

Ferromagnétisme contrôlé par les porteurs dans les semi-conducteurs magnétiques dilués

La microélectronique repose aujourd'hui sur la manipulation des porteurs de charge électrique dans les semiconducteurs. Dans ces applications, le spin porté par l'électron et son moment magnétique ne sont pas utilisés. En revanche, les propriétés magnétiques sont exploitées dans les systèmes d'enregistrement, et une « électronique de spin » se développe actuellement dans les assemblages de métaux magnétiques. Un défi actuel consiste à faire le lien entre ces deux domaines en intégrant l'électronique de spin à la microélectronique : c'est ce que permettrait la réalisation de matériaux semiconducteurs proches de ceux utilisés en microélectronique, mais présentant un comportement magnétique contrôlé par les porteurs. L'étude détaillée de semiconducteurs magnétiques dilués suggère quelques pistes dans cette direction.

Nous souhaitons dédier cet article à la mémoire d'Yves Merle d'Aubigné et André Wasiela : leur contribution à ce travail a été essentielle.

Depuis l'invention du transistor au milieu du XX^e siècle, l'électronique repose sur la manipulation de porteurs de charge électrique dans des assemblages de matériaux semiconducteurs sur lesquels on applique des champs électriques. L'électron porte non seulement une charge mais aussi un spin – et un moment magnétique associé : ce moment magnétique de chaque électron est sensible à l'application d'un champ magnétique, mais les énergies mises en jeu sont faibles devant les fluctuations thermiques à température ambiante. Ce spin n'intervient donc pas en électronique. Dans un matériau ferromagnétique, l'interaction entre les spins individuels permet de les associer dans des domaines magnétiques stables à haute température. Les propriétés magnétiques de tels matériaux sont

utilisées depuis longtemps comme support pour le stockage de l'information (disques magnétiques par exemple). Plus récemment, la découverte d'assemblages artificiels de matériaux présentant des propriétés de magnéto-résistance géante (forte variation de la résistance électrique sous application d'un champ magnétique) a suscité le développement d'une électronique de spin à base de métaux magnétiques (*Images de la Physique 2000*). Ainsi, des têtes de lecture compactes et sensibles sont déjà commercialisées et on attend un nouveau type de mémoire vive d'ordinateur, la M-RAM (*Magnetic Random Access Memory*), qui combinerait les avantages des mémoires vives actuelles (rapidité d'accès des composants à semiconducteurs) et des mémoires de masse magnétiques (mémoire non volatile et insensible aux rayonnements). Cette électronique de spin reste cependant difficile à intégrer dans l'électronique traditionnelle : pour cela, il faut fabriquer des structures et des composants hybrides, associant métaux magnétiques et semiconducteurs et

cela pose des difficultés à la fois techniques et de principe.

Élaborer des semiconducteurs aussi proches que possible des semiconducteurs usuels de la microélectronique, mais présentant en outre des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, permettrait de conjuguer les avantages de l'électronique de spin et les possibilités de la microélectronique. C'est cette piste qu'ouvre le ferromagnétisme induit par les porteurs dans les semiconducteurs magnétiques dilués. Nous commencerons donc par en rappeler les éléments de base (introduction de porteurs libres dans un semiconducteur, introduction de spins localisés pour obtenir des semiconducteurs magnétiques dilués, couplage entre porteurs et spins), pour décrire ensuite les résultats expérimentaux démontrant que l'on peut non seulement obtenir un comportement ferromagnétique en dopant électriquement les semiconducteurs magnétiques dilués, mais aussi le contrôler par un champ électrique dans une structure « à

effet de champ » qui constitue une ébauche de composant. Nous indiquerons enfin brièvement les pistes actuellement suivies pour rendre magnétiques, à température ambiante, des semiconducteurs utilisables dans le contexte de la micro-électronique.

INTRODUIRE DES PORTEURS LIBRES

Quelles sont les propriétés physiques particulières des semiconducteurs qui ont permis le développement de l'électronique, puis de la microélectronique ? Essentiellement, la possibilité de partir d'un matériau isolant, d'y introduire à volonté des charges électriques mobiles (dopage), de les confiner par des interfaces réalisant des sauts de potentiel et de les manipuler en appliquant un champ électrique par une tension. En rappelant ces différents mécanismes, nous montrerons aussi que ces charges mobiles présentent également une susceptibilité magnétique (paramagnétisme de Pauli) qui, bien que faible, sera l'un des éléments de base du ferromagnétisme induit par les porteurs.

Le matériau de base en microélectronique est le cristal de silicium. L'atome de silicium possède quatre électrons sur ses couches externes (configuration $3s^2 3p^2$) et appartient donc à la colonne IV du tableau de Mendeleïev. Dans une vision « moléculaire » du matériau silicium, chaque atome est entouré par quatre voisins et engage l'un de ses électrons dans chacune des liaisons avec ses voisins. En réalité, le silicium est un cristal formé en répétant un motif de deux atomes Si à chaque nœud du réseau cristallin. Les huit électrons qu'apporte chaque paire d'atomes se répartissent alors sur les états électroniques du cristal, complètement délocalisés et caractérisés par un vecteur d'onde \mathbf{k} et une dépendance de l'énergie $E(\mathbf{k})$ dont la donnée définit une « bande d'énergie ». A partir des huit états possibles pour chacun des deux atomes de base (deux états $3s$, en

