

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

Spécialité Sciences Physiques

**Présentée par
Susana Gota-Goldmann**

**CROISSANCE ET PROPRIETES PHYSIQUES DES COUCHES
NANOMETRIQUES D'OXYDES DE FER ET D'ALUMINE**

Soutenance le 5 février 2008 à l'INSTN (salle Eichner) devant la
commission :

Stéphane ANDRIEU	Rapporteur
Joël MESOT	Rapporteur
Francine SOLAL	Rapporteur
Antoine BARBIER	Examineur
Jean-Michel MARIOT	Examineur
José Ramon RAMOS-BARRADO	Examineur
Martine SOYER	Examineur

PARTIE I

CROISSANCE ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDES DE FER MODELES

I.1 Motivations de l'étude des couches nanométriques d'oxydes. Choix du couple oxyde substrat et de la méthode de croissance	3
I.1.1 Contexte et motivations du projet	3
I.1.1.1 La possibilité d'obtenir des surfaces d'oxydes modèles	3
I.1.1.2 La possibilité d'obtenir des couches d'oxydes stœchiométriques, références pour les études de photoémission et absorption X	4
I.1.1.3 Les applications potentielles en magnétisme et en électronique de spin	5
I.1.2 Le choix du couple oxyde/substrat : oxydes de fer (Fe_2O_3, Fe_3O_4) sur Al_2O_3 et Pt	6
I.1.3 Le choix de la méthode de croissance : Epitaxie par jets moléculaires assistée par oxygène atomique	6
I.2. Résumé des résultats sur la croissance et la caractérisation in situ des couches nanométriques d'oxydes de fer	9
I.2.1 Structure et propriétés des oxydes de fer : bref rappel	9
I.2.2 Croissance	11
I.2.3 Phase métastable aux premiers stades de la croissance	13
Références	16

PARTIE II

COUCHES MINCES D'OXYDES DE FER ET D'ALUMINE ET TRANSPORT POLARISE EN SPIN

II.1 Les motivations de l'utilisation des couches nanométriques de Fe₃O₄ et de Al₂O₃ dans des jonctions tunnel magnétiques	3
II.1.1 Lien entre transport tunnel magnétique et polarisation de spin	3
II.1.2 Le caractère demi-métallique de Fe₃O₄	4
II.1.3 Cadre et objectif de nos recherches :	6
II.1.3.1 Etude des propriétés magnétiques anormales intrinsèques des films de Fe ₃ O ₄ et de leur lien avec la densité des parois d'interface	8
II.1.3.2 Etude de la polarisation de spin de l'interface Fe ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	10
II.2 Propriétés statistiques du réseau des parois d'antiphase des films minces de Fe₃O₄. Influence dans les propriétés magnétiques anormales.	11
II.2.1 Les parois d'antiphase (APB) dans les films de Fe₃O₄. Lien qualitatif avec la saturation difficile	11
II.2.1.1 Description des APB dans les films Fe ₃ O ₄ (111)	12
II.2.1.2 Diffusion des APB	14
II.2.2 Les propriétés magnétiques anormales des films de Fe₃O₄ par rapport aux échantillons massifs. Résultats sur nos films	15
II.2.3 Ajustement des courbes de première aimantation par un modèle de chaînes semi-infinies couplées AF et indépendantes	17
II.2.4 Propriétés statistiques du réseau des APB dans nos films de Fe₃O₄(111)	20
II.2.4.1 Taille des domaines d'antiphase	22
II.2.4.2 Longueur caractéristique et densité des APB	24
II.2.5 Discussion	28
II.2.5.1 Lien quantitatif entre la densité des APB et l'approche difficile à saturation	28
II.2.5.2 Mécanismes de nucléation et croissance des domaines d'antiphase	30

II.3 Croissance d'une barrière tunnel d'Al₂O₃ cristalline sur Fe₃O₄	33
II.3.1 Influence du dépôt d'Al₂O₃ sur le film de Fe₃O₄	33
II.3.2 Propriétés de la barrière	37
II.3.2.1 Stoechiométrie	37
II.3.2.2 Cristallinité	37
II.3.2.3 Continuité	40
II.3.3 Conclusion	42
II.4 Polarisation de spin de l'interface Fe₃O₄/ γ-Al₂O₃	
II.4.1 Mesure de la polarisation de l'interface Fe₃O₄/ γ-Al₂O₃ par photoémission résolue en spin	43
II.4.1.1 Description des difficultés de la mesure et des travaux précédents de la littérature sur les surfaces de Fe ₃ O ₄	43
II.4.1.2 Caractérisation de l'échantillon. Description de l'expérience de photoémission résolue en spin faite à l'ESRF. Corrections apportés à la valeur de P mesuré	48
II.4.2 Mesures de transport tunnel dans des jonctions Fe₃O₄/ γ-Al₂O₃/ Co	52
II.4.3 Comparaison et discussion des résultats obtenus par les deux méthodes	59
II.4.3.1 Signe et amplitude de la polarisation de l'interface Fe ₃ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃ mesuré par photoémission résolue en spin	59
II.4.3.2 Mesures de TMR dans des jonctions Fe ₃ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃ /Co	60
II.5 Discussion générale et perspectives de la thématique « Couches minces d'oxydes de fer et d'alumine »	65
Références	69

PARTIE III

Projet de recherche à 4 ans

Avant propos	3
III.1 Films d'oxydes et semi-conducteurs pour des applications dans le solaire photovoltaïque.	5
III.1.1 Etude des films de ZnO dopés Al par photoémission UV. Mécanisme de conduction et état de l'interface ZnO:Al / SiO₂	5
III.1.1.1 Cadre	5
III.1.1.2 Etat de nos recherches	6
III.1.1.3 Projet : Etude de l'interface ZnO:Al / SiO ₂	9
III.1.2 Etude des interfaces de multi-jonctions à base de semi-conducteurs III-V, les couches actives des cellules photovoltaïques de 3^{ème} génération	10
III.2 Etude des interfaces métal/oxyde antiferromagnétique à couplage d'échange magnétique par diffraction de neutrons et spectroscopies RS	13
III.2.1 Cadre et objectif de l'étude	13
III.2.2. Etat actuel des recherches sur le magnétisme des films de α-Fe₂O₃ et de Co/α-Fe₂O₃ par PEEM et XLMD	14
III.2.3 Projet : Etude par diffraction de neutrons de la structure magnétique des films minces de α-Fe₂O₃ et des interfaces Co/α- Fe₂O₃	15
Références	18

PARTIE I

CROISSANCE ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDES DE FER MODELES

I.1 Motivations de l'étude des couches nanométriques d'oxydes. Choix du couple oxyde substrat et de la méthode de croissance	3
I.1.1 Contexte et motivations du projet	3
I.1.1.1 <i>La possibilité d'obtenir des surfaces d'oxydes modèles</i>	3
I.1.1.2 <i>La possibilité d'obtenir des couches d'oxydes stœchiométriques, références pour les études de photoémission et absorption X</i>	4
I.1.1.3 <i>Les applications potentielles en magnétisme et en électronique de spin</i>	5
I.1.2 Le choix du couple oxyde/substrat : oxydes de fer (Fe_2O_3, Fe_3O_4) sur Al_2O_3 et Pt	6
I.1.3 Le choix de la méthode de croissance : Epitaxie par jets moléculaires assistée par oxygène atomique	6
I.2. Résumé des résultats sur la croissance et la caractérisation <i>in situ</i> des couches nanométriques d'oxydes de fer	9
I.2.1 Structure et propriétés des oxydes de fer : bref rappel	9
I.2.2 Croissance	11
I.2.3 Phase métastable aux premiers stades de la croissance	13
Références	16

I.1 Motivations de l'étude des couches nanométriques d'oxydes. Choix du couple oxyde substrat et de la méthode de croissance

I.1.1 Contexte et motivations du projet

Les oxydes ont des propriétés diélectriques, magnétiques et optiques ainsi qu'une activité chimique qui leur donne un rôle déterminant dans des domaines variés, comme la catalyse, le stockage des données, la microélectronique, ou les matériaux nucléaires... La connaissance des propriétés structurales et électroniques des oxydes est un pas très important pour la réalisation de matériaux plus performants et fiables.

Le groupe « Oxydes » du DRECAM/SPCSI¹, s'est constitué au début des années 90, autour du thème général « étude de la structure électronique et géométrique des oxydes et de leurs modifications dues à la présence de défauts, en volume, et à la surface ». Le groupe portait ses efforts sur des recherches sur les reconstructions de surface d'oxydes (surfaces d'alumine, de quartz, d'hématite), et la croissance du cuivre sur les surfaces d'alumine. Il étudiait parallèlement l'influence des défauts, comme les lacunes d'oxygène, sur la structure électronique des oxydes (alumine, quartz, oxydes de terres rares et d'actinides) par spectroscopie de photoémission et d'absorption X, par une double approche expérience-théorie.

En 1993, le groupe « Oxydes » a infléchi ses programmes vers l'étude des couches nanométriques d'oxydes. Cette évolution thématique permettait de mettre à profit l'expérience acquise sur les surfaces d'oxydes (alumine et oxydes de fer notamment) et sur la croissance (métal sur substrat d'oxyde), pour aborder un domaine qui semblait prometteur, et dans lequel peu de laboratoires français s'étaient encore lancés. En effet, le savoir-faire acquis dans la croissance des films de métaux et de semiconducteurs n'était pas directement transposable au cas des oxydes.

C'est à ce moment là que j'ai été recrutée dans l'équipe pour développer cette thématique, qui a constitué mon projet de recherche principal par la suite.

Trois motivations essentielles nous ont conduits à développer la croissance des couches nanométriques d'oxydes :

I.1.1.1 La possibilité d'obtenir des surfaces d'oxydes modèles

A cette époque, la physique de surfaces d'oxydes en était à ses débuts. Le défi majeur consistait à obtenir des surfaces propres, sans impuretés, bien cristallisées qui pourraient servir d'échantillons « modèles » pour des études essentiellement fondamentales.

En effet, l'utilisation de monocristaux naturels d'oxydes pour l'étude des surfaces s'était avérée impraticable car la quantité d'impuretés qu'ils contiennent est beaucoup trop importante et non contrôlée. Les monocristaux synthétiques de haute qualité structurale présentaient aussi des impuretés provenant de la méthode de

¹ Pour les acronymes, voir le glossaire.

croissance. Dans les deux cas, les recuits (sous vide, sous pression d'oxygène...) utilisés habituellement pour le nettoyage des surfaces faisaient migrer ces impuretés à la surface. Les bombardements avec des ions Ar^+ entraînaient presque systématiquement une sous-stoechiométrie en oxygène et une dégradation de la structure cristallographique de la surface, très souvent irrécupérable. Un autre handicap majeur était la difficulté d'approvisionnement de monocristaux d'oxydes non utilisés comme substrats pour la croissance, comme les oxydes de fer.

On imaginait que les surfaces de films fabriqués artificiellement allaient être « idéales » pour des études de physique des surfaces.

Outre l'absence d'impuretés, il n'y avait pas besoin de les nettoyer, on pouvait les étudier *in situ*, à la fin de la croissance. De plus, on imaginait pouvoir choisir à volonté l'orientation cristallographique en fonction du substrat choisi.

Tous ces avantages se sont confirmés. Cependant, les études des surfaces de films d'oxydes en tant que telles sont restées marginales dans notre équipe. Nous avons préféré développer l'étude des propriétés physiques des couches minces élaborées. Ce choix sera expliqué par la suite.

Néanmoins, nos recherches ont bénéficié de notre expérience de physique de surfaces, car nous avons choisi une méthode de croissance sous ultravide et nous avons utilisé les moyens de caractérisation *in situ* qui sont très spécifiques de la physique des surfaces (AES, LEED, RHEED, XPS).

1.1.1.2 La possibilité d'obtenir des couches d'oxydes stoechiométriques, références pour les études de photoémission et absorption X

Il est bien connu que les défauts modifient profondément les propriétés de l'oxyde. Les défauts peuvent faire partie du matériau naturel (défauts intrinsèques) ou être introduits artificiellement. Ils peuvent être de différentes sortes, comme les écarts à la stoechiométrie (lacunes d'oxygène ou cationiques), les défauts d'irradiation, la présence de dopants en substitution ou en interstitiel, d'impuretés etc.

Pour une meilleure compréhension des propriétés des oxydes en présence de défauts, en volume, à la surface ou dans des films très minces, il est crucial de considérer les modifications de la structure électronique induites par ces défauts. Elles s'obtiennent expérimentalement par l'utilisation des spectroscopies de photoélectrons X ou UV (XPS ou UPS) pour l'exploration des états électroniques occupés, ou la spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) pour atteindre les états vides.

Le passage obligé pour approfondir l'influence des défauts est l'obtention de matériaux « référence », exempts de défauts. On en a conclu que les couches minces artificielles pourraient jouer ce rôle.

Nous ne nous sommes pas trompés. L'absence de défauts ponctuels, d'impuretés et leur bonne stoechiométrie, nous ont permis d'utiliser les couches minces d'oxydes comme références pour des études spectroscopiques très fondamentales avec un certain succès. En particulier, les spectres XAS du seuil K de l'oxygène^{1,2} et $L_{2,3}$ ^{3,4,5} du fer enregistrés sur nos couches présentent des structures bien plus marquées et résolues que celles des mêmes spectres enregistrés sur des monocristaux. Cela nous a permis d'obtenir une meilleure fiabilité des valeurs des

paramètres obtenus par la comparaison calcul-expérience et par conséquent une compréhension plus profonde des propriétés électroniques des oxydes.

De plus, la faible épaisseur des couches (typiquement quelques nanomètres) permet de s'affranchir des problèmes de charge électrostatique, qui perturbent les mesures XPS et XAS dans les échantillons isolants. Ces problèmes de charge rendent très souvent inexploitable ce type de mesures sur des échantillons d'oxyde massifs.

Le nombre important de fois où nos articles ont été cités, concernant les spectroscopies électroniques sur des films minces d'oxydes de fer, nous font penser qu'ils ont effectivement servi de référence à des équipes étudiant des échantillons présentant des défauts. Ces recherches, assez personnelles, ont été réalisées et publiées entre 1999 et 2001.

1.1.1.3 Les applications potentielles en magnétisme et en électronique de spin

Les applications qui paraissaient claires au moment du démarrage de la thématique de recherche étaient la catalyse et l'enregistrement magnétique. D'une façon intuitive, on imaginait que des applications nouvelles allaient émerger du fait de la modulation potentielle des propriétés en fonction de l'épaisseur, ce qui donnerait aux films des caractéristiques intermédiaires entre celles de la surface et celles de volume. Par la suite, nous avons privilégié l'étude des propriétés physiques des films d'oxydes.

Vers 1998, les films de Fe_3O_4 sont devenus de grande actualité grâce aux nouvelles applications envisagées en électronique de spin. Ce matériau était prédit comme possédant un caractère demi-métallique, avec l'attrait d'une température de Curie suffisamment élevée pour envisager son utilisation à température ambiante dans des dispositifs magnétorésistifs. En effet, l'utilisation des demi-métaux comme électrodes dans les jonctions tunnel magnétiques (MTJ, Magnetic Tunnel Junctions) promettait des valeurs de magnétorésistance tunnel colossales (TMR, tunnel Magneto-Resistance).

La possibilité d'intégrer des couches minces d'oxydes dans des MTJ (la magnétite comme électrode, l'alumine comme barrière tunnel, l'hématite comme antiferromagnétique de blocage) nous a conduits à faire de la thématique « couches minces d'oxydes » le sujet central du laboratoire. Les applications en électronique de spin ont réorienté nos recherches de façon décisive, car nous nous sommes focalisés sur l'étude des propriétés magnétiques et de transport des films et de multicouches plutôt que de continuer à approfondir les mécanismes de croissance, ou à développer la croissance d'autres d'oxydes.

Le contexte et les motivations qui nous ont conduits à nous focaliser sur les études des couches minces de magnétite et alumine pour des applications dans l'électronique de spin sont détaillés dans le chapitre II.1 de ce mémoire.

1.1.2 Le choix du couple oxyde/substrat : oxydes de fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) sur Al_2O_3 et Pt.

Les oxydes de fer ont été choisis pour la richesse de leurs propriétés électroniques et magnétiques (magnétite Fe_3O_4 demi-métallique et ferrimagnétique, hématite $\alpha-Fe_2O_3$ isolante et antiferromagnétique). De plus, grâce à la thèse de Maud Pollak (1991-94), qui portait sur les modifications induites par bombardement ionique et traitements thermiques dans les couches superficielles de l'hématite $\alpha-Fe_2O_3$ (10-12) en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène^{6,7,8}, nous savions qu'en surface, la transition entre les divers oxydes de fer (transition $\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ en particulier) était possible grâce à des traitements thermiques appropriés. Ce résultat nous a fait penser qu'il pourrait être également possible de passer d'un oxyde de fer à un autre en cours de croissance en modifiant les paramètres du dépôt (température du substrat, taux d'oxydation, etc.). On pouvait ainsi imaginer la croissance de multicouches d'oxydes de fer de composition choisie à volonté.

Nous avons choisi comme substrats les surfaces $\alpha-Al_2O_3(0001)$ et Pt(111) car elles présentent des relations d'épitaxie avec différentes terminaisons des oxydes de fer (voir section 1.2.1) :

- Les études menées au laboratoire sur les reconstructions de surface de l'alumine $\alpha-Al_2O_3(0001)$ nous avaient apporté une bonne connaissance de ces surfaces et la maîtrise de leur préparation.

- L'épitaxie des oxydes de fer sur la surface Pt(111) avait été rapportée auparavant dans la littérature⁹. D'une manière générale, la croissance d'un oxyde sur une surface métallique requiert un substrat très peu oxydable. Les substrats de métaux nobles sont donc favorisés, le substrat de choix pour la croissance étant le platine (malgré son fort désaccord de paramètre de maille).

1.1.3 Le choix de la méthode de croissance : Epitaxie par jets moléculaires assistée par oxygène atomique

Nous avons choisi d'effectuer la croissance par épitaxie par jets moléculaires assistée par oxygène atomique (acronyme anglais MBE, Molecular Beam Epitaxy). Les paramètres contrôlés par l'expérimentateur sont les grandeurs "naturelles" de la croissance, (flux relatif des différentes espèces, température de croissance). Un aspect qui nous semblait essentiel était la possibilité de suivre la croissance en temps réel par RHEED et de pouvoir faire des caractérisations (XPS, AES, LEED) in situ après croissance sans sortir l'échantillon à l'air.

L'ablation laser pulsée et la pulvérisation cathodique ont fait leurs preuves dans la croissance d'oxydes, en particulier pour celle des manganites^{10,11}. Par pulvérisation cathodique, le dépôt de films de Fe_3O_4 est possible en utilisant une cible de Fe_2O_3 et en introduisant de l'oxygène moléculaire à des pressions de ≈ 30 mbar pour compenser la déperdition en oxygène inhérente à cette méthode de

croissance^{12,13}. De ce fait, l'analyse par RHEED en cours de croissance est impossible.

Le handicap majeur des techniques de croissance de type MBE tient à ce qu'une pression partielle d'O₂ de 10⁻⁹ à 10⁻⁶ mbar pendant le dépôt ne suffit pas pour oxyder suffisamment la couche d'oxyde de fer, même à des températures de substrat très élevées. En particulier la valence Fe³⁺ est impossible à obtenir avec l'oxygène moléculaire. La solution consiste à utiliser un agent oxydant plus réactif.

Une première alternative consiste à choisir un gaz plus oxydant que l'oxygène moléculaire O₂ tel que NO, NO₂ ou O₃. Ainsi, le groupe de T. Hibma à Gröningen a développé une technique de croissance de films d'oxydes de fer (Fe₃O₄(100)/MgO(100) et α-Fe₂O₃(0001)/α-Al₂O₃(0001)) basée sur une coévaporation¹⁴. Le flux de fer est fortement oxydé par un flux de NO₂ apporté par un capillaire possédant en amont un petit volume tampon. La variation de la pression dans ce volume tampon (et donc du flux de NO₂) permet de préparer des oxydes de différentes stœchiométries. Une limitation de cette technique est l'incorporation d'azote qui, pour de faibles pressions de NO₂, peut atteindre 10% lors de la préparation de films de magnétite.

