



## Summary

Magnetoelectronics is a rapidly growing field where basic research is moving very fast towards smaller structures of nanoscale dimensions and novel materials. Much of the interest in magnetoelectronics is motivated by its potential applications in science and technology. The developments in this field of research are mostly connected to the giant magnetoresistance (GMR) and tunnel magnetoresistance (TMR) phenomena. These transport phenomena are based on the up and down spin of electrons, therefore the electronic transport is spin-dependent. Spin-dependent transport will occur naturally in any material for which there is an imbalance in the spin populations at the Fermi energy. Spintronics, or spin electronics, is another fast emerging field. It relies on the active control and manipulation of the spin degree of freedom of electrons, as well as their electrical charge, in semiconductor based devices. By incorporating spin-dependent properties and magnetism in semiconductor based structures, new applications can be achieved which can go beyond magnetoresistive effects in metallic systems.

The aim of the present thesis is to study theoretically the spin-dependent transport properties in nanoscale hybrid and inhomogeneous structures. Typical structures contain one or several interfaces formed by magnetic, nonmagnetic and/or semiconductor materials. Since, at the atomic scale, there are discontinuities in the electronic structure at the interfaces therefore a quantum mechanical treatment is the most appropriate framework for a rigorous description of electronic transport. The electronic structure and magnetic properties have been obtained using the surface Green's function technique (SGF) implemented within the framework of tight-binding linear muffin-tin orbital (TB-LMTO) method in the atomic sphere approximation (ASA). The coherent potential approximation (CPA) method has been employed to model substitutional disorder at the interfaces. This first-principles approach allows us to take into account the complex nature of the transition metal electronic structures and to be able to describe interfaces realistically. To study coherent electronic spin transport in mesoscopic systems, we have developed a general, efficient and flexible method, suitable for Hamiltonians that can be represented in a tight-binding form and based on direct matching of the scattering region wave function to Bloch modes of the leads. This method is based on the Landauer-Büttiker formulation of transport theory using a first-principles TB-MTO implementation. Combined with the local spin density approximation (LSDA) of the density functional theory (DFT)

and supercell technique, our approach has been applied to calculate the scattering matrices, entering the conductance and/or resistance calculations, for a variety of hybrid systems of current interest.

In Chapter 1 we give a general introduction to the fields of magnetoelectronics and spintronics. Some background of the calculation details, namely the density functional theory and the conductance calculation within the Landauer–Büttiker approach, is briefly presented. A short description of the spin-valve transistor is provided.

In Chapter 2 we present the details of an efficient wave-function matching formalism suitable for the calculation of the transmission and reflection matrices from first principles in layered materials. Within the framework of spin density functional theory and using TB–MTO representation, scattering matrices are determined by matching the wave-functions at the boundaries between leads which support well-defined scattering states and the scattering region. The calculation scales linearly with the number of principal layers  $N$  in the scattering region and as the cube of the number of atoms  $H$  in the lateral supercell. For metallic systems for which the required Brillouin zone sampling decreases as  $H$  increases, the final scaling goes as  $H^2N$ . Because a minimal basis-set of localized orbitals is used, namely *spd(f)*, we are able to treat large lateral supercells. In practice, the efficiency of the basis set allows scattering regions for which  $H^2N \sim 10^6$  to be handled. This allows us to study transport properties in the diffusive regime and modeling materials with large lattice mismatch. The method is illustrated for Cu|Co multilayers and single interfaces using large lateral supercells (up to  $20 \times 20$ ) to model interface disorder. Because the scattering states are explicitly found, “channel decomposition” of the interface scattering for clean and disordered interfaces can be performed.