tenant compte de la dégénérescence 2 due au spin 1/2 de l'électron, et six états $3p$), on forme 16 bandes dont la structure rappelle la description moléculaire : huit se regroupent en une « bande de valence », qui correspond aux états liants des liaisons Si-Si et sera complètement occupée par les huit électrons disponibles par paire d'atomes ; les huit autres bandes se regroupent en une « bande de conduction » qui correspond aux états anti-liants et sera totalement vide ; entre les deux, un écart d'énergie de l'ordre de 1.1 eV rend négligeable toute excitation thermique à travers cette « bande interdite » ($k_B T = 25$ meV à température ambiante). Ce type de description vaut pour les semiconducteurs formés d'éléments de la colonne IV (germanium, silicium, diamant), mais aussi les semiconducteurs III-V (avec un atome de base pris dans la colonne III et l'autre dans la colonne V, comme dans GaAs : le nombre d'électrons apportés par chaque paire GaAs est le même que pour une paire de silicium) ou pour les semiconducteurs II-VI (comme CdTe). On a donc toute une famille de matériaux dont les structures de bandes sont qualitativement semblables et ne se différencient que par les valeurs prises par des paramètres tels que la largeur de la bande interdite ou la position du minimum de la bande de conduction. On peut même mélanger ces matériaux comme dans l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, où une proportion x des atomes Ga est remplacée aléatoirement par des atomes Al de la même colonne, ce qui donne un matériau dont la structure de bande électronique est ajustable continûment entre celle des deux extrêmes GaAs et AlAs.

Un tel matériau est un isolant : pour établir un courant électrique, il faut créer une distribution dissymétrique des vitesses des électrons. Or, dans le semiconducteur parfait, les états de vecteur d'onde $+\mathbf{k}$ et $-\mathbf{k}$ qui ont des impulsions, et donc des vitesses opposées, sont simultanément occupés (ceux de la bande de

valence) ou vides (ceux de la bande de conduction) et le courant est nul. Il en va de même des propriétés magnétiques, puisque les états de spin $+\mathbf{S}$ et $-\mathbf{S}$ sont simultanément occupés ou vides, ce qui interdit l'établissement d'une aimantation.

La méthode qui permet de rendre un tel matériau électriquement actif est bien connue : on dope le semiconducteur silicium en remplaçant une faible partie (10^{-4} à 10^{-2}) des atomes de la colonne IV par des atomes de la colonne V qui apportent un électron de plus. Une telle impureté est dite de type donneur : la structure de bandes est peu modifiée et les électrons excédentaires occupent les états du bas de la bande de conduction, en obéissant au principe d'exclusion de Pauli et à la statistique de Fermi-Dirac. L'énergie de Fermi E_F marque la limite entre les états occupés (les états d'énergie $E \ll E_F$) et les états vides ($E \gg E_F$), avec une frange de largeur $k_B T$ où états vides et états occupés coexistent. C'est cette coexistence au voisinage de E_F qui permet de modifier la distribution de vitesses de ces électrons par un champ électrique, ce qui donne naissance à un courant électrique. De façon symétrique au dopage par des impuretés de type donneur, une impureté de la colonne III remplaçant un atome de silicium (colonne IV) apporte un électron de moins et sera dite de type accepteur : la bande de valence sera incomplètement remplie, ce que l'on décrit en termes de trous, porteurs d'une charge positive. Le comportement de ces trous dans la bande de valence est symétrique de celui des électrons dans la bande de conduction ; les raisonnements seront donc identiques. Dans un semiconducteur donné, on peut alors avoir deux types de porteurs de charge électrique : électrons du bas de la bande de conduction dans les semiconducteurs de type n , trous du haut de la bande de valence dans les semiconducteurs de type p . En les associant, on obtient un composant, la diode p - n , avec des propriétés

électriques fortement non linéaires : une bonne partie de l'électronique en découle.

Ainsi, grâce au dopage, la bande de conduction (ou de valence) est partiellement remplie et un champ électrique induit un déséquilibre des vitesses et donc un courant électrique. De la même façon, un champ magnétique \mathbf{H} induit par effet Zeeman un déséquilibre des populations de spins opposés, d'où une aimantation (moment magnétique par unité de volume). Ce « paramagnétisme de Pauli » est celui que l'on rencontre dans les métaux dits... non magnétiques : il est faible (à saturation, un spin 1/2 par porteur...). A faible champ, l'aimantation est donnée par $M_p = \chi_p H$, où la susceptibilité de Pauli χ_p dépend principalement de la densité d'états au niveau de Fermi et pratiquement pas de la température (encadré).

La microélectronique est issue de la possibilité d'associer plusieurs matériaux dans lesquels les bas de bande de conduction sont à des énergies différentes. On réalisera ainsi un puits quantique en insérant une fine couche de GaAs dans du $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$: le bas de la bande de conduction est à plus basse énergie dans le GaAs, qui constitue donc le puits, que dans le $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ qui forme les barrières. Les électrons sont alors confinés dans le puits et n'ont plus que deux degrés de liberté (parallèlement aux interfaces). De plus, on peut combiner puits quantique et dopage en créant des « structures à modulation de dopage » (figure 1a) : les impuretés de type donneur introduites dans le matériau barrière transfèrent leurs électrons supplémentaires en priorité vers le puits quantique puisqu'ils y ont une énergie plus basse. Ce transfert laisse une charge positive sur le donneur initialement neutre. Un équilibre s'établit lorsque le champ électrique créé entre les électrons dans le puits et les donneurs chargés positivement dans la barrière (« D^+ ») s'oppose au transfert d'électrons