L'autre alternative vise à utiliser une source plasma qui en dissociant l'oxygène moléculaire produit des ions oxygène ou de l'oxygène atomique, espèces très réactives. L'équipe de S. Chambers a mené une étude détaillée de la croissance de Fe₃O₄, α-Fe₂O₃ et γ-Fe₂O₃ sur des substrats d'alumine et de MgO de différentes orientations¹⁵. Le plasma provient d'une source à résonance cyclotronique qui se trouve à l'intérieur de l'enceinte de dépôt. La pression dans l'enceinte pendant le dépôt est de ≈10⁻²mbar.

Le choix de l'agent oxydant que nous allons utiliser a été mûrement réfléchi. Nous nous sommes intéressés aux sources d'oxygène atomique (beaucoup plus réactif que l'oxygène moléculaire) couplées aux chambres MBE, qui ont permis en particulier de faire croître des films aux propriétés supraconductrices optimales¹⁶.

Ces sources fonctionnent à partir d'un plasma à courant continu ou radio fréquence (RF), qui est produit dans une cavité en quartz. Un trou micrométrique est percé au bout de la cavité et le produit du plasma (essentiellement des atomes O neutres, mais aussi d'autres espèces ionisées) sort par effusion et atteint le substrat. Ce type de sources permet de maintenir des pressions très faibles dans le bâti pendant le dépôt (10⁻⁹, 10⁻⁸ mbar). La formation de la couche d'oxyde se fait par co-évaporation sur le substrat d'oxygène atomique provenant de la source à oxygène et des métaux en phase vapeur produits par une cellule de Knudsen.

La possibilité d'utiliser une source à ozone ou une source d'ions O⁺ a été considérée, mais pas retenue en raison d'une plus grande complexité de mise en place et d'utilisation.

Pendant la thèse d'Eric Guiot (1995-98), une source artisanale fonctionnant en courant continu fut utilisée. En 2000 cette première source fut remplacée par une source commerciale fonctionnant en radiofréquence. Les améliorations ont été substantielles : d'un côté, nous avons obtenu un pouvoir oxydant bien supérieur, et d'un autre côté la fiabilité de la source RF a amélioré grandement la reproductibilité de la croissance. La durée de vie de la cavité en quartz a été augmentée : la cavité de la source DC devait être remplacée tous les six mois environ, celle de la source RF a une durée de vie de l'ordre de plusieurs années. La mise au point des

nouvelles conditions de croissance, et la caractérisation des échantillons ainsi obtenus ont constitué le travail principal du stage post-doctoral de Jean-Baptiste Moussy (1999-2000). La totalité des échantillons de la thèse d'Alexandre Bataille (2002-05) ont été réalisés avec la source RF.

En résumé, notre choix s'est porté sur une méthode de croissance type MBE assistée par oxygène atomique. Notre souci majeur à l'époque était la possibilité de contrôler la croissance « couche par couche » et d'avoir la possibilité de réaliser des analyses au cours du dépôt in situ par des techniques spécifiques de la physique de surface que l'on maîtrisait au laboratoire.

Il est certain que ce mode de préparation ne présente pas que des avantages : Il s'agit d'une technique expérimentalement lourde et onéreuse (ultravide), qui ne permet pas de produire des films d'épaisseur supérieure à la centaine de nanomètres. La vitesse de dépôt est très faible (environ 0.1-0.2 nm/min) ainsi que la « productivité » (2-3 dépôts par semaine). Cela ne permet pas la réalisation dans un temps raisonnable d'études systématiques sur un grand nombre d'échantillons en variant plusieurs paramètres de dépôt, comme cela serait nécessaire dans des optimisations pour des applications technologiques. Au moment où nous avons fait le choix de la méthode de croissance, nous n'étions pas sensibles à cet aspect « production ».

Trouver les conditions de croissance optimale par MBE pour un oxyde donné est un travail long et délicat. Cette technique, ne permet pas de changer rapidement et à volonté le type d'oxyde qu'on produit en fonction du contexte scientifique du moment, comme c'est le cas pour d'autres techniques tels que la PLD ou la pulvérisation cathodique.

Cependant, l'avantage de la croissance par MBE reste la bonne reproductibilité des couches, l'excellente qualité cristalline et le contrôle de la stœchiométrie, ainsi que la possibilité de suivre la croissance par RHEED en temps réel.

1.2 Résumé des résultats sur la croissance et la caractérisation in situ des couches nanométriques d'oxydes de fer.

Les conditions de croissance des différents oxydes de fer sur alumine et sur platine ont été largement détaillées auparavant dans les thèses d'Eric Guiot¹⁷ et d'Alexandre Bataille¹⁸, ainsi que dans plusieurs publications^{19,20,21}. Par conséquent, je ne ferai qu'un court résumé des résultats sur la croissance et la caractérisation in situ dans cette section.

1.2.1 Structure et propriétés des oxydes de fer : bref rappel

Il existe une grande variété d'oxydes de fer avec des structures atomiques, des configurations électroniques ou des domaines de stabilité thermodynamique différentes.

L'oxyde α -Fe₂O₃ possède ainsi une structure de type corindon dans laquelle les atomes de fer sont formellement des ions Fe³⁺ alors que FeO a une structure de type NaCl avec des ions Fe²⁺. Ces deux oxydes sont des isolants antiferromagnétiques dans lesquels le site de fer est un octaèdre presque parfait. Fe₃O₄ présente une structure de spinelle inverse et est, quant à lui, un demi-métal ferrimagnétique avec des ions Fe³⁺ et Fe²⁺ en site octaédrique et tétraédrique déformés. La maghémite γ -Fe₂O₃ est très proche de la magnétite, mais la différence majeure vient de l'absence de cations Fe²⁺. D'ailleurs, elle peut se décrire comme une magnétite non stœchiométrique Fe_{3- δ} O₄ avec $\delta = 1/3$ et elle est faiblement ferrimagnétique.

La variété d'environnement local pour les atomes de fer et l'existence des deux valences 2+ et 3+ dans ces trois oxydes rend séduisante l'idée de discriminer ce qui provient de la structure électronique de ce qui provient de l'arrangement structural local.

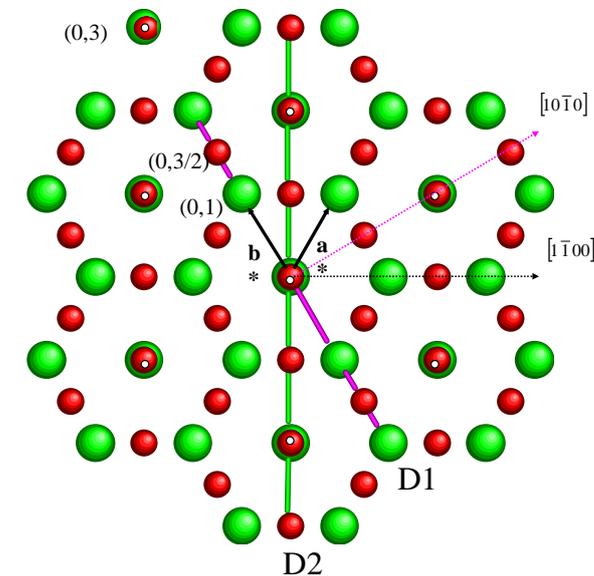
Plus particulièrement Fe₃O₄ apparaît comme un prototype des matériaux dans lequel l'énergie des corrélations électroniques, l'interaction électron-photon et l'énergie cinétique des porteurs sont du même ordre de grandeur. Ses propriétés magnétiques et le mécanisme du transport en fonction de la température sont loin d'être comprises.

L'épitaxie d'un oxyde sur un autre est habituellement guidée par la correspondance entre les sous-réseaux d'oxygène²². Les trois structures des oxydes qui nous intéressent (corindon, spinelle inverse, et wüstite) peuvent être représentées comme un empilement de plans d'oxygène (111) (pour les phases cubiques) ou (0001) (pour la phase corindon), avec des cations Fe ou Al arrangés différemment entre ces plans. La face Pt(111) possède aussi une structure cfc, ce qui rend possible l'épitaxie des phases précédemment décrites sur ce substrat.

La figure 1.1 montre un schéma du réseau réciproque correspondant aux différents oxydes de fer, l'alumine α -Al₂O₃ (0001) et le Pt(111) dans le plan d'accolement (voir légende).

Il faut signaler que, malgré la coïncidence des symétries, les écarts des paramètres de maille dans le plan d'accolement entre les différents oxydes de fer et les substrats d'alumine ou de platine sont assez significatifs. (voir tableau de la figure I.1).

Réseau réciproque dans le plan



Écarts de paramètres de maille

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001)	5.9 %
Fe_3O_4 (111)	8 %
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111)	7.3 %
Pt (111)	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001)	5 %
Fe_3O_4 (111)	6.7 %
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111)	6.5 %

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) ou $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001) **corindon**
- Fe_3O_4 (111) ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111) **spinelle inverse**
- **Pt (111) ou FeO (111)** **cubique faces centrées**

Figure I.1 : Schéma du réseau réciproque correspondant aux différents oxydes de fer, l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) et le Pt(111). Les disques verts ((0,1) et équivalents) correspondent à la terminaison (0001) corindon de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. a^* et b^* sont les vecteurs de base de ce réseau réciproque. Les disques rouges ((0,3/2) et équivalents) correspondent à la terminaison spinelle inverse (111) de Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les points blancs ((0,3) et équivalents) correspondent à la terminaison (111) de FeO et du Pt(111). Cette dernière coïncide avec le sous-réseau d'oxygène commun à tous les oxydes considérés (dans ce schéma on a négligé les différences de paramètre de maille pour simplification). Le trait mauve (resp. vert) indique la direction $[10\bar{1}0]$ (resp. $[1\bar{1}00]$) de l'espace réciproque qui sera désignée par la suite par D1 (resp. D2). Ces deux directions sont enregistrées par RHEED car le nombre et l'écartement des tiges de diffraction nous permettent de connaître assez facilement la structure de l'oxyde en cours de croissance. Les indices entre crochets se réfèrent aux directions de l'espace réel du substrat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001).

1.2.2 Croissance

Trois paramètres permettent en principe de contrôler la croissance: la température du substrat (via la puissance délivrée par le four), le flux de fer (via la puissance de chauffage de la cellule de Knudsen) et le flux d'oxygène (via la pression d'oxygène dans la cavité RF). Les deux premières grandeurs ne peuvent être modifiées qu'à l'issue de régimes transitoires assez longs. Par conséquent, le contrôle s'effectue en pratique en modifiant la pression d'oxygène dans la cavité RF, car le temps de réponse est de l'ordre de quelques secondes.

Un des avantages de notre ensemble expérimental (3 chambres ultravides interconnectées) est la possibilité de réaliser *in situ* des mesures d'AES, LEED, XPS et RHEED sans sortir l'échantillon à l'air. Cela est extrêmement utile quand il s'agit de distinguer entre les différentes phases d'oxydes de fer : en effet, pour caractériser une phase d'oxyde de fer sans ambiguïté, il est très souvent nécessaire de coupler des analyses structurales et chimiques, étant donné la variété d'oxydes de fer avec des structures atomiques et des configurations électroniques différentes mais néanmoins voisines.

Le RHEED et l'XPS se sont avérés les techniques les plus pertinentes pour la caractérisation des films et ont été *in fine* les seules à être utilisées de façon systématique pour contrôler les dépôts. Je vais donc me restreindre à détailler dans cette section les informations que nous pouvons obtenir de l'une et de l'autre.

Le RHEED nous donne la structure du dépôt dans le plan de la croissance. Il nous permet d'avoir deux types d'informations :

- (a) Le mode de croissance, déduit des variations d'intensité du faisceau spéculaire et/ou des tiges de diffraction en fonction du temps de dépôt,
- (b) Les paramètres de maille dans le plan de croissance par rapport à celui du substrat, mesurés à partir de l'écart relatif des profils d'intensité des tiges de diffraction.

La visualisation du cliché RHEED nous apporte beaucoup d'informations sur la phase d'oxyde de fer qui est en train de se former. Une illustration de l'utilisation du RHEED est donnée à la figure I.2. Pour interpréter les clichés RHEED, nous nous servons du schéma du réseau réciproque de la figure I.1. Avec un faisceau d'électrons incident selon la direction $[10\bar{1}0]$ (resp. $[1\bar{1}00]$) on sonde les tiges du réseau réciproque selon la direction D1 (resp. D2). On constate que le nombre de tiges et leur écart sont différents pour les phases corindon (en vert dans la figure I.1) ou spinelle (en rouge dans la figure I.1). La direction D2 est particulièrement bien adaptée pour dépister l'émergence d'une phase spinelle.

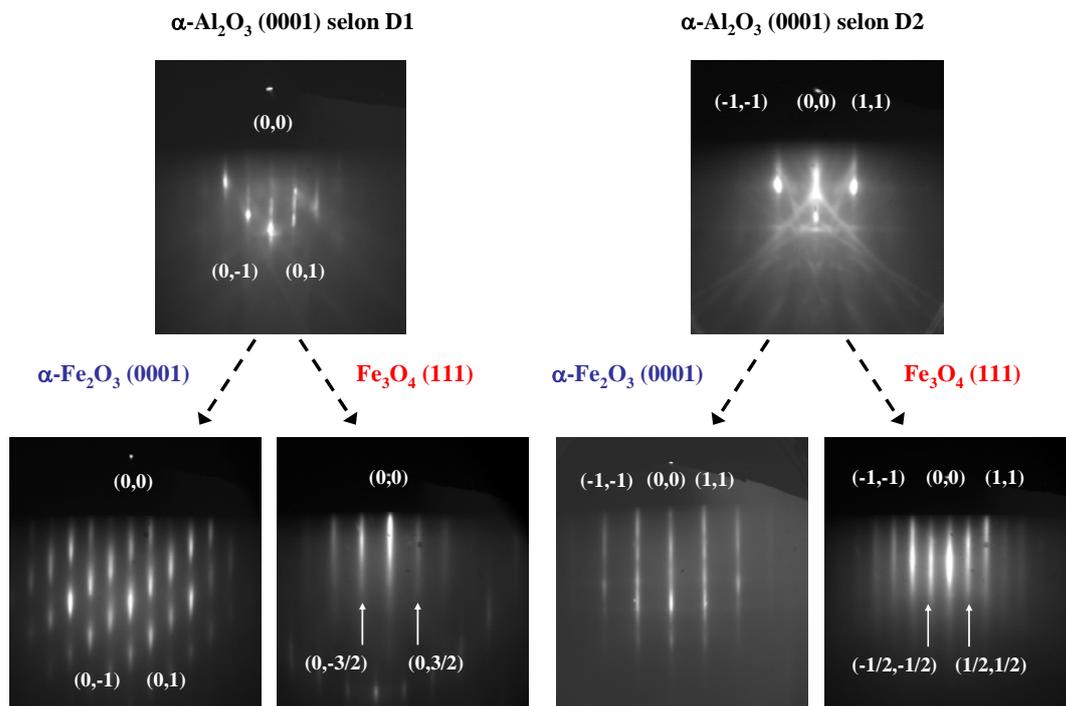


Fig. I.2. Clichés RHEED suivant les deux directions cristallines D1 (gauche) et D2 (droite) indiqués dans le schéma du réseau réciproque de la figure I.1. En haut, les clichés de la surface $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ avant dépôt. Selon D2, on arrive à voir très facilement l'émergence d'une phase type spinelle car les tiges supplémentaires ($\frac{1}{2}$,) se rajoutent au cliché formé par les tiges (1,1).

Cependant, le RHEED ne permet pas une identification complète de la phase d'oxyde de fer formée. A titre d'exemple, une ambiguïté persiste quand il s'agit de distinguer Fe_3O_4 de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$ par des caractérisations structurales: la magnétite et la maghémite présentent quasiment la même structure spinelle et leur désaccord paramétrique n'est que de 1%¹⁸. D'ailleurs, la maghémite peut se décrire comme une magnétite non stœchiométrique $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ avec $\delta = 1/3$. La différence principale entre les deux oxydes est l'absence de cations Fe^{2+} dans cette dernière phase ainsi comme un moment magnétique environ 17% plus faible que celui de la magnétite.

L'ambiguïté peut être levée en combinant le RHEED avec l'XPS, technique sensible à la valence du fer que nous pouvons aussi utiliser in situ dans une chambre ultravide interconnectée. En effet, les raies de photoémission Fe 2p nous donnent des informations sur la valence du fer (Fe^{2+} ou Fe^{3+}). La figure I.3. montre les spectres Fe2p des références $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 et FeO. L'énergie de liaison du satellite de transfert de charge de la raie Fe $2p_{3/2}$ est différente suivant la valence du fer (2+ ou 3+). Pour FeO, qui ne contient que des Fe^{2+} , ce satellite est observé à 715.5 eV, alors que pour Fe_2O_3 , qui ne contient que des Fe^{3+} , il se situe à 719 eV. Cela donne un écart de 3.5 eV sur sa position selon que la valence du fer soit 2+ ou 3+. Dans le cas de Fe_3O_4 , la présence des deux satellites conduit à une région spectrale assez plate entre les deux composantes $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Ces spectres XPS

ne permettent pas de tirer des conclusions sur la stœchiométrie précise des échantillons.

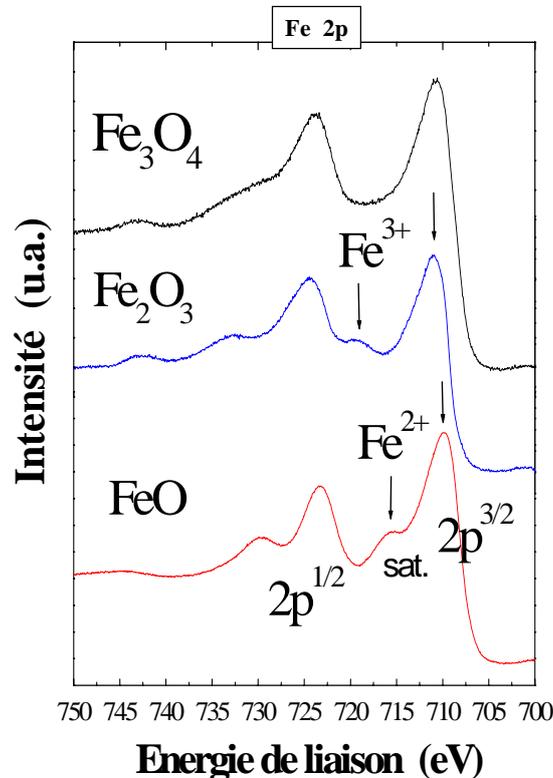


Figure 1.3. Spectres de référence obtenus avec le dispositif du laboratoire sur des monocristaux synthétiques de Fe_3O_4 , FeO et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les flèches indiquent la position des satellites multiélectroniques correspondant à Fe^{2+} et Fe^{3+} .

1.2.3 Phase métastable aux premiers stades de la croissance

Par RHEED en temps réel, nous avons constaté que sur un substrat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ une phase d'oxyde de fer de structure wüstite (111) se formait aux premiers stades de la croissance, indépendamment de la nature de l'oxyde formé par la suite^{17,19,20,21}.

La caractéristique étonnante de cette phase non-standard est que la distance O-O dans le plan d'accrolement présentait une dilatation de +14% par rapport au sous-réseau d'oxygène de l'alumine, soit un paramètre 4% plus grand que celui de $\text{FeO}(111)$ (voir figure 1.2. et tableau de la figure 1.1.). Après un dépôt équivalent d'environ 4 monocouches (O-Fe-O), les phases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_3O_4 se formaient en fonction des conditions de dépôt (figure 1.4). Ritter et al. avaient aussi observé l'émergence d'une phase de mêmes caractéristiques aux premiers stades de la croissance des oxydes de fer sur $\text{Pt}(111)$ ²³. Nous n'avons pas pu obtenir des informations sur la valence du fer dans ces films ultra minces car les spectres XPS Fe2p correspondant n'étaient pas exploitables. Nous avons interprété nos résultats en supposant qu'il s'agissait d'une phase dans laquelle le sous réseau d'oxygène était ordonné et dilaté mais qui présentait une occupation des sites de fer incomplète

et non ordonnée à longue distance. Cette hypothèse est compatible avec la présence d'un cliché (111) et avec l'absence de structure corindon ou spinelle^{17,19,20,21}. Il faut préciser que par RHEED on obtient des informations sur les distances interatomiques dans le plan de croissance, mais aucune information sur les distances hors plan.

