puis se propagera dans l'ensemble de la couche (Fig. I.4c). Le champ coercitif de la couche dépendra alors principalement de la force d'accrochage des parois par les défauts. La nucléation est un processus thermiquement activé.

### I.3.2 Déplacement de paroi induit par un champ magnétique

Le déplacement d'une paroi de domaine dans une couche aimantée perpendiculairement peut être ramené plus généralement au cas d'une interface élastique poussée par une force dans un milieu faiblement désordonné. A température nulle, la paroi ne commence à se déplacer que pour une force de dépiégeage critique  $f_{dep}$ , qui dépend directement du désordre de l'interface. A température finie néanmoins, trois régimes peuvent être mis en évidence (Fig. I.5a). A très faible force appliquée  $H \ll H_{dep}$ , un régime de reptation ("creep") thermiquement activé déplace la paroi à faible vitesse. Celle-ci dépend alors exponentiellement du champ appliqué, et de l'énergie de barrière  $u_c$  :

$$v_{creep} \propto \exp \left[ \frac{-u_c}{k_B T} \left( \frac{H_c}{H} \right)^{1/4} \right] \quad (\text{I.6})$$

Pour  $H \gg H_{dep}$  au contraire (Fig. I.5b), le désordre n'entre plus en jeu, et la vitesse peut être considérée comme proportionnelle au champ appliqué (régime "visqueux"). Lorsque l'effet du désordre sur la propagation peut être négligé, et tant que le champ est inférieur au champ de Walker,  $H_W$ , le comportement de la paroi est stable. Au delà, elle entre dans un mode chaotique et commence à précesser<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup>Ces différents régimes ont déjà été mis en évidence dans des métaux, voir par exemple les expériences de Metaxas *et al.* dans les films ultra-minces de Pt/Co/Pt [148].

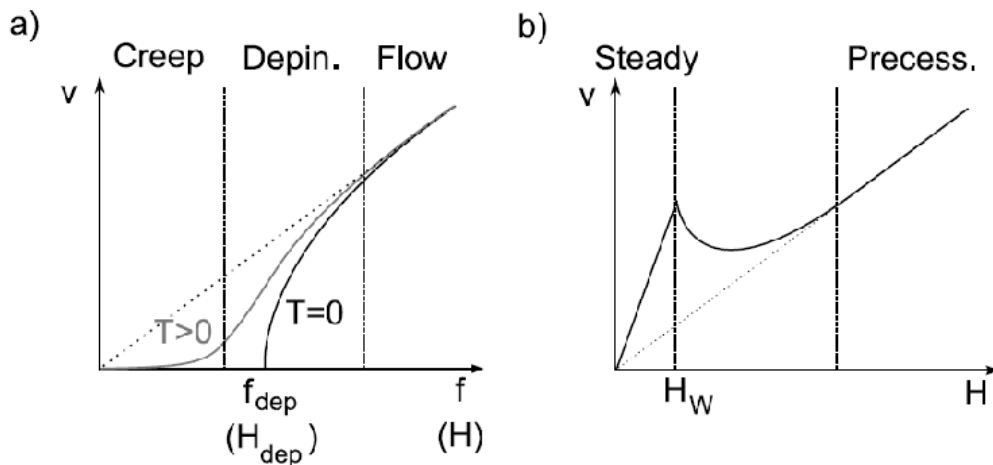


FIG. I.5 – D’après Metaxas *et al.* [148]. Différents régimes théoriques de propagation d’une paroi. (a) Régime bas champ dans un milieu faiblement désordonné, à température nulle ou finie. (b) Régime visqueux dans un milieu idéal. Le champ de Walker  $H_W$  délimite les régimes de comportement stable ou chaotique de la paroi de domaine.

### I.3.3 Déplacement de paroi induit par un courant polarisé

Une autre façon de contrôler une paroi de domaine est l’utilisation d’un courant polarisé en spin, en présence ou non d’un faible champ magnétique. Différents mécanismes peuvent alors contribuer à déplacer la paroi : champ d’Oersted créé par le courant, retournement d’aimantation thermiquement activé, transfert d’impulsion entre les porteurs polarisés incidents et la paroi, ou enfin transfert de moment de spin, mécanisme le plus probable dans le cas de GaMnAs. Proposé par Berger *et al.* [14], cet effet a été mis en évidence expérimentalement dès le milieu des années 80 [79]. Il a été décrit théoriquement dans un grand nombre de publications [241, 231, 232, 155]. Le phénomène de transfert de spin mis en jeu consiste en la relaxation du spin des électrons de conduction, qui transfèrent ainsi leur moment aux spins de la paroi de domaine.

# Chapitre II

## Couche continue aimantée perpendiculairement

### II.1 État de l'art pour les DMS et (Ga,Mn)As

#### Études théoriques

L'étude des domaines magnétiques a été envisagée dès les articles fondateurs de la théorie du magnétisme dans (Ga,Mn)As. Grâce à des calculs micromagnétiques, les auteurs avaient alors prédit la formation de domaines en bandes pour des couches à aimantation perpendiculaire, avec une largeur de domaine de l'ordre du micron à basse température [103, 59] (Fig. II.1).

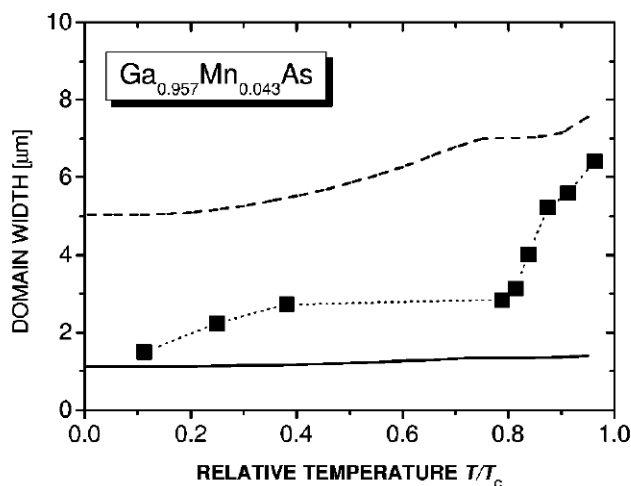


FIG. II.1 – D'après Dietl *et al.* [59] : (ligne continue) Simulations micromagnétiques de la largeur des domaines magnétiques pour une couche de (Ga,Mn)As aimantée perpendiculairement. La ligne tiretée correspond au même calcul fait avec un nombre de Bond 1,8 fois plus grand. Les plots carrés correspondent aux mesures de Shono *et al.* par sonde de Hall [210].

En 2006, cette théorie a été revisitée par Stephanovich [220], en tenant compte des effets de désordre dans la formation des domaines. Il conclut entre autres que la

concentration importante d'impuretés dans les DMS a pour conséquence une réduction de la fenêtre de température/épaisseur de couche dans laquelle une structure en domaine stable peut exister.

## Études expérimentales

Les observations par sonde de Hall de domaines magnétiques dans (Ga,Mn)As aimanté *perpendiculairement* [210], ont mis en évidence un arrangement périodique des domaines, de quelques microns de largeur, en accord avec les prévisions théoriques (Fig. II.1). Ces données étaient néanmoins extraites d'images de faible taille ( $5 \times 5 \mu m^2$ ). Deux publications très récentes [63, 253] présentent par ailleurs une étude similaire à la nôtre ; leurs résultats seront évoqués en fin de partie.

Les domaines magnétiques de couches de (Ga,Mn)As aimantées *dans le plan* ont également été étudiés. Citons Pross *et al.* [182] qui ont observé des domaines de 10 à 100  $\mu m$  par sonde à effet Hall, Welp et Moore [256, 152] qui ont mis en évidence par imagerie magnéto-optique de larges domaines à  $90^\circ$  et  $180^\circ$  (respectivement en dessous, et au dessus de  $\frac{T_c}{2}$ , et enfin Hrabovsky *et al.* [97] qui ont comparé le renversement d'aimantation dans (Ga,Mn)As au modèle de Stoner-Wohlfarth. Des expériences haute résolution en microscopie de Lorentz ont par ailleurs permis d'observer des domaines microniques se réorganisant avec la température [225].

## II.2 Résultats expérimentaux

La couche à aimantation perpendiculaire a été présentée dans la **Partie 3**. Rappelons brièvement les résultats auxquels nous étions arrivés pour la couche recuite :

- Croissance de la couche sur un substrat partiellement relaxé, faible densité de dislocations émergentes de l'ordre de  $4.10^4 \text{ cm}^{-2}$ .
- Température de Curie de 130 K.
- Axe facile perpendiculaire au plan à toutes les températures.

Nous avons conclu sur la bonne qualité structurale et magnétique de la couche recuite, idéale pour une étude des domaines magnétiques.

### II.2.1 Mesures d'aimantation magnéto-optiques (MO)

En utilisant le montage expérimental de réflectivité différentielle polaire (PDCR, voir **Partie 1**, § II.1.3.2), des mesures d'aimantation optiques  $M_\perp$  en fonction du champ et de la température ont été réalisées.

L'évolution en température de l'aimantation à rémanence est présentée en figure (II.2). Elle se compare bien à ce qui avait déjà été mesuré en magnéto-transport et magnétométrie, et donne une température de Curie similaire de 130 K. De même, les cycles d'hystérésis obtenus en effet Kerr (Fig. II.3) sont très carrés, preuve que le renversement d'aimantation se produit de façon brutale, et uniforme sur tout

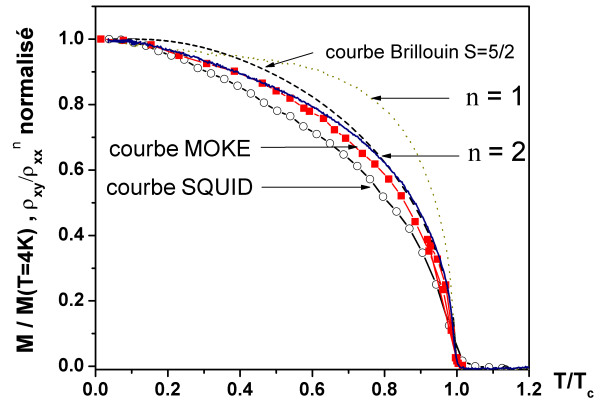


FIG. II.2 – Évolution de l'aimantation en fonction de la température : mesures SQUID (cercles ouverts), réalisées sous  $H_{\perp}=250$  Oe, mesures MO (carrés pleins) à rémanence, et mesures d'effet Hall en champ nul, avec  $M_{\perp} \propto \frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}^n}$  et  $n = 1$  (ligne pointillée) ou 2 (ligne bleue). La courbe de champ moyen  $S=5/2$  de type Brillouin, a également été représentée.

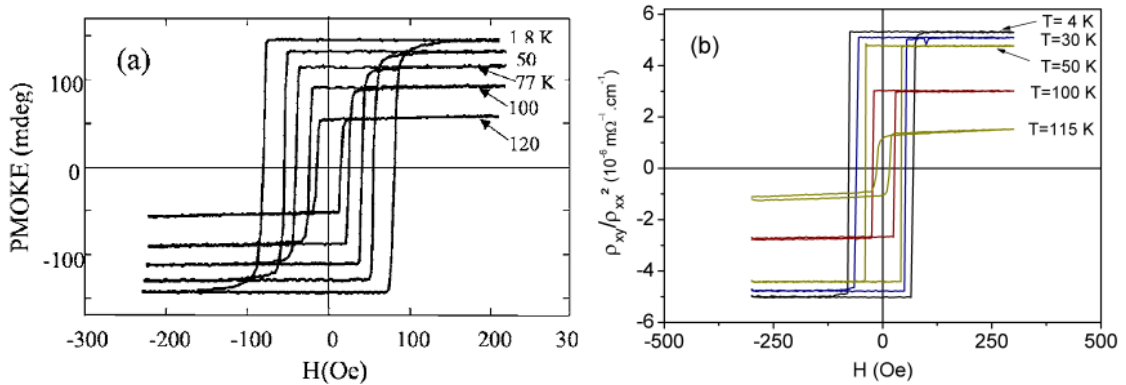


FIG. II.3 – Cycles d'hystérésis en température. (a) Effet Kerr : réflectivité différentielle polaire (PDKR) (b) Effet Hall.

l'échantillon au champ coercitif  $H_c$ . Relevons tout de même quelques différences.

Les champs coercitifs MO sont légèrement plus élevés qu'en effet Hall. C'est un phénomène bien connu [152, 76, 97] qui est lié à la différence de vitesse de balayage du champ magnétique selon la technique utilisée. En effet, à température finie, une vitesse de balayage lente comme en effet Hall ( $0,08$  Oe/s) privilégiera un renversement d'aimantation par déplacement de paroi de domaines, alors que lorsque la vitesse de balayage du champ est très rapide ( $200$  Oe/s), la création de centres nucléants multiples domine la propagation, ce qui donnera des champs coercitifs plus élevés.

Par ailleurs, remarquons qu'à basse température, les cycles MO saturent moins rapidement qu'en effet Hall, avec une petite queue caractéristique, quelques Oe après le champ coercitif. Nous verrons plus loin dans le chapitre que c'est la signature de



défauts durs qui accrochent les parois, et empêchent la couche de complètement saturer. Ce phénomène est plus visible en effet Kerr, car la zone sondée est bien plus large ( $\approx 1 \text{ mm}^2$ ) qu'en magnéto-transport ( $\approx 10^{-2} \text{ mm}^2$ ).

### II.2.2 Dynamique de renversement

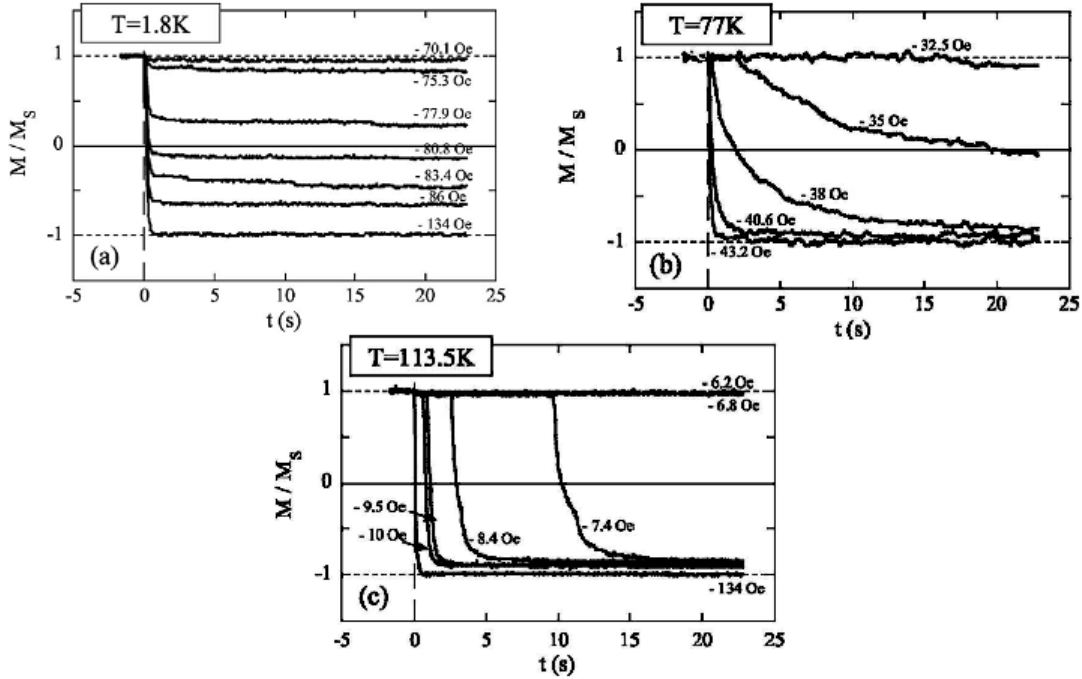


FIG. II.4 – Mesures magnéto-optiques de traînage (*after-effect*), mise en évidence du retournement d'aimantation par nucléation/propagation. Après saturation de la couche dans un champ positif de 135 Oe, un champ inverse plus faible est appliqué.

La dynamique de renversement d'aimantation a été étudiée par des mesures de traînage ("*after-effect*") (Fig. II.4). Après avoir saturé la couche en champ fort, un champ inverse plus faible que  $H_{sat}$  est appliqué. L'évolution de la composante perpendiculaire de l'aimantation est alors suivie de façon dynamique.

A très basse température ( $T=1,8 \text{ K}$  - Fig. II.4a), l'activation thermique est peu efficace, et la nucléation difficile. Elle ne survient que pour des champs élevés, qui entraînent ensuite une propagation rapide des domaines, arrêtée dans sa course par des défauts. Ils empêchent l'aimantation d'atteindre  $M_{sat}$ . Il faut alors appliquer des champs élevés pour surmonter les barrières de nucléation.

Proche de la  $T_c$  au contraire ( $T=113,5 \text{ K}$  - Fig. II.4c), la plupart des barrières d'énergie de propagation sont plus faibles que celles de nucléation. Elle apparaît alors pour des champs beaucoup plus faibles, et est suivie par une propagation rapide et aisée des domaines. Le temps de retard observé à faible champ est simplement lié au fait que la nucléation a eu lieu en dehors de la zone du spot, et arrive avec un temps de retard dans la zone sondée.

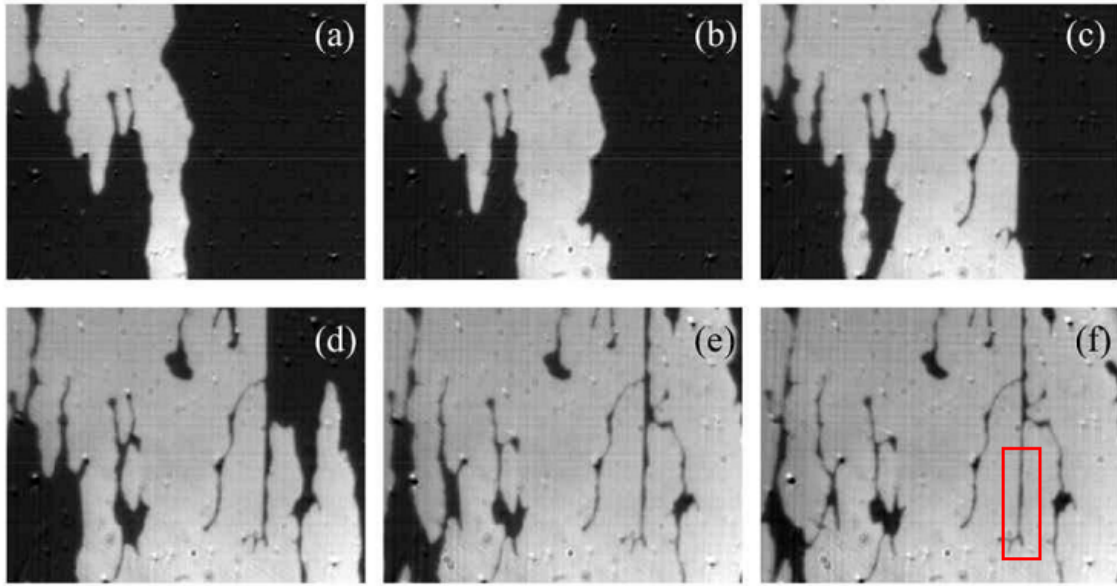


FIG. II.5 – Clichés successifs ( $135 \times 176 \mu m$ ) du renversement d'aimantation à 77 K. Un champ  $H = -20,5 \text{ Oe}$  a été appliqué pendant une minute avant de prendre l'image (a). Les images suivantes ont été prises au bout de 10 s (b), 20 s (c), 50 s (d), 2 min 50 s (e) et 17 min (f). Un exemple de paroi à  $360^\circ$  est encadré sur la dernière image.

A une température intermédiaire ( $T=77 \text{ K}$  - Fig. II.4b), le renversement d'aimantation est monotone, et homogène sur toute la zone sondée de l'échantillon.

Ces mesures de traînage ont été approfondies par de l'imagerie de domaines magnétiques, en passant à un dispositif de microscopie Kerr.

### II.2.3 Microscopie de domaines magnétiques

#### Renversement d'aimantation

Après saturation de la couche, un champ inverse a été appliqué pendant une minute. Plusieurs images ont ensuite été prises à intervalles de temps croissants, afin d'observer la dynamique du renversement d'aimantation (Fig. II.5). A  $T=77 \text{ K}$ , un faible champ de  $H = -20,5 \text{ Oe}$  permet de retourner la couche assez lentement pour observer aisément le retournement de l'aimantation.

Après nucléation (en clair) en dehors de la zone sondée, l'aimantation se renverse progressivement. Les centres nucléants sont rares (environ  $1 \text{ mm}^{-2}$ ), et apparaissent aux mêmes endroits de la couche lorsque l'expérience est répétée. Le front d'avancée des domaines est irrégulier, car visiblement gêné par les défauts. Après avoir été bloquée par un défaut, la paroi de domaine continue d'avancer, en laissant derrière elle un domaine très allongé, non-retourné, presque filamentaire : une paroi à  $360^\circ$ . Ces domaines particuliers seront étudiés plus en détail dans le paragraphe suivant.

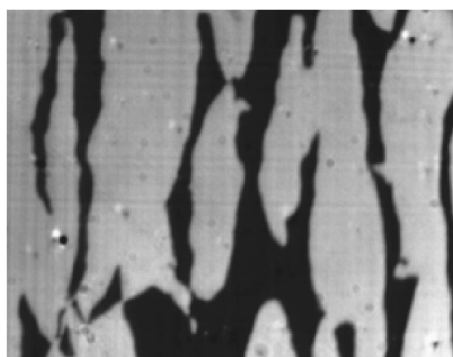


FIG. II.6 – État désaimanté à 77 K par un champ magnétique perpendiculaire à la couche. Les domaines aimantés up- ou down- apparaissent en noir et blanc. ( $135 \times 176 \mu m$ )

### Domaines à rémanence

En partant de la saturation à 77 K, une lente désaimantation de la couche a tout d'abord été effectuée, en appliquant un champ alternatif perpendiculairement à la couche. Comme illustré dans la figure (II.6), la configuration en domaines ainsi obtenue n'est pas la structure en "bandes" attendue pour une couche uniaxiale parfaite. Cet état a en effet dû s'accommoder de la présence de pièges dans la couche. Des domaines larges sont néanmoins présents, homogènes sur des largeurs de l'ordre de  $20-25 \mu m$ , et épinglés çà et là par des défauts, vraisemblablement les dislocations émergentes observées par révélation chimique.

#### II.2.4 Parois à $360^\circ$ à saturation

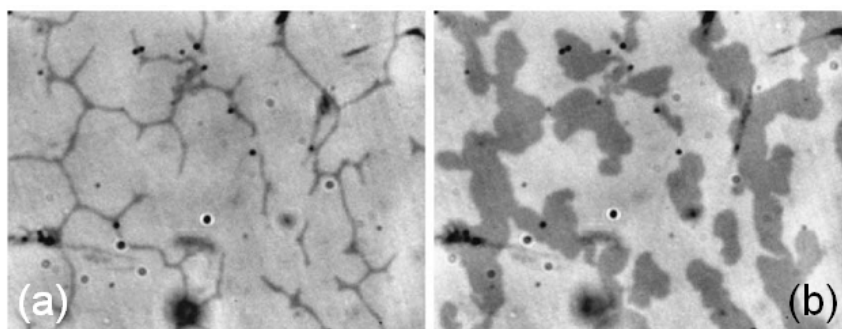


FIG. II.7 – Mise en évidence de domaines à  $360^\circ$  par piégeage sur des défauts,  $T = 80 K$ . (a) Après saturation dans un champ positif, on obtient à rémanence des domaines filamenteux non-saturés. (b) Sous un champ négatif proche du champ coercitif, ces domaines se dilatent, car leur aimantation est dans le sens du champ appliqué, tout en restant piégés à leurs extrémités. ( $135 \times 176 \mu m$ )

Revenons aux domaines filamenteux à  $360^\circ$  observés près de la saturation de la couche, et à rémanence (Figs. II.5f et II.7a). Ils sont formés dans le sillage de la propagation des domaines, en s'enroulant autour d'un défaut. Ces structures sont particulièrement stables, la forte répulsion dipolaire entre les deux parois se faisant

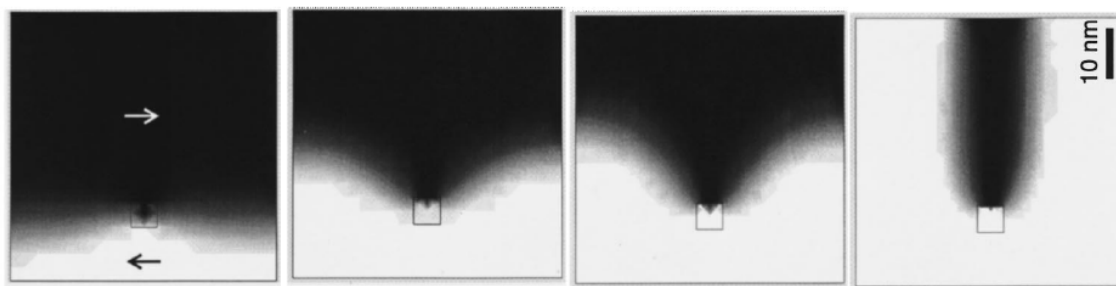


FIG. II.8 – D'après Schrefl *et al.* [206] : simulation micromagnétique de la formation d'une paroi de domaine à  $360^\circ$  autour d'un défaut ponctuel non-magnétique dans un film mince de cobalt. Un champ externe  $H_{ext} = 140 \text{ kA/m}$  est appliqué horizontalement.

face les empêchant de s'annihiler. Les parois à  $360^\circ$  sont bien connues dans les métaux, où elles ont par exemple été observées en TEM dans des multicouches Co(Permalloy/Co)Cu [96], ou simulées pour des films minces de cobalt (Fig. II.8).

Même en attendant 15 minutes, le champ appliqué n'est pas suffisant pour saturer ces petits domaines non-retournés : ils sont responsables de la saturation très progressive des cycles d'hystérésis observée en PDCR aux environs de  $H_c$  (cf. p. 159), et correspondent à des zones d'accroche des parois. En faisant plusieurs cycles en champ, on les voit apparaître aux mêmes endroits de la couche. Après saturation dans un champ positif, et en appliquant un champ inverse proche du champ coercitif, ces domaines filamenteux se dilatent, tout en restant épinglés aux défauts (Fig. II.7b). Il s'agit donc bien d'une structure stable reflétant la cartographie des défauts, situés aux bouts, et à l'intersection de ces filaments. Grâce à ces images, la densité de centres piégeants a été estimée à environ  $10^5 \text{ cm}^{-2}$ , une concentration comparable à la densité de dislocations trouvée par révélation chimique en **Partie 3, Chap. I**,  $4.10^4 \text{ cm}^{-2}$ .

## II.3 Conclusions et perspectives : couche continue

### Conclusions expérimentales

Les mesures de traînage mettent en évidence la nucléation, puis la propagation des domaines par piégeage/dépiégeage sur les défauts de la couche. Il s'agit d'un phénomène connu dans les métaux, par exemple dans des films ultrafins Au/Co/Au [76]. Ces défauts piégeants sont vraisemblablement les dislocations émergentes mises en évidence chimiquement dans la **Partie 3, § I.2**. La configuration en domaines obtenue dans un état désaimanté dépend intrinsèquement de la qualité de la croissance de la couche. Bien qu'en densité réduite, ces dislocations ont suffi à empêcher la formation de domaines en bandes, comme attendu théoriquement.