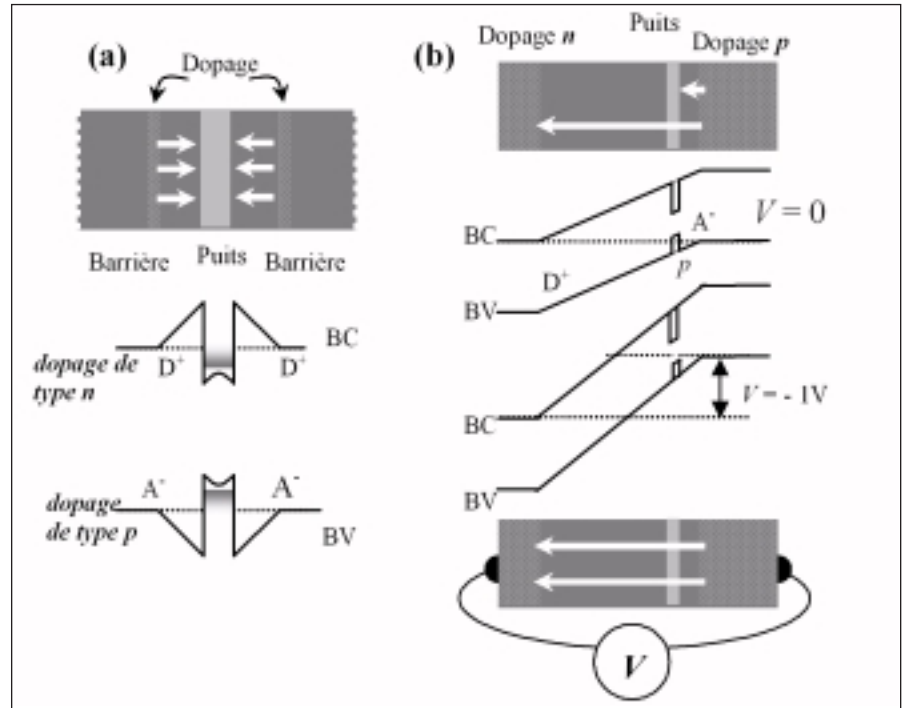


Figure 1 - Schéma des échantillons à puits quantique et dopage sélectif des barrières. Le puits quantique est en gris clair, les barrières en gris foncé, les impuretés de dopage sont symbolisées en blanc et les flèches blanches indiquent le transfert des porteurs des impuretés vers le puits, ou entre impuretés, créant des charges locales (donneurs ionisés D^+ , accepteurs ionisés A^- , trous dans le puits notés p). (a) Dopage d'un seul type ; les deux figures du bas décrivent la structure de la bande de conduction en présence de dopage sélectif de type n et la bande de valence en présence de dopage de type p ; (b) insertion du puits dans une diode p - i - n ; la tension V appliquée à travers la diode permet de modifier le champ électrique ; à champ faible, une partie du transfert de charge se fait entre le puits et les accepteurs ; à champ élevé, le transfert se fait à travers toute la diode.

supplémentaires. On verra plus loin comment modifier cet équilibre, et donc la densité de porteurs, en appliquant un champ électrique supplémentaire. C'est l'ensemble de ces possibilités – introduire une quantité contrôlée de porteurs de charge, puis organiser et déplacer ces charges dans des composants structurés à une échelle de plus en plus réduite – qui a permis l'essor de la microélectronique (avec le couple de matériaux Si/SiO₂) et le développement de nouveaux domaines de la physique de la matière condensée, comme la physique des gaz d'électrons bidimensionnels et de l'effet Hall quantique (*Images de la Physique* 2000).

En conclusion, l'essor de l'électronique, puis de la microélectronique, a contribué à la mise au point de tout un arsenal technologique permettant de fabriquer des hétéro-

structures de semiconducteurs et de moduler leurs propriétés électriques. Pour ce qui nous concerne, cela permet de disposer de porteurs de charges mobiles, que l'on pourra confiner dans des hétérostructures, manipuler par un champ électrique et polariser (orienter leur spin) par un champ magnétique.

DES SPINS DANS LES SEMICONDUCTEURS

Dans les semiconducteurs II-VI, on peut remplacer une partie des atomes métalliques par des atomes de transition : par exemple, les atomes Zn de ZnTe par des atomes Mn (de configuration $3d^5 4s^2$). L'alliage obtenu, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, est un « semiconducteur magnétique dilué » (voir *Images de la Physique* 1982). Les deux électrons s du manganèse peuplent la bande de valence du semiconducteur comme

Encadré

Porteurs libres et paramagnétisme de Pauli : Dans un semiconducteur de type n, un dopage standard (10^{18} cm^{-3}) correspond à une occupation faible de la bande de conduction : seul le voisinage du bas de la bande est peuplé. Il se trouve que dans GaAs (ou CdTe, ZnTe...), ce minimum se situe à $k = 0$ (le centre de la zone de Brillouin) et qu'il est isotrope : on peut donc écrire la dépendance de l'énergie par rapport au vecteur d'onde sous la forme d'un développement limité

$E(k) = E(0) + \hbar^2 k^2 / 2m$. Bien justifiée pour le bas de la bande de conduction, cette description reste une première approximation raisonnable pour les trous du haut de la bande de valence. Cette dispersion parabolique, qui définit la « masse effective » m , est schématisée sur la figure, où l'on a porté les deux composantes de spin $\pm 1/2$, correspondant à un moment

magnétique $\mu = \pm \frac{1}{2} g_p \mu_B$ (g_p est le facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr). Dans un semiconducteur fortement dopé, les bandes sont occupées jusqu'à l'énergie de Fermi et la population de la bande de conduction, n , est déterminée par l'énergie E_F . En présence d'un champ magnétique \mathbf{H} , l'hamiltonien Zeeman $g_p \mu_B \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{s}$ (\mathbf{s} désignant le spin des porteurs) provoque un décalage $g_p \mu_B \mu_0 H$ entre les deux composantes de spin et il en résulte un déséquilibre de population Δn . Le déséquilibre relatif $\Delta n/n$ est de l'ordre de $(g_p \mu_B \mu_0 H / E_F)$; d'où l'aimantation (moment magnétique par unité de volume) $M_P = g_p \mu_B \Delta n$ et la susceptibilité $\chi_P = \partial M_P / \partial H$ de l'ordre de $(g_p \mu_B)^2 \mu_0 n / E_F$. Le résultat exact est

$\chi_P = \frac{3}{8} (g_p \mu_B)^2 \mu_0 n / E_F$, qui dépend essentiellement de la densité d'états au niveau de Fermi et pratiquement pas de la température.