In Chapter 3 we carry out a systematic material-specific study of the electronic and the spin-dependent transport properties in nearly lattice matched materials, namely Cr|Fe, Cu|Co, Cu|Ni and Co|Ni along [001], [011] and [111] directions. The calculated *3d* transition metals band structures and their Fermi surfaces have been used for the interpretation of the results of the transport calculations, *e.g.* to explain the anisotropy in transport properties for specular interfaces observed in the Cr|Fe system. The effect of defect scattering has been considered too. It reduces the transmission probability and thus increases the interface resistance for some systems (like in Cu|Co, Cu|Ni and Co|Ni systems). On the other hand the opposite happens for Cr|Fe system, that is, defect scattering enhances substantially the interface transmission. For the Cr|Fe (001) interface, with higher spin asymmetry, the interface resistance for the majority spin-channel decreases by a factor 3. This surprising large effect of defect scattering on this particular orientation of Cr|Fe system will be considered in more details by separating the ballistic versus the diffusive components of the interface transmission.

Chapter 4 is devoted to studying the orientation-dependent transparency of metallic interfaces. As devices are reduced in size, interfaces start to dominate electrical transport making it essential to be able to describe reliably how they transmit and reflect electrons. In this chapter, for a number of nearly perfectly lattice-matched materials, we calculate the dependence of the interface transparency on the crystal orientation. Quite remarkably, a large anisotropy is predicted for interfaces between

---

the prototype free-electron materials Ag and Al, a factor of 2 difference between the (111) and (001) orientations has been found. To interpret this behavior use is made of the calculated Fermi surfaces and their projections along these two directions. Similar results for Al|Au interfaces have been obtained.

Motivated by the transport measurements (electrical and magnetic response) in the spin-valve transistor we have decided to carry out a study of a model structure to understand the spin-dependent transport properties in this device (Chapter 5). In the operation of spin-valve transistors (SVT), use is made of the spin-dependent attenuation of hot electrons in a magnetic material - a volume effect. The downside of this attenuation is an unacceptably small collector current. Little attention has been paid in this context to spin-dependent interface scattering which, in the linear response regime, is the origin of the GMR effect. To gain some insight into the importance of this interface term, we have studied the spin-dependent transmission through a model GaAs|Fe|Cr|Fe|GaAs (001) SVT structure as a function of energy for clean and disordered metallic interfaces using the transport method developed in Chapter 2. In the absence of disorder and inelastic scattering, we find large magnetocurrents arising from materials-related symmetry incompatibilities when the transverse momentum is small as it is in GaAs, but small transfer ratios. Interface disorder at the metallic interfaces is found to reduce the magnetocurrent but increases the transfer ratio considerably.





# Résumé

La magnétoélectronique est un sujet qui jouit d'une croissance rapide où la recherche fondamentale avance à grands pas vers des structures de plus en plus petites, de dimensions de l'ordre du nanomètre et vers des matériaux nouveaux. L'intérêt porté à la magnétoélectronique provient de la curiosité scientifique qu'elle suscite aussi bien de ses applications technologiques potentielles. Les développements dans ce domaine concernent, notamment, les phénomènes de la magnétorésistance géante (GMR) ainsi que de la magnétorésistance tunnel (TMR). Pour ces phénomènes le transport dépend de la polarisation en spin des électrons. Le transport dépendant en spin a lieu naturellement dans tout système qui présente une différence de population des deux orientations de spin au niveau de Fermi. La "spintronique", ou "électronique de spin", est un autre domaine émergent. Elle concerne la manipulation du spin des électrons (ou trous) qui servent de "porteurs" d'information à côté de leurs charges électriques, dans des composants à base de semi-conducteurs. En incluant le transport dépendant du spin et le magnétisme dans les composants à base de semi-conducteurs, de nouvelles applications, qui vont au-delà des effets magnétorésistifs dans les systèmes métalliques, peuvent être réalisées.