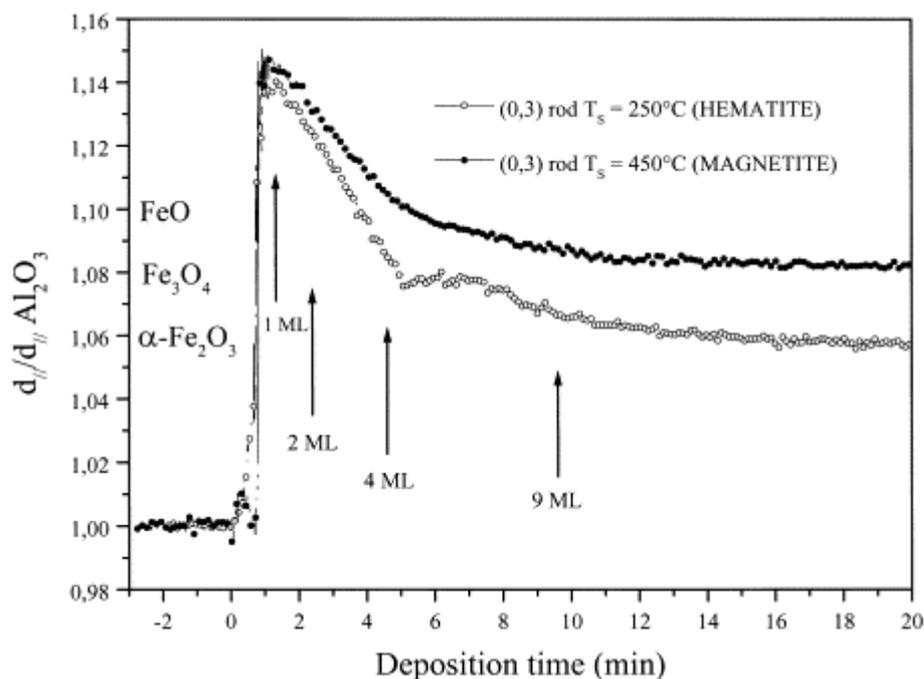


Figure 1.4. Evolution de la distance O-O dans le plan de croissance en fonction du temps de dépôt mesuré en temps réel dans les conditions de croissance de Fe_3O_4 et $\alpha-Fe_2O_3$. Cette distance O-O est normalisée par rapport à celle de du substrat de $\alpha-Al_2O_3$.

Antoine Barbier a rejoint le groupe « Oxydes » du DRECAM/SPCSI en 2004, provenant du DRFMC CEA-Grenoble, et a « repris le flambeau » des études de compréhension des premiers stades de la croissance. A. Barbier s'est intéressé à la croissance de $\alpha-Fe_2O_3$ sur Pt(111). Ses travaux ont permis d'éclaircir la nature de cette phase formée aux premiers stades et de proposer une explication au phénomène de dilatation du paramètre de maille dans le plan d'accolement²⁴. En combinant les techniques de RHEED, XPS et XMCD (ces dernière ex situ avec du RS), il a obtenu une description très complète de la nature de l'oxyde qui se forme aux premiers stades de la croissance en termes de l'évolution du paramètre de maille et de sa composition chimique.

Sur un substrat de Pt(111), la phase formée aux premiers stades est $\gamma-Fe_2O_3(111)$, avec un paramètre de maille dilaté dans le plan. A la différence de la croissance sur $\alpha-Al_2O_3(0001)$, les tiges de diffraction caractéristiques de la phase spinelle sont visibles dès le début de la croissance. Aussi, les spectres XPS sont exploitables et montrent qu'uniquement des cations Fe^{3+} sont présents dans la couche. Des mesures de XMCD *ex situ* sont aussi compatibles avec la présence de $\gamma-Fe_2O_3(111)$ ^{24,25}.

Une meilleure qualité cristalline des films d'oxydes de fer déposés sur Pt, avec ordonnancement des cations Fe dès les premiers stades de la croissance peut

expliquer la contradiction apparente avec les résultats expérimentaux sur le substrat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$.

On aurait imaginé « intuitivement » que la croissance des oxydes de fer sur platine et alumine soit pseudo morphe, c'est-à-dire que le paramètre de l'oxyde soit contraint par celui du substrat et que par la suite il relaxe progressivement vers la valeur nominale de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou de Fe_3O_4 . Or, c'est le contraire qui se passe. La phase qui se forme au début de la croissance présente un paramètre de maille fortement dilaté, environ 4% de plus que celui de $\text{FeO}(111)$. Cela montre qu'aux premiers stades ce sont les effets de taille finie qui prévalent sur les termes d'énergie élastique. Cela maximise le volume atomique comme c'est le cas dans les particules nanométriques de plusieurs oxydes, qui ont des rapports surface/volume semblables aux couches sub-nanométriques d'oxydes de fer étudiées²⁶.

Les résultats de Barbier et al. confirment le rôle majeur des atomes de surface dans cet effet. Le dipôle électrique associé à l'existence des orbitales électroniques non appariés produit des interactions dipolaires répulsives entre voisins. Cela peut se traduire comme une pression négative à la surface, d'où la dilatation des distances interatomiques.

Dès les premières constatations de ce phénomène, nous nous sommes demandés si cette phase particulière aux premiers stades était transitoire ou si elle disparaissait quand les couches successives se formaient par-dessus. Pour savoir si cette phase restait « enterrée » à l'interface ou bien se transformait nous avons eu recours à la microscopie électronique en transmission (TEM) en collaboration avec P. Bayle et P. Warin (SP2M), puis avec E. Snoeck et Ch. Gatel du CEMES à Toulouse.

Cette étude a apporté une réponse à la question : dans la limite de la résolution expérimentale la phase métastable ne subsiste pas à l'interface et se transforme en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou de Fe_3O_4 ultérieurement.

Références

- ¹ Z.Y.,Wu., S. Gota ., F. Jollet , M. Pollak , M. Gautier-Soyer , C. R. Natoli, *Phys. Rev. B* **55** (1997)
- ² E. Guiot , Z. Y. Wu, S., Gota , M. Gautier-Soyer , *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **103** (1999)
- ³ A..Mirone, M. Sacchi., S. Gota, *Phys. Rev. B* **61** (2000)
- ⁴ S. Gota, M. Gautier-Soyer , M. Sacchi, *Phys. Rev. B* **62** (2000)
- ⁵ S. Gota, M. Gautier-Soyer , M. Sacchi, *Phys. Rev. B* **64** (2001)
- ⁶ M. Pollak, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (1994)
- ⁷ M. Pollak, M. Gautier, N. Thromat, S. Gota, W. C. Mackrodt, V. R. Saunders, *Nuclear Instruments and Methods B* **97** (1995)
- ⁸ M. Gautier-Soyer, M. Pollak, M. Henriot, M. J. Guittet *Surf. Sci.* **352** (1996)
- ⁹ W. Weiss, A. Barbieri, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett* **71** (1993); W. Weiss, A. Barbieri, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **302** (1994)
- ¹⁰ M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003)
- ¹¹ R. Lyonnet, J.-L. Maurice, M. J. Hytch, D. Michel and J.-P. Contour, *Appl. Surf. Sci.* **162**, (2000)
- ¹² P. Seneor, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique (2000), disponible sur <http://www.trt.thalesgroup.com/ump-cnrs-thales/umr137.html>
- ¹³ C. Gatel, Thèse de doctorat, INSA Toulouse (2004), disponible sur <http://tel.ccsd.cnrs.fr/>
- ¹⁴ F.C. Voogt, T. Hibma, G.L. Zhang, M.Hoefman, L.Niesen, *Surface Science* **331-333**, 1508-1514, (1995); F.C.Voogt, T.Hibma, P. Smulders, L.Niesen, *J. of Crystal Growth* **174**, (1997); F.C.Voogt, PhD Thesis, University of Gröningen, (1998)
- ¹⁵ Y.Gao, Y.J.Kim, S. Thevuthasan, S.A.Chambers, P. Lubitz, *J. Appl. Phys.* **81**(7), (1997) ; Y.Gao, S.A.Chambers, *J. of Crystal Growth* **174**, (1997); Y.Gao, Y.J.Kim, S. A. Chambers, G. Bai, *J. Vac. Technol. A* **15**(2), (1997)
- ¹⁶ M Laguës, X.M. Xie, H. Tebbji, X.Z. Xu, V. Mairet, C. Hatterer, C.F. Beuran, C. Deville-Cavellin, *Science* **262**, 1850 (1993)
- ¹⁷ E. Guiot, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (1998)
- ¹⁸ A. Bataille, Thèse de doctorat, Université Paris XI (2005).
- ¹⁹ S. Gota , E. Guiot , M. Henriot, Gautier-Soyer M. *Phys. Rev. B* **60** (1999)

-
- ²⁰ S. Gota , E. Guiot , M. Henriot, M. Gautier-Soyer . *Surf. Sci.* **454** (2000)
- ²¹ S. Gota , J. B. Moussy, M. Henriot, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer , *Surf. Sci.* **482** (2001)
- ²² G. H. Vurens, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **201** (1988); G. H. Vurens, V. Maurice, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **268** (1992)
- ²³ M. Ritter, W. Ranke, W. Weiss, *Phys. Rev. B* **57** (1998)
- ²⁴ A. Barbier, R. Belkhou, P. Ohresser, M. Gautier-Soyer, O. Bezencenet, M. Mulazzi, M.-J. Guittet, and J.-B. Moussy, *Phys. Rev. B* **72**, 245423 (2005)
- ²⁵ S. Brice-Profeta, M.-A. Arrio, E. Tronc, N. Menguy, I. Letard, C. C. dit Moulin, M. Noguès, C. Chané, J.-P. Jolivet, and P. Saintavit, *J. Magn. Magn. Mater.* **288**, 354 (2005).
- ²⁶ P. Ayyub, V. Palkar, S. Chattopadhyay, and M. Multani, *Phys.Rev. B* **51**, 6135 (1995)

PARTIE II
Couches minces d'oxydes de fer et d'alumine et transport polarisé en spin

II.1 Les motivations de l'utilisation des couches nanométriques de Fe_3O_4 et de Al_2O_3 dans des jonctions tunnel magnétiques	3
<i>II.1.1 Lien entre transport tunnel magnétique et polarisation de spin</i>	3
<i>II.1.2 Le caractère demi-métallique de Fe_3O_4</i>	4
<i>II.1.3 Cadre et objectif de nos recherches :</i>	6
<i>II.1.3.1 Etude des propriétés magnétiques anormales intrinsèques des films de Fe_3O_4 et de leur lien avec la densité des parois d'interface</i>	8
<i>II.1.3.2 Etude de la polarisation de spin de l'interface Fe_3O_4/Al_2O_3</i>	10
II.2 Propriétés statistiques du réseau des parois d'antiphase des films minces de Fe_3O_4. Influence dans les propriétés magnétiques anormales.	11
<i>II.2.1 Les parois d'antiphase (APB) dans les films de Fe_3O_4. Lien qualitatif avec la saturation difficile</i>	11
<i>II.2.1.1 Description des APB dans les films $Fe_3O_4(111)$</i>	12
<i>II.2.1.2 Diffusion des APB</i>	14
<i>II.2.2 Les propriétés magnétiques anormales des films de Fe_3O_4 par rapport aux échantillons massifs. Résultats sur nos films</i>	15
<i>II.2.3 Ajustement des courbes de première aimantation par un modèle de chaînes semi-infinies couplées AF et indépendantes</i>	17
<i>II.2.4 Propriétés statistiques du réseau des APB dans nos films de $Fe_3O_4(111)$</i>	20
<i>II.2.4.1 Taille des domaines d'antiphase</i>	22
<i>II.2.4.2 Longueur caractéristique et densité des APB</i>	24
<i>II.2.5 Discussion</i>	28
<i>II.2.5.1 Lien quantitatif entre la densité des APB et l'approche difficile à saturation</i>	28
<i>II.2.5.2 Mécanismes de nucléation et croissance des domaines d'antiphase</i>	30

II.3 Croissance d'une barrière tunnel d'Al₂O₃ cristalline sur Fe₃O₄	33
II.3.1 Influence du dépôt d'Al₂O₃ sur le film de Fe₃O₄	33
II.3.2 Propriétés de la barrière	37
II.3.2.1 Stoechiométrie	37
II.3.2.2 Cristallinité	37
II.3.2.3 Continuité	40
II.3.3 Conclusion	42
II.4 Polarisation de spin de l'interface Fe₃O₄/ γ-Al₂O₃	
II.4.1 Mesure de la polarisation de l'interface Fe₃O₄/ γ-Al₂O₃ par photoémission résolue en spin	43
II.4.1.1 Description des difficultés de la mesure et des travaux précédents de la littérature sur les surfaces de Fe ₃ O ₄	43
II.4.1.2 Caractérisation de l'échantillon. Description de l'expérience de photoémission résolue en spin faite à l'ESRF. Corrections apportés à la valeur de P mesuré	48
II.4.2 Mesures de transport tunnel dans des jonctions Fe₃O₄/γ-Al₂O₃/ Co	52
II.4.3 Comparaison et discussion des résultats obtenues par les deux méthodes	59
II.4.3.1 Signe et amplitude de la polarisation de l'interface Fe ₃ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃ mesuré par photoémission résolue en spin	59
II.4.3.2 Mesures de TMR dans des jonctions Fe ₃ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃ /Co	60
II.5 Discussion générale et perspectives de la thématique « Couches minces d'oxydes de fer et d'alumine »	65
Références	69

Le but de cette introduction est de décrire et de placer dans leur contexte les raisons qui nous ont conduits à nous intéresser aux applications des couches minces d'oxydes dans le transport polarisé en spin.

II.1 Les motivations de l'utilisation des couches nanométriques de Fe_3O_4 et de Al_2O_3 dans des jonctions tunnel magnétiques

II.1.1 Lien entre transport tunnel magnétique et polarisation de spin

Les premières expériences établissant qu'il est possible de générer des courants dont les porteurs de charge sont polarisés en spin ont été réalisés par Meservey et Tedrow vers 1970^{1,2}. Ces auteurs ont mesuré le courant tunnel passant à travers un matériau isolant et non magnétique pris en sandwich entre un film ferromagnétique et un film supraconducteur. C'est en 1975 que M. Jullière met en évidence la dépendance du transport tunnel polarisé en spin entre deux électrodes de métaux ferromagnétiques avec l'orientation relative de leurs aimantations³. M. Jullière observa une augmentation de la magnétorésistance tunnel (TMR, de l'anglais Tunnel Magneto Resistance) de 14% en passant de la configuration parallèle à la configuration antiparallèle. Mais il a fallu attendre 1995, avec l'obtention d'un effet de TMR significatif à température ambiante par Moodera et al.⁴ dans des jonctions tunnel magnétiques (MTJ, de l'anglais Magnetic tunnel Junction) pour qu'un fort intérêt pour l'effet tunnel polarisé en spin se manifeste au sein de la communauté scientifique, alors naissante, de l'électronique de spin.

Dans le cadre du modèle simple développé par Jullière pour rendre compte de ses observations, la polarisation de spin (P) des électrodes ferromagnétiques et la TMR sont des concepts intimement liés. P est une grandeur définie par l'expression suivante :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)}$$

où $N_{\uparrow}(E_F)$ (resp $N_{\downarrow}(E_F)$) désignent la densité de porteurs de spin majoritaire (resp minoritaire) au niveau de Fermi. La polarisation en spin d'un matériau ferromagnétique est liée à la levée de dégénérescence entre les états de spin et introduite par le champ magnétique interne de la matière, et ne peut donc apparaître qu'en présence d'ordre magnétique.

Le modèle proposé par Jullière pour décrire le phénomène de la TMR se base sur la formulation classique de l'effet tunnel fait par Bardeen⁵. Ce modèle est basé sur la notion de polarisation de spin définie précédemment et la conservation de spin lors de l'effet tunnel. De plus, il suppose deux canaux de diffusion indépendants pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire.

Le modèle de Jullière aboutit à une expression de la valeur de la TMR dans une MTJ qui relie la polarisation de spin des électrodes de part et d'autre de la barrière tunnel P_1 et P_2 de la façon suivante:

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}$$

Où R_P et R_{AP} sont respectivement les résistances de la configuration parallèle et antiparallèle des magnétisations des électrodes de part et d'autre de la barrière.

D'après cette expression, les valeurs de TMR attendus sont extrêmement importantes pour des électrodes présentant une polarisation des électrons de conduction de 100%. C'est pourquoi la recherche des matériaux totalement polarisés en spin s'est fortement développée à la fin des années 90. En effet, beaucoup d'équipes se sont intéressées aux matériaux prédits comme demi-métalliques pour lesquels un seul type de porteurs est présent au niveau de Fermi. Les expériences de Meservey et Tedrow^{1,2} ont servi à quantifier le taux de polarisation de spin des électrons de conduction dans différents métaux. Les valeurs de P pour les métaux usuels tels que le Fe, Co, Ni et leurs alliages sont compris entre 30% et 50% et ne permettaient donc pas, en restant dans le cadre du modèle de Jullière, d'espérer atteindre des TMR importantes en utilisant ces matériaux. Le cadre théorique décrivant les jonctions tunnel magnétiques a cependant été bouleversé par les travaux tant expérimentaux^{6,7} que numériques^{8,9}, et a montré que certaines hypothèses du modèle de Jullière (en particulier la non dépendance en vecteur d'onde de la transmission par la barrière tunnel) n'étaient pas justifiées. Des TMR extrêmement importantes ont ainsi récemment été mesurées à température ambiante (jusqu'à 410 % pour des jonctions Co/MgO/Co¹⁰). Comme déjà évoqué, notre travail a débuté alors que seuls quelques signes des limites du modèle de Jullière étaient connues¹¹ et que celui-ci faisait consensus dans la communauté, ce qui explique le très important effort de recherche entrepris de part le monde sur les demi-métaux.

II.1.2. Le caractère demi-métallique de Fe_3O_4

Pour un certain nombre de matériaux (alliages de Heusler, quelques oxydes des métaux de transition), la demi-métallicité a été prédite à partir de calculs de structure de bande. La polarisation de spin des couches minces de NiMnSb a été étudiée par S. Andrieu et al. par photoémission résolue en spin. Ces auteurs ont trouvé une polarisation de 40% à température ambiante¹². En ce qui concerne les oxydes, la demi-métallicité a été confirmée expérimentalement par des expériences de transport tunnel pour quelques uns d'entre eux : CrO_2 ¹³, $La_xSr_{1-x}MnO_3$ ¹⁴ ou $SrFe_2MoO_6$ ¹⁵. Tous ces oxydes possèdent toutefois des températures de Curie trop basses pour permettre l'obtention de magnétorésistances importantes à température ambiante. C'est la raison pour laquelle de nombreux groupes se sont donc intéressés à la magnétite Fe_3O_4 , prédite comme demi-métallique par des calculs de structure de bande^{16,17,18} et possédant une température de Curie très élevée ($T_C = 860$ K) (figure II.1).