Paramagnétisme des spins localisés : On peut décrire la distribution des ions Mn sur les nœuds \mathbf{R}_i du sous-réseau par une variable aléatoire x_i ($x_i = 0$ pour un atome Zn et $x_i = 1$ pour un Mn) : la densité de Mn, obtenue par la moyenne sur un volume suffisant de la distribution $\sum_i x_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$, vaut $x N_0$, où x est la proportion de Mn dans $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ et $N_0 \approx 2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ la densité d'atomes métalliques (Mn et Zn). L'aimantation est obtenue de la même façon en calculant la moyenne de la distribution de moments magnétiques, $-g_{Mn} \mu_B \sum_i x_i \langle S_i \rangle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$, où g_{Mn} est le facteur de Landé des ions Mn^{2+} ($g_{Mn} = 2,0$) et $\langle S_i \rangle$ est obtenue en appliquant à chaque spin $S/2$ porté par un ion Mn la statistique de Maxwell-Boltzmann. En présence d'un champ extérieur \mathbf{H} , un spin S a $2S+1$ niveaux d'énergie espacés de $g_{Mn} \mu_B \mu_0 H$; à la température T , on calcule une valeur moyenne de la composante de spin $\langle S_i \rangle$ le long du champ décrite par une fonction de Brillouin. Celle-ci a pour argument $g_{Mn} \mu_B \mu_0 H / k_B T$, elle sature à l'unité pour les grandes valeurs du champ et varie linéairement à champ faible. En intégrant la distribution de moments magnétiques et en prenant la pente à champ faible, on obtient la susceptibilité $\chi_{Mn} = C_0 x / T$, avec $C_0 = S(S+1)(g_{Mn} \mu_B)^2 \mu_0 N_0 / 3k_B$. Les interactions antiferromagnétiques à courte portée conduisent à modifier l'expression de l'aimantation et de la susceptibilité (voir le texte), en y remplaçant x par x_{eff} et T par $T + T_{AF}$. A faible champ, on a donc une susceptibilité $\chi_{Mn} = C_0 x_{\text{eff}} / (T + T_{AF})$ et une température de Curie-Weiss $T_{CW} = -T_{AF}$.

Couplage entre porteurs et spins localisés : Le couplage entre les porteurs et les spins localisés est décrit par un terme d'échange local $-\alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ entre un électron de conduction de spin \mathbf{s} et position \mathbf{r} et le spin \mathbf{S}_i localisé sur un Mn au point \mathbf{R}_i . Lorsque l'on écrit l'interaction de l'électron avec l'ensemble des spins localisés, $-\alpha \mathbf{s} \cdot \sum_i x_i \mathbf{S}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$, on retrouve une expression identique à celle de l'aimantation. Les techniques dites de champ moyen et de cristal virtuel permettent d'exploiter cette analogie et d'écrire l'interaction sous la forme $\alpha \mathbf{s} \cdot \mathbf{M}_{Mn} / g_{Mn} \mu_B$, ce qui permet de calculer l'écart d'énergie entre les deux composantes de spin de la bande de conduction (figure), $\Delta_c = \alpha M_{Mn} / g_{Mn} \mu_B$. On retrouve la forme habituelle $g_p \mu_B \mu_0 \mathbf{H}_{Mn} \cdot \mathbf{s}$ d'un hamiltonien Zeeman si l'on définit un champ d'échange $\mathbf{H}_{Mn} = \lambda \mathbf{M}_{Mn}$ avec une constante de couplage sans dimension $\lambda = \alpha / g_p g_{Mn} \mu_B^2 \mu_0$. L'ordre de grandeur des écarts d'énergie entre les niveaux de spins des porteurs lorsque l'aimantation des spins Mn est saturée est la centaine de meV, d'où la qualification d'effet Zeeman géant.

Spectroscopie magnéto-optique : Le processus de luminescence dans un semiconducteur correspond à l'émission d'un photon lorsqu'un électron dans la bande de conduction redescend sur un état vide (présence d'un trou) de la bande de valence (figure). L'énergie h du photon est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux. En présence d'un effet Zeeman des bandes (normal ou géant), la raie de luminescence se sépare en deux composantes, polarisées circulairement σ^+ et σ^- , associées à des règles de sélection précises vis-à-vis du spin des porteurs. Chaque raie de luminescence teste une composante de spin et l'écart entre les deux raies traduit les décompositions Zeeman des deux bandes. La confrontation des spectres magnéto-optiques et des mesures d'aimantation a permis de mesurer précisément les paramètres de couplage caractérisant l'effet Zeeman géant dans chaque bande pour les différents semiconducteurs magnétiques dilués, ce qui fait en retour de la spectroscopie une mesure locale et très sensible de l'aimantation des spins Mn.

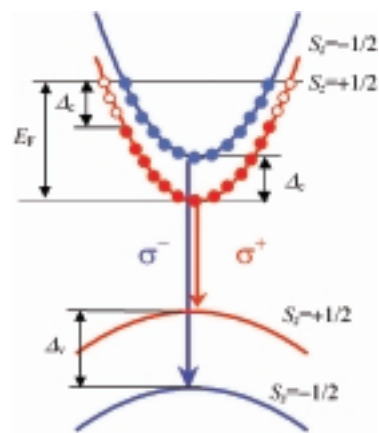


Figure - Bande de conduction et bande de valence, dans l'approximation parabolique, pour un puits quantique avec un gaz d'électrons (dopage n). Les doubles flèches notent l'écart Zeeman entre les deux composantes de spin de chaque bande ; dans la bande de conduction, le report de l'écart Zeeman au voisinage du niveau de Fermi met en évidence le déséquilibre de population entre les deux composantes. Les flèches vers le bas notent les transitions de photoluminescence polarisées circulairement.