L'utilisation d'une croissance utilisant un graduel d'indium a néanmoins permis de limiter grandement le nombre de centres piégeants, et donc d'obtenir des zones homogènes d'aimantation allant jusqu'à  $25 \mu\text{m}$  de largeur à  $T \approx 80 \text{ K}$ . Cette valeur peut sembler élevée au regard de celle prédite par Dietl en théorie de champ

moyen, et celle observée expérimentalement par Shono *et al.* pour des concentrations comparables de manganèse (Fig. II.1). Elles ne sont cependant pas comparables, la formation des "domaines" de notre couche étant principalement pilotée par les défauts, et non par les phénomènes d'auto-organisation rappelés en **Chap. I**.

## Domaines magnétiques de la couche non-recuite

Dans ce chapitre, seuls les résultats obtenus sur la couche *recuite*, donc de meilleure qualité, sont présentés. Mentionnons que deux études indépendantes du renversement d'aimantation ont été menées sur la couche non-recuite [63, 253]. Ils ont mis en évidence par imagerie Kerr une croissance très anisotrope des domaines, vraisemblablement liée à des fluctuations locales d'anisotropie magnétique. Le recuit a pour effet de lisser ces fluctuations, et de permettre une propagation plus isotrope des domaines.

Ils confirment le fait que la formation de "domaines" dans ces couches - avant et après recuit - n'est pas un phénomène d'auto-organisation thermodynamique à proprement dit, mais est effectivement principalement pilotée par les défauts.

## Autres modes d'élaboration d'une couche de (Ga,Mn)As à aimantation perpendiculaire

Étant donné le rôle critique joué par le mode de croissance de la couche dans la configuration en domaines, il serait intéressant d'étudier des couches à aimantation perpendiculaire réalisées de façon alternative. La **Partie 3** a en effet montré que l'on pouvait pour cela choisir soigneusement la contrainte épitaxiale, ou la densité de porteurs :

1. Une première possibilité est d'utiliser un échantillon en compression, mais aimanté perpendiculairement au plan. L'échantillon "recuit *b*", étudié dans la **Partie 3, Chap. II**, est exactement dans cette configuration-là. Sa croissance en compression sur un substrat GaAs l'a rendu exempt de dislocations, et il se trouve de plus dans la fenêtre bien particulière d'un fort dopage en manganèse, allié à une faible densité de porteurs pour laquelle l'axe facile est perpendiculaire au plan jusqu'à environ 10 K. L'étude MO de cet échantillon à  $T=4$  K s'est malheureusement révélée assez décevante : trop peu de signal, ou échantillon trop dégradé, nous n'avons pas observé de signal ferromagnétique.
2. Une seconde approche consisterait à réaliser des croissances de (Ga,Mn)As/ZnSe [235] ou (Ga,Mn)(As,P)/GaAs [146], qui donneraient une couche en tension très bien accordée, et permettraient d'obtenir un axe facile perpendiculaire au plan, sans dislocations émergentes.

# Chapitre III

## Structuration magnétique d'une couche à aimantation perpendiculaire

Dans un matériau où le renversement de l'aimantation se fait par nucléation/propagation, il est difficile d'étudier les propriétés intrinsèques des domaines (vitesse de propagation, largeur de paroi, dynamique induite par un champ magnétique, un courant de spin, ou un éclaircissement), car des nucléations multiples viennent rapidement troubler la mesure, en particulier à des champs ou températures élevés. La structuration magnétique permet en partie de remédier à ce problème expérimental.

Outre une confrontation aux théories développées pour les systèmes métalliques de taille réduite, la structuration en plots, ou bandes mono-domaines permettrait également de mettre à l'épreuve la viabilité du (Ga,Mn)As pour certaines des applications en spintronique promises depuis la fin des années 90 : retournement d'aimantation par un courant de spin ou encodage magnétique. Il serait en particulier intéressant de voir comment les champs et densités de courant critiques de retournement d'aimantation de microstructures se comparent aux dispositifs métalliques.

Nous avons donc voulu structurer magnétiquement des couches de (Ga,Mn)As, afin d'étudier le renversement d'aimantation pour des tailles de systèmes sub-monodomaines, et jusqu'à super-paramagnétiques.

### III.1 État de l'art

Jusqu'à présent, la structuration magnétique de (Ga,Mn)As s'est principalement faite par gravure [261, 230]. Des dimensions latérales minimales de 50 nm ont ainsi pu être atteintes [244].

Le défaut souvent mis en avant dans ces procédés est la création d'un bord rugueux (du plot, ou de la bande magnétique), qui accroche la paroi de domaine et rend la mesure fortement dépendante de l'état de bord de la micro- ou nano-structure [36]. Cette rugosité facilite généralement la nucléation, et abaisse donc les champs, ou densités de courants de retournement. Cependant, elle a aussi tendance à élargir leur distribution, et devient problématique dans des mesures de vitesse de propaga-

tion de paroi de domaines, où la nucléation doit être bien contrôlée.

Enfin, citons l'utilisation de nanoconstrictions pour contrôler les domaines dans (Ga,Mn)As [186], ainsi que quelques approches "bottom-up" utilisées dans les métaux pour concevoir des micro- et nano-structures : l'électrodéposition [118], ou l'interférométrie laser [90].

## III.2 Fabrication des échantillons

C'est à nouveau une couche à aimantation **perpendiculaire** qui a été utilisée, afin de continuer à faire une étude tout-optique en effet Kerr (sensibilité à  $M_{\perp}$ ), et afin de pouvoir négliger d'éventuelles interactions dipolaires ou d'échange entre motifs voisins (faible valeur de l'aimantation à saturation dans (Ga,Mn)As).

Nous avons développé une technique alternative de structuration magnétique de (Ga,Mn)As, en exploitant le rôle des porteurs dans ce matériau : des zones ferromagnétiques et paramagnétiques sont définies en hydrogérant localement une couche. Ce procédé permet donc de faire de la structuration magnétique tout en gardant un film continu.

Nous avons récemment pris connaissance que cette technique de structuration, bien que n'ayant fait l'objet d'aucune étude expérimentale publiée, a été proposée de façon indépendante par deux autres équipes. Dubon *et al.* [75, ?] ont en effet utilisé un plasma d'hydrogène pour passiver localement des couches de (Ga,Mn)As réalisées par II-PLM<sup>1</sup>, et obtiennent ainsi des structures de (Ga,Mn)As de 100  $\mu m$  de côté. Un brevet a par ailleurs été déposé pour ce procédé en 2003 par Brandt *et al.* [33].

Le procédé technologique est le suivant (Fig. III.1) :

Un masque de titane est déposé par lithographie électronique (L. Vila et G. Faini) ou optique sur une couche désoxydée. Une épaisseur de 20 nm de Ti suffit à rendre la couche ainsi recouverte opaque à l'hydrogène. Puis l'échantillon est hydrogéné, avec les paramètres de plasma établis dans la **Partie 2**. Après hydrogénation, le masque est retiré par du fluorure d'hydrogène, HF, dilué à 50%. Les zones exposées à l'hydrogène sont devenues isolantes, et paramagnétiques, alors que les zones cachées par le masque sont restées métalliques et ferromagnétiques. Une croix de Hall ayant subi le même dépôt métallique est hydrogénée en même temps, afin de vérifier que la résistivité de la couche sous le masque n'a pas évolué pendant l'hydrogénation. Des mesures AFM montrent enfin que la rugosité de la couche après retrait du masque est de l'ordre du nanomètre : la couche est uniforme, et continue.

La figure (III.1c) est une image en microscopie Kerr à T=80 K d'une couche structurée en disques (diamètres de 20  $\mu m$  à 4  $\mu m$ ). Le procédé a bien fait apparaître des zones localement aimantées, et des zones paramagnétiques à basse température.

<sup>1</sup> Voir **Partie 1**, § **I.1** pour les détails concernant cette technique de croissance.

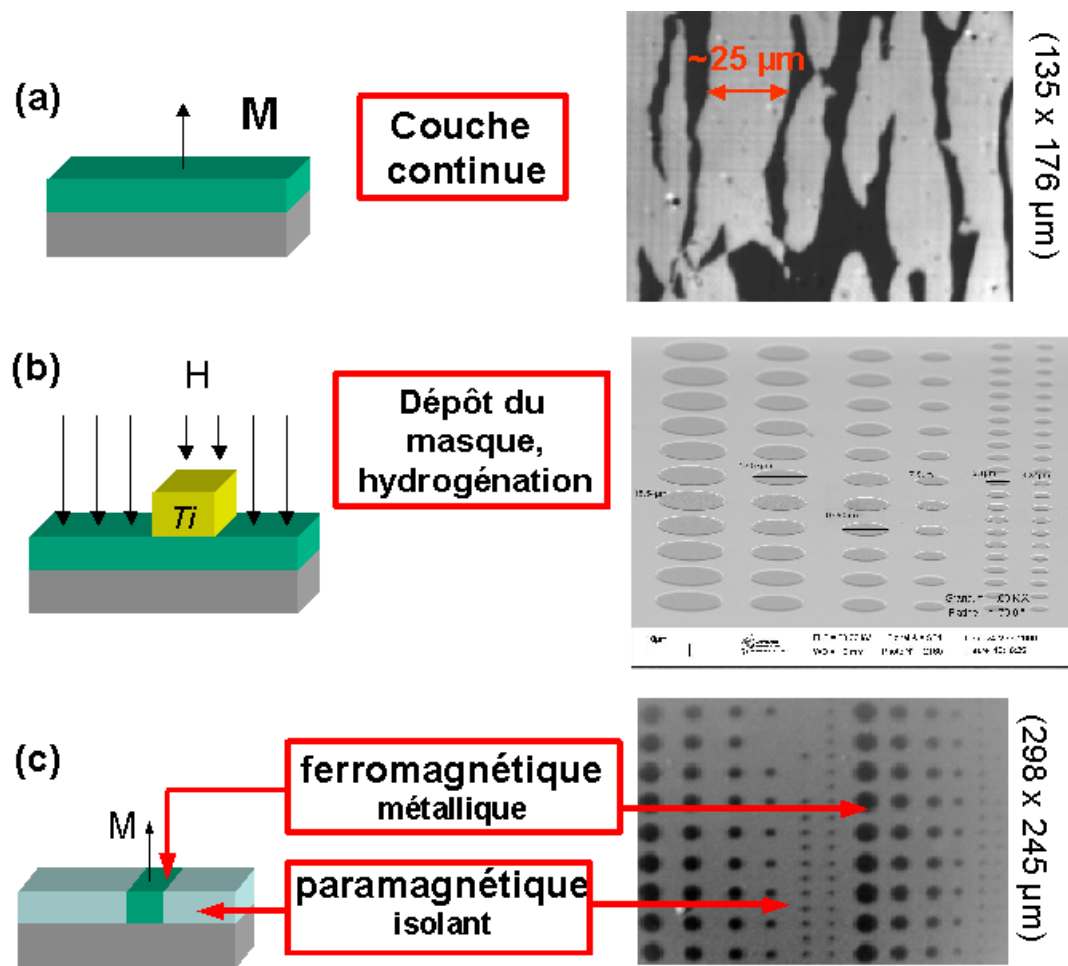


FIG. III.1 – Étapes du procédé de structuration magnétique. (a) Image MOKE des domaines de la couche continue à rémanence ( $T=80$  K). (b) Image MEB du masque en titane avant hydrogénation (disques de  $20 \mu\text{m}$  à  $4 \mu\text{m}$  de diamètre). (c) Image MOKE ( $T=80$  K) des motifs magnétiques obtenus après retrait du masque. La couche structurée est continue.

Ce procédé est de plus réversible : un simple recuit à  $200^\circ\text{C}$  vide la couche de son hydrogène, et fait disparaître les motifs. La figure III.2 montre des images Kerr d'une couche structurée par hydrogénation prises avant et après un recuit à  $200^\circ\text{C}$ . La couche n'avait pas été désoxydée avant le dépôt du masque ; un léger effet de topographie est donc apparu après son passage dans le plasma, puis le HF (procédés désoxydants). Cette rugosité gêne la propagation des domaines, ce qui explique la différence de contraste aux endroits préalablement structurés. Il apparaît néanmoins clairement que des zones auparavant ferromagnétiques ont retransité vers une phase ferromagnétique.



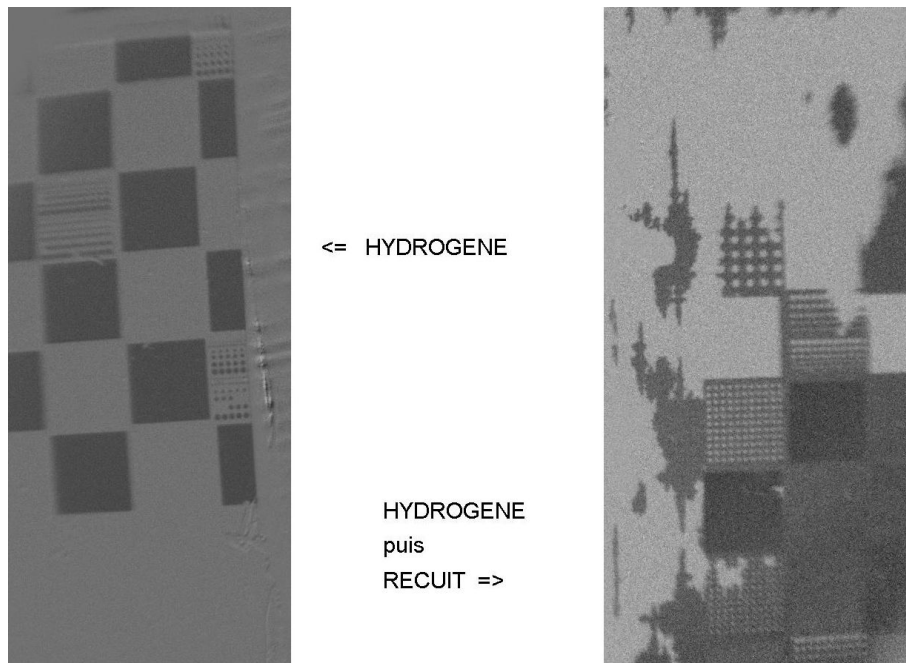


FIG. III.2 – Réversibilité du procédé de structuration par hydrogène (images Kerr à 40 K). La même couche est observée avant, et après un recuit de 2 heures à 200°C. La structuration disparaît, parce que le recuit a fait diffuser l’hydrogène hors de la couche, et re-transiter les espaces inter-motifs dans une phase ferromagnétique. Des effets de topographie introduits lors du retrait du masque Ti (couche non désoxydée) gênent la propagation des domaines.

### III.3 Plots ferromagnétiques

Une fois démontré que cette technique pouvait en effet structurer magnétiquement des couches de (Ga,Mn)As, elle a été utilisée pour étudier le renversement d’aimantation dans des structures sub-monodomaines : des réseaux de plots à section carrée, puis des pistes (voir § III.4, p. 178). Afin d’évaluer les avantages offerts par cette technique, les échantillons structurés par hydrogénation ont été systématiquement comparés à des échantillons de référence, structurés par gravure.

#### III.3.1 Plots microniques : échantillons

Pour réaliser des réseaux de plots de 10  $\mu\text{m}$  à 20  $\text{nm}$  de côté, une couche très similaire à celle étudiée au **Chapitre II** de cette partie a été utilisée. Elle a été recuite 1 h à 250°C avant structuration. Sa température de Curie est alors de l’ordre de 118 K et son axe facile magnétique perpendiculaire au plan à toutes les températures. Sa densité de centres piégeants est légèrement plus faible que dans la première couche, de l’ordre de  $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$  (déterminée sur des images Kerr prises à rémanence). Enfin, son coefficient d’anisotropie magnétique perpendiculaire effectif ( $H_{an}^{eff} = H_{2\perp} + H_{4\perp}$ ) a été estimé en réflectivité différentielle polaire (J. Ferré) :  $H_{an}^{eff} = 3500 \text{ Oe}$  à 2 K, 3300 Oe à 50 K, 2500 Oe à 80 K, et 2000 Oe à 100 K.

Un premier jeu de microstructures consiste en des réseaux de plots de 1 à 10

$\mu\text{m}$  de côté. Le premier échantillon, "plots hydrogénés", a été structuré par hydrogénation locale, selon le procédé décrit plus haut. Il est constitué de trois réseaux de plots de 10, 5 et 1  $\mu\text{m}$  de côté, séparés de resp. 10, 10 et 5  $\mu\text{m}$ . Un deuxième échantillon, "plots gravés", a été réalisé à partir du même masque par gravure sèche à l'argon (Ion Beam Etching). Le recuit pré-structuration, la désoxydation et le dépôt de masque Ti ont été faits en même temps pour les deux échantillons.

Des images Kerr prises au cours du renversement d'aimantation de ces 6 réseaux (3 hydrogénés, et 3 gravés) sont présentées en Fig. III.3.

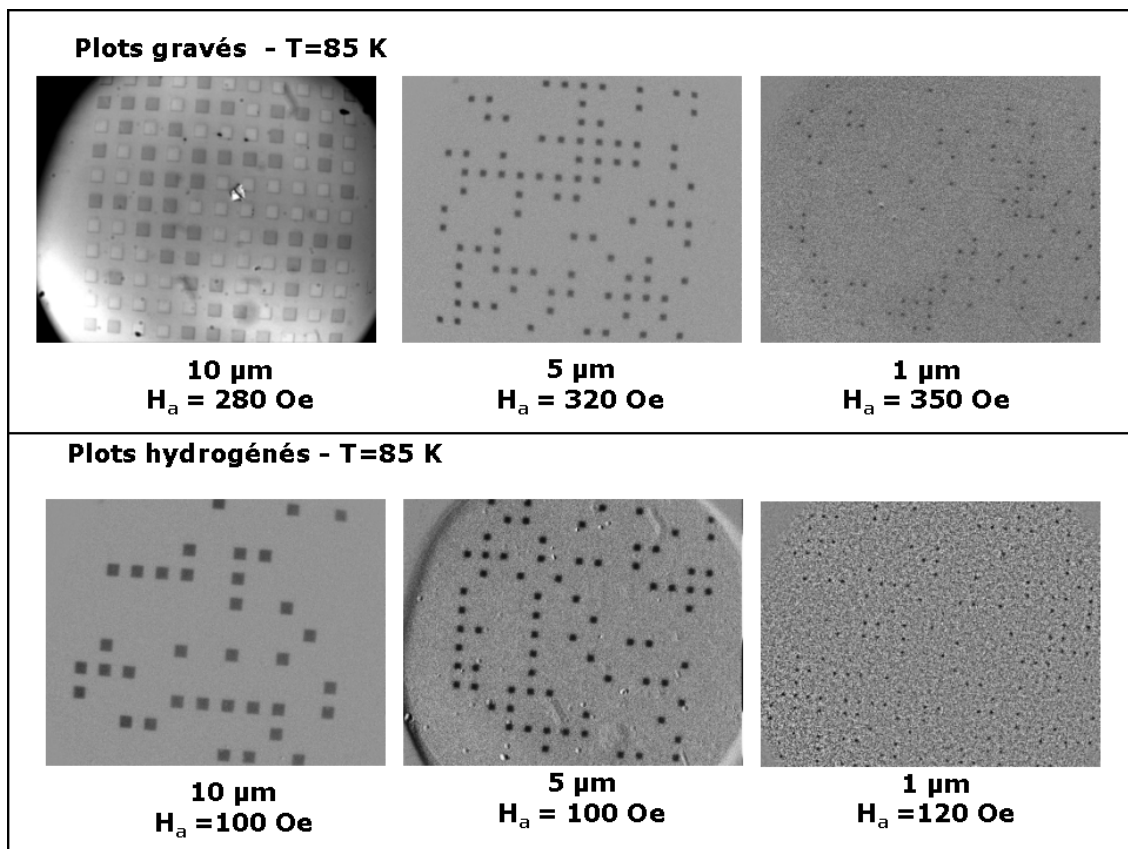


FIG. III.3 – Microscopie Kerr sur des réseaux de plots de 10, 5 et 1  $\mu\text{m}$  de côté, réalisés par gravure ou par hydrogénation. Les images ( $210 \times 270 \mu\text{m}$ ) sont prises au cours du renversement d'aimantation, à  $T=85 \text{ K}$ , et après application d'une impulsion de 5 s du champ magnétique indiqué. Le renversement d'aimantation dans les plots gravés nécessite des champs bien plus élevés que les plots hydrogénés.

### III.3.2 Renversement d'aimantation

Le renversement d'aimantation a été étudié pour les deux échantillons (hydrogéné et gravé) comme suit : après saturation de la couche sous un champ négatif, des impulsions de 5 s de champs magnétiques positifs et croissants ont été appliquées, jusqu'à retournement d'aimantation de tous les plots. Après chaque impulsion de champ, une image est prise en champ nul et soustraite à celle de référence prise à saturation, afin de mieux mettre en évidence le contraste d'aimantation "up"/"down".

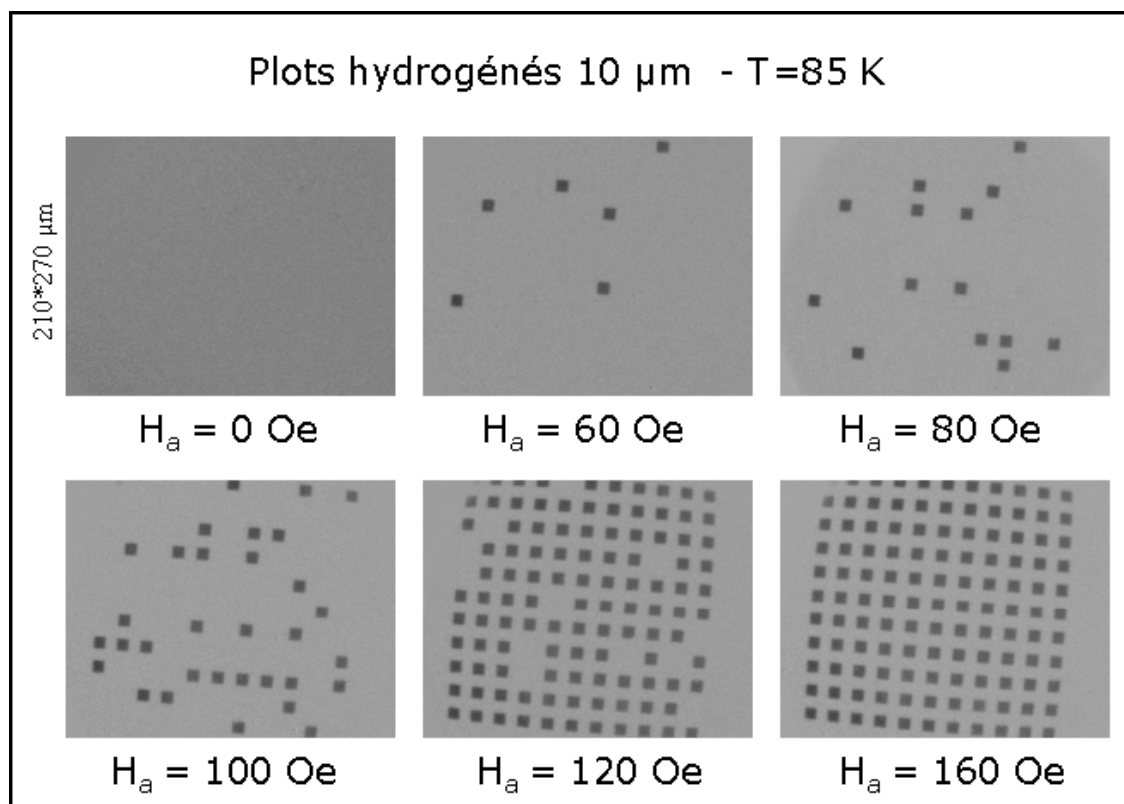


FIG. III.4 – Renversement d'aimantation de plots hydrogénés de 10  $\mu\text{m}$  de côté. Les images ( $210 \times 270 \mu\text{m}$ ) sont prises en champ nul, après application d'une impulsion de 5 s du champ indiqué.

Le cryostat utilisé était peu stable, et décalait légèrement l'image saturée de celle prise pendant le retournement, effet particulièrement nuisible pour les structures gravées et de faibles tailles ( $d < 5 \mu\text{m}$ ). Enfin, la faiblesse du contraste à partir de 100 K nous a contraints à arrêter les mesures à cette température, mais une autre série de mesures (voir p. 176) a donné les températures de Curie des plots en fonction de leur taille.

Un exemple de séquence de renversement d'aimantation est présenté en Fig. III.4 pour les plots hydrogénés 10  $\mu\text{m}$  à 85 K.

Nous avons tout d'abord vérifié que le rôle des interactions dipolaires longue portée entre plots était négligeable, en montrant que le nombre de plots retournés suivait parfaitement une loi de probabilité pour des plots indépendants<sup>2</sup>.

Dans les deux séries de réseaux, hydrogénés et gravés, les plots semblent bien avoir un comportement de type mono-domaine. Même en appliquant des champs très faibles, il est impossible de ne faire nucléer qu'une région du plot, sans qu'il se retourne entièrement. Cependant, les champs de retournement sont 5 à 10 fois

<sup>2</sup> Si les plots sont totalement indépendants, la probabilité  $P(n)$  qu'un plot retourné ait  $n$  voisins retournés dépend de la densité  $d$  de plots retournés comme :  $P(0) = (1-d)^4$ ,  $P(1) = 4*d*(1-d)^3$ ,  $P(2) = 6*d^2*(1-d)^2$ ,  $P(3) = 4*d^3*(1-d)$ ,  $P(4) = d^4$  [10].

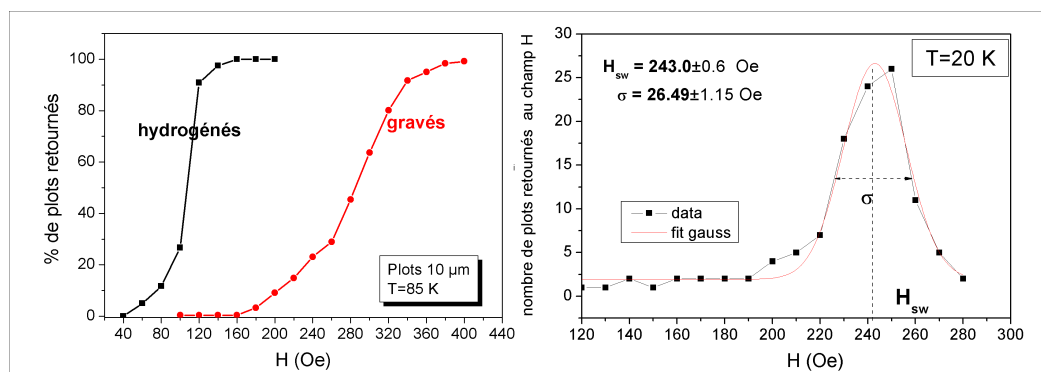


FIG. III.5 – (a) Renversement d'aimantation de plots hydrogénés et gravés de  $10 \mu m$  de côté à 85 K. (b) Renversement d'aimantation de plots hydrogénés de  $10 \mu m$  de côté à  $T=20$  K. Détermination du champ moyen de retournement  $H_{sw}$  et de sa dispersion  $\sigma$  par ajustement à une gaussienne.

plus faibles que les champs attendus pour un véritable comportement mono-domaine (voir § I.2.4, p. 153), où les spins se renversent de façon cohérente dans tout le volume du plot. C'est donc encore vraisemblablement des phénomènes de nucléation qui gouvernent le renversement d'aimantation.