Le but de cette thèse est l'étude théorique du transport dépendant de spin dans des structures hybrides. Ces structures contiennent une ou plusieurs interfaces formées en juxtaposant des matériaux magnétiques, non-magnétiques et/ou semi-conducteurs. La description quantique est nécessaire du fait de la discontinuité de la structure électronique à l'échelle atomique au niveau de ces interfaces. La structure électronique et les propriétés magnétiques des interfaces sont obtenues à l'aide de la méthode des fonctions de Green de surface (SGF) implémentées dans le cadre de la méthode linéarisée des orbitals muffin-tins en liaisons fortes (TB-LMTO) et dans l'approximation des sphères atomiques (ASA). L'approximation du potentiel cohérent (CPA) est utilisée pour tenir compte du désordre substitutionnel aux interfaces. Cette méthode, dite de premiers principes ou *ab initio*, nous permet de tenir compte de la nature complexe de la structure électronique des métaux de transition et des semi-conducteurs ainsi que de décrire les interfaces d'une manière réaliste. Pour étudier le transport électronique cohérent de spin dans les systèmes mesoscopique nous avons développé une méthode générale, efficace et flexible, appropriée aux Hamiltoniens qui peuvent être écrits sous forme liaisons-fortes. Elle est basée sur le raccordement de la fonction d'onde de la région où la diffusion a lieu aux modes de Bloch des électrodes. Cette

méthode est basée sur la formulation de Landauer–Büttiker de la théorie du transport formulée dans le cadre de la méthode TB–MTO. Combinée avec l’approximation de densité locale (LDA) de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et de la technique de la supercellule, notre méthode est appliquée aux calculs des matrices de diffusion qui entrent dans le calcul des conductances et/ou résistances pour divers systèmes hybrides qui présentent un intérêt d’actualité.

Dans le chapitre 1 nous présentons une introduction générale relative à la magnétoélectronique et à la spintronique. Un bref aperçu des détails concernant la théorie de la fonctionnelle de densité et le calcul des conductances par l’approche de Landauer–Büttiker, est aussi donné. Une brève description du transistor à base de “valve de spin” est fournie.

Dans le chapitre 2 nous présentons les détails d’un formalisme pertinent, basé sur le raccordement des fonctions d’onde, approprié au calcul des matrices de transmission et de réflexion à partir des méthodes de premiers principes appliquées aux systèmes en (multi)couches. En utilisant la méthode TB–MTO, dans le cadre de la DFT, les matrices de diffusion sont déterminées en raccordant les fonctions d’ondes aux frontières des électrodes, qui ont des états de diffusion bien définis, avec la région active de diffusion. Les calculs sont linéairement proportionnels au nombre de “couches principales”  $N$  dans la région active de diffusion et d’une manière cubique par rapport au nombre d’atomes  $H$  dans la supercellule latérale. Pour les systèmes métalliques dont la zone de Brillouin échantillonnée diminue en augmentant  $H$ , les calculs augmentent finalement avec  $H^2N$ . Nous pouvons traiter des supercellule de grandes dimensions latérales car nous utilisons une base minimale de fonctions d’onde, à savoir  $spd(f)$ . En pratique, cette base nous permet de traiter des régions active de diffusion pour lesquelles  $H^2N \sim 10^6$ . Cela nous permet d’étudier les propriétés de transport dans le regime diffusif ainsi que modeler les matériaux présentant une différence conséquente entre leurs paramètres de réseaux respectifs. La méthode est appliquée à des multicouches de Cu|Co ainsi qu’à des interfaces, en utilisant de grandes supercellules latérales (de taille jusqu’à  $20 \times 20$ ) pour modeler le désordre aux interfaces. Dans la mesure où les états de diffusion sont obtenus explicitement, la “décomposition en états” (channel decomposition) de diffusion aux interfaces pures ainsi que désordonnées peut être faite.

Dans le chapitre 3 nous présentons une étude systématique du transport électronique dépendant de spin dans des matériaux dont les paramètre de maille sont très proches, à savoir Cr|Fe, Cu|Co, Cu|Ni et Co|Ni suivant les directions [001], [011] ainsi que [111]. La structure de bandes des métaux de transitions  $3d$  et leurs surfaces de Fermi sont utilisées pour expliquer les résultats des calculs de transport, et en particulier, l’anisotropie des propriétés de transport observée aux interfaces pures du système Cr|Fe. Les effets de la diffusion due aux défauts sont aussi étudiés. Ceux-ci réduisent la probabilité de transmission et donc augmente la résistance de quelques uns de ces systèmes (comme Cu|Co, Cu|Ni et Co|Ni). En revanche, c’est le contraire qui se produit dans le cas du système Cr|Fe où la diffusion par les défauts augmente d’une manière considérable la transmission à travers l’interface. Dans le cas de l’interface Cr|Fe (001), qui présente une plus haute asymétrie en spin, la résistance à l’interface, pour les spins majoritaires, diminue d’un facteur de 3. Cet effet, grand et

surprenant, de la diffusion par des défauts est étudié avec plus de détails en séparant les composantes balistiques et “diffusantes” de la transmission à l’interface.