l'auraient fait ceux du zinc, si bien que l'impureté ne dope pas le matériau. Les électrons d restent localisés sur l'impureté. Cette couche d étant incomplète, l'ion de transition est porteur d'un spin (5/2 dans le cas de Mn) et donc d'un moment magnétique. On s'attend alors à mesurer une aimantation M_{Mn} de type paramagnétique, caractéristique d'un ensemble de spins indépendants (encadré). A faible champ, l'aimantation d'un tel système est donnée par $M_{\text{Mn}} = \chi_{\text{Mn}} \mathbf{H}$ où la susceptibilité est proportionnelle à la densité de spins et inversement proportionnelle à la température : $\chi_{\text{Mn}} = C_0 x / T$ (loi de Curie). Les mesures d'aimantation ont rapidement montré qu'il existe une interaction antiferromagnétique à courte distance (dite de « super-échange ») entre les spins localisés. Deux spins en position de plus proches voisins sur le sous-réseau métallique sont bloqués en configuration antiparallèle : un simple calcul statistique permet de calculer la concentration des spins non appariés (« spins libres »), x_{eff} , qui est de l'ordre de la concentration x , en Mn, pour les très faibles concentrations, mais culmine à $x_{\text{eff}} \approx 0,04$ pour $x \approx 0,15$. De plus, les spins libres peu éloignés sont encore soumis à une faible interaction antiferromagnétique, ce qui est pris en compte de façon phénoménologique par un décalage T_{AF} du terme de température au dénominateur de la susceptibilité. On obtient alors une loi de Curie-Weiss $\chi_{\text{Mn}} = C_0 x_{\text{eff}} / (T + T_{\text{AF}})$. Expérimentalement, T_{AF} est de l'ordre de quelques K.

Ces matériaux ont été très étudiés dans les années 1970-80, à cause du fort couplage entre les porteurs et les spins localisés et des propriétés magnéto-optiques qui en résultent. Un tel couplage peut être décrit en ajoutant au champ \mathbf{H} qui figure dans l'hamiltonien Zeeman habituel un champ d'échange λM_{Mn} proportionnel à l'aimantation des spins de manganèse ; la constante λ caractérise l'interaction entre spins localisés

et porteurs (encadré). Cet effet Zeeman géant peut atteindre la centaine de meV et domine largement l'effet Zeeman normal. Les conséquences les plus visibles concernent la spectroscopie magnéto-optique, qui mesure l'énergie des transitions optiques entre bande de valence et bande de conduction (encadré) : les raies se dédoublent sous champ magnétique et leur écart est dominé par l'effet Zeeman géant. La mesure de cet écart constitue donc une mesure locale et très sensible de l'aimantation.

En résumé, l'incorporation d'impuretés magnétiques comme le manganèse permet d'introduire des spins localisés. Ceux-ci apportent une aimantation qui ne s'établit qu'à basse température et est réduite par les interactions antiferromagnétiques à courte distance, mais peut être grande (jusqu'à 10^{21} ions Mn non appariés par cm^3 et un spin 5/2 par ion). Surtout, les spins localisés sont en forte interaction avec les électrons des bandes du semiconducteur.

FERROMAGNÉTISME INDUIT PAR LES PORTEURS

Nous allons montrer maintenant que la coexistence des deux mécanismes ci-dessus – dopage électrique et spins localisés – permet de réaliser dans un semiconducteur normal un ferromagnétisme induit par les porteurs – qui sera donc contrôlable par les moyens de la microélectronique. Nous avons vu en effet que l'insertion d'impuretés magnétiques conduisait à ajouter à l'effet Zeeman normal des porteurs un effet Zeeman géant représenté par un champ d'échange λM_{Mn} proportionnel à l'aimantation des ions manganèse. Si l'on a dopé électriquement le semiconducteur, le paramagnétisme de Pauli des porteurs leur confère donc une aimantation $M_{\text{P}} = \chi_{\text{P}} (H + \lambda M_{\text{Mn}})$. De façon symétrique, lorsque nous calculons l'aimantation des spins de manganèse en présence

des porteurs, nous devons tenir compte de l'interaction entre spins et porteurs, sous forme d'un champ d'échange vu par les spins Mn, qui vaut λM_{P} (le calcul montre que c'est le même facteur λ qui intervient). L'aimantation des Mn s'écrit donc $M_{\text{Mn}} = \chi_{\text{Mn}} (H + \lambda M_{\text{P}})$. Combinant ces deux équations et négligeant l'effet Zeeman direct sur les porteurs, on obtient sans difficulté $M_{\text{Mn}} = \frac{\chi_{\text{Mn}}}{1 - \chi_{\text{Mn}} \chi_{\text{P}} \lambda^2} H$. En explicitant l'expression « Curie-Weiss » de χ_{Mn} , on obtient $M_{\text{Mn}} = C_0 x_{\text{eff}} H / (T + T_{\text{AF}} - T_{\text{F}})$ avec $T_{\text{F}} = \chi_{\text{P}} \lambda^2 C_0 x_{\text{eff}}$. Si $T_{\text{F}} > T_{\text{AF}}$, on obtient un comportement ferromagnétique : la susceptibilité diverge à une température $T_{\text{CW}} = T_{\text{F}} - T_{\text{AF}}$ positive et l'on s'attend à observer, en dessous de T_{CW} et en l'absence de champ appliqué, une aimantation spontanée.