Les plots hydrogénés se retournent pour des champs beaucoup plus faibles que les plots gravés. En effet, si l'on représente le pourcentage de plots retournés après chaque impulsion de champ, pour les deux jeux d'échantillons (Fig. III.5 a), il apparaît que les plots hydrogénés sont totalement renversés à  $H=130$  Oe, alors que les plots gravés ne saturent qu'à 400 Oe. Cette tendance a été observée à toutes les températures, et pour les 3 tailles plots (1, 5 et  $10 \mu m$ ).

### Traitement des données

Afin de quantifier le renversement d'une assemblée de plots (120 plots de  $10 \mu m$ , 196 de  $5 \mu m$  et 486 de  $1 \mu m$ ), le nombre de plots retournés entre deux impulsions consécutives de champ, à taille de plot, et température données a été représenté (Fig. III.5 b). Cette courbe a ensuite été ajustée par une gaussienne, dont nous avons tiré un champ de retournement moyen  $H_{sw}$ , et une dispersion  $\sigma$ . Des mesures cyclées en champ dans les mêmes conditions indiquent une reproductibilité de  $H_{sw}$  à 20 Oe près. Nous avons donc tenu ce traitement des données pour représentatif du renversement d'aimantation du réseau de plots considéré.

Les champs de retournement ainsi obtenus pour différentes tailles, et températures, sont résumés en Fig. III.6. Le champ coercitif  $H_c$  de la couche continue, non structurée, a également été déterminé par effet Kerr. Le très faible contraste des images obtenues pour les plots de  $1 \mu m$ , hydrogénés ou gravés, n'a pas permis d'extraire des mesures fiables de  $(H_{sw}, \sigma)$  pour ces réseaux.

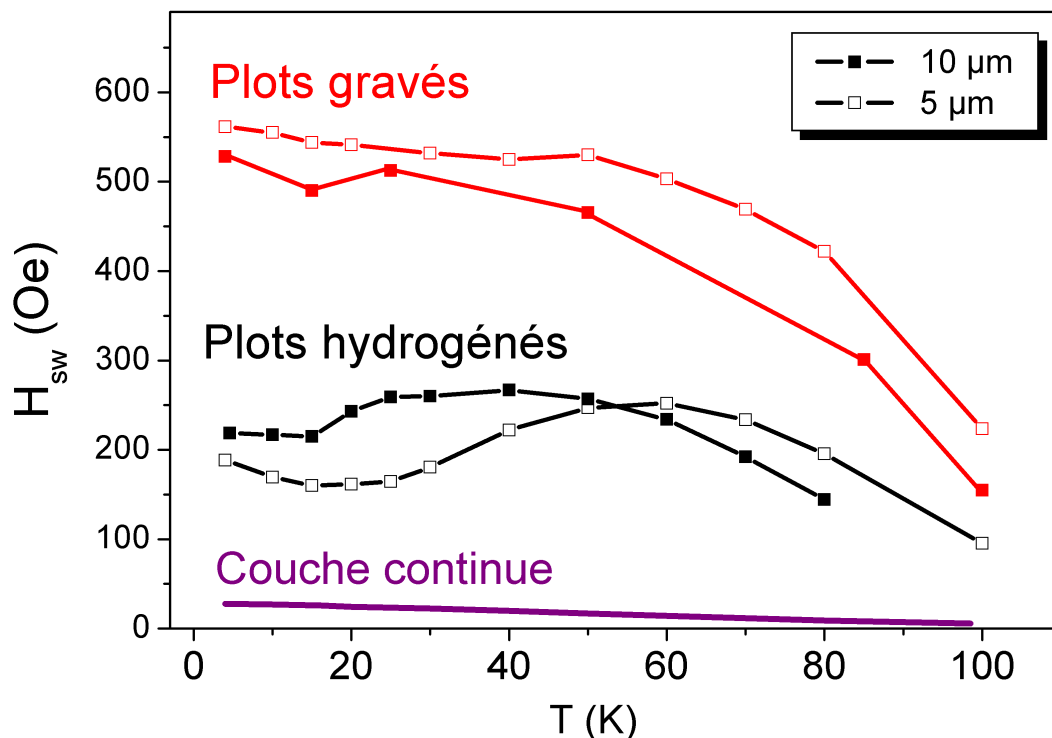


FIG. III.6 – Champ de renversement moyen pour des plots hydrogénés (ligne noire) et gravés (ligne rouge), de  $10 \mu m$  (carrés pleins) et  $5 \mu m$  (carrés vides) de côté. Le champ coercitif de la couche continue (ligne violette) a été mesuré en effet Kerr.

### III.3.3 Distribution des $H_{sw}$ , effet de la taille et de la température

#### Plots gravés

Les champs moyens  $H_{sw}$  diminuent de 550 et 200 Oe lorsque la température croît de 4 K à 100 K. Les distributions  $\sigma$  de champs de retournement sont relativement larges, comprises entre 70 et 100 Oe selon la température. En ramenant ces valeurs à  $H_{sw}$ , on trouve alors  $\frac{\sigma}{H_{sw}} \approx 22 - 30\%$ . Ces valeurs ne sont pas surprenantes, étant donné que la structuration en plots a pour effet d'échantillonner la distribution en champs de nucléation de la couche continue.

L'évolution de  $H_{sw}$  est similaire pour les deux tailles de plot : une décroissance lente à basse température, suivie d'une chute plus rapide en s'approchant de la  $T_c$ . Ce comportement diffère de celui de la couche continue (courbe violette en Fig. III.6), pour laquelle le champ coercitif  $H_c$  est non seulement beaucoup plus faible que  $H_{sw}^{grav}$ , mais décroît quasi linéairement avec la température.

Quelle que soit la température enfin, les champs de retournement des plots de  $10 \mu m$  sont légèrement plus bas que ceux des  $5 \mu m$ , d'une cinquantaine d'Oersteds en moyenne.

### Plots hydrogénés

Les champs moyens  $H_{sw}$  des plots hydrogénés sont bien plus bas que ceux des plots gravés, tout en demeurant supérieurs au champ coercitif de la couche continue : ils s'échelonnent entre 200 Oe et 100 Oe suivant la température. Leur distribution  $\sigma$  est comprise entre 20 et 40 Oersteds, soit presque deux fois plus fines que celles des plots gravés, pour les 2 tailles étudiées. Cela donne une largeur effective de  $\frac{\sigma}{H_{sw}} \approx 10 - 18\%$ .

La dépendance en température de  $H_{sw}$  est inattendue. Après une faible décroissance à basse température, le champ de retournement moyen des plots de 10  $\mu m$  (resp. 5  $\mu m$ ) croît à partir de 20 K (resp. 25 K) et jusqu'à une température maximale  $T_{max} = 40 K$  (resp. 60 K). Pour  $T > T_{max}$ ,  $H_{sw}$  décroît ensuite de façon monotone.

Les courbes  $H_{sw}(T)$  ont donc même allure pour les deux tailles de plots, mais  $T_{max}(10 \mu m) < T_{max}(5 \mu m)$ . Il existe de plus un domaine de température, entre 4 K et 50 K, où les plots de 10  $\mu m$  se retournent plus difficilement que ceux de 5  $\mu m$ , un résultat surprenant, et contre-intuitif. Ce comportement en température a été confirmé en refaisant les mesures à 2 reprises, après des cyclages thermiques différents. Des mesures similaires ont également été réalisées sur des plots à section ronde de 10  $\mu m$  de diamètre, structurés par hydrogénation sur la couche à aimantation perpendiculaire étudiée dans le **Chapitre II**. Elles ont abouti aux mêmes conclusions, avec  $T_{max} = 55 K$  (thèse d'A. Doulat, INSP, Paris VI).

De ces premières observations, plusieurs conclusions peuvent être dégagées :

- Le champ de retournement moyen d'une assemblée de plots hydrogénés est inférieur, et mieux défini que celui de plots gravés. Il reste toutefois supérieur au champ coercitif de la couche continue, non structurée.
- Les plots hydrogénés de 10  $\mu m$  se retournent plus *difficilement* que ceux de 5  $\mu m$  à basse température. Leurs champs de retournement varient en fonction de la température de façon non monotone, et sont maximum en  $T_{max}$ .

## III.3.4 Analyse et discussion

### III.3.4.1 Plots hydrogénés et gravés : deux modes de nucléation différents

La faible densité de centres nucléants dans la couche continue ( $\approx 1 mm^{-2}$ ) peut laisser penser que la nucléation dans nos plots ne sera pas uniquement initiée sur des défauts intrinsèques dans le volume du plot, mais qu'il faudra invoquer d'autres centres de nucléation.

#### Plots gravés : nucléation sur des rugosités de bord

Si la nucléation ne se faisait que dans le volume du plot, la dépendance en taille de  $H_{sw}$  serait bien plus marquée en passant de plots de 5 à 10  $\mu m$  (volume quadruplé).



FIG. III.7 – Deux modes de nucléation préférentiels suivant la technique de structuration : (a) Nucléation sur une rugosité de bord pour les plots gravés. (b) Nucléation à l'interface douce magnétique pour les plots hydrogénés. Le front de diffusion de l'hydrogène est de l'ordre de 200 nm. A très faible densité de porteurs, loin du plot, l'aimantation bascule dans le plan.

Leur distribution serait également plus large. Le retournement d'aimantation s'initie donc vraisemblablement aussi à partir du bord rugueux des plots (Fig. III.7a), comme cela a déjà été observé dans des micro-structures métalliques gravées [55]. Le champ de retournement varie alors comme le périmètre du plot, et non sa surface, ce qui peut rendre compte de la légère augmentation de  $H_{sw}$  lorsque l'on divise par deux les dimensions latérales des structures. La large dispersion  $\sigma$  correspond à la probabilité de trouver ces défauts de bords d'un plot à un autre.

### Plots hydrogénés : nucléation sur une couronne magnétique douce autour du plot

La **Partie 2** a montré que la diffusion en profondeur de l'hydrogène s'accompagnait d'une diffusion latérale de l'ordre de 90 nm. Nous suggérons donc que la structuration par hydrogénation entraîne la formation d'une zone faiblement hydrogénée, et donc faiblement aimantée, en bordure de plot. La densité de porteurs et la température de Curie y sont réduites : c'est un espace tampon entre la zone totalement ferromagnétique, et paramagnétique de la couche. Cette couronne magnétique douce est vraisemblablement une zone de nucléation pour le plot magnétique (Fig. III.7b). On peut de plus s'attendre à une dispersion plus étroite des champs de retournement, la nucléation ne dépendant plus de défauts ponctuels répartis statistiquement autour du plot, mais d'une bordure "lissée" et magnétiquement douce.

Le **Chap. III** de la **Partie 3** a de plus montré que pour une couche en tension, l'aimantation basculait dans le plan à faible densité de porteurs, et faible température (Fig. III.8 a). Il est donc possible qu'en bord de front de diffusion de l'hydrogène, la densité de porteurs soit suffisamment élevée pour induire une phase ferromagnétique, mais assez faible pour que l'axe facile soit dans le plan. En cette configuration d'axe difficile pour  $\vec{H}$  perpendiculaire à la couche, les spins de la couronne commenceront effectivement à s'aligner avec le champ pour des valeurs très inférieures au champ coercitif du plot. La nucléation en sera facilitée, et donnera des champs de retournement faibles ( $\approx 200$  Oe) par rapport aux plots gravés ( $\approx 600$  Oe).

Nous suggérons donc que c'est la présence d'une bande d'anisotropie planaire, d'aimantation et de température de Curie réduites, qui induit une nucléation préférentielle en bord de plot, et qui est responsable des faibles champs de retournement

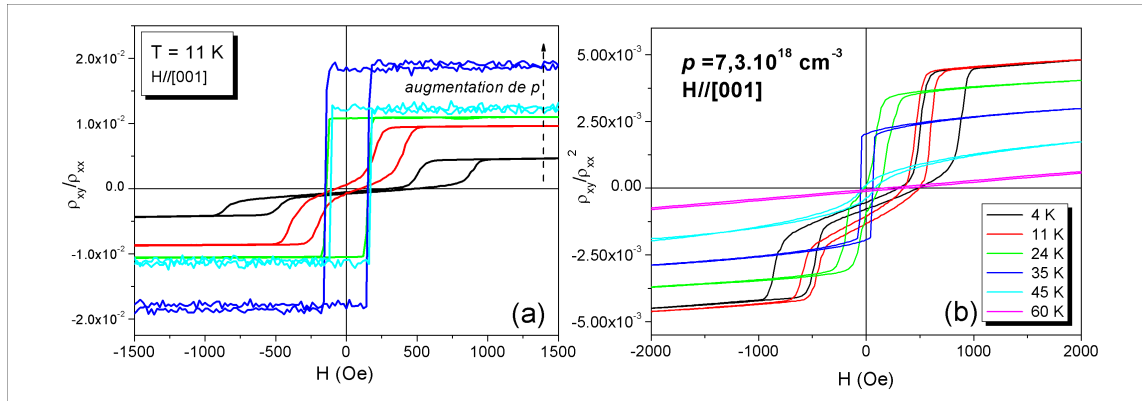


FIG. III.8 – Effet de la densité de porteurs, et de la température sur les axes faciles d'une couche en tension (voir **Partie 3, Chap. III**). (a) A basse température, l'axe facile bascule dans le plan quand la densité de porteurs diminue. (b) A basse densité de porteurs ( $7,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), cette aimantation ressort progressivement du plan en augmentant la température.

observés dans les plots hydrogénés par rapport aux plots gravés.

De même que pour les plots gravés, il est très probable que des défauts intrinsèques dans, ou autour du plot contribuent également à la nucléation.

#### III.3.4.2 Plots hydrogénés : effet de la taille et de la température sur $H_{sw}$

En supposant la nucléation initiée à partir d'une couronne magnétique douce pour les plots hydrogénés, nous proposons une hypothèse expliquant le comportement non monotone de  $H_{sw}$  en température. Les cycles d'hystérésis mesurés en **Chap. III, Partie 3** sur une couche en tension, ont montré que l'aimantation planaire présente à basse densité de porteurs, et basse température basculait hors du plan en augmentant la température. Un échantillon à  $p = 7,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  voyait ainsi son aimantation sortir du plan autour de  $T=30 \text{ K}$  (Fig. III.8 b). Nous suggérons donc que le pourtour du plot, aimanté préférentiellement dans le plan à basse température, voit son axe facile se ré-aligner perpendiculairement à la couche quand la température augmente. Dans cette configuration, le champ magnétique perpendiculaire minimal nécessaire pour sortir l'aimantation hors du plan dans la zone tampon sera plus élevé que précédemment, ce qui se traduira par une *augmentation* de  $H_{sw}$  en température. A partir de  $T_{max}$  enfin, les champs de retournement auront un comportement traditionnel, activé thermiquement.

Une dernière hypothèse peut enfin être proposée en se basant sur l'étude des coefficients d'anisotropie magnétique en fonction de  $T$ , dans une couche à aimantation *planaire* (cf. **Partie 3, § II.6.3**). Nous avons alors souligné que le coefficient d'anisotropie uniaxiale  $H_{2\perp}$  avait un comportement non-monotone en température, avec  $H_{2\perp}(20 \text{ K}) > H_{2\perp}(4 \text{ K}, 80 \text{ K})$ . On peut donc suggérer que les champs de retournement des plots hydrogénés reflètent très exactement cette variation de l'anisotropie uniaxiale, alors que dans la couche continue et les plots gravés, les phénomènes efficaces de nucléations multiples sur des défauts (dans le



volume de la couche, ou en bord de structure) sont activés thermiquement, et empêchent d'observer cet effet. Une étude systématique de  $H_{2\perp}$  sur la couche en tension utilisée pour la structuration magnétique serait bien sûr nécessaire avant de poursuivre dans cette interprétation.

\* \* \*

Les hypothèses suggérées ci-dessus restent basées sur un raisonnement très qualitatif. Une connaissance précise des coefficients d'anisotropie  $K_i(p, T)$  pour une couche en tension permettrait de modéliser plus en détail le comportement en température des champs de retournement.

### III.3.5 Plots nanométriques

#### Dimensions

Afin de pousser ce raisonnement plus loin, un deuxième échantillon a été réalisé, avec des plots plus petits, et donc plus denses pour obtenir un signal exploitable. Le masque consistait alors en 8 réseaux de  $200 \mu\text{m}$  de côté de plots de dimensions nominales (pas du réseau dans la même unité) :  $10 \mu\text{m}$  (1),  $5 \mu\text{m}$  (1),  $1 \mu\text{m}$  (1),  $500 \text{ nm}$  (200),  $200 \text{ nm}$  (200),  $100 \text{ nm}$  (100),  $50 \text{ nm}$  (50), et  $20 \text{ nm}$  (50). Enfin, une partie de l'échantillon a été laissée vierge, afin de pouvoir comparer au comportement de la couche continue.

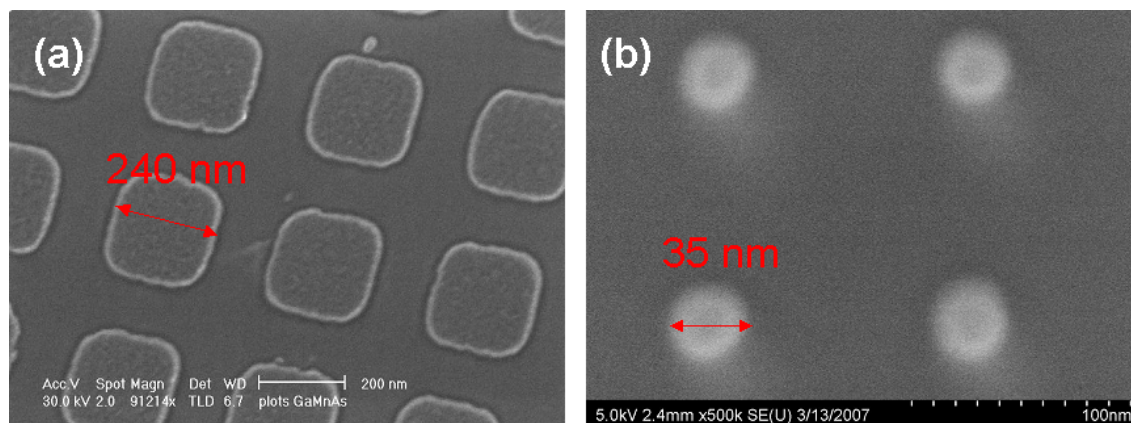


FIG. III.9 – Images MEB de plots de  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  réalisés par gravure (N. Vernier et E. Cambril) : (a) Plots de  $240 \text{ nm}$  (dimension nominale :  $200 \text{ nm}$ ). (b) Plots de  $35 \text{ nm}$  (dimension nominale :  $20 \text{ nm}$ ).

A partir de ce masque, comme précédemment, deux échantillons ont été fabriqués : un premier jeu structuré par hydrogénation, et un deuxième par gravure, dont la figure III.9 montre des images MEB. Les tailles effectives des plots obtenus en gravure étaient plus grandes que les dimensions nominales, ce qui est vraisemblablement dû à un léger surdosage lors de l'insolation : les plots de  $20$ ,  $50$ ,  $100$ ,  $200 \text{ nm}$  mesuraient respectivement  $35$ ,  $63$ ,  $130$ , et  $240 \text{ nm}$ . Par simplicité, nous continuerons néanmoins à parler en termes de tailles nominales. Les plots de  $500 \text{ nm}$  n'ont pas été révélés.

## Mesures magnéto-optiques (4 K, 50 K et 100 K)

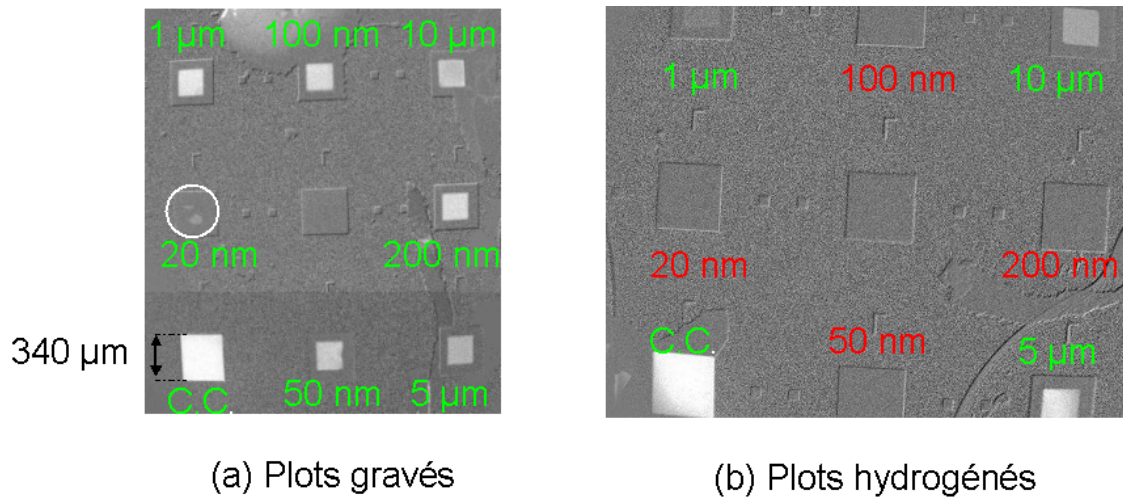


FIG. III.10 – Imagerie Kerr à  $T=50$  K sur des réseaux denses de plots structurés dans une couche de  $(\text{Ga,Mn})\text{As}$  par gravure (a), ou par hydrogénation (b). Le contraste clair correspond aux zones ferromagnétiques. Les plots gravés sont magnétiques pour toutes les dimensions : de  $10\ \mu\text{m}$  à  $20\ \text{nm}$  de côté. Les plots hydrogénés par contre, ne sont demeurés ferromagnétiques que jusque vers  $1\ \mu\text{m}$  (contraste très faible). L'aimantation globale de chaque réseau paraît uniforme, mais rappelons qu'il s'agit de réseaux de plots denses.

Tous les **réseaux gravés** sont ferromagnétiques à basse température. La figure (III.10 a) montre le contraste obtenu pour les différents réseaux. La structuration a de plus eu un effet sur la température de Curie pour les plus petits plots. En effet, alors que la couche continue a une température de Curie de  $120\ \text{K}$ , et que tous les plots entre  $10\ \mu\text{m}$  et  $50\ \text{nm}$  ont une  $T_c$  supérieure à  $100\ \text{K}$ , les plots de  $20\ \text{nm}$  transitent quant à eux entre  $50$  et  $100\ \text{K}$ .

Leur taille correspond par ailleurs au volume super-paramagnétique à  $100\ \text{K}$  estimé au **Chapitre I** (p. 153) pour ce type de couche. Avant de conclure que le  $(\text{Ga,Mn})\text{As}$  suit bien la loi de Néel-Brown, des expériences complémentaires de réflectivité différentielle polaire seraient néanmoins nécessaires, ainsi qu'une mesure précise de la taille des plots (par AFM par exemple).

Pour les **réseaux hydrogénés** au contraire, seuls les plots microniques ( $1$ ,  $5$ , et  $10\ \mu\text{m}$ ) sont ferromagnétiques (Fig. III.10 b). Jusqu'à  $4\ \text{K}$ , aucun contraste magnétique n'a été observé sur les plots sub-microniques ( $20$ ,  $50$ ,  $100$ , et  $200\ \text{nm}$ ). Deux explications peuvent être proposées. Il est tout d'abord possible que les plots nanométriques soient encore ferromagnétiques, mais de faible densité de porteurs, auquel cas l'aimantation sera dans le plan, et des images Kerr prises à rémanence ne pourront pas détecter de contraste magnétique. D'autre part, l'hydrogène a pu diffuser sous le masque, et faire transiter tout le plot dans une phase paramagnétique. Étant donné que le signal ferromagnétique disparaît lorsque l'on passe de plots de  $1\ \mu\text{m}$  à  $200\ \text{nm}$  de côté, la diffusion de l'hydrogène peut être estimée à une distance comprise entre  $500\ \text{nm}$  et  $100\ \text{nm}$  de part et d'autre du masque, soit un peu plus que les  $90\ \text{nm}$  estimés en CT-AFM (**Partie 2, § 4.3**). La taille minimale accessible par cette

technique serait donc comprise entre 200 nm et 1  $\mu$ m. Les mesures MO effectuées sur des pistes magnétiques présentées dans la section suivante, permettront d'affiner cette valeur.

\* \* \*

Faute de temps, l'exploration des propriétés de ces plots de (Ga,Mn)As structurés par hydrogénation n'a pu être continuée. Les plots de 500 nm, qui n'ont pas été révélés en lithographie électronique auraient vraisemblablement fourni une taille supplémentaire sur laquelle travailler, pour infirmer ou confirmer les hypothèses suggérées ci-dessus sur le mode de nucléation dans ces structures.

Enfin, des mesures en dynamique rapide, auraient pu donner des ordres de grandeurs des volumes et énergies de nucléation dans les plots hydrogénés, en suivant par exemple le modèle statistique développé par Jamet *et al.* pour des plots micro-métriques de Au/Co/Au [104].

## III.4 Pistes ferromagnétiques

Après avoir étudié le renversement d'aimantation dans des systèmes sub-monodomaines de (Ga,Mn)As, et avoir exploré les avantages et inconvénients offerts par notre technique de structuration, nous avons voulu étudier la dynamique des parois de domaines. L'enjeu de cette étude était double. Nous voulions avant tout comparer des mesures de vitesse de propagation de domaines dans (Ga,Mn)As aux différents régimes prévus dans les métaux [148] : reptation à faible champ, déplacement visqueux à haut champ, ou existence d'un champ de Walker (cf. § I.3.2, p. 155). A plus long terme - hors du cadre de cette thèse - l'intérêt était de chercher à faire du renversement d'aimantation induit par un *courant de spin*, et de comparer les densités de courant nécessaires aux performances rapportées dans les métaux, dans des structures latérales [259], ou de type nanopiliers [89].

### III.4.1 État de l'art de mesures de vitesse de propagation de parois de domaines

#### Dispositifs expérimentaux

La structuration d'un matériau ferromagnétique en géométrie "piste" est idéale pour étudier la vitesse de propagation des domaines magnétiques. Elle consiste en un large réservoir où sont créés les domaines, puis une forme allongée pour canaliser le front de propagation de la paroi. La propagation de la paroi est ensuite observée par un suivi optique (effet Kerr, X-PEEM [113]), magnétique (MFM [259]) ou électrique (effet Hall planaire [230]).

Une constriction ou un coude dans la piste peuvent permettre de bloquer la paroi avant la mesure et de préparer le système. D'autre part, réduire la largeur de la piste permet d'avoir une paroi plane, se déplaçant régulièrement. Lorsque la rugosité de

bords des motifs devient importante par rapport à la largeur  $d$  de la piste, plusieurs effets peuvent apparaître :

- Une rugosité de bord de piste peut fortement ralentir le déplacement de la paroi dans des fils 1D métalliques [41].
- La paroi peut se rigidifier lorsque sa largeur devient plus faible qu'une distance critique, appelée longueur de Larkin  $L_c$  (voir par exemple les études de reptation dans des films ultraminces Pt/Co/Pt de Lemerle *et al.* [128]). Pour  $d < L_c$ , la paroi n'arrive pas à s'ajuster élastiquement à des inhomogénéités locales.