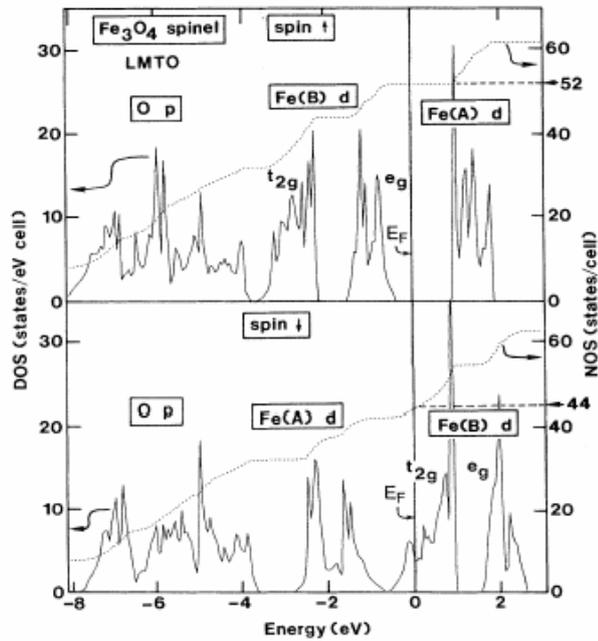


Figure II.1 Structure de bande de Fe_3O_4 , d'après les calculs de la référence Z. Zhang and S. Satpathy [18]. Les seuls porteurs présents au niveau de Fermi ont un spin minoritaire.

Par ailleurs, des arguments physiques simples plaident en faveur de la demi-métallicité de Fe_3O_4 , qui apparaît comme une conséquence directe du double-échange et de la levée de dégénérescence provoquée par le champ cristallin.

La maille unitaire de la magnétite s'écrit de la façon suivante : $(Fe^{3+})_8[Fe^{3+}Fe^{2+}]_8O_{32}$, où les parenthèses et les crochets désignent les cations en site tétraédriques et octaédriques respectivement. Dans Fe_3O_4 , les sites tétraédriques (A) sont occupés par des cations Fe^{3+} tandis que les sites octaédriques [B] sont occupés par des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Le couplage magnétique entre les cations dans un oxyde ne se fait pas par échange direct, mais par médiation des anions oxygène. L'ordre magnétique d'un oxyde à valence mixte est ainsi déterminé par la combinaison du double et du super-échange.

Le super-échange est basé sur une hybridation des orbitales du ligand et celles des cations métalliques. Le couplage (signe, intensité) dépend de la nature chimique des cations, de la distance cation-O et de l'angle cation-O-cation.

Si le super-échange suffit à décrire les interactions magnétiques dans les oxydes isolants, il n'en est pas de même pour les oxydes conducteurs à valence mixte tels que Fe_3O_4 . Il faut alors recourir au mécanisme du double échange, introduit par Zener pour expliquer la corrélation entre propriétés magnétiques et électriques des manganites $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Sr, Ca$ ou Ba)¹⁹. Le principe du double échange consiste en deux transferts simultanés d'électrons. Les orbitales du ligand étant toutes pleines, l'électron arrivant sur le ligand doit avoir le même spin que l'électron qui, en quittant le ligand, rend disponible une orbitale.

Dans cette description, la demi-métallicité de Fe_3O_4 apparaît comme une conséquence directe du double-échange et de la levée de dégénérescence induite par le champ cristallin. Le transport se fait ainsi par saut d'électrons entre sites B, l'électron arrivant transformant un ion Fe^{3+} en Fe^{2+} . L'électron supplémentaire se trouve alors dans un état cinq fois dégénéré. Le champ cristallin lève partiellement la

dégénérescence en décomposant les orbitales d en un triplet t_{2g} et un doublet e_g . La différence entre un ion Fe^{2+} et Fe^{3+} réside alors dans la double occupation ou non d'une orbitale t_{2g} . Par ailleurs, le double échange impose que le spin de l'électron soit conservé au cours de chaque saut et implique forcément un couplage ferromagnétique entre cations en sites B . Tous les électrons assurant le transport portent alors le même spin, ce qui est la définition de la demi-métallicité. Le principe du double échange est schématisé dans la figure II.2.

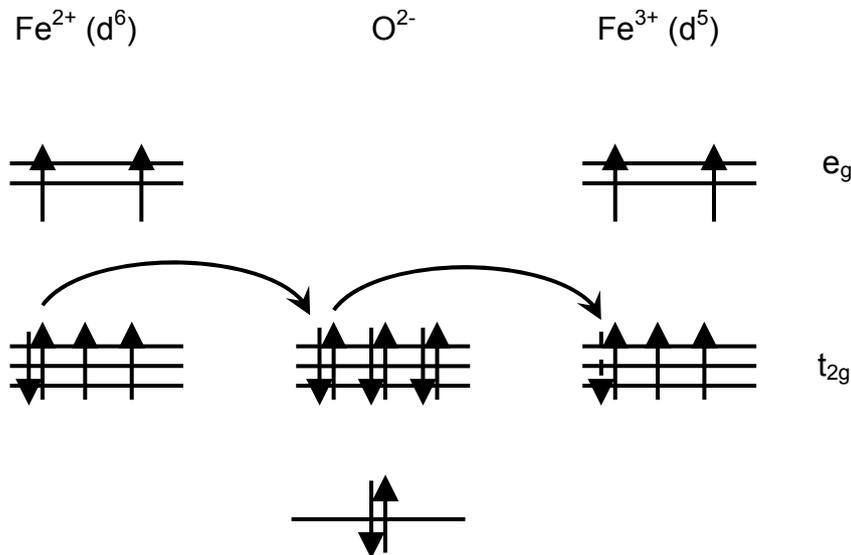


Figure II.2 Principe du double échange. Deux électrons changent d'orbitale simultanément : l'un passe du cation Fe^{2+} au ligand O^{2-} , l'autre de O^{2-} au cation Fe^{3+} . Le fait que les orbitales de l'oxygène soient pleines interdit le processus si les deux électrons n'ont pas le même spin, et impose donc la nature ferromagnétique du couplage.

II.1.3. Cadre et objectif de notre projet de recherche

La prédiction de la demi-métallicité de Fe_3O_4 à température ambiante a poussé de nombreuses équipes de recherche à s'intéresser à la croissance et aux propriétés des couches minces de Fe_3O_4 . On peut classer ces études en trois types :

- **Les mesures de TMR dans des MTJ à base de films de Fe_3O_4** , dans l'espoir d'obtenir des valeurs de TMR élevés à température ambiante. Les premiers résultats furent modestes: la TMR à l'ambiante des jonctions à électrodes Fe_3O_4 et barrières tunnel cristallines de MgO^{20} , $CoCr_2O_4^{21}$ ou $SrTiO_3^{22}$ était négligeable. Les meilleurs résultats (12% de TMR à 300 K) furent obtenus avec des barrières de AlO_x amorphes dans le cadre de la thèse de P. Seneor à l'UMR CNRS-Thales-Université Paris Sud^{23,24}.
- **Les études portant sur les propriétés magnétiques anormales des films de Fe_3O_4** . Il a été noté dès 1996 que le comportement magnétique macroscopique des films de Fe_3O_4 épitaxiés était différent de celui des monocristaux^{25,26}. Dans un travail pionnier, Margulies et al. ont montré que les films de $Fe_3O_4(001)$ déposés sur des substrats de $MgO(001)$ n'atteignent pas la saturation même en appliquant des champs externes allant jusqu'à 70 kOe. Les auteurs ont évoqué une origine structurale à ce

comportement: la présence de domaines d'antiphase (AntiPhase domains, APD), séparés par des parois d'antiphase (Antiphase Boundary, APB). Dans cette hypothèse, les APB séparent des APD ferromagnétiques de taille variable et fortement couplés AF entre eux. Cela aurait comme conséquence une distribution des moments magnétiques quasiment aléatoire en champ nul et la difficulté pour les moments magnétiques des APD à s'orienter dans la direction d'un champ externe appliqué. Cette explication proposée pour la première fois par Margulies et al, et reprise par la suite par Eerestein et al. ^{27,28,29,30} est très séduisante, mais se base uniquement dans des considérations qualitatives liées à la géométrie des liaisons Fe-O-Fe spécifique aux les APB. Il restait donc à établir le lien quantitatif entre les APB des films de Fe₃O₄ et les mesures magnétiques macroscopiques.

- **Les études de mesure de la polarisation de spin des films de Fe₃O₄ dans le but de confirmer la demi-métallicité prédite théoriquement.** Plusieurs études de photoémission polarisé en spin faits sur des couches simples de Fe₃O₄ ont été publiés donnent des valeurs *negatives*, entre -80% et -40%^{31,32,33,34}. Par contre, on déduit une valeur de P *positive* de +16% à partir des mesures de TMR à l'ambiante dans des jonctions Co/AlO_x/Fe_{3-x}O₄ en utilisant la formule de Julière^{24,25}. Des études supplémentaires étaient donc nécessaires pour confirmer ou infirmer ces résultats contradictoires et pour trouver une explication.

Ce contexte scientifique, nous a fortement motivé à étudier les propriétés physiques des couches minces de Fe₃O₄(111) que nous élaborions par MBE. Cette inflexion s'est amorcée à la fin de la thèse d'Eric Guiot (octobre 1998), au moment où la croissance des films d'oxydes de fer sur α -Al₂O₃(0001) était assez bien maîtrisée au laboratoire. Je tiens à signaler que cela a supposé un virage important dans les thématiques du groupe « oxydes » du SPCSI et par conséquent dans mon parcours scientifique. Les travaux de thèse d'Alexandre Bataille (2002-2005), s'inscrivent pleinement dans cette nouvelle dynamique.

Ne nous jugeant pas suffisamment armés pour le faire, nous ne nous sommes pas positionnés dans la « course à la TMR ». En effet, cette démarche est hautement concurrentielle et nécessitait d'obtenir des mesures TMR sur les MTJ lithographies sur nos films dans des délais très courts, ce qui dans notre cas était difficilement réalisable : d'une part, notre bâti de MBE n'offrait pas la flexibilité requise en termes de choix des matériaux, et était également insuffisant en terme de production d'échantillons (pas plus de deux tricouches servant de base au MTJs par semaine). D'autre part, nous n'avions pas dans le laboratoire ni l'équipement ni les compétences nécessaires pour préparer les jonctions tunnel par lithographie.

Nous nous sommes donc intéressés à des études de caractère plus fondamental, ou les caractéristiques de nos films (contrôle de la cristallinité et de la stœchiométrie, reproductibilité) pouvaient constituer une valeur ajoutée par rapport à d'autres travaux de la littérature. Nous avons travaillé sur deux volets, à savoir :

- Le lien entre les propriétés magnétiques anormales et la microstructure
- La mesure de la polarisation de spin

En effet, comme nous avons expliqué précédemment, des questions restaient ouvertes sur ces deux aspects.

II.1.3.1 Etude des Propriétés magnétiques anormales intrinsèques des films de Fe₃O₄ et de leur lien avec la densité des parois d'interface

Dans le Fe₃O₄, pour un réseau d'oxygène donné, il y a huit possibilités d'arrangements tridimensionnels, équivalents par symétrie pour les cations fer. Lors des premiers stades de la formation des films sur un substrat donné, chaque îlot adopte l'un des sous-réseaux de cations possibles, tandis que le sous-réseau d'oxygène se forme en continuité avec celui du substrat. Lorsque les îlots coalescent, il peut y avoir formation d'une paroi d'antiphase (Antiphase Boundary, APB) si les îlots frontaliers ont adopté dès le départ des sous réseaux de cations différents. D'un strict point de vue cristallographique, les APB séparent deux variants de la structure spinelle, elles peuvent en pratique être considérées comme des « fautes d'empilement transverse ». De nouvelles liaisons Fe-O-Fe sont observées de part et d'autre de l'APB, qui diffèrent de celles présentes dans le matériau massif en termes d'angles et de distances anion-cation. Cela entraîne des modifications dans l'intensité du super- du double- échange. Margulies et al., se basant sur des considérations purement géométriques et qualitatives, suggèrent que le couplage prédominant aux APB est une liaison Fe-O-Fe de super-échange à 180°, c'est-à-dire fortement antiferromagnétique²⁶. Ceci entraîne une forte diminution de l'aimantation à saturation dans les films de Fe₃O₄ par rapport au massif, comme on le verra par la suite. Cela pourrait expliquer les valeurs modestes des TMR constatés dans les MTJ avec des électrodes de Fe₃O₄, d'une part en perturbant le caractère demi-métallique des films, et d'autre part en empêchant l'existence d'états parallèles et antiparallèles bien définis.

Les travaux sur les APB publiés auparavant avaient été faits sur des films de Fe₃O₄(001) déposés sur MgO(001) (faible désaccord paramétrique, 0.1 %). Ceci permettait de proposer un mécanisme naturel pour la formation des APBs : le paramètre de maille du MgO étant très proche de la moitié de celui de Fe₃O₄, il peut être montré qu'une marche à la surface du substrat induit automatiquement une APB. Nous espérons que ces défauts puissent être évités ou tout au moins que leur densité soit réduite dans nos films, du fait du fort désaccord paramétrique entre le substrat et le film. Or, les premières images de microscopie électronique en transmission (TEM de l'anglais Transmission Electron Microscopy) ont mis en évidence que nos films Fe₃O₄(111) déposés sur α -Al₂O₃(0001) présentaient aussi des APB. Par ailleurs, les premières mesures magnétiques sur nos films ont montré qu'ils avaient le même problème d'approche à saturation difficile que les films Fe₃O₄(001) déposés sur MgO(001).

Néanmoins, l'étude du lien entre la microstructure des films et leur réponse magnétique comportait pour nous deux difficultés importantes, car nous réalisons au laboratoire uniquement la croissance et la caractérisation structurale et chimique, comme expliqué dans la partie I. Or, pour étudier le lien entre le magnétisme et la microstructure, nous avons besoin en plus de mesures systématiques de TEM, ainsi que d'une caractérisation magnétique des films.

Quoi qu'excitants, les débuts furent laborieux : Les mesures magnétiques n'ont pu se faire dans un premier temps que par le biais de collaborations ponctuelles, et par conséquent n'ont pas pu dépasser un stade relativement préliminaire. Nous avons collaboré en particulier avec les équipes de P. Beauvillain (IEF), F. Petroff (UMR Thales CNRS Univ Paris XI), M. Viret (DSM/DRECAM/SPEC) et B. Dieny (DSM/DRFMC CEA Grenoble). Les études systématiques des propriétés magnétiques des couches de magnétite et le « feed-back » rapide avec la croissance MBE n'ont été véritablement possibles qu'à partir de l'achat d'un VSM par le laboratoire (en 2003) puis d'un PPMS en 2004 qui nous a permis de réaliser également des expériences de magnéto-transport. La microscopie électronique, indispensable pour ce type d'études, a toujours été réalisée en collaboration avec des équipes spécialistes de la technique TEM : P. Bayle et P. Warin (CEA/DRFMC/SP2M), puis avec E. Snoeck et Ch. Gatel du CEMES à Toulouse.

L'explication de Margulies et al.²⁶, bien que très séduisante, ne se basait que sur des considérations géométriques très qualitatives et le lien *quantitatif* entre la densité des APBs et la saturation difficile restait à faire. En effet, l'approche de ce groupe, reprise par la suite par Eerenstein et al. consistait globalement à recenser la totalité des configurations géométriques possibles pour la liaison Fe-O-Fe de part et d'autre d'une APB puis à estimer les couplages magnétiques (J) à chaque nouveau type de liaison. Nous avons jugé que cette approche n'était pas très rigoureuse. En effet, les règles de Goodenough-Kanamori ne sont réellement utilisables que pour les géométries les plus simples (lorsque la liaison Fe-O-Fe forme un angle droit ou plat), et ne fournissent qu'une évaluation qualitative du super-échange. Dans ces conditions, évaluer le couplage à l'APB ne peut se faire qu'en additionnant des contributions d'amplitudes mal connues et de signes variables.

C'est pourquoi notre positionnement a été radicalement différent. Afin d'approfondir le lien entre les propriétés magnétiques anormales et les APB, nous avons ajusté l'approche difficile à saturation de nos films à l'aide d'une expression semi-analytique qui explique la diminution de l'aimantation due par les APB et la relie à leur densité, et utilise une valeur *effective* du couplage AF à la paroi. En effet, le film est considéré comme un ensemble de chaînes linéaires, chacune étant composée de deux chaînes semi-infinies séparées par une APB. Le couplage est supposé AF à la paroi. Nous avons ajusté l'approche à saturation des courbes de première aimantation de nos films de Fe₃O₄ d'épaisseurs entre 8 et 50 nm en utilisant uniquement un paramètre comme variable d'ajustement. Il semblait naturel de supposer que ce paramètre était proportionnel à la densité des APBs.

Par conséquent, nous avons cherché à estimer précisément les densités de parois, longueur caractéristiques et tailles de domaines liés aux parois d'antiphase, afin de discuter plus précisément les valeurs des paramètres du modèle magnétique, ainsi que les limites de celui-ci. Pour ce faire, une analyse statistique très détaillée a été appliquée aux images TEM. La richesse des informations obtenues nous a permis d'obtenir des informations additionnelles sur les mécanismes de croissance et nucléation des APD. Ce travail a été fait en collaboration avec L. Ponson, D. Bonamy et L. Barbier du DRECAM/SPCSI.

II.1.3.2 Etude de la polarisation de spin de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

La demi-métallicité du Fe_3O_4 avait été prédite par des calculs de structure de bandes et pouvait se justifier qualitativement par l'existence du double échange. Cependant, ce résultat n'avait pas été confirmé expérimentalement. Le caractère isolant du Fe_3O_4 à basse température rend inutilisables les méthodes de mesure de la polarisation en spin utilisant des supraconducteurs. Deux méthodes seulement sont donc utilisables pour étudier la polarisation en spin de ce matériau:

- La photoémission résolue en spin
- La mesure de la magnétorésistance de jonctions tunnel magnétiques

Dans le premier cas, la valeur obtenue, mesurée à la surface de l'échantillon, correspond bien, moyennant certaines précautions, à la polarisation en spin telle que prédite par les calculs. Dans le second, la situation est plus complexe: le matériau à étudier est alors en contact avec la barrière tunnel et il a été clairement établi que la grandeur P n'est pas caractéristique du matériau lui-même mais qui dépend étroitement de la barrière utilisée¹¹ (nature, état). De plus, on déduit la polarisation de l'électrode de Fe_3O_4 de façon indirecte, c'est-à-dire à partir de la formule de Jullière et en supposant connue la polarisation du couple barrière/deuxième électrode.

Les études de photoémission polarisée en spin faits sur des couches simples de Fe_3O_4 donnent des valeurs négatives, entre -80% et -40%³¹⁻³⁴, tandis que la valeur déduite à partir des mesures de TMR dans des jonctions $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ est positive (+16%)^{24,25}. Cela fait penser à un changement de signe de la polarisation de Fe_3O_4 par effet de la barrière, comme avait été rapporté pour d'autres couples électrode/barrière¹¹, mais des phénomènes plus complexes ne sont pas à exclure.

En tout état de cause, le paramètre pertinent pour le transport tunnel dépendant du spin n'est pas la polarisation de la couche de Fe_3O_4 , mais celle de l'interface Fe_3O_4 /barrière. Les valeurs de TMR les plus élevées utilisant une électrode de Fe_3O_4 ont été obtenues dans des jonctions $\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ déposées par sputtering (+43% à 4K)^{24,25}. Par ailleurs, l'alumine amorphe AlO_x apparaît comme le matériau de choix pour les barrières des MTJ diverses, montrant une TMR notable à l'ambiante.

Cet état des lieux nous a conduit à vouloir étudier la polarisation des couches de $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ préparées par MBE recouvertes d'une barrière d'alumine, le but étant d'éclaircir le problème de l'inversion du signe de P .

Notre valeur ajoutée était la possibilité de mesurer la P par les deux méthodes indépendantes (photoémission et TMR) sur un même échantillon, celui-ci étant en plus très bien caractérisé par ailleurs.

Mener à bien ce programme de recherche impliquait de réussir au préalable à faire croître une barrière tunnel d' Al_2O_3 continue et stœchiométrique sur un film de Fe_3O_4 sans affecter les propriétés de ce dernier. Le chapitre II.3 de ce mémoire détaille ce travail. La barrière d'alumine que nous avons déposée sur les films de Fe_3O_4 était cristalline (en l'occurrence $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), stœchiométrique et continue du point de vue électrique, ce qui constitue une première.

Tous les éléments étaient donc réunis pour mesurer la polarisation de spin de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par photoémission résolue en spin et par mesure de TMR dans des jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ (chapitre II.4).