Dès le début des années 1990, un comportement ferromagnétique a été observé dans $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, puis dans $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Ces matériaux ont rapidement suscité un fort intérêt : $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ n'est autre en effet que le matériau GaAs, qui constitue la base de l'optoélectronique (diodes électroluminescentes et diodes laser), dans lequel on a réussi à remplacer une proportion de quelques % des atomes de Ga par des atomes de Mn. Le rôle du Mn y est double. Il transforme GaAs en un semiconducteur magnétique dilué, mais en outre, il le dope au sens électrique du terme (ainsi, le Mn se comporte aussi dans GaAs comme un élément de la colonne II et donc comme un accepteur). L'interprétation du mécanisme de ferromagnétisme induit par les porteurs dans GaAs, au départ controversée, a été confortée grâce à l'étude expérimentale de semiconducteurs magnétiques dilués II-VI, dans lesquels le dopage électrique est obtenu indépendamment de l'introduction des spins. Au laboratoire, nous étudions des tellurures, en les dopant de type

p grâce à des impuretés azote (N, colonne V du tableau de Mendeleïev) en substitution du Te (colonne VI). On peut ainsi réaliser des couches épaisses (de l'ordre du μm) de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ avec un fort dopage de type p (10^{20} porteurs par cm^3), ou encore un puits quantique $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ dans lequel un gaz de trous bidimensionnel est transféré à partir des accepteurs introduits dans la barrière.

La figure 2a et b montre les résultats d'une mesure d'aimantation sur une couche $\text{Zn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ dopée de type p . On mesure d'abord la susceptibilité à faible champ à des températures de plus en plus basses. Le tracé de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température (figure 2a) suit le comportement attendu, c'est-à-dire une droite dont la pente est proportionnelle à la concentration de spins libres x_{eff} et qui coupe l'axe horizontal à une température de Curie-Weiss T_{CW} positive, ce qui démontre une interaction ferromagnétique entre les spins ; pour comparaison, la ligne pointillée montre le comportement antiferromagnétique ($T_{\text{CW}} < 0$) que l'on obtient sur un échantillon $\text{Zn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ non dopé. Les mesures des cycles d'aimantation à des températures de part et d'autre

de la température critique (figure 2b) montrent l'apparition d'hystérésis dans la phase basse température : lorsqu'on coupe le champ magnétique, il subsiste une aimantation, dite rémanente. On peut alors tracer cette aimantation rémanente en fonction de la température (figure 2a, échelle de gauche). Les mesures d'aimantation démontrent donc la présence d'interactions ferromagnétiques en présence des porteurs.

La présence de cette aimantation a des conséquences importantes sur le transport électronique. Par exemple, pour déterminer la densité de porteurs p , on effectue des mesures d'effet Hall : lorsque l'on applique un champ magnétique perpendiculairement à une plaquette de matériau conducteur dans lequel passe un courant, on mesure suivant la direction *perpendiculaire* au courant une tension inversement proportionnelle à la densité surfacique de porteurs (sans entrer dans les détails, si les porteurs sont peu nombreux, ils doivent acquérir une grande vitesse pour assurer la valeur du courant imposée et leur déviation par la force de Lorentz est grande). On montre que lorsque les porteurs ont une polarisation de spin, il apparaît en outre un « effet Hall extraordinaire » : comme la polarisation des

porteurs est induite par l'aimantation des Mn (via l'effet Zeeman géant), l'effet Hall extraordinaire apparaît comme un saut dans les courbes de la figure 2c et reproduit les effets d'hystérésis de l'aimantation. Cette observation est importante, car elle contribue à démontrer que l'on a bien un semiconducteur magnétique dilué avec comportement ferromagnétique (et non des inclusions d'une autre phase, ferromagnétique, dans le semiconducteur) et que les porteurs sont fortement polarisés.

L'indépendance entre le dopage électrique et le dopage magnétique des II-VI donne accès aux techniques de dopage sélectif et permet de créer un gaz de trous également dans un puits quantique magnétique ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ avec $x < 0,05$), cette fois à partir des accepteurs situés dans les barrières non magnétiques (essentiellement en $\text{Cd}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Te}$). La mesure directe de l'aimantation de ces échantillons s'est révélée impossible jusqu'à maintenant (on mesure essentiellement la contribution diamagnétique du substrat épais) et les mesures de transport sont difficiles (nous avons cependant pu confirmer la présence des porteurs par effet Hall). Les résultats sont obtenus par la spectroscopie magnéto-optique. Dans la phase paramagnétique (figure 3a), l'écart entre les raies de luminescence polarisées circulairement (droite σ^+ et gauche σ^-) apparaît lorsque l'on applique un champ magnétique et donne une mesure de l'aimantation des spins Mn via l'effet Zeeman géant. De la dépendance de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, on tire la susceptibilité. En traçant, comme pour les couches épaisses précédentes, l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température (figure 3b) on révèle là aussi un comportement Curie-Weiss de caractère ferromagnétique pour le puits dopé (intersection avec l'axe à $T_{\text{CW}} > 0$) alors qu'il est antiferromagnétique ($T_{\text{CW}} < 0$) pour le puits non dopé. Sans champ appliqué, une décompo-

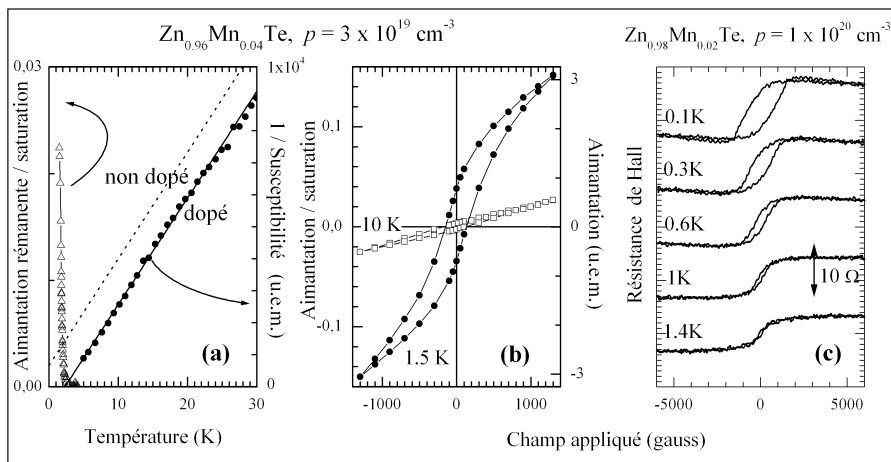


Figure 2 - (a) Aimantation rémanente (échelle de gauche) et inverse de la susceptibilité (échelle de droite), en fonction de la température, mesurées sur une couche $\text{Zn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ dopée ; la ligne pointillée rappelle la susceptibilité d'une couche non dopée ; (b) cycles d'aimantation mesurés à deux températures : à 10 K dans la phase paramagnétique et à 1,5 K dans la phase ordonnée ; (c) mesures de la résistance de Hall (tension transverse/courant) sur une couche $\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{Te}$ fortement dopée, traduisant l'hystérésis de l'aimantation dans la phase ordonnée en dessous de 1 K.