### État de l'art pour (Ga,Mn)As

Les études de propagation de domaines magnétiques dans (Ga,Mn)As ont pour l'heure principalement été réalisées sur des pistes *gravées*.

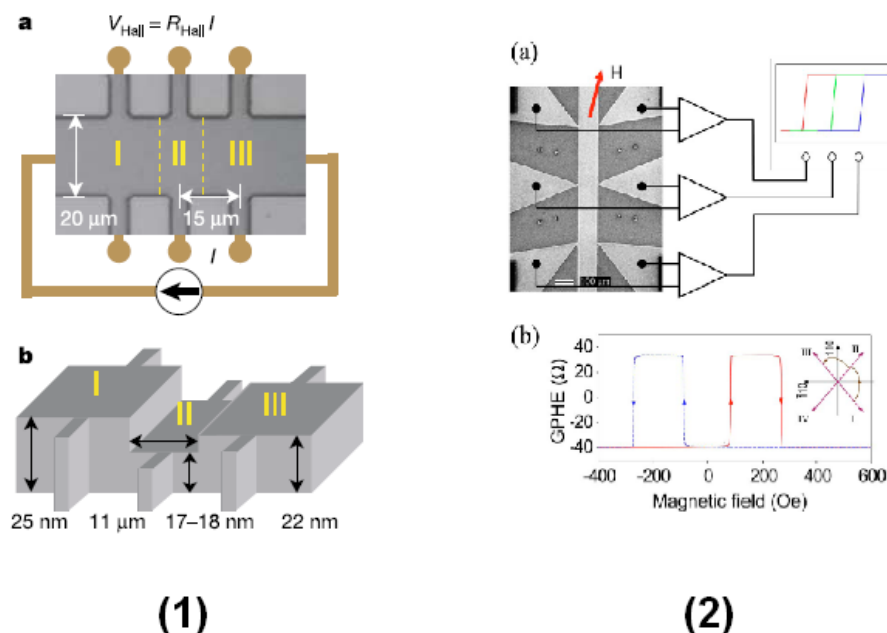


FIG. III.11 – Configurations utilisées pour les mesures de vitesse de déplacement de parois de domaines. (1) Yamanouchi *et al.* [261] : définition de 3 zones de coercivités différentes par gravure. (2) Tang *et al.* [230] : effet Hall planaire "géant".

Yamanouchi *et al.* [261] ont par exemple réalisé des pistes de  $5 \mu\text{m}$  de large et  $20 \mu\text{m}$  de long, en définissant des zones d'épaisseurs, et donc de coercivités différentes dans une couche à aimantation perpendiculaire (Fig. III.11). Ils ont réussi à mettre en évidence un retournement d'aimantation induit par un courant de  $j_c = 10^5 \text{ A/cm}^2$ , en l'absence de champ magnétique, soit deux à trois ordre de grandeurs plus faible que les courants injectés dans des nano-piliers métalliques<sup>3</sup>. Les calculs de relaxation d'aimantation locale de Sinova *et al.* [213] ont abouti aux mêmes valeurs de courants critiques. Ces résultats peuvent s'expliquer par la faible aimantation à saturation

<sup>3</sup> Des densités de courant de retournement d'aimantation de  $j_c = 10^6 \text{ A/cm}^2$  ont néanmoins pu être obtenues dans des systèmes métalliques, en utilisant un courant alternatif [192].

et les faibles anisotropies magnétiques de (Ga,Mn)As, par rapport aux systèmes métalliques.

Sur une couche aimantée dans le plan cette fois-ci, Tang *et al.* [230] ont utilisé l'effet Hall planaire induit par le passage d'une paroi de domaine devant les contacts transverses de la croix, pour déduire une vitesse de paroi de domaine (largeur de piste de  $100 \mu\text{m}$ ). Ils trouvent par exemple une vitesse de propagation de  $v = 0,1 \text{ m/s}$  à  $T=20 \text{ K}$ , sous  $H \approx 30 \text{ Oe}$ . Ils ne sont néanmoins pas parvenus à mettre en évidence un retournement d'aimantation par un courant de spin.

### III.4.2 Pistes de (Ga,Mn)As structurées par hydrogénation

Afin de nous affranchir des problèmes de rugosité rencontrés dans les métaux, ou dans (Ga,Mn)As, nous avons structuré un jeu de pistes en utilisant la même technique d'hydrogénation que pour les plots ferromagnétiques.

#### Échantillons

Deux échantillons ont été fabriqués : l'un par hydrogénation, l'autre par gravure, en suivant le procédé technologique décrit plus haut pour les plots. L'échantillon comporte six pistes de  $100 \mu\text{m}$  de longueur, et de largeurs  $4, 2, 1 \mu\text{m}$ , et  $750, 500, 250 \text{ nm}$ . Un réservoir de  $50 \mu\text{m}$  de côté situé en amont des pistes permet de créer les parois de domaines avant de les injecter dans la piste. Enfin, des contacts ohmiques ont été déposés à chaque extrémité des pistes, afin d'y injecter un courant (voir l'allure globale du masque en Fig. III.12 a).

#### Résolution maximale de la structuration par hydrogénation

L'image différentielle obtenue en effet Kerr pour les pistes hydrogénées, semble assurer que les pistes de  $4, 2, 1 \mu\text{m}$ , puis  $750$  et  $500 \text{ nm}$  de largeur sont bien ferromagnétiques entre  $4 \text{ K}$  et  $100 \text{ K}$  (Fig. III.12 b). La résolution optique de l'imagerie Kerr ne nous permet cependant pas de conclure sur le magnétisme de la piste  $250 \text{ nm}$ . Si le contraste est faible, cela peut être soit parce que la piste est effectivement non magnétique, soit parce que l'hydrogène a suffisamment diffusé sous le masque pour que l'aimantation bascule dans le plan, et que l'on ne distingue plus de contraste en imagerie Kerr (voir p. 175, Fig. III.8 a). Par ailleurs, le comportement des pistes gravées n'a guère pu être analysé, les déplacements du cryostat décalant fortement les images (Fig. III.12 c). Des effets de diffraction apparaissent de plus pour les pistes fines (hauteur des pistes de l'ordre de  $70 \text{ nm}$ ). L'étude s'est donc concentrée sur les pistes hydrogénées.

Le contraste visible sur la piste hydrogénée de  $500 \text{ nm}$  semble indiquer que l'hydrogène a diffusé sur moins de  $250 \text{ nm}$  de part et d'autre du masque. D'autre part, si l'on trace le profil de niveau de gris perpendiculairement aux pistes, en moyennant sur la longueur, et que l'on intègre ensuite la surface des pics obtenus, il est possible de représenter le signal intégré en fonction de la largeur de la piste considérée. La courbe résultante obtenue par N. Vernier est représentée en Fig. III.13a, et montre que le signal de la piste est proportionnel à sa largeur. En extrapolant, il apparaît que l'extinction du signal survient pour une largeur de piste nominale de

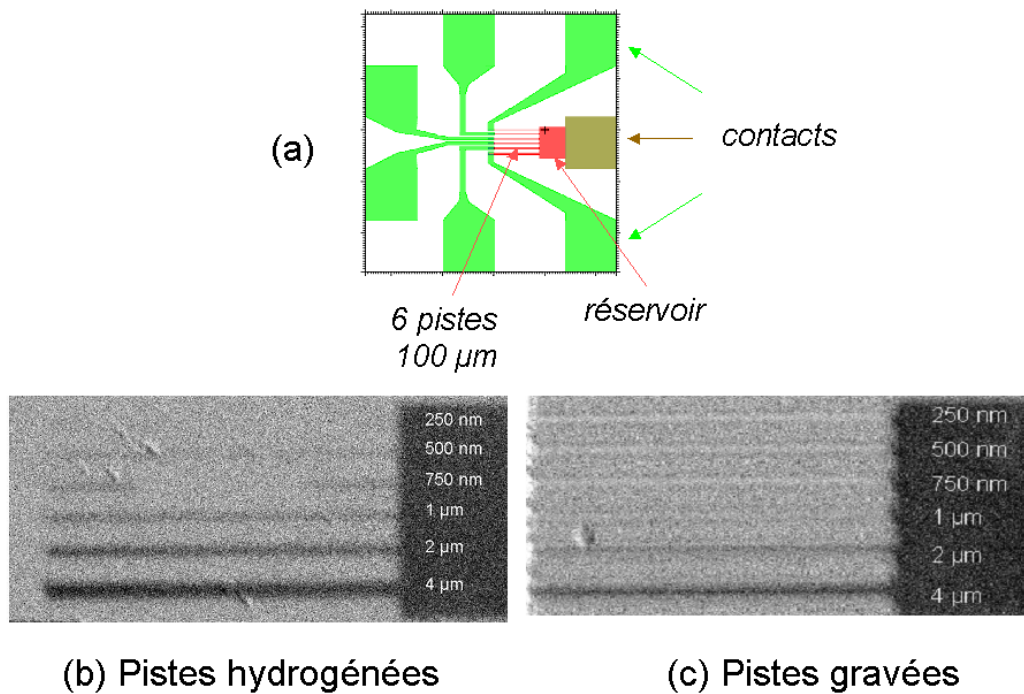


FIG. III.12 – Structuration de pistes de  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  pour l'étude de la propagation des parois de domaines. (a) Masque complet, comprenant 6 pistes de 100  $\mu\text{m}$  de longueur et de largeurs comprises entre 4  $\mu\text{m}$  et 250 nm, et des contacts à chaque extrémité pour y injecter du courant. (b) Image Kerr des pistes hydrogénées, T=50 K. (c) Image Kerr des pistes gravées, T=50 K. Les effets de diffraction et les mouvements du cryostat entre images de référence et sous champ détériorent le contraste des pistes plus fines que 2  $\mu\text{m}$ .

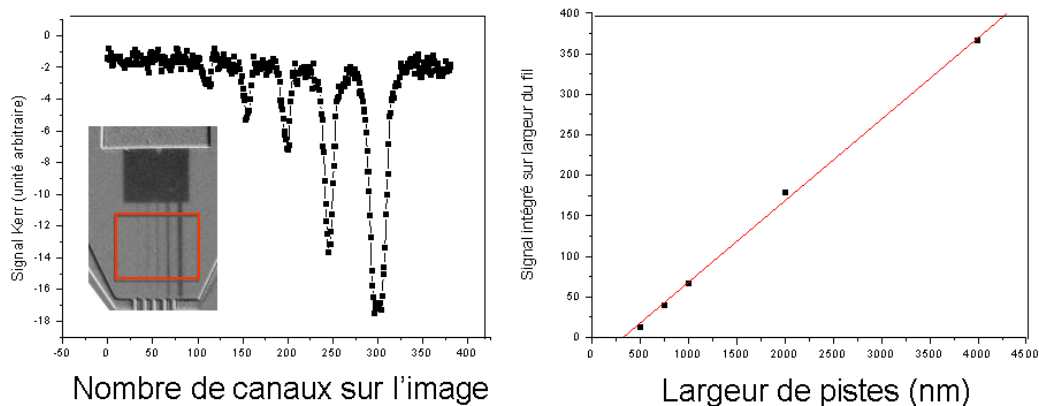


FIG. III.13 – Détermination de la limite de résolution de la structuration par hydrogénation (N. Vernier). (a) Le signal de chaque piste est moyenné sur toute sa longueur, puis intégré. (b) Signal intégré en fonction de la largeur de piste. Par extrapolation, le contraste disparaît pour une piste d'environ 330 nm de largeur.

330 nm, ce qui correspondrait à une **borne supérieure de longueur de diffusion de l'hydrogène de 115 nm**. Cette largeur de front de diffusion est proche, mais légèrement plus élevée que les 90 nm estimés par CT-AFM (**Partie 2, § 4.3**). Nous suggérons que la différence correspond à une fine zone où l'aimantation est

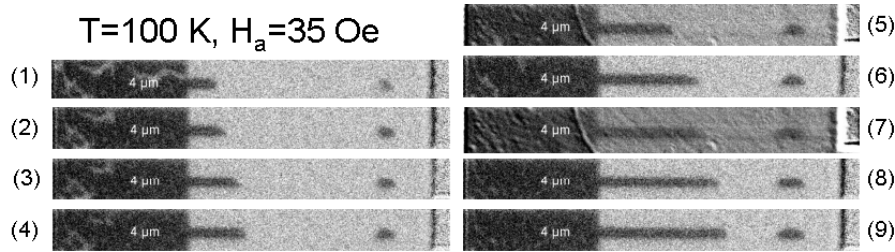


FIG. III.14 – Mesure de vitesse de propagation d'une piste de  $4\ \mu\text{m}$  de large, sous un champ constant perpendiculaire de  $H = 35\text{ Oe}$ , à  $T=100\text{ K}$ . On en déduit  $v = 22\ \mu\text{m/s/Oe}$ . Une petite région à droite ne s'est pas retournée lors de la préparation de la piste à la mesure.

non-nulle, mais dans le plan. Elle est donc "visible" dans un profil électrique, mais pas dans un profil magnétique. Cette borne inférieure pour la structuration pourrait certainement être réduite en diminuant le temps de plasma.

### Propagation de paroi de domaine induite par un champ magnétique

Afin de mesurer la vitesse de propagation de la paroi, il est nécessaire de préparer l'échantillon. Une image de référence est prise à saturation sous  $H_{sat} > 0$ . Puis un champ  $-H_{sat} < H < 0$  est appliqué afin de retourner lentement le réservoir, et une partie des pistes. Certaines zones des pistes restent alors piégées sur des défauts, et ne se retournent pas. Enfin, un faible champ  $h > 0$  est appliqué pour renverser l'aimantation du réservoir, et créer une paroi de domaine à l'entrée d'une piste. Des impulsions de champ de 6 ms sont alors appliquées, et des images prises en champ nul<sup>4</sup>.

Nous sommes ainsi parvenus à faire avancer la piste de  $4\ \mu\text{m}$  sous un champ constant  $H=35\text{ Oe}$ , à  $T=100\text{ K}$ , et sur environ  $65\ \mu\text{m}$  (Fig. III.14). En moyennant la distance parcourue après 9 impulsions de champ, une vitesse de propagation de paroi de  $v = 780\ \mu\text{m/s}$  a été estimée, soit  $v = 22\ \mu\text{m/s/Oe}$ . Cette vitesse particulièrement faible s'explique par le faible champ appliqué, et la température élevée, et correspond vraisemblablement à un régime de creep. Elle serait en effet bien plus élevée dans un régime visqueux : une vitesse maximale de  $10\text{ m/s}$  a ainsi été mise en évidence ( $T=6-60\text{ K}$ ) par des mesures MO sur la couche non structurée (stage L3 de C. Le Quiniou - INSP, Paris VI, direction V. Jeudy). Leurs mesures préliminaires semblent par ailleurs mettre en évidence deux régimes bien différenciés : la reptation à faible champ, et un régime linéaire à plus fort champ.

Les pistes plus fines, bien que clairement visibles, comportaient de nombreux pièges : nous ne sommes pas arrivés à les faire propager à champ constant sur une distance suffisante, pour effectuer une mesure de vitesse.

<sup>4</sup> Dans un premier temps, seules des impulsions de l'ordre de la milliseconde étaient accessibles, ce qui nous a contraint à travailler à température (resp. champ) assez haute (resp. basse), pour contrôler suffisamment les parois de domaines et faire des mesures de vitesse de propagation.

**Propagation de paroi de domaine induite par un courant polarisé**

A l'heure de la remise du manuscrit, nous n'avions pas pu faire les premiers essais de retournement d'aimantation par un courant de spin. Ces expériences ont été réalisées peu avant la soutenance, et les résultats préliminaires ont été regroupés dans l'**Annexe E** de ce manuscrit.

Cette étude sera vraisemblablement poursuivie par N. Vernier, et par J-P. Adam (thèse LPS, Orsay). Elle devrait entre autres permettre de conclure si la structuration par hydrogénation apporte un réel avantage sur celle par gravure, et si l'on retrouve les différents régimes de propagation connus pour les métaux.



### III.5 Conclusions : plots et pistes de (Ga,Mn)As

Nous avons démontré dans ce chapitre qu'il était possible d'utiliser la passivation par hydrogène de façon locale pour structurer magnétiquement des couches de (Ga,Mn)As, en tirant profit du rôle des porteurs dans la phase magnétique. Ce procédé de structuration semble avoir une résolution minimale de l'ordre de 300 nm, à comparer aux 20-30 nm obtenus par une technique plus traditionnelle de gravure.

En menant une étude systématique en fonction de la taille des plots et de la température, nous avons néanmoins montré qu'elle permettait d'abaisser, et de mieux contrôler le champ de retournement d'une assemblée de micro-structures. Des effets originaux sont également apparus, vraisemblablement liés à une nucléation de l'aimantation sur une couronne faiblement aimantée en bord de plot.

Des mesures préliminaires nous ont enfin permis d'étudier la dynamique de renversement d'aimantation induite par un champ magnétique, à haute température, et faible champ, où nous avons déterminé une vitesse de l'ordre de  $v = 0,8 \text{ m/s}$ . Le manque de temps, et les limitations expérimentales du montage à l'heure où ces lignes sont écrites, nous ont empêchés de poursuivre les mesures pour les pistes hydrogénées à champs plus élevés et températures plus basses, ou pour les pistes gravées.

# Conclusions & Perspectives

Ce travail de thèse s'est axé autour de deux études expérimentales indépendantes mais complémentaires : une étude systématique de la sensibilité de la phase magnétique à différents paramètres contrôlant la bande de valence (température, contrainte épitaxiale, et densité de porteurs) ; et une étude plus exploratrice du renversement de l'aimantation sur des couches continues et dans des systèmes sub-monodomaines, fabriqués grâce à une technique originale de structuration magnétique par hydrogénation.

Pour ces deux études, il a été nécessaire de contrôler de façon globale ou locale la densité de porteurs. Nous avons pour cela adapté une technique de passivation par un plasma d'hydrogène mono-atomique, procédé couramment utilisé dans les semiconducteurs dopés non-magnétiques et qui présente pour nous un double intérêt. Il permet d'une part, lorsque suivi de recuits contrôlés, de moduler la densité de porteurs sur trois ordres de grandeurs en conservant la densité et la configuration électronique  $3d^5$  des ions manganèse. D'autre part, il induit une transition ferromagnétique-paramagnétique de la zone exposée au plasma, car la phase magnétique de (Ga,Mn)As est médiée par les porteurs. L'incorporation de l'hydrogène est de plus stable jusqu'à 100°C et robuste dans le temps. Une fois cet outil expérimental maîtrisé, il a été utilisé pour mener deux études différentes.

## Effets de bande de valence

En ne faisant varier qu'un seul paramètre à la fois, nous avons exploré l'évolution des propriétés magnétiques de (Ga,Mn)As en fonction de la morphologie de la bande de valence. En combinant un modèle simple d'énergie libre, des mesures de résonance ferromagnétique, de magnéto-transport et de magnétométrie, nous avons entre autres corrélé quantitativement l'évolution des champs coercitifs et de la forme des cycles avec les coefficients d'anisotropie magnétique. Le diagramme  $(T,p)$  des axes faciles magnétiques de (Ga,Mn)As était par ailleurs qualitativement en accord avec les prédictions de champ moyen de Dietl et Abolfath [61, 62, 1]. Nous avons également mené l'une des premières études systématiques de l'anisotropie planaire uniaxiale  $[110]/[1\bar{1}0]$  en fonction de la densité de porteurs, et avons conclu qu'elle était présente sur deux ordres de grandeurs de  $p$ , et à toutes les températures. Elle demeure néanmoins dix fois plus faible que l'anisotropie uniaxiale perpendiculaire, dont l'amplitude permet de considérer (Ga,Mn)As comme un aimant uniaxial.

## Domaines magnétiques

A partir de cette conclusion, nous avons comparé les mécanismes et la dynamique de renversement d'aimantation dans (Ga,Mn)As au comportement prédit pour un ferromagnétique uniaxial parfait. L'étude d'une couche à aimantation perpendiculaire a démontré que la formation des domaines était principalement gouvernée par la présence de défauts piégeants dans la couche, empêchant ainsi la formation attendue de bandes d'aimantation alternée. Dans des micro- et nano-structures fabriquées par hydrogénation locale (résolution maximale de 300 nm), nous avons ensuite mis en évidence des champs de retournement faibles, et gouvernés par une nucléation en bord de structure, au sein de zones douces magnétiques. L'étude s'est achevée sur les premières mises en évidence d'un déplacement de paroi magnétique induit par un champ magnétique, dans des pistes de (Ga,Mn)As structurées par hydrogénation.

## Perspectives

La technique de structuration magnétique fournit une alternative à la structuration par gravure : elle permet entre autres de conserver la couche continue et de mieux contrôler les champs de retournement des motifs. Elle pourra par exemple être utilisée pour réaliser des micro-structures de (Ga,Mn)As sur lesquelles étudier la dynamique de retournement d'aimantation induite par de la lumière<sup>5</sup>. Il semble par ailleurs envisageable de transférer cette technique à d'autres DMS dont la phase ferromagnétique est induite par les porteurs, tant que le niveau accepteur de l'élément de transition se trouve suffisamment proche du haut de la BV.

Être en possession d'une série d'échantillons bien caractérisés, issus de la même couche, et de densités de porteurs différentes ouvre par ailleurs de nombreuses perspectives expérimentales. En particulier, l'analyse des propriétés de magnéto-transport ( $MR$  et  $AMR_{\perp}$ ), amorcée dans ce manuscrit, mais aussi de la polarisation des porteurs en fonction de leur densité<sup>6</sup> gagnerait à être complétée afin de poursuivre l'optimisation de ce matériau pour l'électronique de spin. En continuant d'exploiter la sensibilité et la versatilité de la FMR, il serait également novateur de comparer le comportement de la constante d'échange  $A_{ech}$  et du coefficient de Gilbert<sup>7</sup>  $\alpha$  en fonction de  $p$  aux calculs théoriques de Sinova et König [213,103]. Ces mesures complèteraient idéalement les mesures à venir<sup>8</sup> de renversement d'aimantation induite par un courant polarisé en spin dans des pistes hydrogénées.

Dans (Ga,Mn)As, les densités de courant critiques de renversement attendues sont deux ordres de grandeurs plus faibles que celles observées dans les structures métalliques (nano-piliers), apportant ainsi une motivation supplémentaire à l'étude de ce matériau. Ces perspectives prometteuses ne doivent cependant pas occulter la nécessaire modification du matériau, tant pour en augmenter la  $T_c$ , que pour limiter la quantité de défauts. En cela, l'incorporation de phosphore (en élément V) proposée par différents auteurs [137, 146] semble porteuse d'avenir.

<sup>5</sup> En projet à l'INSP (Paris) - thèse A. Doulat.

<sup>6</sup> En projet à l'UMR CNR/THALES (Palaiseau) - J.M. Georges.

<sup>7</sup> En projet à l'INSP (Paris) - thèse K. Khazen.

<sup>8</sup> En projet au LPS (Orsay) - N. Vernier et thèse J-P. Adam.

# Annexe A

## Analyses structurales

- Diffraction de Rayons X - *XRD*
- Microscopie à Transmission Électronique (MET)
- Channeling Rutherford Backscattering - (c-RBS)
- Secondary Ion Mass Spectrometry - *SIMS*

### A.1 Diffraction de Rayons X - *XRD*

[L. Largeau et O. Mauguin, LPN]

#### Paramètre de maille, déformation épitaxiale

Les distances inter-réticulaires dans une direction ( $hkl$ ) sont mesurées à partir des réflexions (004) et (002), afin d'obtenir les paramètres de maille planaire et perpendiculaire de la couche :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{(h/a_{//})^2 + (k/a_{//})^2 + (l/a_{\perp})^2}}$$

Une courbe de diffraction typique  $\Theta/2\Theta$  est représentée en Fig. I.5, **Partie 2**. La largeur du pic associé à la couche de (Ga,Mn)As ainsi que la période des franges de pendellösung sont reliées à l'épaisseur de la couche.

Tant que la couche est contrainte élastiquement, le paramètre de maille dans le plan  $a_{//}$  est celui du substrat. La diffraction sur des plans parallèles à la surface (004) et (002) permet de mesurer le paramètre de maille perpendiculaire (ou équivalent massif)  $a_{\perp}$ . Il est relié à sa valeur relaxée,  $a(x)$ , par l'expression :

$$\frac{a_s - a_{\perp}}{a_s} = \left( \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \right) \frac{a_s - a(x)}{a(x)}$$

Le paramètre de maille du substrat GaAs est de  $a_s = 5,65325 \text{ \AA}$ , et le coefficient de Poisson de GaAs ( $\nu = 0,31$ ) est utilisé, faute de données disponibles pour (Ga,Mn)As.

Les déformations dans le plan,  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ , et perpendiculaire au plan,  $\epsilon_{zz}$ , s'expriment ensuite en fonction des paramètres de maille relaxé  $a(x)$ , et perpendiculaire  $a_{\perp}$  :

$$\begin{cases} \epsilon_{xx} = \frac{a_s - a(x)}{a(x)} \\ \epsilon_{zz} = \frac{a_{\perp} - a(x)}{a(x)} \end{cases}$$

En compression, on aura donc  $\epsilon_{xx} < 0$  et  $\epsilon_{zz} > 0$ , et inversement en tension. La déformation biaxiale typique pour nos couches est de l'ordre de  $|\epsilon_{xx}| \approx 0,2\%$ . Ces deux expressions sont reliées par les constantes élastiques  $C_{ij}$  du (Ga,Mn)As massif :

$$\epsilon_{zz} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \epsilon_{xx}$$

La croissance des couches de (Ga,Mn)As sur des substrats GaAs ou (Ga,Al)As se fait de façon pseudomorphique, la couche pouvant rester contrainte élastiquement jusqu'à plusieurs microns d'épaisseur [208]. Au delà, une relaxation plastique partielle de la couche apparaît. Elle peut être évaluée en faisant diffracter les rayons X selon des plans inclinés, typiquement (115) et (224), en imageant l'espace réciproque en deux dimensions, selon  $k_x$  et  $k_y$  (voir par exemple Fig. I.6, **Partie 2**). Le taux de relaxation de la couche se définit alors par :

$$\mathcal{R} = \frac{a_{//} - a_s}{a(x) - a_s}$$

## Détermination de la concentration en atomes de manganèse

La loi de Vegard standard stipule que le paramètre de maille relaxé  $a(x)$  d'une couche de  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  dépend de la concentration *totale* de manganèse selon une fonction affine interpolant les paramètres de mailles blende de zinc de  $GaAs$  ( $x_{Mn} = 0$ ), et de  $MnAs$  ( $x_{Mn} = 1$ ).

Cette loi ne s'applique pas stricto sensu à (Ga,Mn)As :

D'une part, le MnAs n'existe que sous forme hexagonale. Il est donc nécessaire d'extrapoler la courbe  $a(x)$  à une hypothétique maille *cubique* de MnAs.

D'autre part,  $a(x)$  dépend en fait principalement de la concentration en ions manganèse en position interstitielle, et de façon moindre des concentrations des arsenics en anti-sites, et des manganèses substitutionnels [205, 83]. Utiliser la loi de Vegard sans précaution pour déterminer [Mn] revient donc à faire abstraction des quelques 20% de manganèses interstitiels présents dans la couche.