II.2 Propriétés statistiques du réseau des parois d'antiphase des films minces de Fe_3O_4 . Influence dans les propriétés magnétiques anormales.

II.2.1 Les parois d'antiphase (APB) dans les films de Fe_3O_4 . Lien qualitatif avec la saturation difficile

Qu'est ce que c'est une paroi d'antiphase ?

De nombreux matériaux cristallisent dans des structures dont la maille peut se décomposer en deux sous réseaux, l'un occupant une fraction seulement des sites de l'autre. Ainsi, plusieurs dispositions des sous-réseaux sont équivalentes par symétrie, conduisant à l'existence de domaines d'antiphase en cas de coexistence de domaines de symétries différentes. De très nombreux matériaux peuvent posséder des parois et domaines d'antiphase (APD, Antiphase Domains), comme par exemple les alliages bimétalliques ordonnés³⁵; Le phénomène est également présent dans les ferrites en général³⁶ et le Fe_3O_4 en particulier, pour lequel le sous-réseau d'oxygène est continu tandis que le sous-réseau de fer peut être discontinu.

La maille de Fe_3O_4 est assez complexe. Les ions oxygène occupent l'une des positions notées 32e et forment un réseau cubique à faces centrées légèrement distordu. Les ions Fe occupent l'une des quatre positions 16d (sites octaédriques) et l'une des deux positions 8a (sites tétraédriques). Pour un réseau d'oxygène donné, il y a donc huit possibilités d'arrangements tridimensionnels, équivalents par symétrie, pour les cations fer.

Chaque îlot se formant sur la surface du substrat adopte un des sous-réseaux de cations possibles, tandis que le sous-réseau d'oxygène se forme en continuité avec celui du substrat. La formation des APB apparaît comme une conséquence naturelle du processus de croissance de films minces : Les îlots coalescent, il peut y avoir formation d'une APB si les îlots frontaliers ont adopté dès le départ des sous réseaux de cations différents. De façon surprenante, la formation d'APB est observée pour tous les substrats sur lesquels la croissance de Fe_3O_4 a été rapportée: MgO ^{25-30,37,38}], mais aussi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, platine³⁹, et même MgAl_2O_4 ⁴⁰ qui possède pourtant la même structure spinelle que Fe_3O_4 et devrait donc favoriser *a priori* l'un des huit sous réseaux de cations.

On peut montrer que le changement de symétrie de part et d'autre de la paroi équivaut à une translation du sous-réseau de fer d'un des six vecteurs $1/4 \langle 110 \rangle$. Pour définir une APB, il faut donner le plan de la paroi, en plus du vecteur de décalage, ces deux éléments étant *a priori* indépendants.

Lien APB-Saturation difficile

Les configurations géométriques pour les liaisons Fe-O-Fe présentes à la paroi diffèrent de celles présentes dans le matériau massif, et l'on sait que ce sont la distance et l'angle des liaisons Fe-O-Fe les paramètres qui déterminent l'intensité du super-échange. Margulies et al. distinguent 4 types d'APB dans leurs films de $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ en fonction de la direction de la paroi et conclut que toutes entraînent un couplage antiferromagnétique entre les domaines situés de part et d'autre de l'APB.

Ce couplage AF serait très fort et ne serait pas présent dans des échantillons volumiques. Les APB sont donc des frontières qui divisent des domaines F couplés

AF, ce qui les empêche de s'orienter tous parallèlement dans la direction champ H externe appliqué et se traduit par une approche difficile à saturation. En toute rigueur, la saturation n'est même jamais atteinte, même pour des champs appliqués très intenses.

Margulies et al. suggèrent que ceci est une propriété intrinsèque des films nanométriques de magnétite. Il est à noter que ces auteurs basent leur raisonnement dans des aspects géométriques (angle et distances des liaison Fe-O) qui donnent au mieux des informations qualitatives sur le super-échange entre ion Fe et qu'ils n'ont pas établi de lien entre les mesures magnétiques et la densité des APB.

II.2.1.1 Description des APB dans les films $Fe_3O_4(111)$

La croissance de Fe_3O_4 sur alumine se fait suivant la direction $[111]$. Les films de $Fe_3O_4(111)$ présentent un empilement hexagonal des plans d'oxygène, entre lesquels les atomes de fer viennent s'intercaler soit en site tétraédrique, soit en site octaédrique, comme le montre la figure II.3

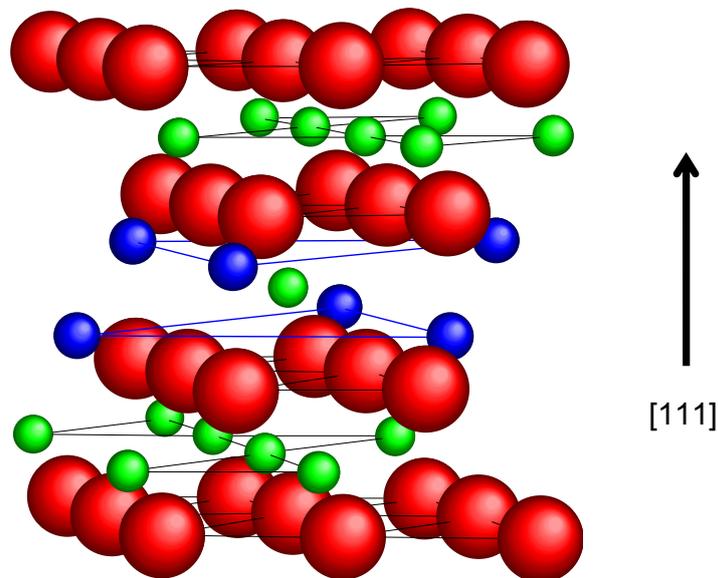


Figure II.3 Empilement cubique de la magnétite le long de l'axe $[111]$. Sphères rouges : oxygènes. Sphères bleues : fer en site tétraédrique. Sphères vertes : fer en site octaédrique.

Une étude détaillée de la structure des parois d'antiphase dans nos films de $Fe_3O_4(111)$ par microscopie électronique en transmission est publiée dans la référence⁴¹. Nous la reprenons brièvement ici.

Le changement de symétrie de part et d'autre de la paroi équivaut à une translation du sous réseau de fer d'un des six vecteurs $1/4 \langle 110 \rangle$. Pour définir une APB, en plus du vecteur de décalage, il faut donner le plan de la paroi, ces deux éléments étant a priori indépendants. La situation est donc extrêmement complexe. Deux critères sont essentiels pour caractériser une APB :

- le vecteur de décalage est-il dans le *plan de la paroi* ou pas ?
- Etant donné les nombreuses terminaisons possibles du $Fe_3O_4(111)$, le vecteur de décalage est-il dans le *plan du film* ou pas ?

Il faut signaler finalement que rien n'oblige la paroi d'antiphase à être perpendiculaire au plan du film.

Pour illustrer la complexité de la situation, nous donnons deux exemples de parois d'antiphase dans la figure II.4. On observe que ces APB séparent deux plans de sites octaédriques non équivalents et qu'elles donnent lieu à de nouvelles liaisons Fe-O-Fe qui n'existent pas dans le Fe_3O_4 idéal. En particulier, on observe des liaisons $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ formant un angle de 180° , ce qui correspond à un super-échange maximal d'après les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson.

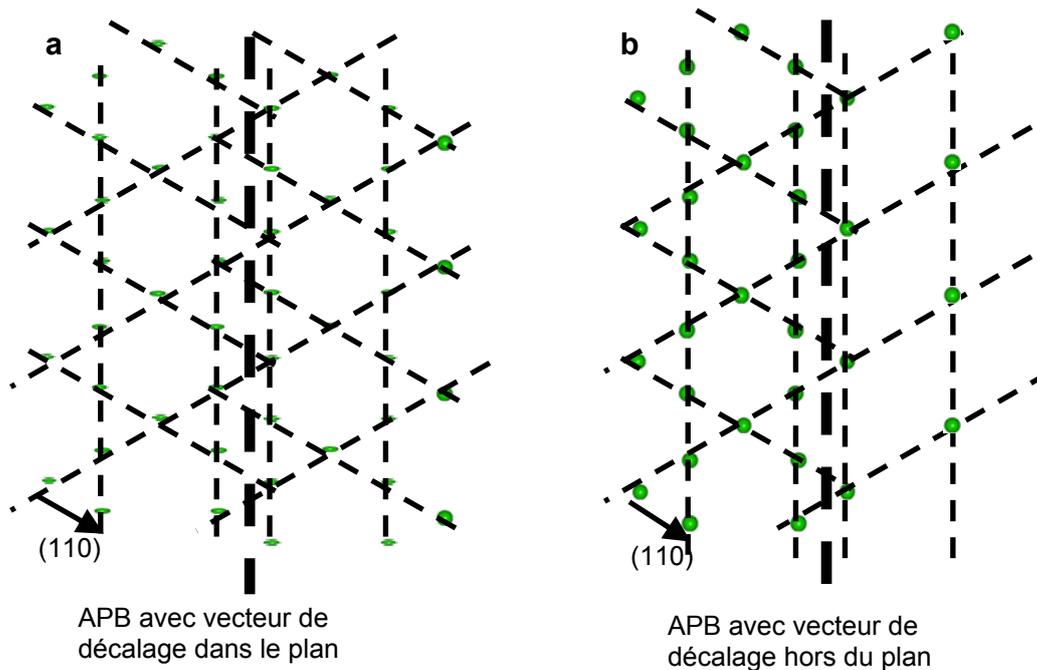


Figure II.4 Deux exemples de parois d'antiphase (zones grisées), projection dans le plan (111). (a) : paroi dans le plan [211] (perpendiculaire au plan du film), le vecteur de décalage $1/4[101]$ est dans le plan de la paroi. (b) : paroi également dans le plan [211], le vecteur de décalage $1/4[110]$ n'est pas dans le plan de la paroi.

La figure II.5 montre une image de microscopie électronique en transmission à haute résolution en coupe transverse mettant en évidence une paroi d'antiphase parallèle à la direction de croissance $[111]$. La direction $[11\bar{2}]$ est perpendiculaire à l'image. Le décalage correspond au schéma donné dans la figure II.4 (b).

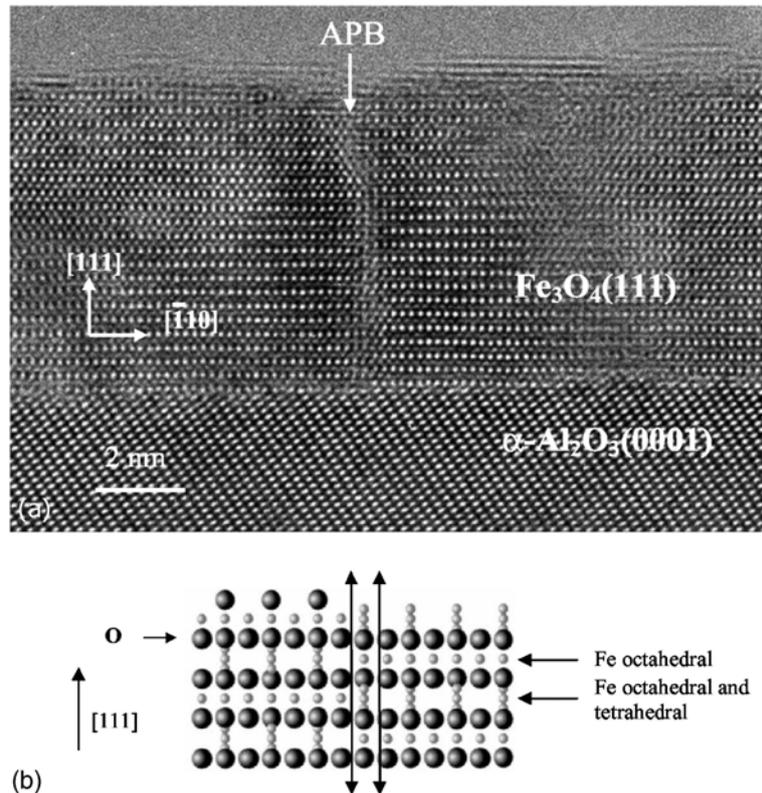


Figure II.5. Image de microscopie électronique en transmission à haute résolution en coupe transverse mettant en évidence une paroi d'antiphase parallèle à la direction de croissance [111]. La direction $[11\bar{2}]$ est perpendiculaire à l'image. Le décalage correspond au schéma donné dans la figure II.4 (b)

II.2.1.2 Diffusion des APB

Puisque ces défauts se forment aux tout premiers stades de la croissance, il semblait naturel de supposer que c'est à ce moment précis, lorsque les différents îlots coalescent que la densité d'APB est figée. Il a fallu attendre 2003 pour qu'une étude détaillée des APB soit rapportée dans la thèse de W. Eerenstein (Univ. De Groningen, Pays Bas)²⁷⁻³⁰ pour faire tomber cette idée reçue. W. Eerenstein et al. ont réalisé une étude systématique en TEM de l'évolution de la densité des APB en fonction du temps du dépôt (épaisseur des films) et du temps du recuit, pour une épaisseur donnée.

- 1- **La taille moyenne des domaines évolue comme la racine carrée de l'épaisseur du film** (figure II.6 (a)). Ceci n'est cependant pas interprété comme une forme de relaxation, qui serait provoquée par le coût énergétique croissant de la paroi au fur et à mesure que l'épaisseur du film augmente, mais est attribué à un mécanisme d'activation thermique, similaire à celui existant dans Cu₃Au⁴² (voir discussion, section II.2.5.2).
- 2- **Pour une épaisseur donnée, la taille des domaines augmente avec le temps de recuit** ((figure II.6 (b)). L'énergie d'activation obtenue est assez faible par rapport à celle observée dans d'autres matériaux contenant des parois d'antiphase, de l'ordre de 25 kJ.mol⁻¹.

Eerestein et al se sont intéressés à la taille des domaines d'antiphase, supposée reliée simplement à la densité d'APB. La méthode employée (interception linéaire) est simple et couramment utilisée pour mesurer des tailles de domaines, mais l'analyse statistique détaillée reportée plus loin nous a permis de montrer que cette méthode était mal adaptée au cas des domaines d'antiphase dans les films de Fe_3O_4 . De plus, dans ces travaux aucune caractérisation magnétique macroscopique des films n'est présentée. Comme dans les travaux de Margulies et al., les couplages AF sont déduits à partir des raisonnements géométriques.

La figure II.6 montre deux résultats importants obtenus par W. Eerenstein :

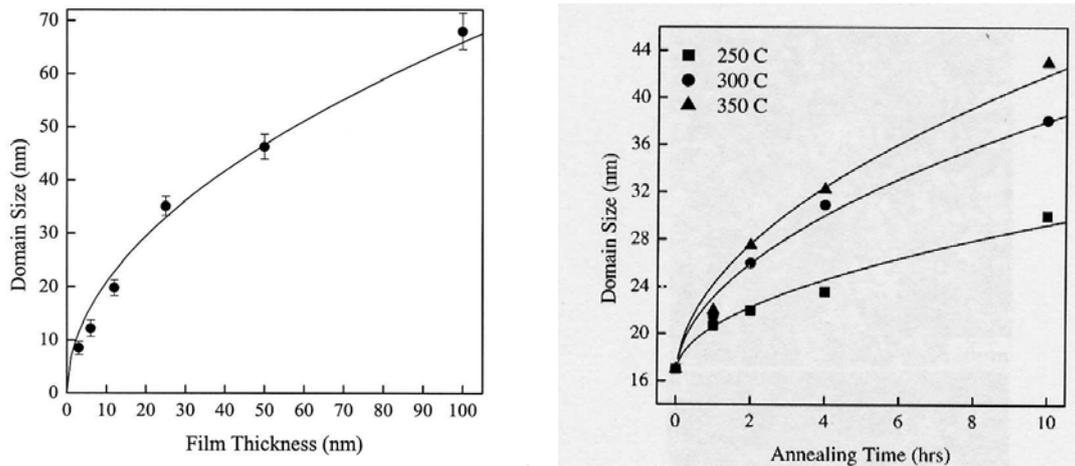


Figure II.6 Taille des domaines d'antiphase (mesurée par la méthode d'interception linéaire) en fonction (a) de l'épaisseur du film déposé et (b) du temps de recuit (à trois températures différentes), pour un film d'épaisseur donnée (d'après la référence Eerenstein)

II.2.2 Les propriétés magnétiques anormales des films de Fe_3O_4 par rapport aux échantillons massifs. Résultats sur nos films

Les échantillons massifs de Fe_3O_4 atteignent la valeur de M à saturation pour un champ appliqué d'environ 310 Oe, mais les couches minces n'atteignent pas la saturation même en appliquant des champs externes allant jusqu'à 70 kOe (Figure II.7).

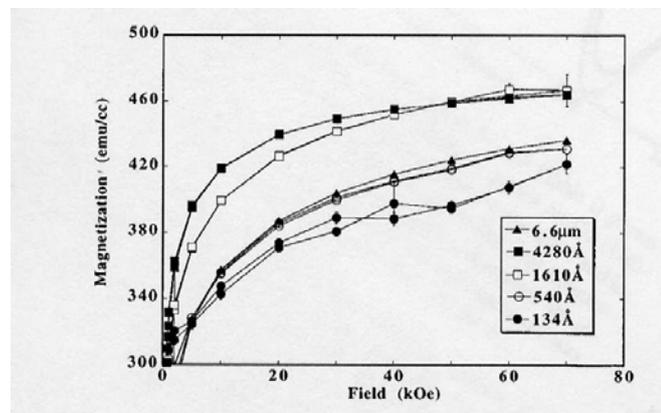


Figure II.7 Approche à saturation de films de Fe_3O_4 (001) épitaxiés sur MgO (d'après la référence Margulies et al. (PRB)).

Les travaux publiés par la suite ont corroboré cette affirmation : en effet, la saturation difficile était présente quelle que soit la méthode de croissance et le substrat utilisé⁴³.

La mesure systématique de la réponse magnétique des films minces de $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ déposés par MBE assistée par oxygène atomique sur des substrats de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ nous a permis de dégager les caractéristiques générales (coercivité, rémanence) de nos échantillons et de déterminer l'évolution de ces dernières en fonction de l'épaisseur déposée, entre 5 et 50 nm. Une synthèse de ces mesures est donnée dans la thèse d'A. Bataille⁴⁴

La figure II.8 montre un exemple typique de réponse magnétique, obtenue à température ambiante, pour un film de 50 nm d'épaisseur. Le cycle d'hystérésis mesuré avec le champ magnétique H appliqué dans le plan du film (dans lequel on ne mesure aucune anisotropie) montre une approche à saturation qui ne suit pas une loi usuelle. Le cycle n'est pas carré, le retournement d'aimantation est donc progressif.

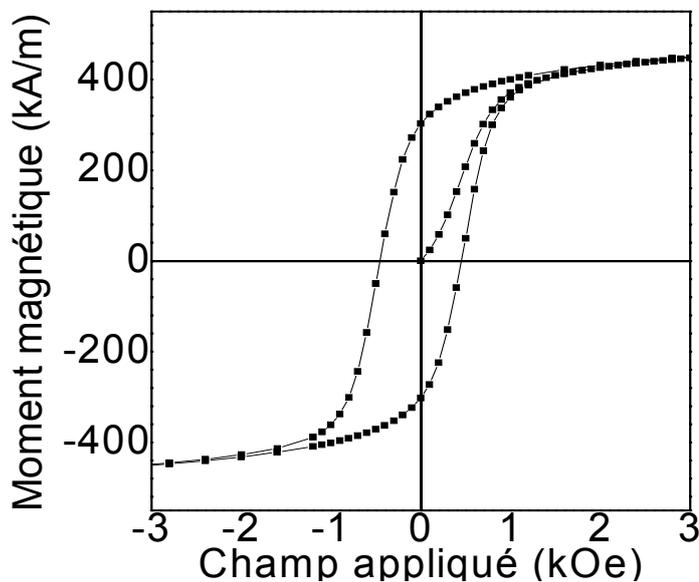


Figure. II.8 Exemple de réponse magnétique des films minces fabriqués au laboratoire (ici un film de $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ de 50 nm d'épaisseur). (a) Courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis obtenus pour H appliqué dans le plan du film.