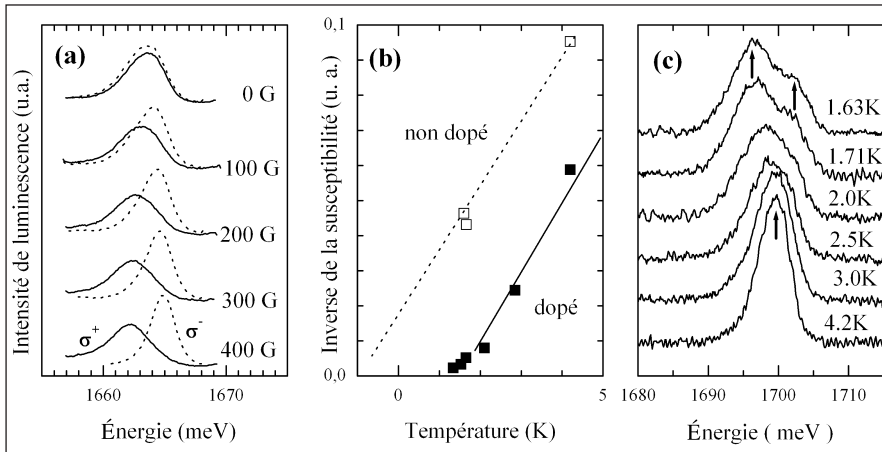


Figure 3 - (a) Spectroscopie magnéto-optique d'un puits quantique $\text{Cd}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Te}$ contenant un gaz de trous : photoluminescence polarisée σ^+ (trait continu) et σ^- (pointillé) dans la phase paramagnétique pour différents champs appliqués ; (b) inverse de la susceptibilité (extraite des écarts entre les raies de luminescence en a) pour l'échantillon dopé (symboles pleins) et non dopé (symboles ouverts). L'intersection avec l'axe horizontal marque la température de Curie-Weiss ; (c) photoluminescence mesurée sans champ appliqué, à différentes températures ; les flèches notent la décomposition spontanée de la raie de luminescence, signature d'une aimantation spontanée locale, qui apparaît dans la phase basse température.

sition spontanée de la raie de luminescence apparaît dans la phase basse température (figure 3c) ; cette décomposition, clairement visible malgré la largeur des raies, signe l'apparition d'une aimantation spontanée locale.

Le cas des puits quantiques permet en outre d'utiliser les techniques habituelles de la microélectronique et de l'opto-électronique. Ainsi, pour changer la densité de porteurs en appliquant un champ électrique, le puits quantique est inséré (figure 1b) dans la zone intrinsèque d'une diode *p-i-n*. Dans une telle diode, en l'absence de tension appliquée, un transfert de charges électriques entre les donneurs de la zone *n* et les accepteurs de la zone *p* établit un champ électrique dans la zone intermédiaire non dopée (*i*, pour intrinsèque), de l'ordre de la largeur de bande interdite divisée par l'épaisseur de la zone intrinsèque. Si le puits est proche de la zone *p*, des trous sont également transférés dans le puits quantique à partir des accepteurs. L'application à la diode d'une tension en inverse augmente le champ électrique et balaie ces trous hors du puits. Les raies de luminescence sont malheureusement plus larges lorsque le puits

quantique est ainsi inséré dans une diode. Cependant, on observe clairement sur les spectres en présence des porteurs (figure 4a) le dédoublement de la raie lorsque la température décroît, signature de l'aimantation spontanée dans la phase ordonnée. En revanche, la raie reste unique en l'absence des porteurs (figure 4b), confirmant que le puits reste alors paramagnétique. La décomposition de la raie permet de mesurer l'aimantation spontanée (figure 4c). La tension de commande pour faire passer la densité de porteurs dans le puits de 0 à $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ est faible, de l'ordre de 1 V. On a là l'ébauche d'un composant dans lequel l'aimantation d'un matériau est modifiée par une tension sur une électrode de grille. On peut d'ailleurs aussi modifier la densité de porteurs d'un puits quantique en créant optiquement des paires électron-trou dans les barrières : en effet, la configuration de champ électrique à l'équilibre accélère vers le puits les porteurs d'un type, alors que les autres doivent franchir une barrière de potentiel. L'éclairement module alors la densité de porteurs et donc les propriétés magnétiques, ce qui laisse présager également des composants magnéto-optiques. Des composants

démontrant les mêmes fonctions ont été réalisés à partir de InMnAs (avec une tension de commande de 250 V, essentiellement à cause d'une densité de porteurs plus grande) et, plus récemment, à base de Ge:Mn , ce qui nous rapproche du silicium, matériau d'élection de la microélectronique.

DES SEMICONDUCTEURS FERROMAGNÉTIQUES A TEMPÉRATURE AMBIANTE ?

Fert et Petroff concluaient leur présentation de l'électronique de spin (*Images de la Physique 2000*) en soulignant que « le développement de semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante aurait un intérêt considérable pour la réalisation de dispositifs combinant électronique conventionnelle et électronique de spin ». En plus de permettre la modulation des propriétés magnétiques par une tension de grille, ces matériaux sont caractérisés en effet par une forte polarisation de spin des porteurs (davantage que par une aimantation importante des spins localisés). C'est une propriété que recherche l'électronique de spin, car cela permettrait d'injecter ces porteurs polarisés dans un semiconducteur normal où ils seraient utilisés pour des fonctions variées.