On retiendra que la détermination des compositions en manganèse par diffraction de rayons X reste approximative. Pour une détermination précise, on lui préférera

l'analyse EDX (Energy Dispersive Analysis).

## A.2 Microscopie à Transmission Électronique (MET)

Une technique originale associant microscopie électronique et analyse EDX a été développée au LPN par G. Patriarche et F. Glas, pour déterminer les concentrations des différentes espèces dans la maille :  $[Mn_{Ga}]$ ,  $[Mn_i]$  et  $[As_{Ga}]$  [83].

Les couches sont observées par la tranche en champ sombre en réflexion faible (002). L'approximation cinématique est alors valide, et l'image obtenue est une cartographie  $I_{002} \propto |F_{002}|^2$ . Le facteur de structure d'une maille idéale de  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  s'écrit :

$$F_{002}^{idéal}(Ga_{1-x}Mn_xAs) = 4[f_{As} - (1-x)f_{Ga} - xf_{Mn}] \approx F_{002}(GaAs)$$

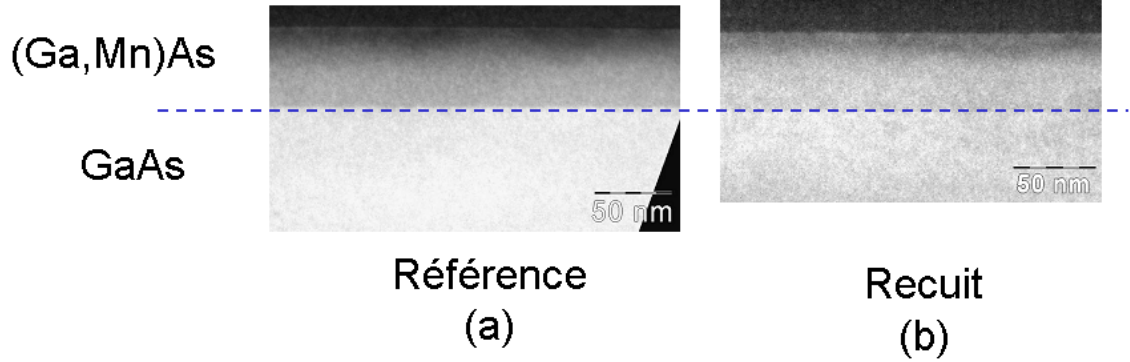


FIG. A.1 – Images TEM (002) d'une couche de  $Ga_{0,94}Mn_{0,06}As$  de 50 nm (G. Patriarche). Le contraste entre la couche de GaAs et celle de (Ga,Mn)As est dû à la présence de manganèses interstitiels, et d'arsenics en anti-sites. L'intensité diffractée par la couche de manganèse augmente après un recuit de 1 h à 250°C, et se rapproche de celle du substrat. Cela correspond à une diminution de la concentration  $[Mn_i]$ .

Les facteurs de diffusion  $f_i$  des atomes Mn et Ga étant très proches (numéros atomiques voisins), on s'attendrait à ce que l'intensité diffractée par la couche de (Ga,Mn)As et son substrat soient très proches. Expérimentalement, on observe que l'intensité diffractée par la couche fine est en fait bien plus faible que celle diffractée par le GaAs (Fig. A.1). C'est la signature de la présence d'atomes de manganèse interstitiels. En tenant compte de ces derniers, on peut alors montrer que  $F$  est quasiment indépendant de  $[Mn_{Ga}]$  :

$$F_{002}^{réel}(Ga_{1-x}Mn_xAs) = F_{002}(GaAs) + 4(0,003 \cdot [Mn_{Ga}] - 0,066[As_{Ga}]) + 0,551 \cdot ([Mn_i^1] - [Mn_i^2])$$

Les concentrations des espèces sont données en pourcentage des sites III, et les facteurs numériques correspondent à un faisceau électronique de 200 keV.  $Mn_i^1$  et  $Mn_i^2$  sont les interstitiels ayant quatre atomes de gallium, ou d'arsenic pour plus proches voisins (Ga NN ou As NN, voir **Partie 1, Fig. III.1**). Ils influencent de

façon opposée le facteur de structure global, ce qui rend cette technique sensible à l'environnement spécifique de chaque type d'interstitiel.

Dans cette relation, les lacunes de gallium et d'arsenic ne sont pas incluses, étant présentes en concentrations négligeables dans la couche [28]. Il y a par ailleurs un léger excès d'arsenic, de 1 – 2%, qui se retrouve sous forme d'arsenics en anti-sites<sup>1</sup>.

Les analyses de contraste MET donnent une première relation entre les concentrations des éléments *As*, *Ga*, *Mn*. La mesure du paramètre de maille par XRD, ainsi que l'analyse EDX de la couche viennent compléter le jeu d'équations pour donner les concentrations absolues de chaque espèce suivant sa position, avec une erreur maximale estimée à  $\pm 6\%$ . Enfin, le travail en coupe permet d'analyser aisément le profil de concentration de ces espèces dans des multi-couches.

Ce type d'analyse a entre autres permis de vérifier que les recuits basse température entraînaient une forte diminution de la concentration en manganèses interstitiels (Fig. A.1, et **Partie 1, § III.2.1.2**). Il ressort également de ces travaux que les manganèses interstitiels As NN dominant nettement, et représentent typiquement de l'ordre de 15 – 20% de la concentration totale en manganèse. La concentration en  $As_{Ga}$  varie notablement avec les conditions de croissance, mais reste inférieure à 2% des éléments III.

### A.3 Channeling Rutherford Backscattering - (c-RBS)

[I. Vickridge (partie expérimentale) et Y. Hoshino (partie simulation), INSP (Paris VI)]

Cette méthode d'analyse par faisceau d'ions repose sur la diffusion élastique d'un ion incident léger sur une matrice lourde, suite à l'interaction coulombienne entre le noyau du projectile et celui de l'atome-cible. Aux énergies supérieures à 1 MeV, la diffusion est décrite correctement par la section efficace de Rutherford, où la probabilité de la collision est proportionnelle au numéro atomique  $Z$  de l'élément cible.

Le RBS donne également des informations sur la distribution en profondeur des éléments constitutifs de la cible, du fait de la perte d'énergie de l'ion incident dans le trajet aller et de celle de l'ion diffusé dans le trajet retour. On pourra donc associer une largeur de pic à une épaisseur de couche. La résolution en profondeur du détecteur de l'accélérateur SAFIR-SYMPA de Paris VI est de 10 nm.

Soulignons enfin que l'analyse RBS est optimale lors de la recherche d'un élément lourd dans une matrice d'éléments légers, et donc défavorable pour l'étude de (Ga,Mn)As où l'atome de manganèse ( $M = 54,9 \text{ g/mol}$ ) est légèrement plus léger que le gallium ( $M = 69,5 \text{ g/mol}$ ) : on voit ainsi dans la figure (A.2b) le pic associé au manganèse noyé dans le signal de la matrice GaAs. Le RBS est néanmoins intéressant pour (Ga,Mn)As lorsque utilisé en configuration "canalisation" (*channeling-RBS* [264]).

<sup>1</sup> Les arsenics interstitiels ne sont pas favorables énergétiquement (doubles donneurs volumineux) - ce sont plutôt des sites transitoires lors de la diffusion d'atomes dans la couche.

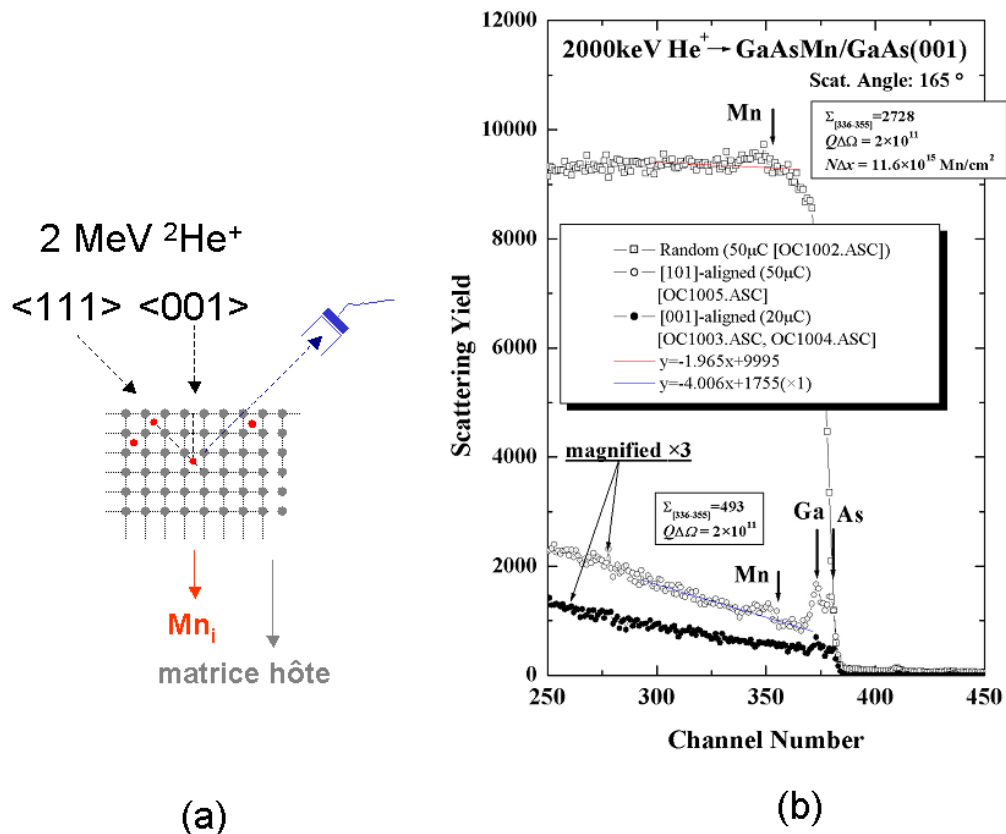


FIG. A.2 – (a) Schématisation d'une expérience c-RBS. Les atomes de manganèse interstitiels sont cachés par la matrice hôte selon les directions  $\langle 111 \rangle$ , mais visibles selon  $\langle 001 \rangle$  par exemple. b) Mesures c-RBS sur une couche de  $Ga_{0,94}Mn_{0,06}As$  de 50 nm (I. Vickridge, Y. Hoshino). La quantité totale d'ions manganèse est obtenue en géométrie aléatoire, et celle des  $Mn_i$  en configurations [001] et [101]. Pour des couches aussi fines, le rapport signal sur bruit est faible, limitant la précision sur la détermination de  $[Mn_{tot}]$  et  $[Mn_i]$ .

Cette technique consiste à orienter le cristal de telle sorte que les seuls atomes de manganèse de volume visibles soient ceux en position interstitielle (Fig. A.2a). Ils sont ainsi cachés par les atomes de la matrice GaAs dans les directions  $\langle 111 \rangle$ , mais visibles dans des "canaux" le long des directions [101], [001] ou [110] selon leur position dans la maille. L'intensité rétro-diffusée est alors proportionnelle à leur concentration.

Une première mesure est effectuée en géométrie aléatoire ("random geometry"), de telle sorte que tous les atomes de manganèse de volume soient visibles. Le calcul de l'aire  $Y_{rand}$  du pic associé aux ions Mn permet alors de trouver la quantité totale de cette espèce dans la couche.

Une deuxième mesure est ensuite effectuée le long d'une direction alignée appropriée, où un pic élargi correspondant aux atomes de manganèse interstitiels apparaît, son aire étant proportionnelle à leur concentration. Dans les deux mesures, l'incertitude repose principalement sur la détermination correcte de l'aire du pic, situé dans



le fond continu de la matrice GaAs (Fig. A.2b).

Compliquée à mettre en oeuvre et à interpréter, cette technique expérimentale a néanmoins l'avantage de donner des résultats quantitatifs. Contrairement à la technique MET détaillée plus haut, elle permet difficilement d'identifier la nature des premiers voisins d'un ion manganèse interstitiel, à moins de détecter une légère asymétrie dans le profil angulaire du signal Mn.

Appliquée à nos couches de 50 nm d'épaisseur, elle s'est néanmoins révélée décevante, le rapport signal sur bruit et la résolution énergétique ne permettant pas de conclure de façon satisfaisante sur le nombre d'atomes de manganèse en position interstitielle.

## A.4 Secondary Ion Mass Spectrometry - *SIMS*

Cette deuxième technique à base de faisceau d'ions accélérés consiste à analyser les ions secondaires éjectés lors du bombardement d'une couche par des ions énergétiques. Les ions primaires utilisés sont généralement des ions  $Cs^+$  ou  $O^{2+}$ , et ont une énergie d'impact allant jusqu'à 15 keV. D'excellentes sensibilités peuvent être atteintes en terme de composition chimique ( $10^{13}$  at.cm<sup>-3</sup>), ou de profilométrie (1 nm), mais sont incompatibles entre elles. Nous avons principalement utilisé le SIMS pour obtenir des profils de deutérium dans nos couches de (Ga,Mn)As (voir Fig. I.13, **Partie 2**).

Cette technique présente néanmoins deux inconvénients majeurs pour nos études :

- Elle n'est pas applicable aux couches fines (inférieures à 50-100 nm), car le cratère initial créé par l'impact des ions sacrifie une partie de la couche.
- Elle est destructive.

# Annexe B

## Unités, constantes et ordres de grandeurs

### B.1 Principales unités magnétiques cgs et S.I

Symbole	Quantité	Unité Gaussienne et cgs emu	Unité SI
$B$	densité de flux magnétique induction magnétique	Gauss G	$10^{-4} T$
$H$	champ magnétique	Oersted Oe	$\frac{1}{\pi}$ kA/m
$M$	aimantation	$emu/cm^{-3}$	1 kA/m
$4\pi M$	aimantation	Gauss G	$\frac{1}{\pi}$ kA/m
$K_i, W$	densité d'énergie	$erg/cm^{-3}$	$10^{-1} J/m^3$

### B.2 Constantes fondamentales

Constante	Symbole	Valeur
Magnéton de Bohr	$\mu_B$	$9,274 \cdot 10^{-24} A \cdot m^2$
Constante de Boltzmann	$k_B$	$1,380 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$
Perméabilité magnétique	$\mu_0$	$4\pi \cdot 10^{-7} H/m$
Masse effective GaAs	$m_{eff}$	0,67 $m_0$ basse $p$ [62] 1,35 $m_0$ haute $p$
Spin-orbite GaAs	$\Delta_{SO}$	340 meV [61]
Gap GaAs	$E_g$	1,51 eV (4 K)
Phonon LO GaAs	$\omega_{LO}$	292 $cm^{-1}$ [101]
Phonon TO GaAs	$\omega_{TO}$	262 $cm^{-1}$ [101]
Constante de Faust-Henry	$C$	-0,48 [266]
Permittivité relative	$\epsilon_r$	12,8 [21]

## B.3 Ordres de grandeurs pour (Ga,Mn)As

### B.3.1 Structure, croissance

Nombre de sites III/V	$N_0$	$2, 2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
Nombre d'atomes de Mn	$N_{Mn}$	$7-10 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
% de Mn interstitiels	$[Mn_i]$	20% $[Mn_{tot}]$ [83]
% de As anti-sites	$[As_{Ga}]$	<2% sites III [83]
Déformation épitaxiale	$\epsilon_{xx}, \epsilon_{zz}$	$\pm 0, 2\%$
Température de croissance	$T_{four}$	250°C
Température de cellule	$T_{cellule}$	700°C
Solubilité maximale (couche FM)	$[Mn_{max}]$	$\approx 13\%$

### B.3.2 Transport

Résistivité de couche	$\rho_{xx}$	$\approx m\Omega \cdot \text{cm}$ (300 K)
Résistivité de Hall	$\rho_{xy}$	$\approx m\Omega \cdot \text{cm}$ (300 K)
Mobilité	$\mu$	$5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [85]
Densité de porteurs	$p$	$10^{19}-10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Énergie de Fermi	$E_F$	100-200 meV
Polarisation des porteurs à $E_F$	$\mathcal{P}$	80 – 100% [31, 61]
Longueur de cohérence de phase	$L_\Phi$	100 nm [244]

### B.3.3 Magnétisme

Température de Curie	$T_c$	50-150 K
Aimantation à saturation	$M_{sat}$	40 kA/m (4 K)
Interactions d'échange	$J_{sd}=N_0\alpha$ $J_{pd}=N_0\beta$	+0,2 eV (II-Mn-VI [82]) +2,5 eV [226], $\pm 3,3$ eV [142] $\pm 1,5$ eV [169], -1,2 eV [166], -2,1 eV [227]
Constante d'échange	$A_{ech}$	1 pJ/m [84]
Longueur d'échange	$\lambda_{ech}$	2,2 nm
Paroi de domaine	$\delta$	10-20 nm
Champ coercitif	$H_c$	100 Oe (4 K)
Champ d'anisotropie	$H_{an}$	0,5 T
Anisotropie uniaxiale perpendiculaire	$ K_{2\perp} $ $H_{2\perp}$	$6 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (4 K) 3200 Oe
Anisotropie uniaxiale planaire	$ K_{2//} $ $H_{2//}$	$0,5 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (4 K) 260 Oe

# Annexe C

## Procédés technologiques

Les mesures de magnéto-transport présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sur le banc d'effet Hall du LPN. Il comprend un électroaimant allant jusqu'à 0,6 T, et un cryostat à doigt froid permettant de descendre jusqu'à 4,2 K. Le champ magnétique a été orienté perpendiculairement à l'échantillon en tournant la canne de l'échantillon de façon à maximiser le signal  $V_{Hall}$ .

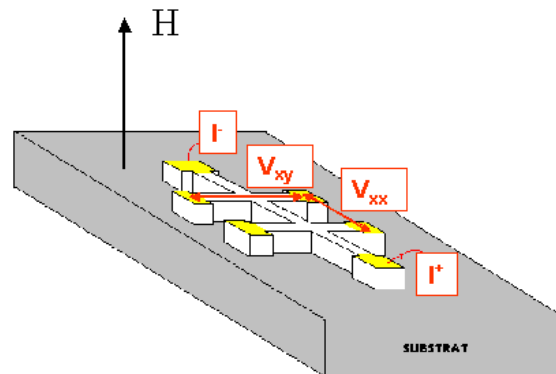


FIG. C.1 – Croix de Hall utilisée en magnéto-transport.

Les étapes de la réalisation des croix de Hall sont présentées en Fig. C.2.

### Produits utilisés :

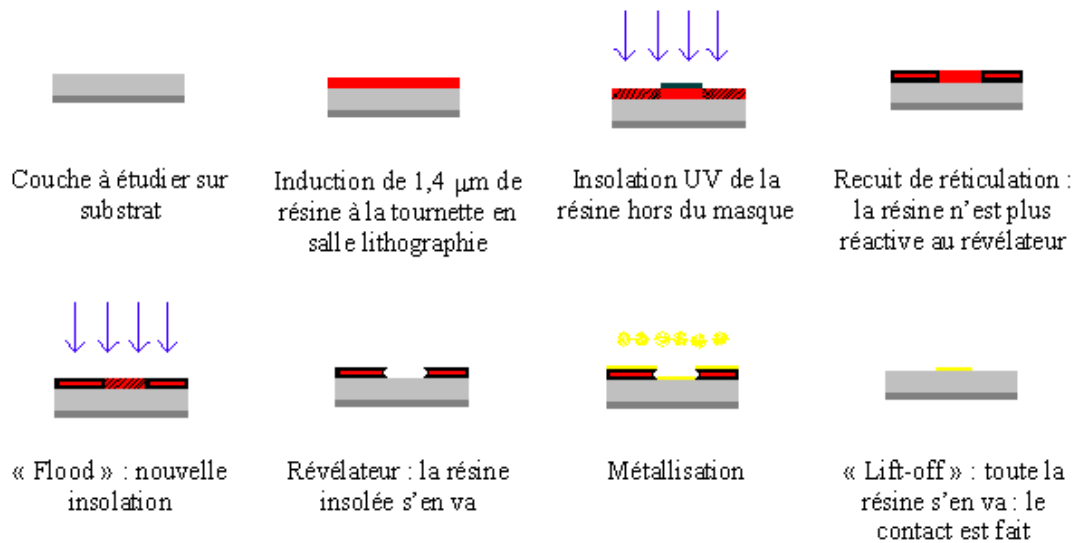
*Résines* : AZ-5214 pour la lithographie optique, PMMA (Poly Méthyl-Metacrylate) pour la lithographie électronique.

*Révélateurs* : AZ-726 MIF pour la lithographie optique, MIBK (Méthyl-IsoButyl-Cétone) pour la lithographie électronique.

*Gravure humide* : eau distillée/eau oxygénée/acide orthophosphorique (40/1/3) ; gravure de GaAs à 1000 Å/min.

*Métallisation* : Ti/Au. Le titane sert de couche d'accroche. L'or est habituellement utilisé sur le  $p$ -GaAs pour des jonctions Schottky, mais nos couches étant très dopées, le contact est en réalité ohmique. Cela a été vérifié avant chaque mesure de magnéto-transport, en particulier à basse température.

### Réalisation des contacts:



### Réalisation du canal conducteur:

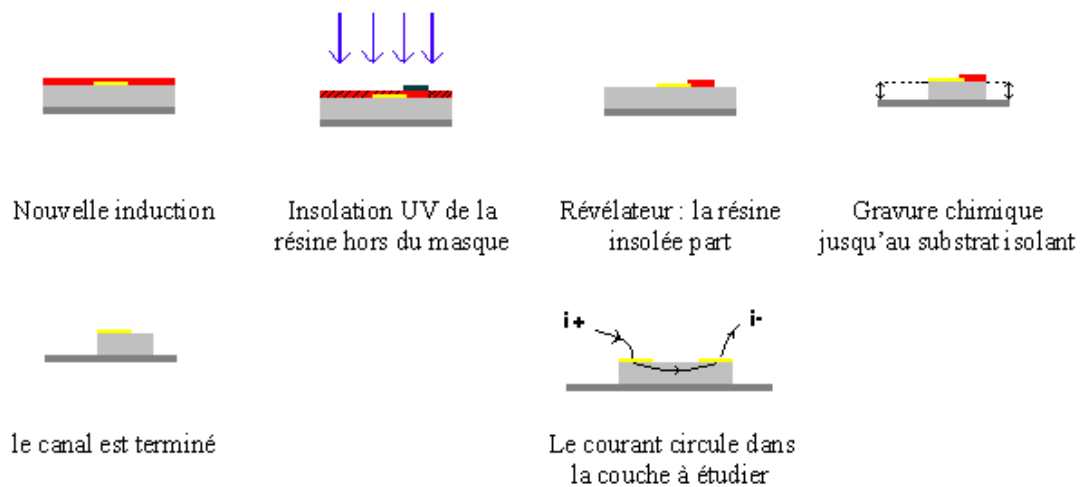


FIG. C.2 – Étapes de fabrication d'une croix de Hall : dépôts des contacts par métallisation, puis gravure des mesas. Pour plus de lisibilité, la couche à étudier (gris clair) a été représentée comme beaucoup plus épaisse que le substrat (gris foncé). Elle est en réalité de l'ordre de  $50 - 100 \text{ nm}$ , alors que le substrat fait  $500 \mu\text{m}$ .

# Annexe D

## Théorie de champ moyen : formulaire

### D.1 Hamiltoniens

L'hamiltonien total introduit en **Partie 1, § I.4** s'écrit :

$$\mathcal{H}_{tot} = \mathcal{H}_{k,p} + \mathcal{H}_{ech} + \mathcal{H}_{cont} + \mathcal{H}_Z$$

Nous explicitons ici les différents hamiltoniens dans la base des fonctions propres atomiques, à l'exception de la partie Zeeman (pour les ions manganèse et les porteurs) [61].

#### Base des fonctions propres

Fonctions propres atomiques en  $\vec{k} = \vec{0}$  du moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$  dans la base des matrices de Pauli :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{trou lourd} \left( \frac{3}{2} \right) : u_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(X + iY) \uparrow; \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \\ \text{trou léger} \left( \frac{1}{2} \right) : u_2 = \frac{i}{\sqrt{6}}[(X + iY) \downarrow - 2Z \uparrow]; \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \text{trou léger} \left( -\frac{1}{2} \right) : u_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}[(X - iY) \uparrow + 2Z \downarrow]; \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \text{trou lourd} \left( -\frac{3}{2} \right) : u_4 = \frac{i}{\sqrt{2}}(X - iY) \uparrow; \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \\ \text{spin - orbite} \left( \frac{1}{2} \right) : u_5 = \frac{1}{\sqrt{3}}[(X + iY) \downarrow + Z \uparrow] \\ \text{spin - orbite} \left( -\frac{1}{2} \right) : u_6 = \frac{i}{\sqrt{3}}[-(X - iY) \uparrow + Z \downarrow] \end{array} \right.$$

X, Y et Z sont les amplitudes de Kohn-Luttinger.

**Hamiltonien  $\mathcal{H}_{k,p}$  :**

L'approche  $k.p$  est une approche perturbative qui décrit l'évolution des fonctions d'onde lorsque l'on s'écarte du centre de la zone de Brillouin. Sous champ magnétique nul, le couplage entre les fonctions d'ondes de la bande de valence s'écrit alors comme un hamiltonien hermitique de Kohn-Luttinger :

$$\mathcal{H}_{k,p} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \begin{pmatrix} P+Q & L & M & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}}L & -i\sqrt{2}M \\ L^* & P-Q & 0 & M & -i\sqrt{2}Q & i\sqrt{\frac{3}{2}}L \\ M^* & 0 & P-Q & -L & i\sqrt{\frac{3}{2}}L^* & -\frac{i}{\sqrt{2}}Q \\ 0 & M^* & -L^* & P+Q & -i\sqrt{2}M^* & -\frac{i}{\sqrt{2}}L^* \\ -\frac{i}{\sqrt{2}}L^* & i\sqrt{2}Q & i\sqrt{\frac{3}{2}}L & i\sqrt{2}M & P+\Delta & 0 \\ i\sqrt{2}M^* & -i\sqrt{\frac{3}{2}}L^* & i\sqrt{2}Q & \frac{i}{\sqrt{2}}L & 0 & P+\Delta \end{pmatrix}$$

On définit :

$$\begin{cases} P = \gamma_1 k^2 \\ Q = \gamma_2 (k_x^2 + k_y^2 - 2k_z^2) \\ L = -2i\sqrt{3}\gamma_3 (k_x - ik_y)k_z \\ M = \sqrt{3}[\gamma_2 (k_x^2 - k_y^2) - 2i\gamma_3 k_x k_y] \\ \Delta = \frac{2m_0 \Delta_{SO}}{\hbar^2} \end{cases}$$

Les coefficients de Luttinger  $\gamma_i$  sont pour GaAs :  $\gamma_1 = 6,85$ ,  $\gamma_2 = 2,1$  et  $\gamma_3 = 2,9$  [61]. Dans l'approximation sphérique, on prendra  $\gamma_2 = \gamma_3$ .

**Hamiltonien d'échange  $\mathcal{H}_{ech}$  :**

L'hamiltonien d'échange  $pd$  est donné par :  $\mathcal{H}_{ech} = -x_{Mn} N_0 \beta \langle \vec{S} \rangle \langle \vec{\sigma} \rangle$ , ou encore  $\mathcal{H}_{ech} = -6B_G \langle \vec{S} \rangle \langle \vec{\sigma} \rangle$ , avec  $B_G = \frac{\beta M}{6g\mu_B}$ . La contrainte épitaxiale n'est ici pas prise en compte.