La figure II.9 résume l'ensemble des mesures faites au cours de la thèse d'A. Bataille quant à la rémanence des films de Fe_3O_4 préparés au laboratoire.

En vue des caractérisations magnétiques et malgré une certaine dispersion, qui permet d'estimer le degré de reproductibilité atteint par le dispositif de croissance, 3 tendances se dégagent :

- 1- L'approche à saturation est difficile quelle que soit l'épaisseur du film, mais la difficulté de cette approche à saturation varie avec l'épaisseur.
- 2- La rémanence (tout comme la coercivité) diminue avec l'épaisseur des films.

3- Pour des épaisseurs supérieures à 25 nm, les propriétés évoluent peu : Pour H appliqué dans le plan du film, le rapport $M_R/M(20 \text{ kOe})$ se stabilise entre 60 et 65 % et la coercivité vaut environ 400 Oe.

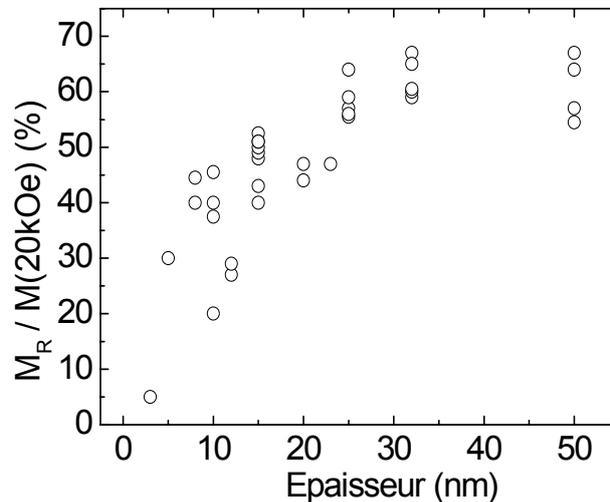


Figure II.9 aimantation rémanente en fonction de l'épaisseur des films de Fe_3O_4 (111) préparés au laboratoire. H est appliqué dans le plan (111). M_R est normalisée par rapport à $M(20kOe)$, le champ le plus élevé applicable dans notre VSM, qui n'est pas MS étant donné l'approche à saturation difficile des films.

II.2.3 Ajustement des courbes de première aimantation par un modèle des chaînes semi-infinies couplées AF et indépendantes

Nous pensons que recenser la totalité des configurations géométriques possibles pour la liaison Fe-O-Fe de part et d'autre d'une APB puis estimer le super-échange à chaque type de liaison, dans le but de déterminer la valeur du couplage magnétique n'est pas réalisable de façon rigoureuse.

C'est pourquoi notre positionnement a été radicalement différent par rapport aux travaux précédents comme explique dans le section II.1.3.1. Afin d'approfondir le lien entre les propriétés magnétiques anormales et les APB, nous avons ajusté l'approche difficile à saturation de nos films à l'aide d'une expression semi-analytique qui relie la diminution de l'aimantation à la présence des APB et utilise une valeur effective du couplage AF à la paroi.

Il s'agit d'un modèle assez simplifié, qui assimile le réseau des APB à un ensemble des chaînes unidimensionnelles semi-infinies, couplées antiferromagnétiquement et qui ne sont pas en interaction. Cette hypothèse s'appuie sur le fait que la liaison $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$ à 180° , présente (parmi d'autres) à certaines APB, est celle qui manifeste le super-échange le plus fort.

L'approche à saturation des films de Fe_3O_4 peut être décrite en adaptant un modèle initialement développé par Dieny et al. pour rendre compte du magnétisme

des multicouches Fe/Gd⁴⁵. On considère un ensemble de chaînes linéaires, chacune étant composée de deux chaînes semi-infinies séparées par une APB (voir figure figure II.10). Le couplage est supposé antiferromagnétique à la paroi. Dans ce modèle, seules les énergies Zeeman et d'échange entre spins premiers voisins sont prises en compte.

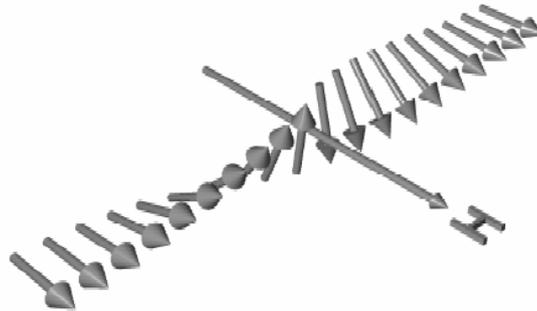


Figure II.10 Vue d'artiste d'une paroi d'antiphase. Le couplage à la paroi est supposé antiferromagnétique.

Pour une chaîne linéaire, c'est à dire pour une unité de surface de paroi d'antiphase, la diminution d'aimantation due à l'APB peut se calculer analytiquement :

$$\Delta M(H) = M_0 \left(1 - 2 \sqrt{\frac{A_F}{a^2 M_0 H}} (1 - \sqrt{2}) \right)$$

M₀ désigne le moment magnétique d'un spin multiplié par la densité des spins, c'est-à-dire l'aimantation mesurée lors que tous les spins sont alignés avec le champ extérieur.

A_F est la constante d'échange.

a la distance entre les chaînes,

L'expression précédente donne la perte d'aimantation d'une chaîne linéaire *individuelle*. Pour calculer la diminution d'aimantation pour l'ensemble du film, il faudrait sommer les contributions de toutes les parois. L'hypothèse la plus simple est de se dire que le ΔM global est proportionnel à la densité des chaînes, elle-même proportionnelle à la densité d'APB :

$$d_{\text{chaines}} \propto d_{\text{APB}}$$

Cela implique qu'on considère que *toutes* les APB entraînent un couplage antiferromagnétique et qu'elles sont indépendantes. Dans cette hypothèse, on obtient une dépendance de l'aimantation en fonction du champ appliqué de la forme :

$$M(H) = M_{\text{sat}} \left(1 - \frac{b}{\sqrt{H}} \right)$$

Avec

$$b = 2 \sqrt{\frac{A_F}{a^2 M_0}} (1 - \sqrt{2}) \quad x \propto d_{APB}$$

M_{sat} est l'aimantation à saturation et b un paramètre qui mesure la difficulté de l'approche à saturation des films. Dans ce modèle, le paramètre b est censé être directement proportionnel à la densité des chaînes (APB).

Cette expression de $M(H)$ a été utilisée pour ajuster les courbes de première aimantation des films de différentes épaisseurs, entre 8 et 50 nm. Les résultats de certains de ces ajustements sont présentés dans la figure II.11. L'aimantation de chaque échantillon a été normalisée par $M(H = 20 \text{ kOe})$, le champ maximal qu'on peut appliquer avec le VSM.

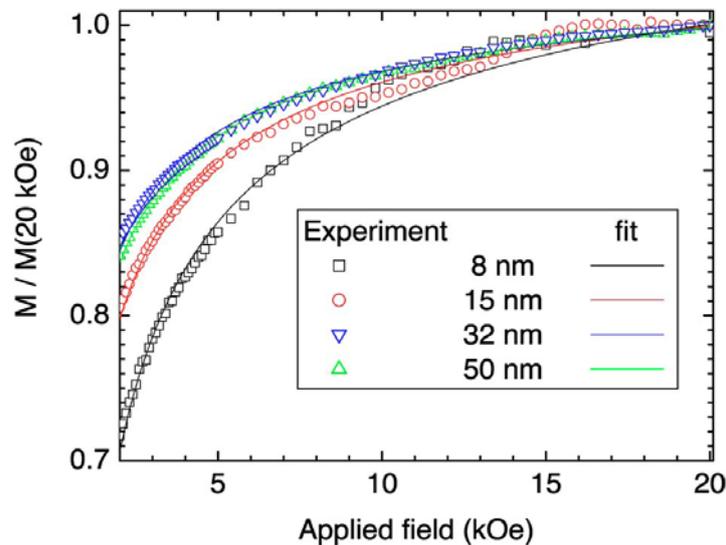


Figure II.11 Courbes de première aimantation des films de magnétite de différentes épaisseurs, ajustés par l'expression $M(H)$ décrite dans le texte en utilisant uniquement le paramètre b comme variable d'ajustement.

On constate que l'approche à saturation est convenablement reproduite en utilisant uniquement le paramètre b comme variable d'ajustement. La figure II.12 montre que b diminue légèrement avec l'épaisseur, les données ont été ajustées par une loi de puissance d'exposant -0.15.

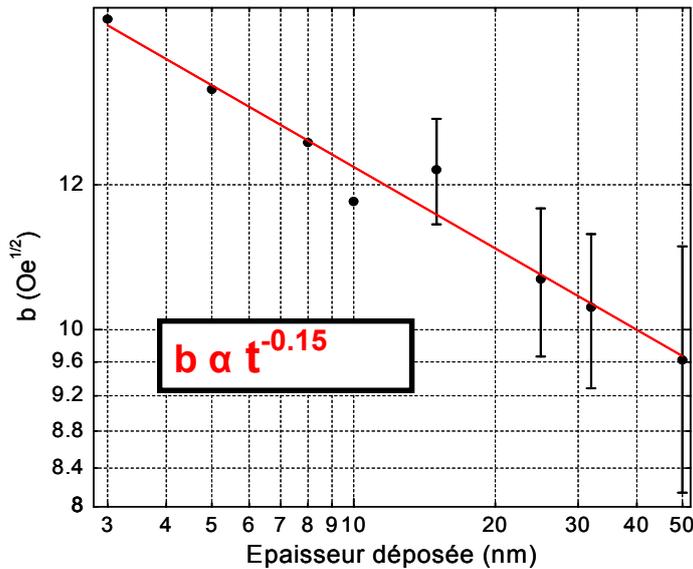


Figure II.12 Evolution du paramètre b en fonction de l'épaisseur du film en échelle log-log. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type calculé à partir des mesures de différents échantillons ayant la même épaisseur nominale et préparés suivant le même protocole de croissance. La ligne rouge correspond au meilleur ajustement par une loi de puissance, d'exposant -0.15 ± 0.01 .

II.2.4 Propriétés statistiques du réseau des APB dans nos films de $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$

Pour aller plus loin, il faut établir un lien quantitatif entre le paramètre b et la densité d'APB, et donc mesurer précisément cette dernière. Bien que simple en apparence, cette mesure s'est révélée délicate en pratique, et nous avons dû mettre au point des méthodes d'analyse élaborées. Ce travail très conséquent a été réalisé en collaboration avec C. Gatel et Etienne Snoeck (CEMES Toulouse) pour la réalisation des images de TEM en vue plane en champ sombre et avec L. Ponson, L. Barbier et D. Bonamy du SPCSI pour l'analyse statistique des images. Ce travail constitue une des premières utilisations des compétences en physique statistique présentes au sein du groupe « fracture » du SPCSI pour l'analyse détaillée des données obtenues dans une autre équipe, démarche qui a été plusieurs fois renouvelée depuis sur d'autres systèmes. Les résultats qui vont être décrits par la suite ont été publiés dans la référence⁴⁶.

La méthode la plus indiquée pour visualiser les parois d'antiphase est la microscopie en vue plane et champ sombre. Le principe de cette méthode est représenté à la figure II.13 : Pour imager les APBs, on sélectionne une tache de diffraction \vec{g} de type (220) dans le réseau réciproque - rappelons que les vecteurs de décalage sont du type $1/4 \langle 110 \rangle$ - parmi les trois possibles, on éteint tout ce qui ne montre pas de périodicité selon \vec{g} . C'est le cas des parois d'antiphase dont le

vecteur de décalage n'est pas colinéaire à \vec{g} , qui apparaissent dans la figure II.2.13 (d) comme des traits noirs. Les parois dont le vecteur de décalage est parallèle \vec{g} ne sont par contre pas affectées. On ne voit donc, en supposant une répartition homogène des vecteurs de décalage, que les deux tiers des parois d'antiphase sur une image donnée.

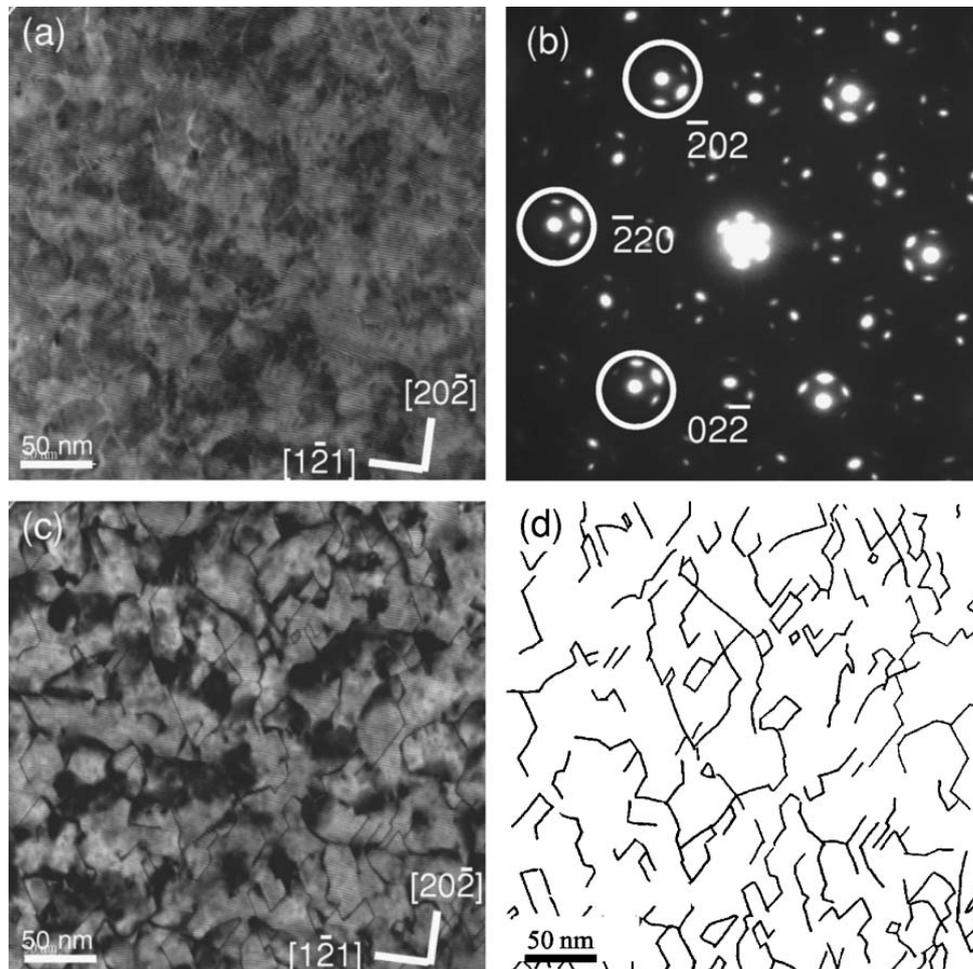


Figure II.13 Processus de visualisation des APBs. Exemple sur une image $325 \times 325 \text{ nm}^2$. (a) image TEM en champ clair. Les APBs apparaissent partiellement comme des lignes blanches. (b) Sélection du pic de diffraction pour réaliser les images en champ sombre. Les réflexions du type $(02\bar{2})$ sont signalées. (c) image en champ sombre en utilisant la réflexion $(0, 2, -2)$. (d) Exemple d'image binarisée obtenue à partir de l'image précédente afin de faire apparaître les parois d'antiphase

Pour réaliser cette étude, nous avons à disposition des séries d'images réalisées sur quatre échantillons, d'épaisseurs 8, 15, 32 et 50 nm. Comme on le voit sur la figure II.13 (d), le réseau formé par les APB est très irrégulier, et aucune longueur ou taille caractéristique n'apparaît au premier coup d'oeil. Dans ces conditions, la méthode classique de mesure des tailles de domaines (méthode dite « d'interception linéaire », qui consiste à compter le nombre de parois coupant une ligne droite tracée sur l'image) nous est apparu trop simpliste, ce que notre analyse ultérieure a confirmé. Nous nous sommes en effet livrés à une analyse détaillée de

nos images dont les apports par rapport aux travaux antérieurs (tant les nôtres que ceux des autres groupes) sont de trois ordres :

- 1) Nous avons précisé les hypothèses faites implicitement par les méthodes simples d'analyse d'image telles que l'interception linéaire, et montré que notre système les vérifiait effectivement. Nous insistons sur le fait que ceci n'a en fait rien d'évident a priori.
- 2) Nous avons mesuré non seulement la taille moyenne des domaines, mais aussi la distribution de taille, et montré qu'elle suit une loi statistique simple.
- 3) Nous avons introduit rigoureusement une longueur caractéristique du réseau d'APB.

II.2.4.1 Taille des domaines d'antiphase

Pour obtenir la taille des APD en fonction de l'épaisseur des films, nous avons procédé de la façon suivante : Tout d'abord, pour chaque image, nous avons « compté » *pour chaque direction de l'image* le nombre de pixels « blancs » entre les APB (pixels « noirs »). L'emploi d'image binarisée a permis d'informatiser cette procédure.

La figure II.14 montre la distribution statistique de la taille des APD, dans une direction arbitraire d'une image binarisée correspondante à un film de 15 nm d'épaisseur. Cet exemple est représentatif des distributions obtenues pour l'ensemble des clichés binarisés, et pour toutes les directions de chaque image.

Pour une direction arbitraire, la probabilité cumulée (obtenue par intégration de la densité de probabilité) peut être ajustée par une loi exponentielle du type :

$$C(x) = 1 - e^{-x/x_0}$$

Nous obtenons $x_0 = 20.6$ nm dans notre exemple. Cette expression de la probabilité cumulée correspond à une distribution exponentielle des tailles des APD de la forme :

$$P(x) = \frac{1}{x_0} e^{-x/x_0}$$

Où x_0 désigne à la fois la moyenne et l'écart type de la distribution de tailles. Ceci souligne l'imprécision intrinsèque de la méthode d'interception linéaire, surtout lorsque celle-ci est implémentée manuellement et que seul un petit nombre de lignes est tracé sur l'image. La distribution exponentielle des tailles de domaine est par ailleurs la réminiscence d'une distribution Markovienne des centres de nucléation.

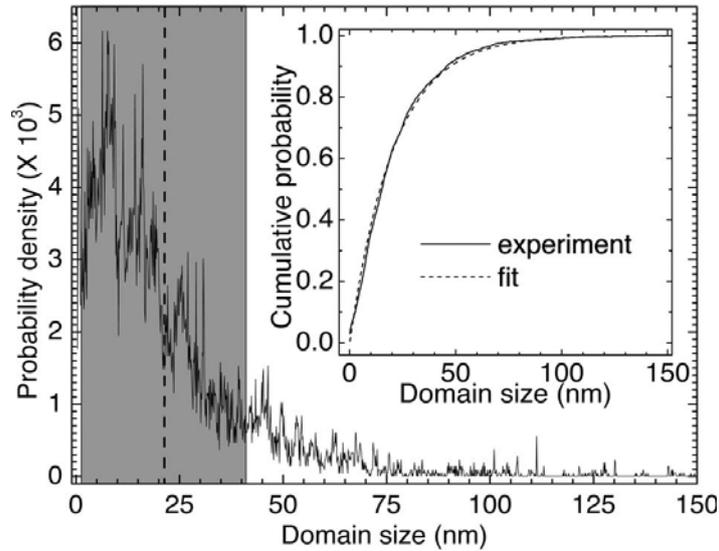


Figure II.14 Distribution statistique de la taille des domaines d'antiphase dans une direction arbitraire d'une image de TEM en champ sombre binarisé, correspondante à un film de 15 nm d'épaisseur. L'insert montre la probabilité cumulée, qui est très bien reproduite par une loi exponentielle du type $C(x)=1-e^{-x/x_0}$. Pour cette direction en particulier, nous mesurons une taille (D) des APD de 20.6 nm et une déviation standard (σ_D) de 19.7 nm. La région en sombre correspond à l'intervalle $[D-\sigma_D, D+\sigma_D]$.