La transparence, des interfaces métalliques, dépendante de l’orientation cristalline est présentée dans le chapitre 4. La réduction de la taille des composants électroniques fait que les interfaces dominent le transport et cela demande une description fiable de la manière avec laquelle ces interfaces transmettent ou réfléchissent les électrons. Dans ce chapitre, nous calculons la dépendance de la transparence de l’interface en fonction de l’orientation cristalline d’un nombre de matériaux ayant des mailles proches (ou égales). Une grande anisotropie est trouvée aux interfaces des deux matériaux Ag et Al, prototypes de systèmes à électrons libres: une différence d’un facteur de 2 entre les orientations (111) et (001) est un fait exceptionnel. Nous avons interprété ce résultat à partir des surfaces de Fermi calculées pour les deux matériaux ainsi que de leurs projections sur ces deux directions. Des résultats similaires sont aussi trouvés pour les interfaces Al|Au.

Motivés par des mesures de transport (mesure de réponses électrique et magnétique) dans les transistors à “valve de spin”, nous avons mené une étude sur une structure modèle pour comprendre les propriétés de transport dépendant du spin de ce composant électronique (Chapter 5). Dans les “valve de spin” on exploite l’atténuation dépendante du spin des électrons “chauds” dans le matériau magnétique. Ceci est un effet de volume. L’inconvénient de cette atténuation est qu’elle a pour conséquence un courant collecteur très faible. Dans ce contexte, peu d’intérêt a été porté à la diffusion dépendante en spin qui, en régime de réponse linéaire, est à l’origine de l’effet GMR. Pour comprendre le rôle de l’interface, nous avons étudié la transmission dépendante en spin d’un système modèle, GaAs|Fe|Cr|Fe|GaAs (001), en fonction de l’énergie pour des interfaces pures et désordonnées à l’aide de la méthode développée dans le chapitre 2. En l’absence de désordre ainsi que de diffusion inélastique, nous trouvons de grands “magnétocourants” dus aux incompatibilités entre les symétries des matériaux quand “l’impulsion” transversale est “petite” comme dans le cas de GaAs, mais avec des taux de transfert faibles. Nous avons trouvé que le désordre aux interfaces réduit le “magnétocourant” mais augmente le taux de transfert d’une manière considérable.



# amenvatting

Magnetoelektronica is een snelgroeiend vakgebied waar basisonderzoek zich richt op nieuwe materialen en steeds kleiner wordende structuren met een nanoschaal afmetingen. Een groot deel van de interesse in magnetoelektronica wordt gestimuleerd door de potentiële toepassingsmogelijkheden in zowel wetenschap als technologie. De ontwikkelingen in dit onderzoeksgebied zijn hoofdzakelijk verbonden met de fenomenen van giant magnetoresistance (GMR) en tunnel magnetoresistance (TMR). Deze transport aanpak is gebaseerd op het feit dat elektronen ofwel een up ofwel een down spin hebben, zodat het transport spinafhankelijk is. Spinafhankelijk transport gebeurt spontaan in elk materiaal waar de twee spinpopulaties niet in evenwicht zijn rond de Fermi-energie. Spintronica, of spinelektronica, is een ander snel opkomend gebied dat steunt op de actieve controle en manipulatie van de spinvrijheidsgraden in plaats van de elektrische lading van elektronen in halfgeleidertoepassingen. Door het invoeren van magnetisme en spinafhankelijke eigenschappen in halfgeleidertoepassingen kunnen nieuwe toepassingen worden ontwikkeld die de magnetoresistive effecten van metallische systemen te boven gaan.