En appliquant les matrices de Pauli  $(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  aux fonctions propres atomiques définies plus haut, l'hamiltonien d'échange s'exprime en fonction des aimantations réduites  $w_z = \frac{M_z}{M}$  et  $w_{xy} = \frac{M_x^2 + M_y^2}{M^2}$  par :

$$\mathcal{H}_{ech} = B_G \begin{pmatrix} 3w_z & i\sqrt{3}w_- & 0 & 0 & \sqrt{6}w_- & 0 \\ -i\sqrt{3}w_+ & w_z & 2iw_- & 0 & 2i\sqrt{2}w_z & -\sqrt{2}w_- \\ 0 & -2iw_+ & -w_z & i\sqrt{3}w_- & \sqrt{2}w_+ & -2i\sqrt{2}w_z \\ 0 & 0 & -i\sqrt{3}w_+ & -3w_z & 0 & -\sqrt{6}w_+ \\ \sqrt{6}w_+ & -2i\sqrt{2}w_z & \sqrt{2}w_- & 0 & -w_z & iw_- \\ 0 & -\sqrt{2}w_+ & 2i\sqrt{2}w_z & -\sqrt{6}w_- & -iw_+ & w_z \end{pmatrix}$$

**Hamiltonien de contraintes  $\mathcal{H}_{cont}$  :**

Pour une déformation élastique et de faible amplitude, cet hamiltonien s'exprime comme suit, le couplage trous lourds-trous légers ayant été négligé :

$$\mathcal{H}_{cont} = b \begin{pmatrix} -Q_\epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & Q_\epsilon & 0 & 0 & i\sqrt{2}Q_\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & Q_\epsilon & 0 & 0 & i\sqrt{2}Q_\epsilon \\ 0 & 0 & 0 & -Q_\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & -i\sqrt{2}Q_\epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i\sqrt{2}Q_\epsilon & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Le paramètre  $b$  est le coefficient de déformation (1,7 pour GaAs). Sans tenir compte de la déformation hydrostatique,  $Q_\epsilon$  s'exprime en fonction des déformations et des constantes élastiques  $C_{ij}$  par :

$$Q_\epsilon = \epsilon_{zz} - \frac{\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}}{2} = \epsilon_{xx} \left[ 1 - 2\frac{C_{12}}{C_{11}} \right]$$

**D.2 Énergies libres des manganèses et de porteurs**

Le système porteurs-manganèses est décrit par une fonctionnelle d'énergie libre  $F$  de Ginzburg-Landau, somme de l'énergie des manganèses, et de celle des porteurs [61] :

$$F = F_p(M) + F_{Mn}(M)$$

L'énergie libre des porteurs  $F_{p,M}$  est obtenue en intégrant la fonction de partition sur la densité de porteurs, en fonction de l'aimantation  $M$ , et en supposant le système dégénéré.

La contribution des spins localisés manganèse à l'énergie libre,  $F_{Mn}(M)$  s'exprime comme :

$$F_{Mn}(M) = \int_0^M H(M_0) dM_0$$

$H(M_0)$  est obtenu en inversant la fonction Brillouin modifiée :

$$M_0(H) = g\mu_B S N_{Mn}^{eff} \mathcal{B} \left[ \frac{g\mu_B H}{k_B(T + T_{AF})} \right]$$

Les deux paramètres phénoménologiques  $N_{Mn}^{eff}$  et  $T_{AF}$  permettent de tenir compte des interactions antiferromagnétiques de super-échange.





# Annexe E

## Propagation de parois de domaines induite par un courant polarisé

Ces résultats ont été obtenus entre la remise du manuscrit et la soutenance. Ils sont préliminaires, et demanderont bien entendu à être analysés plus en profondeur, et avec le recul qui s'impose.

### E.1 Mesures de vitesses de propagation de domaine

Les pistes gravées et hydrogénées de  $1\ \mu m$  et  $4\ \mu m$  de largeur ont été contactées, et reliées à un générateur de tension. Les domaines sont préparés comme lors de la propagation induite par un champ magnétique (cf. **Partie 4, § III.4.2**), en désaimantant progressivement le réservoir jusqu'à faire arriver une paroi de domaine en bord de piste. Puis des impulsions de courant entre  $\tau = 2\ \mu s$  et  $100\ ms$  sont appliquées ( $f = 10\ Hz$  à  $500\ kHz$ ). Toutes les mesures sont réalisées à  $T_{cristal} = 100\ K$ . Cela permet d'avoir une propagation relativement aisée aux courants accessibles ( $j_{claquage} \approx 1,3 \cdot 10^6\ A/cm^2$ ), mais suffisamment loin de la température de transition pour conserver un bon contraste magnéto-optique. Le champ appliqué est nul, et le champ rémanent inférieur à  $1\ Oe$ . La forme et l'amplitude de l'impulsion sont suivies par un oscilloscope, et la durée effective  $\tau_{eff}$  de l'impulsion est prise comme l'intervalle de temps où  $I \geq 0,9 \times I_{max}$  (temps de montée entre  $0,5$  et  $3\ s$ ).

Nous sommes ainsi parvenus à déplacer des parois de domaines dans les pistes gravées et hydrogénées de  $1\ \mu m$  et  $4\ \mu m$  de largeur, par des impulsions de courant comprises entre  $j = 2 \cdot 10^4\ A/cm^2$  et  $j = 4 \cdot 10^5\ A/cm^2$ . Au-delà, la piste transite dans une phase paramagnétique, vraisemblablement à la suite du chauffage induit par le passage du courant. A plus faibles courants, elle est en régime de reptation, et avance par à-coups, très irrégulièrement.

A chaque densité de courant utilisée, la durée des impulsions est choisie de sorte que la piste avance à pas réguliers. Une courbe  $v(j)$  a ainsi été établie (Fig. E.1 b) pour la piste hydrogénée de  $4\ \mu m$ , donnant des vitesses comprises entre  $1$  et  $12\ m/s$  avec une bonne reproductibilité. La vitesse augmente régulièrement avec la densité de courant, et il est difficile de mettre en évidence un courant critique  $j_c$  : il y a

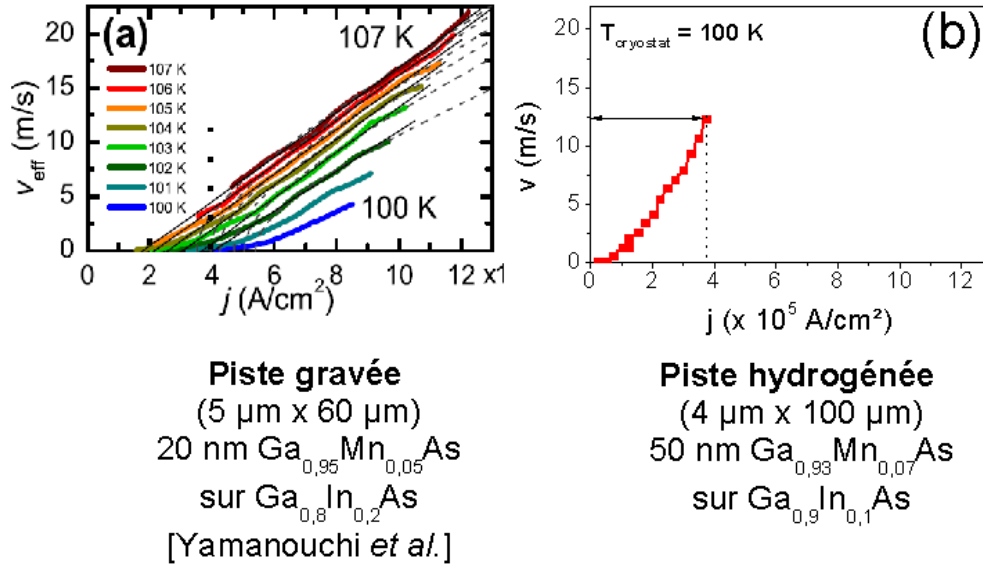


FIG. E.1 – (a) [260] Vitesses de propagation de paroi de domaines dans des pistes gravées à différentes températures ( $T_{eff}$ ). Les densités critiques de retournement se situent autour de  $4 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ . (b) Mesures de vitesse dans une piste de 4  $\mu\text{m}$  de largeur structurée par hydrogénation.

vraisemblablement trop peu de points pour observer un réel décrochement dans la courbe  $v(j)$  à partir duquel assumer un comportement linéaire (Barnes et Maekawa), ou en  $\sqrt{j^2 - j_c^2}$  (Tatara).

## E.2 Mesure de la température effective dans la piste

Le passage du courant chauffe la piste, ce qui augmente sa résistance,  $R_{xx}(T)$  étant croissante en dessous de la  $T_c$ . En comparant la résistance aux bornes de la piste au cours de l'impulsion à la courbe  $R_{xx}(T)$  établie à faible courant ( $j < 10^3 \text{ A/cm}^2$ ), la température *effective* de la piste peut être estimée. Cet étalonnage n'a cependant pas donné des résultats concluants, et l'on n'a pu qu'estimer une température effective de piste très proche de la  $T_c$ , entre 110 et 125 K pour  $j > 10^5 \text{ A/cm}^2$ , et  $T_{cryostat} = 100 \text{ K}$ . Il faudra donc comparer avec prudence nos résultats avec ceux de la littérature.

## E.3 Origine du déplacement des parois de domaines

Plusieurs expériences permettent de s'assurer que c'est bien un courant polarisé de spin qui engendre le déplacement de la paroi de domaine.

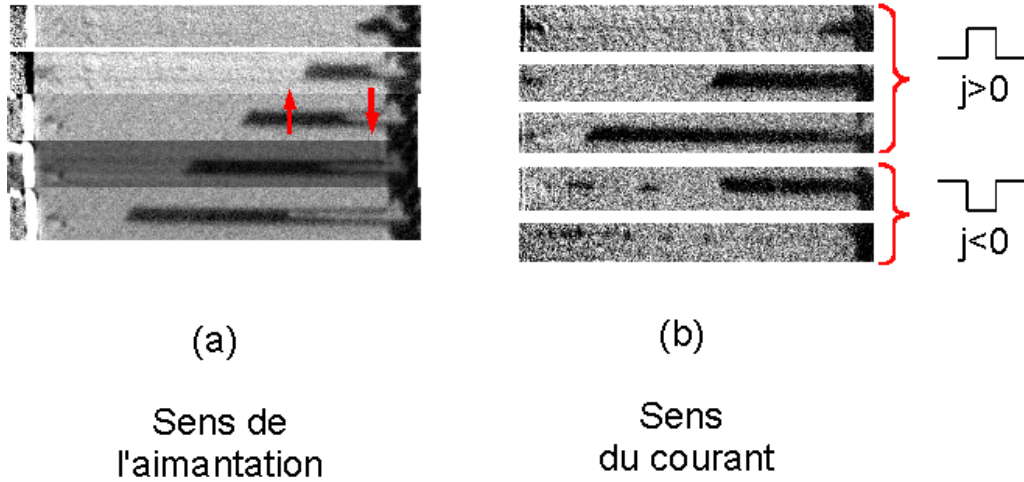


FIG. E.2 – (a) Le sens de la propagation de la paroi ne dépend pas de l'orientation de l'aimantation (les zones claire et sombre correspondent à des domaines "up" ou "down").  $j = 9, 3.10^4 \text{ A/cm}^2$  (b) L'inversion du sens du courant entraîne le changement de sens de la propagation de la paroi.  $|j| = 1, 8.10^5 \text{ A/cm}^2$

Dans un fil mince conducteur (largeur  $l$  et épaisseur  $e$ ), le *champ d'Oersted* créé par le passage d'un courant est maximal en son bord. Sa composante moyenne verticale vaut alors  $H_z = \pm j e \frac{[3+2\ln(l/e)]}{4\pi}$ , soit un maximum de  $H_z = 0, 12 \text{ mT}$  dans notre cas. Yamanouchi *et al.* font remarquer que si ce champ était la principale cause de déplacement des parois de domaines, le sens de propagation devrait varier avec l'aimantation initiale de la piste. Ce n'est pas ce qui a été observé, une même impulsion permettant de déplacer des domaines "up" ou "down" présents simultanément dans une même piste (Fig. E.2b).

Enfin, l'application d'impulsions de courant dans un sens, puis dans l'autre, permet de changer le sens de propagation de la paroi de domaine, toujours dans le sens inverse au courant (Fig. E.2a). En admettant un couplage *pd anti-ferromagnétique* entre le spin des porteurs et des atomes de manganèse ( $\beta < 0$ ), cette observation a été avancée par certains auteurs comme la preuve que la propagation de paroi de domaine sous courant peut bien se décrire en termes de *transfert de spin* [260].

## E.4 Avantages de la structuration magnétique par hydrogénation

En utilisant une technique de structuration limitant les effets de bords, l'objectif de cette étude était double : déplacer des parois de domaines à des densités de courants inférieures à celles dans des structures gravées, et augmenter les vitesses de déplacement de ces parois. A ce titre, la comparaison des premiers résultats obtenus sur les pistes hydrogénés et des courbes de Yamanouchi *et al.* est de bon augure : il semble que nos pistes se déplacent pour des densités de courant plus faibles, et atteignent des vitesses plus élevées à densité de courant comparable (Fig. E.1 a). A

la température d'étude utilisée, nous ne sommes cependant pas parvenus à égaler la vitesse maximale de 22 m/s obtenue par nos compétiteurs, la piste cessant d'être ferromagnétique pour  $j > 4.10^5 \text{ A/cm}^2$ .

Cependant, des mesures supplémentaires rigoureuses (en particulier de  $T_{eff}$ ) seraient nécessaires afin d'être en mesure de comparer correctement ces deux études. En particulier, les résultats présentés en Fig. E.1a ont été obtenus à partir d'un échantillon légèrement différent du nôtre : une couche plus fine, moins dopée, et déposée sur un substrat plus riche en Indium (20 nm de  $Ga_{0,95}Mn_{0,05}As$  sur  $Ga_{0,8}In_{0,2}As$ ).

# Bibliographie

- [1] M. Abolfath, T. Jungwirth, J. Brum, and A. H. MacDonald. Theory of magnetic anisotropy in (III,Mn)V ferromagnets. *Phys. Rev. B*, **63** 054418, (2001).
- [2] M. S. Abrahams and C. J. Buiocchi. Etching of dislocations on the low-index faces of GaAs. *Journal of Applied Physics*, **36** 2855–2863 (1965).
- [3] M. Adell, L. Ilver, J. Kanski, V. Stanciu, P. Svedlindh, J. Sadowski, J. Z. Domagala, F. Terki, C. Hernandez, and S. Charar. Postgrowth annealing of (Ga,Mn)As under As capping : an alternative way to increase  $T_c$ . *Appl. Phys. Lett.*, **86** 112501 (2005).
- [4] M. Aliyev, I.S. Dadashev, and G.I. Safaraliyev. *Phys. Met. Metallogr.*, **49** 166 (1980).
- [5] D.A. Allwood, G. Xiang, C.C. Faulkner, D. Atkinson, D. Petit, and R.P. Cowburn. Magnetic domain-wall logic. *Science*, **309** 1688 (2005).
- [6] N. Almeleh and B. Goldstein. Electron paramagnetic resonance of manganese in gallium arsenide. *Phys. Rev.*, **128** 1568 (1962).
- [7] G. Alvarez and E. Dagotto. Single-band model for diluted magnetic semiconductors : Dynamical and transport properties and relevance of clustered states. *Phys. Rev. B*, **68** 045202 (2003).
- [8] K. Ando, T. Hayashi, M. Tanaka, and A. Twardowski. Magneto-optic effect of the ferromagnetic diluted magnetic semiconductor (Ga,Mn)As. *7th joint MMM-Intermag Conference*, **83** 6548 (1998).
- [9] D. D. Awschalom, D. Loss, and N. Sarmath. *Semiconductor spintronics and quantum computation*. NanoScience and Technology. (2002).
- [10] N. Bardou. *Réalisation et étude magnéto-optique de réseaux de plots submicrométriques gravés dans des couches magnétiques ultraminces*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Orsay, France (1996).
- [11] Barkausen. *Z. Phys.*, **20** 401 (1919).
- [12] A. Barthélémy, A. Fert, and F. Petroff. Giant magnetoresistance in magnetic multilayers. *Handbook of Magnetic materials*, **12** 1 (1999).
- [13] D. V. Baxter, D. Ruzmetov, J. Scherschligt, Y. Sasaki, X. Liu, J. K. Furdyna, and C. H. Mielke. Anisotropic magnetoresistance in (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. B*, **65** 212407 (2002).
- [14] L. Berger. Exchange interaction between ferromagnetic domain wall and electric current in very thin metallic films. *J. Appl. Phys.*, **55** 1954 (1984).
- [15] L. Berger and G. Bergmann. *The Hall Effect and its Applications*. Plenum, New York (1979).
- [16] L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovsky, V. Drchal, P. Korzhavyi, and I. Turek. Magnetic percolation in diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, **93** 137202 (2004).

- [17] R. N. Bhatt, M. Berciu, M. P. Kennett, and X. Wan. Diluted magnetic semiconductors in the low carrier density regime. *Journal of Superconductivity*, **15** 71 (2002).
- [18] A. K. Bhattacharjee and C. Benoit à la Guillaume. Model for the Mn acceptor in GaAs. *Solid State Comm.*, **113** 17 (1999).
- [19] C. Bihler. Hydrogen in ferromagnetic semiconductors : Influence on the structural and electronic properties. *Rapport ESRF (2005)*, HS 2726 (2005).
- [20] C. Bihler, H. Hübl, M. S. Brandt, and M. Stutzmann. Electron paramagnetic resonance of  $Mn^{2+}$  in Mn-As-H complexes. *WSI (2004) Annual Report*, p. 84 (2004).
- [21] J. S. Blakemore. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide. *J. Appl. Phys.*, **53** R123 (1982).
- [22] J. Blinowski and P. Kacman. Spin interactions of interstitial Mn ions in ferromagnetic GaMnAs. *Phys. Rev. B*, **67** 121204 (2003).
- [23] J. Blinowski, P. Kacman, and J.A. Majewski. Ferromagnetic superexchange in Cr-based diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **53** 9524 (1996).
- [24] D. E. Bliss, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, K. T. Chan, and S. Tanigawa. Annealing studies of low-temperature-grown GaAs :Be. *J. Appl. Phys.*, **71** 1699 (1992).
- [25] F. Bloch. On the theory of the exchange problem and the remanence phenomenon of ferromagnets. *Z. Phys.*, **74** 295 (1932).
- [26] P. Blood. Capacitance-voltage profiling and the characterisation of III-V semiconductors using electrolyte barriers. *Semiconductor Science and Technology*, **1** 7 (1986).
- [27] A. Amore Bonapasta, F. Filippone, and P. Giannozzi. Electron correlation effects on the hydrogen passivation of (Ga,Mn)As dilute magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **72** 121202 (2005).
- [28] R. Bouanani-Rahbi, B. Clerjaud, B. Theys, A. Lemaître, and F. Jomard. Neutralization of manganese by hydrogen in GaAs. *Physica B*, **340-342** 284 (2003).
- [29] G. Bouzerar, T. Ziman, and J. Kudrnovsky. Compensation, interstitial defects, and ferromagnetism in diluted ferromagnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **72** 125207 (2005).
- [30] R. Bouzerar, G. Bouzerar, and T. Ziman. Why RKKY exchange integrals are inappropriate to describe ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **73** 024411 (2006).
- [31] J. G. Braden, J. S. Parker, P. Xiong, S. H. Chun, and N. Samarth. Direct measurement of the spin polarization of the magnetic semiconductor (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. Lett.*, **91** 056602 (2003).
- [32] A. Brandlmaier, S. Geprägs, M. Opel, S.T.B. Gönnenwein, and R. Gross. In-situ manipulation of magnetic anisotropy in magnetite thin films. *WMI Annual Report* (2006).
- [33] M. Brandt and S. Gönnenwein. US patent : Device having a structural element with magnetic properties, and method. US Patent **2006/0240992** A1 (2006).
- [34] M. S. Brandt, S. T. B. Goennenwein, T. A. Wassner, F. Kohl, A. Lehner, H. Huebl, T. Graf, M. Stutzmann, A. Koeder, W. Schoch, and A. Waag. Passivation of Mn acceptors in GaMnAs. *Appl. Phys. Lett.*, **84** 2277 (2004).
- [35] P. R. Briddon and R. Jones. Ab initio calculations on the passivation of shallow impurities in GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, **64** 2535 (1990).

- [36] M. T. Bryan, D. Atkinson, and R. P. Cowburn. Experimental study of the influence of edge roughness on magnetization switching in permalloy nanostructures. *Appl. Phys. Lett.*, **85** 3510 (2004).
- [37] K. S. Burch, D. B. Shrekenhamer, E. J. Singley, J. Stephens, B. L. Sheu, R. K. Kawakami, P. Schiffer, N. Samarth, D. D. Awschalom, and D. N. Basov. Impurity band conduction in a high temperature ferromagnetic semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, **97** 087208 (2006).
- [38] I. A. Buyanova, M. Izadifard, W. M. Chen, A. Polimeni, M. Capizzi, H. P. Xin, and C. W. Tu. Hydrogen-induced improvements in optical quality of GaNAs alloys. *Appl. Phys. Lett.*, **82** 3662 (2003).
- [39] R.P. Campion, K.W. Edmonds, L.X. Zhao, K.Y. Wang, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, and C.R. Staddon. The growth of GaMnAs films by molecular beam epitaxy using arsenic dimers. *J. Cryst. Growth*, **251** 311 (2003).
- [40] M. Cardona. volume IV. Berlin Heidelberg New York (1975).
- [41] F. Cayssol, D. Ravelosona, C. Chappert, J. Ferré, and J. P. Jamet. Domain wall creep in magnetic wires. *Phys. Rev. Lett.*, **92** 107202 (2004).
- [42] R. A. Chapman and W. G. Hutchinson. Photoexcitation and photoionization of neutral manganese acceptors in gallium arsenide. *Phys. Rev. Lett.*, **18** 443 (1967).
- [43] Yang-Fang Chen, Chong-Sheng Tsai, and Yuanhei Chang. Photoluminescence study of hydrogen passivation in GaAs and algaas by the photochemical vapor deposition system. *Appl. Phys. Lett.*, **57** 70 (1990).
- [44] J. Chevallier, B. Clerjaud, and B. Pajot. *Hydrogen in Semiconductors*, vol. 34 of *Semiconductors and Semimetals*. Academic, San-Diego (1991).
- [45] D. Chiba, F. Matsukura, and H. Ohno. Electric-field control of ferromagnetism in (Ga,Mn)As. *Appl. Phys. Lett.*, **89** 162505 (2006).
- [46] D. Chiba, K. Takamura, F. Matsukura, and H. Ohno. Effect of low-temperature annealing on (Ga,Mn)As trilayer structures. *Appl. Phys. Lett.*, **82** 3020 (2003).
- [47] E. Chikoidze, H. J. von Bardeleben, Y. Dumont, P. Galtier, and J. L. Cantin. Magnetic interactions in ZnMnO studied by electron paramagnetic resonance spectroscopy. **97**, p. 10D316. AIP (2005).
- [48] H. K. Choi, Y. S. Kim, S. S. A. Seo, I. T. Jeong, W. O. Lee, Y. S. Oh, K. H. Kim, J. C. Woo, T. W. Noh, Z. G. Khim, Y. D. Park, and S. H. Chun. Evidence of metallic clustering in annealed  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  from atypical scaling behavior of the anomalous hall coefficient. *Appl. Phys. Lett.*, **89** 102503 (2006).
- [49] B. Clerjaud, D. Côte, and C. Naud. Evidence for hydrogen-transition-metal complexes in as-grown indium phosphide. *J. Cryst. Growth*, **83** 190 (1987).
- [50] J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar. Mixed-valence manganites. *Adv. Phys.*, **48** 167 (1999).
- [51] E. Constant, N. Caglio, J. Chevallier, and J.C. Pesant. Fabrication of a new type of field-effect transistor using neutralization of shallow donors by atomic hydrogen in n-GaAs (si). *Electronics Letters*, **23** 841 (1987).
- [52] L. Craco, M. S. Laad, and E. Müller-Hartmann. Ab initio description of the diluted magnetic semiconductor  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  : ferromagnetism, electronic structure, and optical response. *Phys. Rev. B*, **68** 233310 (2003).



- [53] S. Das Sarma, E. H. Hwang, and A. Kaminski. Temperature-dependent magnetization in diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **67** 155201 (2003).
- [54] S. Datta and B. Das. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Appl. Phys. Lett.*, **56** 665 (1990).
- [55] J. G. Deak and R. H. Koch. The effect of edge roughness on magnetization reversal in micron-sized permalloy thin films. *J. Magn. Mag. Mat.*, **213** 25 (2000).
- [56] D. DeSimone, C. E. C. Wood, and Jr. C. A. Evans. Manganese incorporation behavior in molecular beam epitaxial gallium arsenide. *J. Appl. Phys.*, **53** 4938 (1982).
- [57] T. Dietl. Ferromagnetic semiconductors. *Semicond. Sci. Technol.*, **17** 377 (2002).
- [58] T. Dietl, F. Matsukura, H. Ohno, J. Cibert, and D. Ferrand. Hall effect and magnetoresistance in *p*-type ferromagnetic semiconductors. cond-mat/0306484v2 (2003).
- [59] T. Dietl, J. König, and A. H. MacDonald. Magnetic domains in III-V magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **64** 241201 (2001).
- [60] T. Dietl, F. Matsukura, and H. Ohno. Ferromagnetism of magnetic semiconductors : Zhang-rice limit. *Phys. Rev. B*, **66** 033203 (2002).
- [61] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. *Phys. Rev. B*, **63** 195205 (2001).
- [62] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, **287** (2000).
- [63] A. Dourlat, C. Gourdon, V. Jeudy, C. Testelin, L. Thevenard, and A. Lemaître. (Ga,Mn)As layers with perpendicular anisotropy : a study of magnetic domain patterns. *Phys. Stat. Sol. (c)*, **3** 4074 (2006).
- [64] O. D. Dubon, M.A. Scarpulla, R. Farshchi, and K.M. Yu. Doping and defect control of ferromagnetic semiconductors formed by ion implantation and pulsed-laser melting. *Physica B*, **376-377** 630 (2006).
- [65] V. K. Dugaev, P. Bruno, M. Taillefumier, B. Canals, and C. Lacroix. Anomalous hall effect in a two-dimensional electron gas with spin-orbit interaction. *Phys. Rev. B*, **71** 224423 (2005).
- [66] K. W. Edmonds, P. Boguslawski, K. Y. Wang, R. P. Campion, S. N. Novikov, N. R. S. Farley, B. L. Gallagher, C. T. Foxon, M. Sawicki, T. Dietl, M. Buongiorno Nardelli, and J. Bernholc. Mn interstitial diffusion in (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. Lett.*, **92** 037201 (2004).
- [67] K. W. Edmonds, R. P. Campion, K. Y. Wang, A. C. Neumann, B. L. Gallagher, C. T. Foxon, and P. C. Main. Magnetoresistance and Hall effect in the ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As. *J. Appl. Phys.*, **93** 6787 (2003).
- [68] K. W. Edmonds, N. R. S. Farley, R. P. Campion, C. T. Foxon, B. L. Gallagher, T. K. Johal, G. van der Laan, M. MacKenzie, J. N. Chapman, and E. Arenholz. Surface effects in Mn  $L_{2,3}$  X-Ray absorption spectra from (Ga,Mn)As. *Appl. Phys. Lett.*, **84** 4065 (2004).
- [69] K. W. Edmonds, K. Y. Wang, R. P. Campion, A. C. Neumann, N. R. S. Farley, B. L. Gallagher, and C. T. Foxon. High-Curie-temperature (Ga,Mn)As obtained by resistance-monitored annealing. *Appl. Phys. Lett.*, **81** 4991 (2002).
- [70] K. W. Edmonds, K. Y. Wang, R. P. Campion, A. C. Neumann, C. T. Foxon, B. L. Gallagher, and P. C. Main. Hall effect and hole densities in (Ga,Mn)As. *Appl. Phys. Lett.*, **81** 3010 (2002).