Pour chaque image binarisé, nous définissons \bar{D} , la taille moyenne des APD, en ajustant $C(x)$ suivant l'équation $C(x)=1-e^{-x/x_0}$, puis en moyennant les x_0 obtenus sur toutes les directions. Cette procédure permet d'éviter d'avoir des valeurs dépendantes de la direction de mesure.

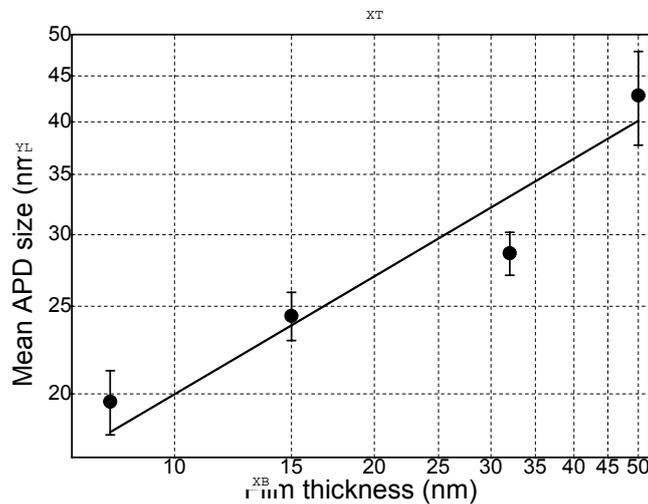


Figure II.15 Taille moyenne des domaines d'antiphase en fonction de l'épaisseur du film en échelle log-log. Les bars d'erreur correspondent à la déviation standard de la mesure, réalisée dans plusieurs images provenant d'un même échantillon. Le trait continu correspond au meilleur ajustement, avec une loi de puissance d'exposant $+0.45 \pm 0.1$.

La variation de \bar{D} en fonction de l'épaisseur des films est montrée dans la figure II.15. On constate une évolution de la taille des domaines avec l'épaisseur du

film en \sqrt{h} , h étant l'épaisseur des films. Une dépendance similaire a été rapportée dans le cas des films de $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ sur des substrats de $\text{MgO}(100)$ (figure II.6).

II.2.4.2 Longueur caractéristique et densité des APB

Les méthodes statistiques usuelles décrivent mal notre réseau de parois d'antiphase, qui a une géométrie très complexe et irrégulière. En effet, on constate une dispersion extrême : l'écart type est intrinsèquement égal à la moyenne, et la valeur moyenne est très différente de la valeur la plus probable.

Pour étudier les propriétés statistiques des APB, une analyse fractale a été appliquée aux images binarisées, dans lesquelles les APB sont représentées par des traits d'un pixel d'épaisseur. L'algorithme utilisé (décrit en détail dans la thèse d'Alexandre Bataille [45] et dans la ref [47] est basé sur la notion de rayon de gyration.

Si on considère un ensemble de points N de coordonnées (x_i, y_i) et en appelant (x_M, y_M) les coordonnées du centre de masse, le rayon de gyration est défini par l'expression suivante :

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [(x_i - x_M)^2 + (y_i - y_M)^2]}$$

La dimension fractale (a priori non entière) de l'objet d_f , N et R_g sont reliés par l'expression⁴⁷:

$$N \propto R_g^{d_f}$$

En pratique, nous avons commencé par choisir une distribution logarithmique de disques de rayon $\{R_D\}$. Pour les petits disques, l'image initiale est subdivisée en sous-images, de façon à ce que chaque sous-image contienne un seul disque de taille R_D (figures II.16 a et b). Ensuite, N et R_g sont calculés pour chaque disque. Pour des grands R_D , les disques peuvent se superposer pour améliorer la statistique (figure II.16 (c)). Dans chacun des disques, on détermine les pixels correspondants aux APB, et on calcule N et R_g selon les expressions ci dessus.

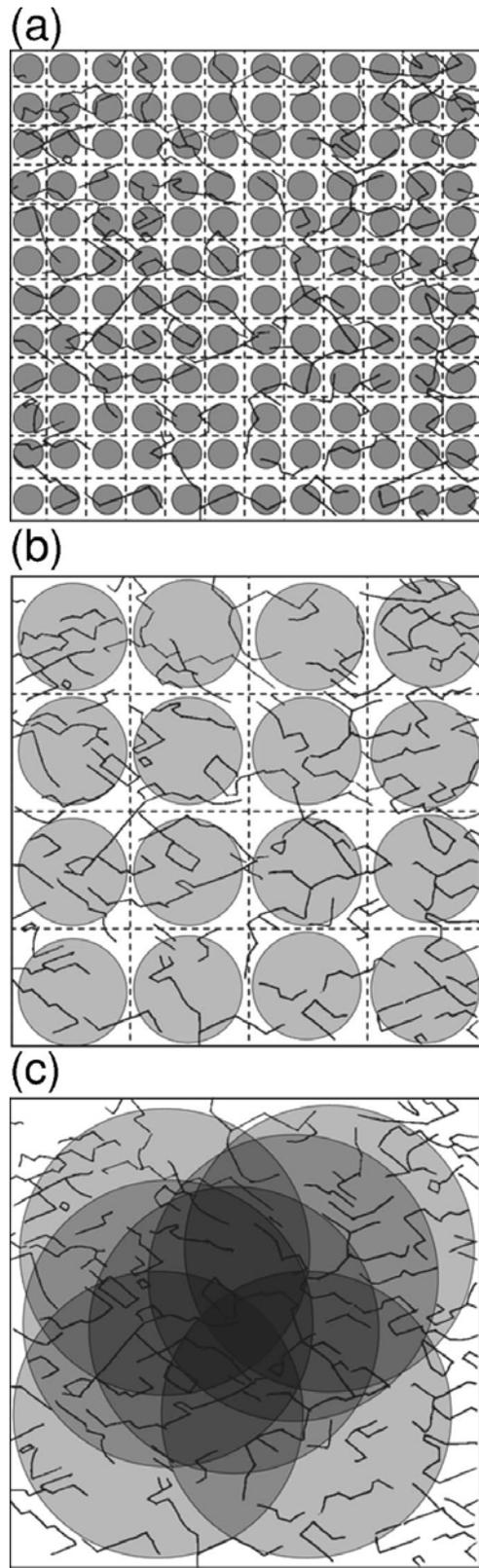


Figure II.16 Principe de la mesure de la dimension fractale en utilisant le rayon de gyration. Pour des disques suffisamment petits, l'image initiale est divisée en sous-images contenant un seul disque de rayon R_D , (a) et (b). Pour des disques de rayon plus grand, nous avons admis la superposition des disques pour améliorer la statistique (c).

La figure II.17 montre des exemples de l'analyse fractale (N en fonction de R_g) pour les 4 épaisseurs étudiées. Tous les échantillons présentent un comportement similaire, avec deux régimes clairement définis :

- i) Pour des R_g petits, les données peuvent s'ajuster avec une loi de puissance d'exposant proche de 1.
- ii) Pour des rayons plus grands, l'exposant de la loi de puissance est très proche de 2.

Le premier régime correspond à la dimension des objets individuels et est attendu. Le second décrit la géométrie de l'ensemble du réseau des APB, et a d'importantes conséquences sur la possibilité de définir une densité d'APB. Le tableau de la réf [47] donne les valeurs précises des dimensions fractales avant et après le crossover.

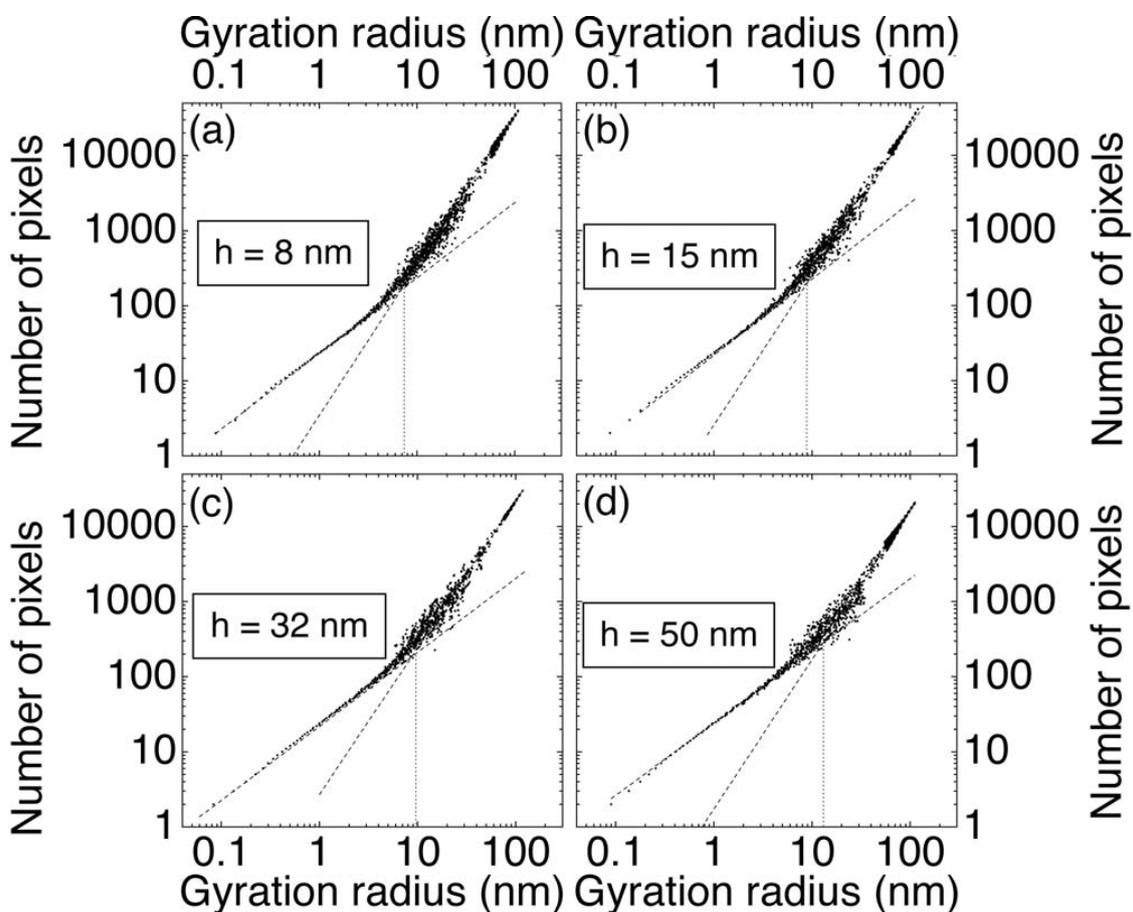


Figure II.17 Exemples des analyses fractales pour les 4 épaisseurs étudiées. Les figures représentent le nombre de pixels N en fonction de R_g , en échelle log-log. Les lignes discontinues correspondent aux ajustements avec des lois de puissance, l'exposant avant le « crossover » est proche de 1 et 2 après. Les lignes en pointillé indiquent la valeur de la longueur caractéristique des APB, définie comme le rayon de gyration au crossover.

Longueur caractéristique des APB :

On définit la longueur caractéristique (l_0) des APB, comme la valeur du rayon de gyration au « crossover » des deux régimes. La figure II.18 représente l_0 en fonction de l'épaisseur des films.

Densité des APB

La façon la plus simple de mesurer la densité des APB à partir d'un cliché TEM est d'additionner les pixels qui correspondent à une APB et normaliser cette somme par l'aire de l'image. Toutefois l'existence même de la notion de densité n'est garantie dans notre système que par la valeur de la dimension fractale du réseau des APB.

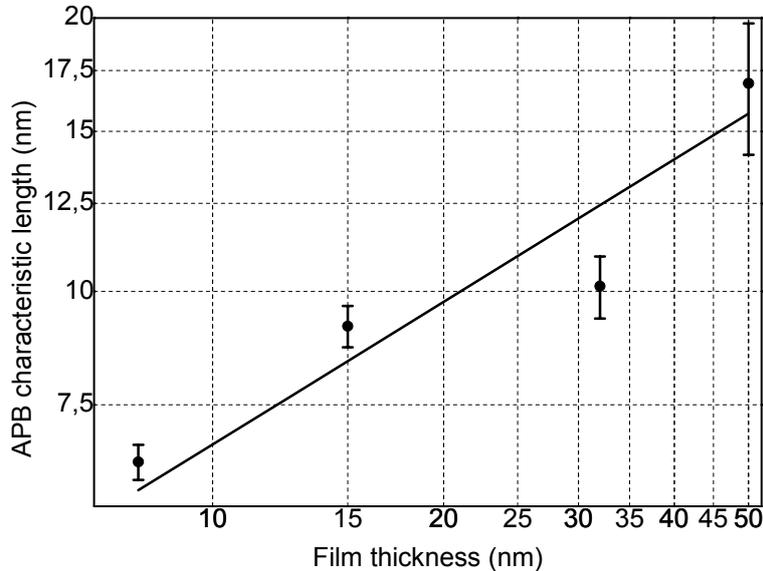


Figure II.18 Longueur caractéristique des APB en fonction de l'épaisseur déposée (échelle log-log). Les barres d'erreur correspondent à l'écart type de la mesure, réalisé dans plusieurs images provenant d'un même échantillon. La ligne est un ajustement en loi de puissance, avec un exposant 0.5 ± 0.15 .

La densité $\rho(R)$ calculé dans un disque de rayon R qui contient $N(R)$ pixels correspondants à des APBs est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(R) = \frac{N(R)}{\pi R^2} \approx R^{d_{f,2}-2}$$

Ou $d_{f,2}$ est la dimension fractale après le crossover. La démonstration de cette expression est détaillée dans la référence [47]. Elle montre que dans les systèmes physiques qui n'ont pas une dimension fractale entière (cristaux présentant une croissance dendritique⁴⁸, parois de domaines dans des systèmes désordonnés⁴⁹, etc.) on ne peut pas calculer la densité par cette méthode, car elle dépendrait de la taille de l'image. Cette relation implique aussi que, puisque le second régime est bien atteint pour toutes nos images, la densité calculée à partir de celles-ci est bien la « vraie valeur », et qu'il est inutile de considérer des images à plus grand champ. Nous sommes ainsi en mesure de lever un doute fréquemment associé aux mesures locales telles que le TEM.

Afin d'améliorer la statistique, ρ a été évaluée en utilisant un grand nombre de disques de $R > l_0$, et définie comme leur valeur moyenne. La figure II.19 représente ρ

en fonction de l'épaisseur des films. Cette densité décroît en première approximation comme \sqrt{h} .

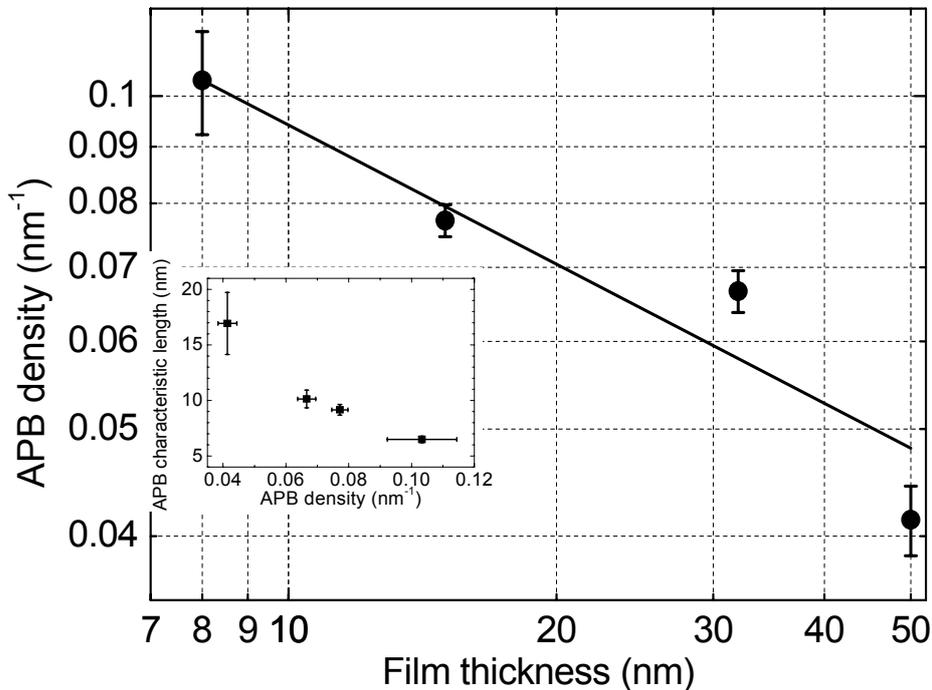


Figure II.19 Densité d'APB en fonction de l'épaisseur déposée (échelle log-log). Les bars d'erreur correspondent à l'écart type de la mesure, réalisé dans plusieurs images provenant d'un même échantillon. La ligne est un ajustement en loi de puissance, avec un exposant 0.4 ± 0.1 . L'insert représente l_0 en fonction de ρ .

L'insert représente l_0 en fonction de ρ . Leur proportionnalité vient donner par l'expression $l_0 \cong 0.7/\rho$, ce qui est directement lié aux deux dimensions fractales du réseau d'APB (et n'est donc pas vrai dans le cas général).

II.2.5 Discussion

II.2.5.1 Lien quantitatif entre la densité des APB et l'approche difficile à la saturation

Dans la section II.2.3 nous avons développé un modèle dans le but d'expliquer pourquoi les films de Fe_3O_4 ne parviennent pas à atteindre la saturation magnétique. Dans ce modèle, on assimile le réseau des APB à un ensemble de chaînes linéaires, chacune étant composée de deux chaînes semi-infinies couplées AF. (voir schéma de la figure II.10). Dans ce modèle, on fait aussi l'hypothèse de ce que les APB n'interagissent pas entre elles du point de vue magnétique.

On arrive à une expression pour la diminution d'aimantation due au réseau des APB en fonction du champ appliqué dans laquelle on fait intervenir un paramètre b , qui mesure la difficulté de l'approche à saturation des films. Ce paramètre b est

considéré par construction proportionnel à la densité des APB. En effet, si les APB sont indépendantes, la perte de l'aimantation doit être proportionnelle à la surface totale des APB divisé par le volume, c'est-à-dire leur densité ρ . Nous avons ajusté de façon satisfaisante les courbes de première aimantation correspondantes à différentes épaisseurs en variant uniquement ce paramètre b .

Dans la section II.2.4 nous avons obtenu la dépendance de ρ avec l'épaisseur des films en appliquant une analyse détaillée aux images TEM binarisées. En combinant les dépendances de ρ et b avec l'épaisseur h ,

$$\begin{array}{l} \rho \propto h^{-0.4} \\ b \propto h^{0.15} \end{array} \quad \Rightarrow \quad b \propto \rho^{1/3}$$

Nous obtenons que b n'est pas une fonction linéaire de ρ . Cela indique que les hypothèses de notre modèle unidimensionnel pour rendre compte de l'approche à saturation sont trop fortes. La réalité est sans aucun doute beaucoup plus complexe, le passage du comportement d'une chaîne isolée à celui du film dans son entier n'est pas évident. Le modèle unidimensionnel, qui a bien reproduit le comportement magnétique d'autres systèmes, montre ses limites pour celui-ci.

Le manque de linéarité entre b et ρ indiquerait que les APB ne sont pas indépendantes entre elles. Pour approfondir ce point, nous avons réalisé des calculs de micro-magnétisme simulant le comportement des chaînes de spins contenant deux APB (voir détails dans la référence 47). Dans les simulations, la distance entre les APB variait entre 5 et 40 nm. Quand les APB sont suffisamment éloignées, l'angle entre le champ appliqué et les spins de l'APB est toujours de 90°, ce qui est à l'origine de la saturation difficile, même pour des champs très élevés. Quand deux chaînes sont suffisamment éloignées, l'angle entre H et les spins de la paroi est plus faible. La proximité de deux chaînes faciliterait donc l'alignement avec un champ magnétique externe. Pour que deux APB puissent être considérées comme indépendantes, elles doivent être séparées d'une distance supérieure à 40 nm. Nous constatons que ce n'est que rarement le cas, car la longueur caractéristique des parois l_0 (qui est aussi en première approximation l'éloignement caractéristique de deux parois) est bien inférieure, de l'ordre de 10 nm. b dépendrait donc d'une densité « effective » des APB, celles qui sont suffisamment éloignées. Par conséquent, l'influence de la densité d'APB dans le paramètre b n'est pas directe.