Het doel van deze thesis is de theoretische studie van spinafhankelijke transporteigenschappen in hybride en inhomogene structuren met nanometer afmetingen. Dergelijke structuren bevatten één of meerdere interfaces tussen magnetische, niet-magnetische en/of halfgeleider materialen. Gezien er, op atomaire schaal, discontinuïteiten in de ladingsstructuur optreden aan deze interfaces is een kwantummechanische aanpak nodig om een rigoureuze beschrijving van het elektronisch transport te kunnen geven. De elektronische structuur en de magnetische eigenschappen werden verkregen door gebruik te maken van de oppervlakte Greense functie techniek (SGF) geïmplementeerd binnen het raamwerk van de tight-binding linear muffin-tin orbital (TB-LMTO) methode in de atomaire sfeer benadering (ASA). De coherente potentiaal benaderingsmethode (CPA) werd gebruikt om substitutionele wanorde aan de interfaces te modelleren. Deze first-principles aanpak staat ons toe de complexe natuur van de elektronische structuur van transitie-metalen in acht te nemen en zo de interfaces realistisch te beschrijven. Om coherente elektronische spintransport in mesoscopische systemen te bestuderen hebben we een algemene, efficiënte en flexibele methode ontwikkeld, aangewezen voor Hamiltonianen die in een tight-binding vorm kunnen gerepresenteerd worden en gebaseerd op het rechtstreeks afstemmen van de golf functie in het verstrooiingsgebied op de Blochmodes van de leads. Deze methode

is gebaseerd op de Landauer–Büttiker formulering van transporttheorie gebruik makende van een first-principles TB–MTO implementatie. Onze aanpak, in combinatie met de lokale spin dichtheidsbenadering (LSDA) van de dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) en de supercel techniek, is gebruikt geweest om de verstrooiingsmatrices, welke in de geleidings- en/of weerstandsberoeeningen te voorschijn komen, van een set verschillende types hybride systemen te berekenen.

In hoofdstuk 1 geven we een algemene inleiding tot magnetoelektronica en spintronica. We geven een korte bespreking van enkele achterliggende methoden van de berekeningen, meer bepaald dichtheidsfunctionaaltheorie en de berekening van geleiding in het Landauer–Büttiker formalisme. We eindigen met een korte beschrijving van de spin-valve transistor.

In hoofdstuk 2 geven we de bijzonderheden van een efficiënt formalisme voor het afstemmen van de golffuncties, ideaal voor het berekenen van transmissie- en reflectiematrices, vanuit first-principles, van gelaagde materialen. Binnen het raamwerk van spindichtheidsfunctionaaltheorie en gebruik makende van de TB–MTO voorstelling worden de verstrooiingsmatrices vastgelegd door het verbinden van de golffuncties op de grenzen tussen de leads, welke goed gedefinieerde verstrooiingstoestanden bevatten, en het vertrooiingsgebied. De berekening schaaft lineair met het aantal principale lagen  $N$  in het verstrooiingsgebied en als een derde macht met het aantal atomen  $H$  per zijdelingse supercel. Voor metallische systemen, waarvoor het benodigde sample van de Brillouinzone verkleint als  $H$  vergroot, is de uiteindelijke schaling evenredig met  $H^2N$ . Omdat er wordt gebruik gemaakt van een minimale basisset van gelokaliseerde orbitalen, namelijk *spd* ( $f$ ), is het mogelijk grote laterale supercellen te behandelen. De efficiëntie van de basisset staat ons toe in praktisch verstrooiingsgebieden te behandelen waarvoor  $H^2N \sim 10^6$ . Dit geeft ons de mogelijkheid om transporteigenschappen in het diffuse regime te bestuderen en het modelleren van gelaagde materialen met sterk verschillende roosterconstanten. De methode is toegelicht, voor zowel gelaagde Cu|Co systemen als een enkelvoudige interface, gebruik makende van grote laterale supercellen (tot  $20 \times 20$ ), om wanorde in de interface te modelleren. Omdat de verstrooiingstoestanden expliciet gevonden worden is het mogelijk een “channel decompositie” van de interface verstrooiingstoestanden voor zowel zuivere als wanordelijke interfaces uit te voeren.