- [71] M. Elsen. *Magnétorésistances et transfert de spin dans des hétérostructures tunnel à base de (Ga,Mn)As*. Thèse de Doctorat, Université Paris VI, Discipline Sciences des Matériaux, (2006).
- [72] Erwin, Steven C., and Petukhov A. G. Self-compensation in manganese-doped ferromagnetic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, **89** 227201 (2002).
- [73] Y. Evgeny, O. Tsymbal, N. Mryasov, and P. LeClair. Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions. *J. Phys. Condens. Matter*, **15** R109 (2003).
- [74] M. Farle. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers. *Reports on Progress in Physics*, **61** 755 (1998).
- [75] R. Farshchi, R. Chopdekar, Y. Suzuki, P. Ashby, I. Sharp, Jeffrey Beeman, E. Haller, D. Hwang, C. Grigoropoulos, D. Estrada, and O. Dubon. Hydrogen passivation patterning of ferromagnetic semiconductors for planar spintronics. *MRS (2007) Spring Meeting* (2007).
- [76] J. Ferré. *Spin dynamics in confined magnetic structures*. (2001).
- [77] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, Jaroszy, T. Dietl, B. Barbara, and D. Dufeu. Carrier-induced ferromagnetism in  $p - Zn_{1-x}Mn_xTe$ . *Phys. Rev. B*, **63** 085201 (2001).
- [78] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. *Nature (London)*, **402** 787 (1999).
- [79] P. P. Freitas and L. Berger. Observation of  $s - d$  exchange force between domain walls and electric current in very thin permalloy films. *J. Appl. Phys.*, **57** 1266 (1985).
- [80] H. Fukuyuma and K. Yosida. Negative magnetoresistance in the anderson localized states. *J. Phys. Soc. Jpn*, **46** 102 (1979).
- [81] J. K. Furdyna, T. Wojtowicz, X. Liu, K. M. Yu, W. Walukiewicz, I. Vurgaftman, and J. R. Meyer. Fermi level effects on Mn incorporation in modulation-doped ferromagnetic (III,Mn)V heterostructures. *J. Phys. : Condens. Matter*, **16** S5499 (2004).
- [82] J.A. Gaj, R. Planel, and G. Fishman. Relation of magneto-optical properties of free excitons to spin alignment of  $Mn^{2+}$  ions in (Cd,Mn)Te. *Solid State Comm.*, **29** 435 (1979).
- [83] F. Glas, G. Patriarche, L. Largeau, and A. Lemaître. Determination of the local concentrations of Mn interstitials and antisite defects in GaMnAs. *Phys. Rev. Lett.*, **93** 086107 (2004).
- [84] S. T. Goennenwein, T. Graf, T. Wassner, M. S. Brandt, M. Stutzmann, A. Koeder, S. Frank, W. Schoch, and A. Waag. Ferromagnetic resonance in (Ga,Mn)As. *Journal of Superconductivity : Incorporating Novel Magnetism*, **16** 75 (2003).
- [85] S.T. Goennenwein, T. A. Wassner, H. Huebl, M. S. Brandt, J. B. Philipp, M. Opel, R. Gross, A. Koeder, W. Schoch, and A. Waag. Hydrogen control of ferromagnetism in a dilute magnetic semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, **92** 227202 (2004).
- [86] J. P. Goss and P. R. Briddon. Theory of  $Mn_{Ga} - H$  and other acceptor-Hh complexes in GaAs. *Phys. Rev. B*, **72** 115211 (2005).
- [87] B. Grandidier, J. P. Nys, C. Delerue, D. Stievenard, Y. Higo, and M. Tanaka. Atomic-scale study of GaMnAs/GaAs layers. *Appl. Phys. Lett.*, **77** 4001 (2000).

- [88] J. F. Gregg, W. Allen, K. Ounadjela, M. Viret, M. Hehn, S. M. Thompson, and J. M. D. Coey. Giant magnetoresistive effects in a single element magnetic thin film. *Phys. Rev. Lett.*, **77** 1580 (1996).
- [89] J. Grollier, P. Boulenc, V. Cros, A. Hamzic, A. Vaures, A. Fert, and G. Faini. Switching a spin valve back and forth by current-induced domain wall motion. *Appl. Phys. Lett.*, **83** 509 (2003).
- [90] R. Gupta, J. J. McClelland, Z. J. Jabbour, and R. J. Celotta. Nanofabrication of a two-dimensional array using laser-focused atomic deposition. *Appl. Phys. Lett.*, **67** 1378 (1995).
- [91] K. Hamaya, T. Taniyama, Y. Kitamoto, T. Fujii, and Y. Yamazaki. Mixed magnetic phases in (Ga,Mn)As epilayers. *Phys. Rev. Lett.*, **94** 147203 (2005).
- [92] L. Hansen, D. Ferrand, G. Richter, M. Thierley, V. Hock, N. Schwarz, G. Reuscher, G. Schmidt, A. Waag, and L.W. Molenkamp. Epitaxy and magneto-transport properties of the diluted magnetic semiconductor  $p$ -  $Be_{1-x}Mn_xTe$ . cond-mat/0107619v1 (2001)
- [93] J.-C. Harmand, T. Matsuno, and K. Inoue. Lattice-mismatched growth and transport properties of InAlAs/InGaAs heterostructures on GaAs substrates. *Jap. J. Appl. Physics*, **28** L1101 (1989).
- [94] Th. Hartmann, M. Lampalzer, W. Stolza, K. Megges, J. Lorberth, P. J. Klara, and W. Heimbrod. Optical characterisation of MOVPE-grown (Ga,Mn)As semimagnetic semiconductor layers. *Thin Solid Films*, **364** 209 (2000).
- [95] T. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, and Y. Iye. Effect of low-temperature annealing on transport and magnetism of diluted magnetic semiconductor (Ga, Mn)As. *Appl. Phys. Lett.*, **78** 1691 (2001).
- [96] L. J. Heyderman, J. N. Chapman, and S. S. P. Parkin. Investigation of the magnetic structures in giant magnetoresistive multilayer films by electron microscopy. **76** p. 6613 AIP (1994).
- [97] D. Hrabovsky, E. Vanelle, A. R. Fert, D. S. Yee, J. P. Redoules, J. Sadowski, J. Kanski, and L. Ilver. Magnetization reversal in GaMnAs layers studied by Kerr effect. *Appl. Phys. Lett.*, **81** 2806 (2002).
- [98] A. Hubert and R. Schäfer. *Magnetic Domains*. (1998).
- [99] E. H. Hwang, A. J. Millis, and S. Das Sarma. Optical conductivity of ferromagnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **65** 233206 (2002).
- [100] M. Ilegems, R. Dingle, and L. W. Rupp Jr. Optical and electrical properties of Mn-doped GaAs grown by molecular-beam epitaxy. *J. Appl. Phys.*, **46** 3059 (1975).
- [101] G. Irmer, M. Wenzel, and J. Monecke. Light scattering by a multicomponent plasma coupled with longitudinal-optical phonons : Raman spectra of  $p$ -type GaAs :Zn. *Phys. Rev. B*, **56** 9524 (1997).
- [102] Y. Iye, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, F. Matsukura, A. Shen, H. Ohno, and H. Munekata. Metal insulator transition and magnetotransport in III-V compound diluted magnetic semiconductors. *Materials Science and Engineering*, **B63** 88 (1999).
- [103] T. Jungwirth J. König and A. H. MacDonald. Theory of magnetic properties and spin-wave dispersion for ferromagnetic (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. B*, **64** 184423 (2001).

- [104] J.-P. Jamet, S. Lemerle, P. Meyer, J. Ferré, B. Bartenlian, N. Bardou, C. Chappert, P. Veillet, F. Rousseaux, D. Decanini, and H. Launois. Dynamics of the magnetization reversal in Au/Co/Au micrometer-size dot arrays. *Phys. Rev. B*, **57** 14320 (1998).
- [105] E. Johnston-Halperin, J. A. Schuller, C. S. Gallinat, T. C. Kreutz, R. C. Myers, R. K. Kawakami, H. Knotz, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom. Independent electronic and magnetic doping in (Ga,Mn)As based digital ferromagnetic heterostructures. *Phys. Rev. B*, **68** 165328 (2003).
- [106] H. L. Ju, C. Kwon, Qi Li, R. L. Greene, and T. Venkatesan. Giant magnetoresistance in  $La_{1-x}Sr_xMnO_z$  films near room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, **65** 2108 (1994).
- [107] T. Jungwirth, W.A. Atkinson., B.H. Lee, and A.H. MacDonald. Interlayer coupling in ferromagnetic semiconductor superlattices. *Phys. Rev. B*, **59** 9818 (1999).
- [108] T. Jungwirth, Q. Niu, and A. H. MacDonald. Anomalous hall effect in ferromagnetic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, **88** 207208 (2002).
- [109] T. Jungwirth, J. Sinova, K. Y. Wang, K. W. Edmonds, R. P. Campion, B. L. Gallagher, C. T. Foxon, Qian Niu, and A. H. MacDonald. Dc-transport properties of ferromagnetic (Ga,Mn)As semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, **83** 320 (2003).
- [110] A. Kaminski and S. Das Sarma. Polaron percolation in diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, **88** 247202 (2002).
- [111] P. Kennett, M. Berciu, and R. N Bhatt. Monte Carlo simulations of an impurity-band model for III-V diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **66** 045207 (2002).
- [112] B. J. Kirby, J. A. Borchers, J. J. Rhyne, S. G. E. te Velthuis, A. Hoffmann, K. V. O'Donovan, T. Wojtowicz, X. Liu, W. L. Lim, and J. K. Furdyna. Annealing-dependent magnetic depth profile in (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. B*, **69** 081307 (2004).
- [113] M. Klaui, P.-O. Jubert, R. Allenspach, A. Bischof, J. A. C. Bland, G. Faini, U. Rudiger, C. A. F. Vaz, L. Vila, and C. Vouille. Direct observation of domain-wall configurations transformed by spin currents. *Phys. Rev. Lett.*, **95** 026601 (2005).
- [114] E. M. Kneedler, B. T. Jonker, P. M. Thibado, R. J. Wagner, B. V. Shanabrook, and L. J. Whitman. Influence of substrate surface reconstruction on the growth and magnetic properties of Fe on GaAs(001). *Phys. Rev. B*, **56** 8163 (1997).
- [115] P. A. Korzhavyi, I. A. Abrikosov, E. A. Smirnova, L. Bergqvist, P. Mohn, R. Mathieu, P. Svedlindh, J. Sadowski, E. I. Isaev, Yu. Kh. Vekilov, and O. Eriksson. Defect-induced magnetic structure in (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. Lett.*, **88** 187202 (2002).
- [116] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, and H. Munekata. Ferromagnetic order induced by photogenerated carriers in magnetic III-V semiconductor heterostructures of (In,Mn)As/GaSb. *Phys. Rev. Lett.*, **78** 4617 (1997).
- [117] P. Kossacki, W. Pacuski, W. MaImagelana, J. A. Gaj, M. Bertolini, D. Ferrand, S. Tatarenko, and J. Cibert. Spin engineering of carrier-induced magnetic ordering in (Cd,Mn)Te quantum wells. *Physica E*, **21** 943 (2004).
- [118] P.R. Krauss, P.B. Fscher, and S. Y. Chou. Fabrication of single-domain magnetic pillar array of 35 nm diameter and 65 Gbits/ $in^2$  density. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12** 3639 (1994).
- [119] J. J. Krebs, B. T. Jonker, and G. A. Prinz. Properties of Fe single-crystal films grown on (100)GaAs by molecular-beam epitaxy. *J. Appl. Phys.*, **61** 2596 (1987).

- [120] K. C. Ku, S. J. Potashnik, R. F. Wang, S. H. Chun, P. Schiffer, N. Samarth, M. J. Seong, A. Mascarenhas, E. Johnston-Halperin, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom. Highly enhanced Curie temperature in low-temperature annealed (Ga,Mn)As epilayers. *Appl. Phys. Lett.*, **82** 2302 (2003).
- [121] J. Kudrnovsky, I. Turek, V. Drchal, F. Maca, P. Weinberger, and P. Bruno. Exchange interactions in III-V and group-IV diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **69** 115208 (2004).
- [122] B. Lakshmi, G. Favrot, and D. Heiman. Optical spectroscopy of the hole spin in GaMnAs acceptors. *Proceedings of SPIE (2004)*, 5359 :5359 (2004).
- [123] L. D. Landau and E. Lifshitz. On the theory of the dispersion of the magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Phys. Z. Sowjetunion*, **8** 153 (1935).
- [124] P. Langevin. Magnétisme et théorie des électrons. *Ann. Chim. Phys. (8)*, **5** 70, 1905.
- [125] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich, and A. E. Carlsson. Theory of exchange interactions and chemical trends in diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **37** 4137 (1988).
- [126] P. Lazarczyk, T. Story, M. Arciszewska, and R. R. Galazka. Magnetic phase diagram of PbSnMnTe semimagnetic semiconductors. *J. Magn. Magn. Mater.*, **169** 151 (1997).
- [127] S. Lee, S. J. Chung, I. S. Choi, Sh. U. Yuldeshev, Hyunsik Im, T. W. Kang, W.-L. Lim, Y. Sasaki, X. Liu, T. Wojtowicz, and J. K. Furdyna. Effect of be doping on the properties of GaMnAs ferromagnetic semiconductors. *J. Appl. Phys.*, **93** 8307 (2003).
- [128] S. Lemerle, J. Ferré, C. Chappert, V. Mathet, T. Giamarchi, and P. Le Doussal. Domain wall creep in an Ising ultrathin magnetic film. *Phys. Rev. Lett.*, **80** 849 (1998).
- [129] W. Limmer, M. Glunk, S. Mascheck, A. Koeder, D. Klarer, W. Schoch, K. Thonke, R. Sauer, and A. Waag. Coupled plasmon LO-phonon modes in  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ . *Phys. Rev. B*, **66** 205209 (2002).
- [130] W. Limmer, A. Koeder, S. Frank, V. Avrutin, W. Schoch, R. Sauer, K. Zuern, J. Eisenmenger, P. Ziemann, E. Peiner, and A. Waag. Effect of annealing on the depth profile of hole concentration in (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. B*, **71** 205213 (2005).
- [131] M. Linnarsson, E. Janzén, B. Monemar, M. Kleverman, and A. Thilderkvist. Electronic structure of the  $Mn_{Ga}$  center. *Phys. Rev. B*, **55** 6938 (1997).
- [132] X. Liu and J. Furdyna. Ferromagnetic resonance in (Ga,Mn)As dilute magnetic semiconductor. *J. Phys. Condens. Matter*, **18** R245 (2006).
- [133] X. Liu, W. L. Lim, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, and T. Wojtowicz. Ferromagnetic resonance study of the free-hole contribution to magnetization and magnetic anisotropy in modulation-doped (Ga,Mn)As/(Ga,Al)As :Be. *Phys. Rev. B*, **71** 035307 (2005).
- [134] X. Liu, W. L. Lim, L. V. Titova, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, M. Kutrowski, and T. Wojtowicz. Perpendicular magnetization reversal, magnetic anisotropy, multistep spin switching, and domain nucleation and expansion in (Ga,Mn)As films. *J. Appl. Phys.*, **98** 063904 (2005).
- [135] X. Liu, Y. Sasaki, and J. K. Furdyna. Ferromagnetic resonance in (Ga,Mn)As : Effects of magnetic anisotropy. *Phys. Rev. B*, **67** 205204 (2003).

- [136] S. M. Lord, G. Roos, Jr. J. S. Harris, and N. M. Johnson. Hydrogen passivation of nonradiative defects in (in,ga)as/(al,ga)as quantum wells. *Journal of Applied Physics*, **73** 740 (1993).
- [137] A. H. MacDonald, P. Schiffer, and N. Samarth. Ferromagnetic semiconductors : Moving beyond (Ga,Mn)As. *Nature Materials*, **4** 195 (2005).
- [138] P. Mahadevan, A. Zunger, and D. D. Sarma. Unusual directional dependence of exchange energies in GaAs diluted with Mn : Is the RKKY description relevant? *Phys. Rev. Lett.*, **93** 177201 (2004).
- [139] S. C. Masmanidis, H. X. Tang, E. B. Myers, Mo Li, K. De Greve, G. Vermeulen, W. Van Roy, and M. L. Roukes. Nanomechanical measurement of magnetostriction and magnetic anisotropy in (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. Lett.*, **95** 187206 (2005).
- [140] R. Mathieu, B.S. Sørensen, J. Sadowski, U. Södervall, J. Kanski, P. Svedlindh, P.E. Lindelof, D. Hrabovsky, and E. Vanelle. Magnetization of ultrathin (Ga,Mn)As layers. *Phys. Rev. B*, **68** 184421 (2003).
- [141] F. Matsukura, H. Ohno, and T. Dietl. *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 14. Elsevier, Amsterdam (2002).
- [142] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara. Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. B*, **57** R2037 (1998).
- [143] R. Mattana. *Transport dépendant du spin dans les nanostructures semiconductrices*. Thèse de Doctorat Orsay(2003).
- [144] A. Mauger and M. Escorne. Transport properties and spin disorder in the degenerate ferro-spin-glass  $Sn_{1-x}Mn_xTe$ . *Phys. Rev. B*, **35** 1902 (1987).
- [145] J. Mašek, J. Kudrnovsky, and F. M'aca. Lattice constant in diluted magnetic semiconductors (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. B*, **67** 153203 (2003).
- [146] J. Mašek, J. Kudrnovsky, F. Maca, Jairo Sinova, A. H. MacDonald, R. P. Campion, B. L. Gallagher, and T. Jungwirth. Mn-doped Ga(As,P) and (Al,Ga)As ferromagnetic semiconductors : Electronic structure calculations. *Phys. Rev. B*, **75** 045202 (2007).
- [147] J. Mašek and F. Maca. Interstitial Mn in (Ga,Mn)As : Binding energy and exchange coupling. *Phys. Rev. B*, **69** 165212 (2004).
- [148] P. J. Metaxas, J. P. Jamet, A. Mougin, M. Cormier, J. Ferré, V. Baltz, B. Rodmacq, B. Dieny, and R. L. Stamps. Creep and flow regimes of domain wall motion in ultrathin Pt/Co/Pt films with perpendicular anisotropy. cond-mat/0702654v1 (2007).
- [149] B. K. Meyer, D. M. Hofmann, J. R. Niklas, and J.-M. Spaeth. Arsenic antisite defect  $As_{Ga}$  and EL2 in GaAs. *Phys. Rev. B*, **36** 1332 (1987).
- [150] A. Mlayah, R. Carles, G. Landa, E. Bedel, and A. Munoz-Yague. Raman study of longitudinal optical phonon-plasmon coupling and disorder effects in heavily Be-doped GaAs. *J. Appl. Phys.*, **69** 4064 (1991).
- [151] P.R Molnar, R. Wallace, M. Harry, and M. J. Zuckermann. *Developments in Semiconductors*. Noordhoff, The Netherlands (1973).
- [152] G. P. Moore, J. Ferré, A. Mougin, M. Moreno, and L. Daweritz. Magnetic anisotropy and switching process in diluted GaMnAs magnetic semiconductor films. *J. Appl. Phys.*, **94** 4530 (2003).

- [153] J. Moreno, R. S. Fishman, and M. Jarrell. Transition temperature of a magnetic semiconductor with angular momentum  $j$ . *Phys. Rev. Lett.*, **96** 237204 (2006).
- [154] R. A. Morrow. Modeling the diffusion of hydrogen in GaAs. *J. Appl. Phys.*, **66** 2973 (1989).
- [155] A. Mougin, M. Cormier, J-P. Adam, P.J. Metaxas, and J. Ferré. Domain wall mobility, stability and Walker breakdown in magnetic nanowires. *Europhysics Letters*, **78** 57007 (2007).
- [156] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Armin Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki. Diluted magnetic III-V semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, **63** 1849 (1989).
- [157] H. Munekata, A. Zaslavsky, P. Fumagalli, and R. J. Gambino. Preparation of (In,Mn)As/(Ga,Al)Sb magnetic semiconductor heterostructures and their ferromagnetic characteristics. *Appl. Phys. Lett.*, **63** 2929 (1993).
- [158] R. C. Myers, B. L. Sheu, A. W. Jackson, A. C. Gossard, P. Schiffer, N. Samarth, and D. D. Awschalom. Antisite effect on hole-mediated ferromagnetism in (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. B*, **74** 155203 (2006).
- [159] A. M. Nazmul, T. Amemiya, Y. Shuto, S. Sugahara, and M. Tanaka. High temperature ferromagnetism in GaAs-based heterostructures with Mn delta doping. cond-mat/0503444v1 (2005).
- [160] H. Ohno. Properties of ferromagnetic III-V semiconductors. *J. Magn. Mag. Mat.*, **200** 110 (1999).
- [161] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani. Electric-field control of ferromagnetism. *Nature*, **408** 944 (2000).
- [162] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, and L.L. Chang. Magnetotransport properties of  $p$ -type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, **68** 2664 (1992).
- [163] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. GaMnAs : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, **69** 363 (1996).
- [164] A. Oiwa, S. Katsumoto, A. Endo, M. Hirasawa, H. Ohno, Y. Sugawara, A. Shen, F. Matsukura, and Y. Iye. Nonmetal-metal-nonmetal transition and large negative magnetoresistance in (Ga, Mn)As/GaAs. *Solid State Commun.*, **103** 209 (1997).
- [165] J. Okabayashi, A. Kimura, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka. Mn  $3d$  partial density of states in  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  studied by resonant photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **59** R2486 (1999).
- [166] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka. Core-level photoemission study of  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ . *Phys. Rev. B*, **58** R4211 (1998).
- [167] K. Olejnik, V. Novak, M. Cukr, O. Pacherova, Z. Matej, V. Holy, and M. Marysko. GaMnAs annealing under various conditions : air vs. As cap. *AIP Conference Proceedings*, **893** 1219 (2007).
- [168] E. M. Omeljanovsky, A. V. Pakhomov, and A. Y. Polyakov. Hydrogen passivation of donors and acceptors in InP. *Semicond. Sci. Technol.*, **4** 947 (1989).
- [169] T. Omiya, F. Matsukura, T. Dietl, Y. Ohno, T. Sakon, M. Motokawa, and H. Ohno. Magnetotransport properties of (Ga,Mn)As investigated at low temperature and high magnetic field. *Physica E*, **7** 976 (2000).

- [170] M. E. Overberg, K. H. Baik, G. T. Thaler, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, J. Kelly, R. Rairigh, A. F. Hebard, W. Tang, M. Stavola, and J. M. Zavada. Hydrogenation effects on magnetic properties of GaMnP. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6** G131 (2003).
- [171] K. Pappert, S. Humpfner, J. Wenisch, K. Brunner, C. Gould, G. Schmidt, and L. W. Molenkamp. Transport characterization of the magnetic anisotropy of (Ga,Mn)As. *Appl. Phys. Lett.*, **90** 062109 (2007).
- [172] Y. D. Park, Hanbicki A. T., S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, and B. T. Jonker. A group-IV ferromagnetic semiconductor :  $Mn_xGe_{1-x}$ . *Science*, **295** 651 (2002).
- [173] S. S. P. Parkin. Shiftable magnetic shift register and method of using the same. *US Patent*, n° 6834005 (2003).
- [174] L. Pavesi and P. Giannozzi. Atomic and molecular hydrogen in gallium arsenide : A theoretical study. *Phys. Rev. B*, **46** 4621 (1992).
- [175] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, and J. Lopata. Thermal stability of dopant-hydrogen pairs in GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, **59** 3571 (1991).
- [176] S. J. Pearton, W. C. Dautremont-Smith, J. Chevallier, C. W. Tu, and K. D. Cummings. Hydrogenation of shallow-donor levels in GaAs. *J. Appl. Phys.*, **59** 2821 (1986).
- [177] S. J. Pearton, W. C. Dautremont-Smith, J. Chevallier, C. W. Tu, J.C. Nability, V. Swaminathan, and M. Stavola. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **83** 289 (1986).
- [178] S. J. Potashnik, K. C. Ku, S. H. Chun, J. J. Berry, N. Samarth, and P. Schiffer. Effects of annealing time on defect-controlled ferromagnetism in (Ga,Mn)As. *Appl. Phys. Lett.*, **79** 1495 (2001).
- [179] S. J. Potashnik, K. C. Ku, R. F. Wang, M. B. Stone, N. Samarth, P. Schiffer, and S. H. Chun. Coercive field and magnetization deficit in (Ga,Mn)As epilayers. *J. Appl. Phys.*, **93** 6784 (2003).
- [180] S.J. Potashnik, K.C. Ku, R. Mahendiran, S.H. Chun, R.F. Wang, N. Samarth, and P. Schiffer. Saturated ferromagnetism and magnetization deficit in optimally annealed  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  epilayers. *Phys. Rev. B*, **66** 012408 (2002).
- [181] W. Prellier, A. Fouchet, and B. Mercey. Oxide-diluted magnetic semiconductors : a review of the experimental status. *J. Phys. : Condens. Matter*, **15** R1583 (2003).
- [182] A. Pross, S. Bending, K. Edmonds, R. P. Champion, C. T. Foxon, and Bryan Gallagher. Magnetic domain imaging of ferromagnetic GaMnAs films. *J. Appl. Phys.*, **95** 7399 (2004).
- [183] P. Weiss. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Rad*, **6** 661 (1907).
- [184] O. Rader, K. Fauth, C. Gould, C. Ruster, G. M. Schott, G. Schmidt, K. Brunner, L.W. Molenkamp, G. Schutz, F. Kronast, H.A. Durr, W. Eberhardt, and W. Gudat. Identification of extrinsic Mn contributions in (Ga,Mn)As by field-dependent magnetic circular X-ray dichroism. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **144-147** 789 (2005).
- [185] C. R. H. Rodriguez. *Propriétés Électriques, Magnétiques et Structurales de Semiconducteurs Ferromagnétiques à base de GaMnAs*. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier (2006).