Les températures critiques observées actuellement sont de quelques K dans les tellurures et de 60 à 150 K dans GaAs . La température critique est calculée à partir de l'expression donnée plus haut, $T_F = \chi_P \lambda^2 C_0 x_{\text{eff}}$, qui fait intervenir les porteurs du semiconducteur (susceptibilité de Pauli χ_P), le couplage spin-porteurs λ (optimisé en utilisant comme porteurs les trous de la bande de valence, mieux couplés aux spins que les électrons de la bande de conduction), la longueur des spins localisés (qui intervient dans la constante C_0 : le manganèse, avec son spin 5/2, est un bon choix), et la densité de spins libres x_{eff} (qui doit être augmentée, mais pas trop sous peine de former des paires de premiers voisins, dont on a vu qu'ils

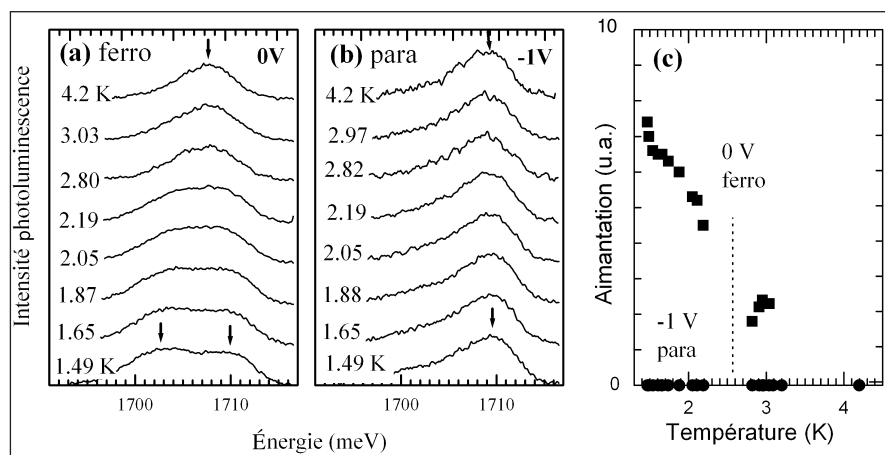


Figure 4 - (a) spectre de photoluminescence d'un puits quantique de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ inséré dans une diode p.i.n, en présence de porteurs (diode non polarisée), pour différentes températures ; (b) spectre de photoluminescence du puits vide (diode polarisée en inverse) ; (c) tracé de l'aimantation spontanée, en fonction de la température, pour les deux valeurs de la tension appliquées en a (carrés) et b (ronds).

ou le diamant, de plus en plus étudiés pour l'opto-électronique à cause de leur grande bande interdite. La quête est en cours dans plusieurs laboratoires, y compris en France... On doit garder à l'esprit cependant plusieurs remarques importantes : (i) le dopage *p* de ces matériaux est notoirement difficile ; (ii) on extrapole un modèle qui est bien justifié pour les II-VI et semble s'appliquer à GaAs, mais pourrait très bien être inapplicable à GaN ou à ZnO ; (iii) les effets du désordre (désordre de position, électrostatique, fluctuations thermiques...) devront être pris en compte.

POUR EN SAVOIR PLUS

Semiconducteurs III-V :

Ohno (H.) et al., « Electric-field control of ferromagnetism », *Nature* **408**, 944, 2000.

Semiconducteurs II-VI :

Boukari (H) et al., « Light and electric field control of ferromagnetism in magnetic quantum structures », *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207204, 2002.

Modèle :

Dietl (T.) et al., « Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors », *Science* **287**, 1019, 2000.

se bloquent en position antiferromagnétique). Pour une bande parabolique (décrite par une masse effective), la susceptibilité de Pauli des porteurs, χ_P , augmente avec leur densité : cependant, pour les densités les plus fortes envisageables dans les semiconducteurs (10^{21} cm^{-3}), le modèle de Zener utilisé ici cesse d'être valable et l'on doit décrire plus finement le gaz de porteurs (modèle dit RKKY). On prévoit alors l'apparition d'interactions antiferromagnétiques et de structures complexes, qui ont été très étudiées dans les métaux de terres rares. A l'heure actuelle, et en dépit de sa simplicité, le modèle de Zener rend bien compte des températures critiques observées dans les tellurures

et les arséniures, à condition de prendre en compte la structure de la bande de valence, qui est loin d'être aussi simple que ce que suppose l'approximation parabolique. En particulier, dans les tellurures, un fort couplage spin-orbite tend à aligner le spin du trou sur son vecteur d'onde \mathbf{k} , ce qui diminue la susceptibilité de Pauli χ_P . Avec l'arsenic, atome plus léger, le couplage spin-orbite est plus faible : un calcul numérique montre que χ_P augmente et la température critique aussi. Sur-tout, l'extrapolation du modèle suggère que χ_P devrait être particulièrement élevée dans les semiconducteurs à faible couplage spin-orbite : ce sont les semiconducteurs à anions légers, tels que ZnO, GaN

Article proposé par :

Joël Cibert, tél. : 04 38 78 34 95, JoelCibert@ujf-grenoble.fr

David Ferrand, tél. : 04 76 51 47 30, DavidFerrand@ujf-grenoble.fr

Ont également participé à ce travail d'équipe Serge Tatarenko, Yves Merle d'Aubigné, André Wasiela, Tomasz Dietl, Piotr Kossacki, Mike Sawicki, Guy Fishman, Bernard Barbara et, dans le cadre de leur thèse, Axel Haury, Alexandre Arnoult, Hervé Boukari et Mikael Bertolini.