In hoofdstuk 3 voeren we een systematische materiaalspecifieke studie uit van de elektronische en spinafhankelijke transporteigenschappen voor gelaagde materialen waarvan de roosterconstanten van de componenten bijna hetzelfde zijn, meer bepaald Cr|Fe, Cu|Co, Cu|Ni en Co|Ni langs de [001], [011] en [111] richtingen. De berekende bandstructuren en hun Fermi-oppervlakken voor deze  $3d$  transitie-metalen zijn dan gebruikt bij het interpreteren van de resultaten van de transportberekeningen. *Bvb.* bij het verklaren van de anisotropie in de transporteigenschappen van scherpe interfaces zoals geobserveerd in het Cr|Fe systeem. Het effect van verstrooiing aan defecten werd ook in beschouwing genomen. Enerzijds verkleint het de transmissiewaarschijnlijkheid en zodoende vergroot het de interfaceweerstand voor bepaalde systemen (*bvb.* Cu|Co, Cu|Ni en Co|Ni). Anderzijds gebeurt net het tegengestelde voor het Cr|Fe systeem, waar verstrooiing aan defecten de interfacetransmissie fors versterkt. In het geval van de Cr|Fe (001) interface, met zijn hogere spinasymmetrie, verkleint de interfaceweers-

tand voor het spinmajoriteitskanaal met een factor drie. Dit verrassend groot effect van de verstrooiing aan defecten in deze specifieke richting van het Cr|Fe systeem zullen we in meer detail beschouwen door de interfacetransmissie op te splitsen in een ballistische en een diffuse component.

Hoofdstuk 4 is gewijd aan de studie van oriëntatieafhankelijke transparantie van metallische interfaces. Bij steeds kleiner wordende systemen zijn het de interfaces die het transport beginnen domineren zodat het betrouwbaar kunnen beschrijven van hoe ze elektronen reflecteren en doorlaten essentieel wordt. Voor een aantal systemen waarbij de roosterconstanten van de samenstellende componenten quasi identiek zijn hebben we de afhankelijkheid van de interfacetransparantie ten aanzien van de kristaloriëntatie berekend. Tamelijk opvallend is dat een grote anisotropie wordt voorspeld voor interfaces tussen de prototype vrije elektron materialen Ag en Al. In deze gevallen vinden we een factor twee verschil tussen de (111) en de (001) richting. Om dit gedrag te verklaren werd gebruik gemaakt van de berekende Fermi-oppervlakken en hun projecties langs de deze twee richtingen. Soortgelijke resultaten werden bekomen voor de Al|Au interfaces.

Op basis van de transportmetingen (elektrische en magnetische respons) op de spin-valve transistor hebben we besloten een studie te doen van een modelstructuur om zo de spinafhankelijke transporteigenschappen van dit systeem te begrijpen (Hoofdstuk 5). De werking van de spin-valve transistor (SVT) maakt gebruik van spinafhankelijke attenuatie van hete elektronen in een magnetisch materiaal - een volume effect. Het nadeel van deze attenuatie is een onaanvaardbaar kleine collectorstroom. In deze context is nog maar weinig aandacht besteed aan spinafhankelijke interfaceverstrooiing welke, in het lineaire respons regime, de oorzaak is van het GMR effect. Om inzicht in het belang van deze interfaceterm te verwerven hebben we de spinafhankelijke transmissie, door een GaAs|Fe|Cr|Fe|GaAs (001) model-SVT structuur, als functie van de energie, voor zowel scherpe als wanordelijke metallische interfaces, bestudeerd, gebruik makende van de in hoofdstuk 2 ontwikkelde transportmethode. Bij het ontbreken van wanorde en inelastische verstrooiing vinden we dat er grote magnetische stromen ontstaan, ten gevolge van materiaal eigen symmetrie-incompatibiliteiten wanneer de transversale impuls klein is, zoals in GaAs, terwijl de transferratio klein is. Wanorde aan de metallische interfaces blijkt de magnetische stroom te verkleinen terwijl het de transferratio fors vergroot.