- [186] C. Rüster, T. Borzenko, C. Gould, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, X. Liu, T.J. Wojtowicz, J.K. Furdyna, Z.G. Yu, and M.E. Flatté. Very large magnetoresistance in lateral ferromagnetic (Ga,Mn)As wires with nanoconstrictions. *Phys. Rev. Lett.*, **91** 216602 (2003).
- [187] D. Ruzmetov, J. Scherschligt, David V. Baxter, T. Wojtowicz, X. Liu, Y. Sasaki, J. K. Furdyna, K. M. Yu, and W. Walukiewicz. High-temperature Hall effect in (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. B*, **69** 155207 (2004).
- [188] Sanvito S., O. Pablo, and Hill N. First-principles study of the origin and nature of ferromagnetism in  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ . *Phys. Rev. B*, **63** 165206 (2001).
- [189] J. Sadowski, R. Mathieu, P. Svedlindh, J. Z. Domagala, J. Bak-Misiuk, K. Swiatek, M. Karlsteen, J. Kanski, L. Ilver, H. Asklund, and U. Sodervall. Structural and magnetic properties of GaMnAs layers with high Mn-content grown by migration-enhanced epitaxy on GaAs(100) substrates. *Appl. Phys. Lett.*, **78** 3271 (2001).
- [190] J. Sadowski, R. Mathieu, P. Svedlindh, M. Karlsteen, J. Kanski, L. Ilver, H. Åsklund, K. Swiatek, J. Z. Domagala, and J. Bak-Misiuk. Properties of GaMnAs layers grown by migration enhanced epitaxy at very low substrate temperatures. *Physica E*, **10** 181 (2001).
- [191] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando. Room-temperature ferromagnetism in a II-VI diluted magnetic semiconductor  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ . *Phys. Rev. Lett.*, **90** 207202 (2003).
- [192] E. Saitoh, H. Miyajima, T. Yamaoka, and G. Tatara. Current-induced resonance and mass determination of a single magnetic domain wall. *Nature*, **432** 203 (2004).
- [193] L.M. Sandratskii and P. Bruno. Exchange interactions and Curie temperature in (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. B*, **66** 134435 (2002).
- [194] V. F. Sapega, M. Moreno, M. Ramsteiner, L. Dawaeritz, and K. Ploog. Electronic structure of Mn ions in (Ga,Mn)As diluted magnetic semiconductor. *Phys. Rev. B*, **66** 075217 (2002).
- [195] S. Das Sarma. Spintronics. *American Scientist*, **89** 516 (2001).
- [196] Y. Satoh, D. Okazawa, A. Nagashima, and J. Yoshino. Carrier concentration dependence of electronic and magnetic properties of Sn-doped GaMnAs. *Physica E*, **10** 196 (2001).
- [197] M. Sawicki, F. Matsukura, A. Idziaszek, T. Dietl, G. M. Schott, C. Ruester, C. Gould, G. Karczewski, G. Schmidt, and L. W. Molenkamp. Temperature dependent magnetic anisotropy in (Ga,Mn)As layers. *Phys. Rev. B*, **70** 245325(R) (2004).
- [198] M. Sawicki, K.-Y. Wang, K. W. Edmonds, R. P. Campion, C. R. Staddon, N. R. S. Farley, C. T. Foxon, E. Papis, E. Kaminska, A. Piotrowska, T. Dietl, and B. L. Gallagher. In-plane uniaxial anisotropy rotations in (Ga,Mn)As thin films. *Phys. Rev. B*, **71** 121302 (2005).
- [199] M. A. Scarpulla, K. M. Yu, W. Walukiewicz, and O. D. Dubon. Carrier concentration dependencies of magnetization and transport in (Ga,Mn)(As,Te). **772**, 1367 AIP (2005).
- [200] W. Schairer and M. Schmidt. Strongly quenched deformation potentials of the Mn acceptor in GaAs. *Phys. Rev. B*, **10** 2501 (1974).
- [201] J. Schliemann, J. König, and A.H. MacDonald. Monte Carlo study of ferromagnetism in (III,Mn)V semiconductors. *Phys. Rev. B*, **64** 165201 (2001).

- [202] E. Schlomann. Theory of spin-wave resonance in thin films. *J. Appl. Phys.*, **36** 1193 (1965).
- [203] J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Baeumler, and F. Köhl. Electronic structure of the neutral manganese acceptor in gallium arsenide. *Phys. Rev. Lett.*, **59** 240 (1987).
- [204] G. M. Schott, C. Ruster, K. Brunner, C. Gould, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, M. Sawicki, R. Jakiela, A. Barcz, and G. Karczewski. Doping of low-temperature GaAs and GaMnAs with carbon. *Appl. Phys. Lett.*, **85** 4678 (2004).
- [205] G. M. Schott, G. Schmidt, G. Karczewski, L. W. Molenkamp, R. Jakiela, A. Barcz, and G. Karczewski. Influence of growth conditions on the lattice constant and composition of (Ga,Mn)As. *Appl. Phys. Lett.*, **82** 4678 (2003).
- [206] T. Schrefl, J. Fidler, and M. Zehetmayer. Micromagnetic simulation of 360° domain walls in thin Co films. vol. **87** 5517 AIP (2000).
- [207] M.J. Seong, Chun, H. Cheong, N. Samarth, and A. Mascarenhas. Spectroscopic determination of hole density in the ferromagnetic semiconductor  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ . *Phys. Rev. B*, **66** 033202 (2002).
- [208] A. Shen, F. Matsukura, S. P. Guo, Y. Sugawara, H. Ohno, M. Tani, H. Abe, and H. C. Liu. Low-temperature molecular beam epitaxial growth of GaAs and (Ga,Mn)As. *J. Cryst. Growth*, **201/202** 679 (1999).
- [209] R. Shioda, K. Ando, T. Hayashi, and M. Tanaka. Local structures of III-V diluted magnetic semiconductors  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  studied using extended X-Ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, **58** 1100 (1998).
- [210] T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, F. Matsukura, and H. Ohno. Observation of magnetic domain structure in a ferromagnetic semiconductor (Ga, Mn)As with a scanning hall probe microscope. *Appl. Phys. Lett.*, **77** 1363 (2000).
- [211] N. A. Sinitsyn, Qian Niu, Jairo Sinova, and Kentaro Nomura. Disorder effects in the anomalous hall effect induced by berry curvature. *Phys. Rev. B*, **72** :045346 (2005).
- [212] J. Sinova, T. Jungwirth, and J. Cerne. Magneto-transport and magneto-optical properties of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors : a review. *Int. Journ. of Modern Phys. B*, **18** (2004).
- [213] J. Sinova, T. Jungwirth, X. Liu, Y. Sasaki, J. K. Furdyna, W. A. Atkinson, and A. H. MacDonald. Magnetization relaxation in (Ga,Mn)As ferromagnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **69** 085209 (2004).
- [214] C. Sliwa and T. Dietl. Magnitude and crystalline anisotropy of hole magnetization in (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. B*, **74** 245215 (2006).
- [215] B. S. Sørensen, J. Sadowski, S. E. Andresen, and P. E. Lindelof. Dependence of Curie temperature on the thickness of epitaxial (Ga,Mn)As film. *Phys. Rev. B*, **66** 233313 (2002).
- [216] P. Stamenov and J. M. D. Coey. Sample size, position, and structure effects on magnetization measurements using second-order gradiometer pickup coils. *Review of Scientific Instruments*, **77** 015106 (2006).
- [217] V. Stanciu and P. Svedlindh. Annealing-induced changes of the magnetic anisotropy of (Ga,Mn)As epilayers. *Appl. Phys. Lett.*, **87** 242509 (2005).
- [218] D. Stanescu, A.S. Jacqueline, D. Ravelosona, J.I.O. Klein, and C. Chappert. Logique magnétique dans des couches minces à anisotropie magnétique perpendiculaire. *11ème Colloque Louis Néel, Valpré (Lyon)* (2007).

- [219] M. Stellmacher, R. Bisaro, P. Galtier, J. Nagle, J. Khirouni, and K. Bourgoïn. Defects and defect behaviour in GaAs grown at low temperature. *Semicond. Sci. Technol.*, **16** 440 (2001).
- [220] V.A. Stephanovich. Theory of domain structure in ferromagnetic phase of diluted magnetic semiconductors near the phase transition temperature. *cond-mat/0603676v1* (2006).
- [221] P. R. Stone, M. A. Scarpulla, R. Farshchi, I. D. Sharp, E. E. Haller, O. D. Dubon, K. M. Yu, J. W. Beeman, E. Arenholz, J. D. Denlinger, and H. Ohldag. Mn  $L_{2,3}$  X-Ray absorption and magnetic circular dichroism in ferromagnetic (Ga,Mn)P. *Appl. Phys. Lett.*, **89** 012504 (2006).
- [222] M. Stutzmann and M. S. Brandt. Deuterium effusion measurements in doped crystalline silicon. *J. Appl. Phys.*, **68** 1406 (1990).
- [223] M. Stutzmann, J.-B. Chevrier, C. P. Herrero, and A. Breitschwerdt. A comparison of hydrogen incorporation and effusion in doped crystalline silicon, germanium, and gallium arsenide. *Appl. Phys. A*, **53** 47 (1991).
- [224] A. Suda and N. Otsuka. Surface atomic process of incorporation of excess arsenic in molecular-beam epitaxy of GaAs. *Surf. Sci.*, **458** 162.
- [225] Akira Sugawara, T. Akashi, P. D. Brown, R. P. Campion, T. Yoshida, B. L. Gallagher, and A. Tonomura. High-resolution observations of temperature-dependent magnetic domain structures within GaMnAs by Lorentz microscopy. *Phys. Rev. B*, **75** 241306 (2007).
- [226] J. Szczytko, W. Mac, A. Stachow, A. Twardowski, P. Becla, and J. Tworzydło. The s,p-d exchange interaction in GaAs heavily doped with Mn. *Solid State Comm.*, **99** 927 (1996).
- [227] J. Szczytko, W. Mac, A. Twardowski, F. Matsukura, and H. Ohno. Antiferromagnetic  $p-d$  exchange in ferromagnetic  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  epilayers. *Phys. Rev. B*, **59** 12935 (1999).
- [228] J. Szczytko, A. Twardowski, M. Palczewska, M. Tanaka, T. Hayashi, and K. Ando. Mn impurity in GaMnAs epilayers. *Phys. Rev. B*, **60** 8304 (1999).
- [229] K. Takamura, F. Matsukura, D. Chiba, and H. Ohno. Magnetic properties of (Al,Ga,Mn)As. *Appl. Phys. Lett.*, **81** 2590 (2002).
- [230] H. X. Tang, R. K. Kawakami, D. D. Awschalom, and M. L. Roukes. Propagation dynamics of individual domain walls in (Ga,Mn)As microdevices. *Phys. Rev. B*, **74** 041310 (2006).
- [231] G. Tatara and H. Kohno. Theory of current-driven domain wall motion : Spin transfer versus momentum transfer. *Phys. Rev. Lett.*, **92** 086601 (2004).
- [232] A. Thiaville, Y. Nakatani, J. Miltat, and Y. Suzuki. Micromagnetic understanding of current-driven domain wall motion in patterned nanowires. *Europhysics Letters*, **69** 990 (2005).
- [233] C. Timm and A. H. MacDonald. Anisotropic exchange interactions in III-V diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **71** 155206 (2005).
- [234] A. Titov, X. Biquard, D. Halley, S. Kuroda, E. Bellet-Amalric, H. Mariette, J. Cibert, A. E. Merad, G. Merad, M. B. Kanoun, E. Kulatov, and Yu. A. Uspenskii. X-Ray absorption near-edge structure and valence state of Mn in (Ga,Mn)N. *Phys. Rev. B*, **72** 115209 (2005).

- [235] L. V. Titova, M. Kutrowski, X. Liu, R. Chakarvorty, W. L. Lim, T. Wojtowicz, J. K. Furdyna, and M. Dobrowolska. Competition between cubic and uniaxial anisotropy in (Ga,Mn)As in the low-Mn-concentration limit. *Phys. Rev. B*, **72** 165205 (2005).
- [236] T. Tsuruoka, N. Tachikawa, S. Ushioda, F. Matsukura, K. Takamura, and H. Ohno. Local electronic structures of GaMnAs observed by cross-sectional scanning tunneling microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **81** 2800–2802 (2002).
- [237] B. Tuck. *Atomic Diffusion in III-V Semiconductors*. Bristol (1988).
- [238] F. Tuomisto, K. Pennanen, K. Saarinen, and J. Sadowski. Ga sublattice defects in (Ga,Mn)As : Thermodynamical and kinetic trends. *Phys. Rev. Lett.*, **93** 055505 (2004).
- [239] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Appl. Phys. Lett.*, **79** 988 (2001).
- [240] A. Van Esch, L. Van Bockstal, J. De Boeck, G. Verbanck, A. S. van Steenberghe, P. J. Wellmann, B. Grietens, R. Bogaerts, F. Herlach, and G. Borghs. Interplay between the magnetic and transport properties in the III-V diluted magnetic semiconductor  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ . *Phys. Rev. B*, **56** 13103 (1997).
- [241] A. Vanhaverbeke and M. Viret. Simple model of current-induced spin torque in domain walls. *Phys. Rev. B*, **75** 024411 (2007).
- [242] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney, and J. M. D. Coey. Anisotropic ferromagnetism in substituted zinc oxide. *Phys. Rev. Lett.*, **93** 177206 (2004).
- [243] J. Vetterhöffer, J. Wagner, and J. Weber. Isolated hydrogen molecules in GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, **77** 5409 (1996).
- [244] L. Vila, R. Giraud, L. Thevenard, A. Lemaître, F. Pierre, J. Dufouleur, D. Mailly, B. Barbara, and G. Faini. Universal conductance fluctuations in epitaxial GaMnAs ferromagnets : Dephasing by structural and spin disorder. *Phys. Rev. Lett.*, **98** 027204 (2007).
- [245] P. Wachter. The optical electrical and magnetic properties of the europium chalcogenides and the rare earth pnictides. *Solid State Sciences*, page 189 (1972).
- [246] M. C. Wagener, J. R. Botha, and A. W. R. Leitch. Trap-limited diffusion of hydrogen in Zn-doped GaAs. *Phys. Rev. B*, **60** 1752 (1999).
- [247] P. R. Wallace, R. Harry, and M. J. Zuckermann. *New developments in semiconductors*. The Netherlands (1973).
- [248] W. Walukiewicz. Amphoteric native defects in semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, **54** 2094 (1989).
- [249] W. Walukiewicz. Intrinsic limitations to the doping of wide-gap semiconductors. *Physica B*, **302-303** 123 (2001).
- [250] K. Y. Wang, R. P. Champion, K. W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C. T. Foxon, and B. Gallagher. Magnetism in (Ga,Mn)As thin films with  $T_c$  up to 173k. *27th Int. Conf. on Phys. of Semicon., Flagstaff, AZ, USA*, page 333 (2004).
- [251] K. Y. Wang, K. W. Edmonds, R. P. Champion, B. L. Gallagher, N. R. S. Farley, C. T. Foxon, M. Sawicki, P. Boguslawski, and T. Dietl. Influence of the Mn interstitial on the magnetic and transport properties of (Ga,Mn)As. *J. Appl. Phys.*, **95** 6512 (2004).
- [252] K. Y. Wang, K. W. Edmonds, L. X. Zhao, M. Sawicki, R. P. Champion, B. L. Gallagher, and C. T. Foxon. (Ga,Mn)As grown on (311) GaAs substrates : Modified Mn incorporation and magnetic anisotropies. *Phys. Rev. B*, **72** 115207 (2005).

- [253] K. Y. Wang, A. W. Rushforth, V. A. Grant, R. P. Champion, K. W. Edmonds, C. R. Staddon, C. T. Foxon, B. L. Gallagher, J. Wunderlich, and D. A. Williams. Domain imaging and domain wall propagation in (Ga,Mn)As thin films with tensile strain. *Journal of Applied Physics*, **101** 106101 (2007).
- [254] E. R. Weber, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Windscheif, J. Schneider, and T. Wosinski. Identification of  $As_{Ga}$  antisites in plastically deformed GaAs. *J. Appl. Phys.*, **53** 6140 (1982).
- [255] P. Weiss and G. Foex. *Le magnétisme*. Paris, 1926.
- [256] U. Welp, V. K. Vlasko-Vlasov, X. Liu, J. K. Furdyna, and T. Wojtowicz. Magnetic domain structure and magnetic anisotropy in (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. Lett.*, **90** 167206 (2003).
- [257] T. Wojtowicz, G. Cywinski, W. L. Lim, X. Liu, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, K. M. Yu, W. Walukiewicz, G. B. Kim, M. Cheon, X. Chen, S. M. Wang, and H. Luo. (In,Mn)Sb—a narrow-gap ferromagnetic semiconductor. *Appl. Phys. Lett.*, **82** 4310 (2003).
- [258] A. M. Yakunin, A. Yu. Silov, P. M. Koenraad, J. H. Wolter, W. Van Roy, J. De Boeck, J.-M. Tang, and M. E. Flatte. Spatial structure of an individual Mn acceptor in GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, **92** 216806 (2004).
- [259] A. Yamaguchi, T. Ono, S. Nasu, K. Miyake, K. Mibu, and T. Shinjo. Real-space observation of current-driven domain wall motion in submicron magnetic wires. *Phys. Rev. Lett.*, **92** 077205 (2004).
- [260] M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura, T. Dietl, and H. Ohno. Velocity of domain-wall motion induced by electrical current in the ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As. *Phys. Rev. Lett.*, **96** 096601 (2006).
- [261] M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura, and H. Ohno. Current-induced domain-wall switching in a ferromagnetic semiconductor structure. *Nature*, **429** (2004).
- [262] F. Yu, C. Gao, D. Kim, S. Ku Hong, H. Kim, and Young Eon Ihm. Effects of be-codoping on the properties of GaMnAs films grown via LT-MBE. *Journal of the Korean Physical Society*, **49** 596 (2006).
- [263] K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, J. Denlinger, M. A. Scarpulla, X. Liu, and J. K. Furdyna. Effect of film thickness on the incorporation of Mn interstitials in (Ga,Mn)As. *Appl. Phys. Lett.*, **86** 042102 (2005).
- [264] K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, I. Kuryliszyn, X. Liu, Y. Sasaki, and J. K. Furdyna. Effect of the location of Mn sites in ferromagnetic (Ga,Mn)As on its Curie temperature. *Phys. Rev. B*, **65** 201303 (2002).
- [265] K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, W. L. Lim, X. Liu, Y. Sasaki, M. Dobrowolska, and J. K. Furdyna. Determination of free hole concentration in ferromagnetic (Ga,Mn)As using electrochemical capacitance–voltage profiling. *Appl. Phys. Lett.*, **81** 844 (2002).
- [266] S. Zekeng, B. Prevot, and C. Schwab. Raman determination of the faust-henry coefficient of GaAs in the 1.9 to 2.7 eV range at ordinary and low temperatures. *Phys. Stat. Solidi B*, **150** 65 (1988).
- [267] C. Zener. Interaction between the  $d$  shells in the transition metals. *Phys. Rev.*, **81** 440 1951.

- [268] C. Zener. Interaction between the  $d$ -shells in the transition metals. Calculation of the Weiss factors in Fe, Co, and Ni. *Phys. Rev.*, **83** 299 (1951).

La page web [http://unix12.fzu.cz/ms/navigate.php?cont=public\\_in](http://unix12.fzu.cz/ms/navigate.php?cont=public_in) recense par ailleurs les dernières publications et pre-prints de la communauté des semiconducteurs ferromagnétiques.



# Publications & Communications

L. Thevenard, A. Miard, L. Vila, G. Faini, A. Lemaître, N. Vernier, et J. Ferré, "*Magnetic patterning of (Ga,Mn)As by hydrogen passivation*", accepté Appl. Phys. Lett. (2007)

L. Thevenard, L. Largeau, O. Mauguin, A. Lemaître, K. Khazen et J. Von Bardeleben, "*Evolution of the magnetic anisotropy with carrier density in hydrogenated (Ga,Mn)As*", Phys. Rev. B **75**, 195218 (2007)

L. Thevenard, L. Largeau, O. Mauguin, G. Patriarche, A. Lemaître, N. Vernier et J. Ferré, "*Magnetic properties and domain structure of (Ga,Mn)As films with perpendicular anisotropy*", Phys. Rev. B **73**, 195331 (2006)

L. Thevenard, L. Largeau, O. Mauguin, G. Patriarche, B. Theys et A. Lemaître, "*Tuning the ferromagnetic properties of hydrogenated GaMnAs*", Appl. Phys. Lett. **87**, 182506 (2005)

## Contributions :

M. Elsen, H. Jaffres, R. Mattana, L. Thevenard, A. Lemaître, and J.-M. George, "*Tunnel Magnetoresistance and Tunnel Anisotropic Magnetoresistance as a probe of (Ga,Mn)As electronic properties*", soumis Phys. Rev. B (2007), condmat/0706.0109

A. Dourlat, V. Jeudy, C. Testelin, F. Bernardot, C. Gourdon, L. Thevenard, L. Largeau, O. Mauguin, A. Lemaître, "*Domain structure and magnetic anisotropy fluctuations in (Ga,Mn)As : effect of annealing*", J. Appl. Phys. **102** 023913 (2007)

L. Vila, R. Giraud, L. Thevenard, A. Lemaître, F. Pierre, et al., "*Universal conductance fluctuations in epitaxial GaMnAs ferromagnets structural and spin disorder*", Phys. Rev. Lett. **98**, 027204 (2007)

R. Giraud, M. Gryglas, L. Thevenard, A. Lemaître, and G. Faini, "*Voltage-controlled tunneling anisotropic magneto-resistance of a ferromagnetic  $p++$  (Ga,Mn)As /  $n+$  GaAs Zener-Esaki diode*", Appl. Phys. Lett. **87**, 242505 (2005)



### Actes de conférences :

K. Khazen , H. J. von Bardeleben, L. Thevenard , L. Largeau, O. Mauguin, and A. Lemaître "*Dependence of magnetic anisotropies and critical temperatures on the hole concentration in ferromagnetic GaMnAs thin films*", IEEE Transactions on Magnetics, **43** n°6 (2007)

A. Dourlat, C. Gourdon, V. Jeudy, C. Testelin, L. Thevenard, A. Lemaître, "*(Ga,Mn)As layers with perpendicular anisotropy : a study of magnetic domain patterns*", actes PAPS '06, Phys. Stat. Sol. (c) **3**, 4074 (2006)

A. Lemaître, L. Thevenard, M. Viret, L. Largeau, O. Mauguin, B. Theys, F. Bernardot, R. Bouanani-Rahbi, B. Clerjaud, and F. Jomard, "*Tuning the ferromagnetic properties of hydrogenated GaMnAs*", actes ICPS 2004, AIP Conf. Proc. **772**, 363 (2005)

### Présentations orales :

- Colloque Louis Néel 2007 (Lyon) "*Structuration magnétique de GaMnAs*"
- Séminaire invité à l'UMR CNRS-THALES le 27 avril 2006 "*GaMnAs, un semi-conducteur magnétique dilué*"
- Réunion thématique Groupe de Recherche Sésame le 7 décembre 2006, "*Couches de (Ga,Mn)As à aimantation perpendiculaire : domaines magnétiques et structuration magnétique par hydrogénation*"
- Séminaire invité Walther Weissner Institut à Garching (Allemagne), le 23 mars 2007 "*Tuning the magnetic properties of GaMnAs with hydrogen*"

### Posters :

- Magnetism and Magnetic Materials (Baltimore) 2007 : "*Perpendicularly magnetized (Ga,Mn)As layers : magnetic domains and novel magnetic patterning using hydrogen passivation*"
- International School on the Physics of Semiconducting Compounds 2006 (Jaszowiec, Pologne) "*Tuning the hole density of GaMnAs by hydrogenation*"
- International Conference of Physics and Semiconductors 2006 (Vienne) : "*Tuning the hole density of GaMnAs by hydrogenation*" et "*Magnetic domain structure of GaMnAs films with perpendicular anisotropy*"
- Ecole d'été Nanomagnétisme et Spintronique 2005 (Cargèse) : "*Tuning the hole density of GaMnAs by hydrogenation*"
- Colloque Louis Néel (Dourdan) 2005 : "*Contrôle des propriétés ferromagnétiques de GaMnAs par hydrogénation*"
- Réunion annuelle du GDR Sésame 2005 (Grenoble)
- Réunion annuelle du GDR Sésame 2004 (Strasbourg)

"L'avenir est fixe, cher Monsieur Kappus,

c'est nous qui sommes toujours en mouvement dans l'espace infini."

R-M. Rilke, *Lettres à un jeune poète* (1929)

Le (Ga,Mn)As est un matériau de choix pour l'électronique de spin, étant à la fois semiconducteur et ferromagnétique, à la suite de l'interaction d'échange entre les spins des atomes de manganèse ( $3d^54s^2$ ), et ceux des trous qu'ils apportent. Sa température de Curie ( $T_c$ ) se situe typiquement entre 50 et 150 K. Afin de découpler les dopages magnétique ( $x_{Mn}$ ) et électrique ( $p$ ), une technique de passivation par hydrogène a été développée, pour former des complexes (Mn,H) électriquement neutres. Ses effets magnétiques (apparition d'une phase paramagnétique), électriques (diminution de  $p$ ) et structuraux sur la couche ont tout d'abord été étudiés. Puis, des échantillons de dopage croissant ont été fabriqués grâce à ce procédé, pour des couches en tension ou en compression. Un bon accord avec les prévisions de la théorie de champ moyen a été obtenu pour l'évolution de leur anisotropie magnétique, et de leurs  $T_c$  en fonction de la contrainte épitaxiale, et de la densité de porteurs. Une dernière étude s'est penchée sur les domaines magnétiques et les mécanismes de renversement d'aimantation de couches continues, puis de microstructures monodomaines aimantées perpendiculairement au plan. Un procédé de passivation locale par hydrogénation a été développé pour structurer magnétiquement des couches de (Ga,Mn)As (taille minimale des motifs  $\approx 200$  nm). Il a entre autres permis d'abaisser fortement les champs de retournement d'aimantation de réseaux de plots microscopiques, par rapport à ceux obtenus dans des structures fabriquées par gravure. Enfin, des résultats préliminaires de déplacement de parois de domaines par un champ magnétique ou un courant polarisé ont été obtenus dans des pistes structurées par hydrogénation.

\* \* \*

(Ga,Mn)As is a model material for spintronics, being both semiconducting and ferromagnetic, as the result of the exchange interaction between the spins of the manganese atoms ( $3d^54s^2$ ), and those of the holes they bring to the matrix. Its Curie temperature ( $T_c$ ) is typically situated between 50 and 150 K. In order to decouple magnetic ( $x_{Mn}$ ) and electrical doping ( $p$ ), we used a hydrogen passivation technique to form electrically inactive (Mn,H) complexes. The different consequences of the incorporation of hydrogen in the layer were first established, considering magnetic properties (appearance of a paramagnetic phase), electronic structure (reduction of  $p$ ), and structural effects on the lattice. A series of samples of increasing doping was then fabricated using this process, for layers in tensile or compressive strain. A good agreement with mean field theory predictions was obtained concerning the evolution of the magnetic anisotropy and of  $T_c$  as a function of the carrier density and epitaxial strain. The last study focused on magnetic domains, and the magnetization reversal mechanisms of continuous layers and single-domain structures with a perpendicular-to-plane easy axis. We developed a local passivation process using hydrogenation to pattern magnetically (Ga,Mn)As (minimum structure size  $\approx 200$  nm). Among other results, this technique reduces the mean switching fields in arrays of micron-sized dots, compared to structures fabricated by the more traditional etching technique. Finally, preliminary results of domain wall propagation induced by a magnetic field or a spin-polarized current were obtained in stripes patterned by hydrogenation.