De plus, le caractère très irrégulier du réseau des APB donne de nombreuses jonctions de trois APB qui peuvent engendrer des situations de frustration magnétique, entraînant une configuration des spins bien plus complexe que celle supposée par le modèle.

Finalement, l'hypothèse que toutes les APB présentent un couplage AF est une hypothèse très forte. Il a été montré que les coefficients de couplage magnétique (J) peuvent être très variables en signe et en intensité, en fonction des distances Fe-O et de l'angle Fe-O-Fe de part et d'autre des APB^{29,30}.

L'approfondissement de cette étude suppose le développement d'un modèle où la complexité du système, en particulier la distribution des tailles de domaines, soit mieux prise en compte.

II.2.5.2 Mécanismes de nucléation et croissance des domaines d'antiphase

La géométrie du réseau des APB dans les films de Fe_3O_4 est la conséquence d'un processus de nucléation-croissance des APD très particuliers. L'analyse des propriétés statistiques du réseau des APB a été faite initialement pour expliquer le comportement magnétique anormal des films. Il nous a aussi permis par la même occasion d'obtenir des informations essentielles sur les mécanismes de formation d'un tel réseau.

La cinétique de croissance des domaines en général peut se décrire par une loi de puissance de la forme $L \sim t^z$, L étant la taille caractéristique des domaines, t le temps et z un exposant qui dépend fortement de la nature du processus de mise en ordre. Cet exposant est néanmoins indépendant de la dimension du système et de la dégénérescence de l'état ordonné^{50,51} (dans notre cas, les 8 variantes des APB dans Fe_3O_4).

On distingue deux types de systèmes :

- Le paramètre d'ordre est conservé pendant la mise en ordre (croissance homoépitaxiale, par exemple). Dans ce cas, $z = 1/3$.
- Le paramètre d'ordre ne se conserve pas (par exemple, mise en ordre chimique ou ferromagnétique). Dans ce cas, $z = 1/2$.

Nous avons montré que la taille moyenne des APD ainsi que la longueur caractéristique l_0 des APB ont une dépendance avec l'épaisseur en \sqrt{h} . Etant donné que les flux de Fe et O sont maintenus constants tout au long de la croissance, cela équivaut à une dépendance avec le temps du même type en \sqrt{t} , c'est-à-dire un système dans lequel le paramètre d'ordre ne se conserve pas. Cette dépendance de l'épaisseur avec le temps de dépôt ou de recuit a été observée aussi dans le cas des films de $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ sur des substrats de $\text{MgO}(100)$ (voir figure II.6 et refs. [27-30]), ce qui indiquerait qu'il s'agit d'une propriété intrinsèque du réseau des APB dans les films de Fe_3O_4 .

D'un autre côté, un exposant 1/2 est généralement trouvé dans l'ordonnement chimique avec la température d'alliages métalliques binaires en volume⁵² et en surface^{53,54}. Nous sommes donc tentés d'évoquer les mêmes processus de mise en ordre chimique pour expliquer l'agrandissement des APD dans les films de Fe_3O_4 .

Le facteur limitant le grossissement des APD serait l'ordre chimique du sous réseau des cations fer. On imagine la mise en ordre comme l'échange local de deux atomes de part et d'autre de l'APB, ce qui aurait comme effet un déplacement de cette dernière et un agrandissement des domaines. L'ordre chimique se mettrait en place après la complexion des premières monocouches, qui serviraient comme « template ». Comme dans les alliages bi-métalliques, le mécanisme de déplacement des APB serait purement cinétique, indépendante du coût énergétique et de la présence des APB.

La dimension fractale proche de 2 après le crossover, qui caractérise la géométrie de l'ensemble du réseau des APBs, est compatible avec un mécanisme d'agrandissement des APDs par maturation, comme décrit plus haut. Ce scénario exclurait un mécanisme d'agrandissement des APD par coalescence des APBs ainsi que l'auto-organisation du réseau des APB.

D'autre part, les dimensions fractales du réseau des APBs sont aussi une conséquence de la répartition aléatoire (Markovienne) de sites initiaux de nucléation sur le substrat.

Comme on verra dans le chapitre II.4, la taille des domaines de nos films (dizaines de nm) n'est pas compatible avec les exigences de l'électronique de spin, étant donné que la taille des motifs faits actuellement par lithographie est entre 2 à 3 ordres de grandeur supérieure. D'après nos résultats présentés dans ce chapitre, les deux facteurs avec lesquels on pourrait intervenir pour agrandir la tailles des APD (i. e. minimiser la densité des APBs) sont la distribution Markovienne initiale des centres de nucléation et la cinétique locale des cations Fe dans les l'APB. Ces deux possibilités seront évoquées dans la discussion générale de la partie II (chapitre II.5).

II.3 Croissance d'une barrière tunnel d' Al_2O_3 cristalline sur Fe_3O_4

Dans le but de mesurer la polarisation de spin de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ par photoémission résolue en spin et la TMR des jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$, nous avons étudié la croissance d'une barrière tunnel d' Al_2O_3 continue et stoechiométrique sur nos films de Fe_3O_4 . Ces travaux sont décrits dans cette section. Ils sont partiellement publiés dans la référence [55].

Il y avait deux points importants à vérifier :

- Les éventuelles modifications de la couche de Fe_3O_4 par le dépôt subséquent de la couche d'alumine.
- La continuité électrique, la stoechiométrie ainsi que la structure cristalline de la barrière d'alumine.

III.3.1 Influence du dépôt d' Al_2O_3 sur le film de Fe_3O_4

Des procédés d'élaboration d' AlO_x amorphe simples et robustes ont été mis au point pour ces systèmes à *électrodes métalliques* (cobalt, CoFe, permalloy...). Les avantages de ces films amorphes résident dans leur très faible rugosité, leur continuité (même pour des épaisseurs inférieures au nanomètre) et le caractère inerte de la surface obtenue une fois le film élaboré. Une méthode qui a donné d'excellents résultats est la post-oxydation d'une couche d'aluminium métal par un plasma d'oxygène et d'argon. Cette méthode montre une bonne reproductibilité, et permet la fabrication de barrières plus homogènes⁵⁶. Elle s'est révélée très bien adaptée aux jonctions tunnel à électrodes métalliques, amenant des TMR importantes à température ambiante⁵⁷.

Cette méthode semble difficilement utilisable pour la croissance d'alumine sur un autre oxyde, puisque l'aluminium a très fortement tendance à réagir avec l'oxygène de la couche servant de substrat⁵⁸. Les expériences réalisées au laboratoire ont nettement confirmé l'inadaptation de la méthode aux dépôts de barrières sur oxydes. La figure II.20 montre que le spectre XPS des film de 15 nm de Fe_3O_4 est profondément modifié après que le film ait été recouvert d'1 nm d'aluminium métallique (voir réfs. 44 et 56).

En effet, le pic $\text{Fe } 2p_{3/2}$ apparaît dédoublé ; le pic principal étroit est attribuable à la forme métallique du fer tandis que le pic dû à la forme oxydée n'apparaît plus que comme un épaulement. L'XPS à la raie $\text{Al } 2p$ montre par ailleurs que celui-ci est essentiellement présent sous sa forme oxydée (pic centré autour de 74 eV), tandis que le signal correspondant à la forme métallique (pic centré à 72 eV) n'est visible, là aussi, que comme un épaulement. Le dépôt d'une couche d'Al métallique entraîne une forte détérioration du Fe_3O_4 recouvert à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AlO}_x$, très probablement irréversible en raison des énergies de formation des différents composés (fig. II.20).

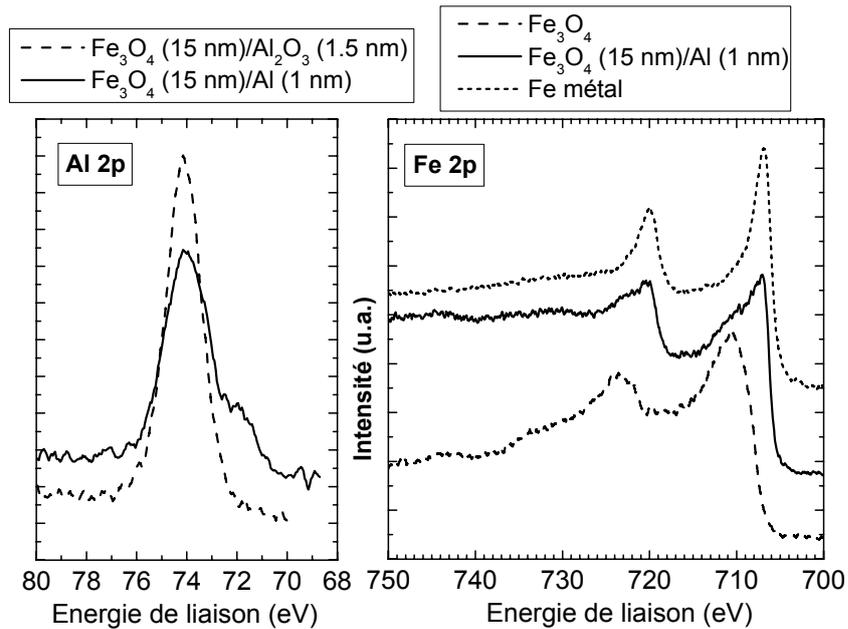


Figure II.20 Spectres XPS de l'Al 2p et le Fe 2p après le dépôt d'une couche d'aluminium métal.

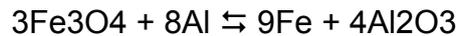
Par conséquent, nous avons entrepris de faire croître un film d'alumine sur Fe_3O_4 par codépôt en utilisant la source d'oxygène atomique et une cellule de Knudsen contenant de l'aluminium métallique. La demi-métallicité supposée de Fe_3O_4 étant très sensible à la structure cristalline, il nous fallait une méthode de croissance que n'affecte pas la couche de Fe_3O_4 inférieure.

Lors de l'élaboration des multicouches, les films d'alumine sont déposés à la suite de ceux de Fe_3O_4 . Il ne nous a pas paru alors envisageable de changer la température de dépôt entre les deux couches, en raison de l'inertie thermique de l'échantillon et de son support. La croissance de Fe_3O_4 s'étant montrée assez sensible à la température du substrat⁵⁹, nous avons choisi de fabriquer les bicouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ à la température optimale pour la croissance de Fe_3O_4 , évaluée à 450 °C. Une fois la température fixée, deux paramètres seulement sont contrôlables par l'expérimentateur, à savoir le flux d'aluminium et la pression d'oxygène dans la cavité RF.

Les oxydes de fer ont un diagramme de phase complexe, Fe_3O_4 pouvant être vu comme une forme intermédiaire au sein d'un continuum allant de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à FeO. Dans nos essais de croissance d' Al_2O_3 , nous avons donc systématiquement mesuré les spectres XPS au niveau Fe 2p une fois la couche de Fe_3O_4 recouverte par l' Al_2O_3 . Ceci est possible tant que la couche d'alumine n'est pas trop épaisse : le libre parcours moyen d'électrons ayant une énergie cinétique de 800 eV est d'environ 1.5 nm dans les oxydes, et en pratique le signal de la raie de photoélectrons Fe 2p, bien qu'atténué, reste exploitable tant que l'épaisseur d' Al_2O_3 ne dépasse pas 5 nm.

La figure II.21 montre le résultat de deux séries d'expériences réalisées soit à flux d'aluminium constant (a), soit à flux d'oxygène constant (b). Dans les deux cas, il est possible d'obtenir des conditions de dépôt (i. e. des valeurs relatifs des flux d'Al et

d'O) qui nous donnent un spectre très semblable à celui d'un film de Fe_3O_4 non recouvert par de l'alumine. D'un point de vue thermodynamique, la réaction :



favorise pourtant fortement la formation d' Al_2O_3 . Le contrôle de la stœchiométrie de Fe_3O_4 à l'interface avec Al_2O_3 est donc d'origine purement cinétique. Cette remarque est encore renforcée par le fait que les conditions de dépôt conduisant à une interface optimale sont indépendantes de l'épaisseur d' Al_2O_3 déposée : tout se joue pendant les tous premiers stades du dépôt d' Al_2O_3 . Comme le montre la figure II.21, la fenêtre de conditions favorables est assez étroite; l'élaboration de bicouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ est donc extrêmement délicate.

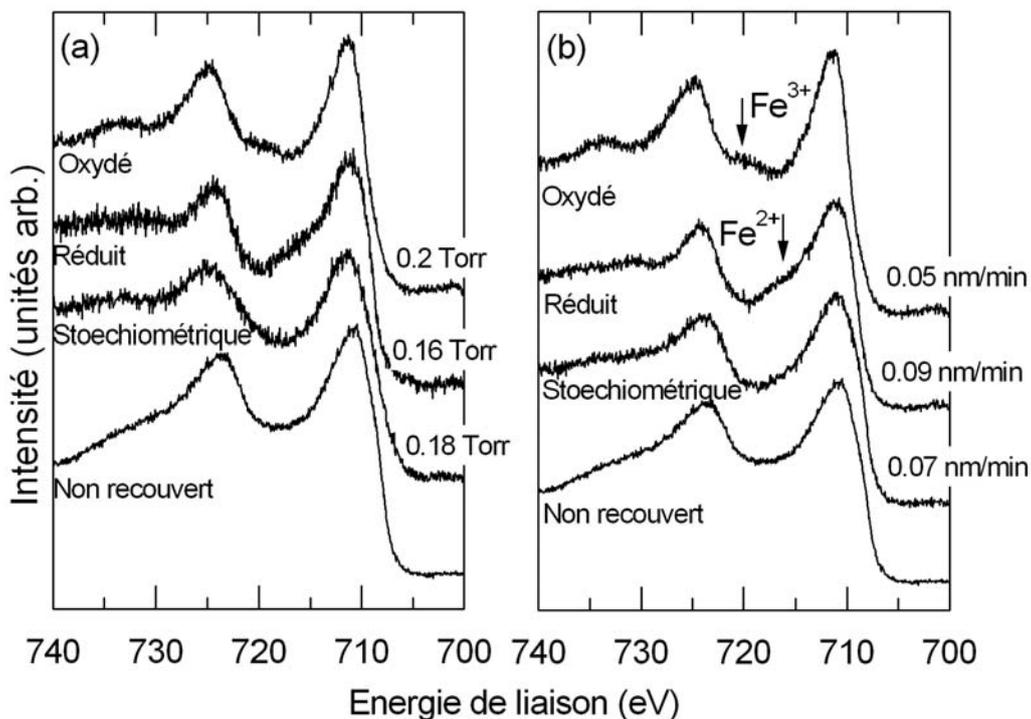


Figure II.21 Spectres XPS du niveau Fe 2p correspondants à différents essais de variation de conditions de croissance de Al_2O_3 sur Fe_3O_4 (a) dépôt de flux d'aluminium constant et variation du flux d'oxygène. (b) flux d'oxygène constant et variation du flux d'aluminium.

Nous avons aussi effectué des mesures de température de Verwey sur des bicouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ également étudiées en XPS, afin de valider cette technique de mesure indirecte de la stœchiométrie de Fe_3O_4 dans le cas des multicouches. En effet des nombreuses études sur les monocristaux montrent que la transition de Verwey est extrêmement sensible aux défauts structuraux et à la non-stœchiométrie. Par exemple, un faible écart à la stœchiométrie fait chuter d'une vingtaine de degrés la température de la transition et la fait passer du premier au deuxième ordre, au sens de Landau. L'objectif premier de mesurer la T_V (Température de Verwey) de nos films était de vérifier si cette mesure pouvait nous donner une information, indirecte mais extrêmement précise, de leur qualité. Notons que, à la différence du

RHEED et de l'XPS, la mesure de T_V nous permettait de juger de la qualité du film dans toute son épaisseur même couverte par d'autres couches. Cette étude de la transition de Verwey dans les films de Fe_3O_4 déposés sur alumine est décrite en détail dans la thèse d'Alexandre Bataille [44]. Les températures de Verwey sont déterminées à partir des aimantations ZFC (Zero Field Cool), qui est la grandeur qui présente le "seuil de détection" le plus bas pour la transition.

Les résultats sont représentés à la figure II.22. On constate que la bicouche à interface stœchiométrique présente la même température de Verwey que le film de référence, tandis que T_V est abaissée lorsque l'interface est réduite, et qu'aucune transition n'est décelable (du moins au dessus de 80 K) lorsque l'interface est oxydée. La mesure de T_V donne donc des indications compatibles avec celles de l'XPS, même si elle porte sur l'ensemble de la couche de Fe_3O_4 .

Nous avons également mesuré les cycles d'hystérésis à 300 K d'un grand nombre de bicouches Fe_3O_4/Al_2O_3 (résultats non reproduits ici). Les bicouches à interface réduite montrent une rémanence significativement plus faible que les couches de référence de même épaisseur tandis que les couches oxydées ont une coercivité augmentée et une aimantation réduite. Nous observons donc à nouveau une corrélation entre propriétés magnétiques globales et stœchiométrie à l'interface avec Al_2O_3 . Celle-ci semble indiquer que le dépôt d'une couche d'alumine affecte l'ensemble du film de Fe_3O_4 , en favorisant les mécanismes de transformation inter-oxydes. La transformation est sans doute complète dans le cas de la couche oxydée.

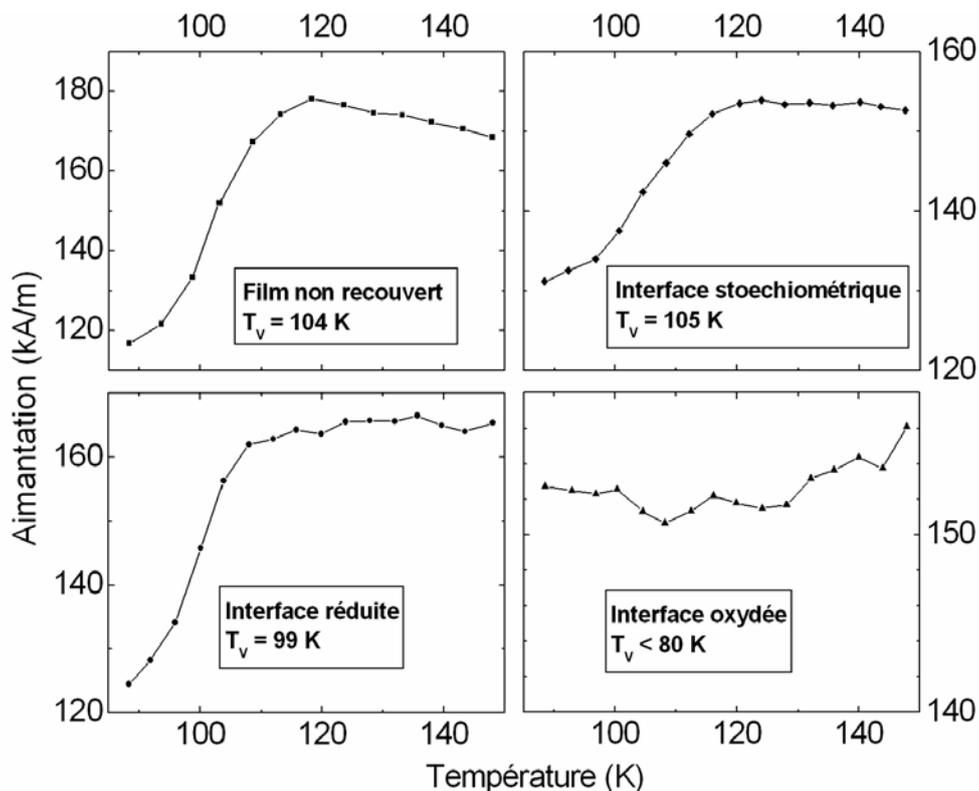


Figure II.22 Mesures de l'aimantation ZFC en fonction de la température sur des bicouches Fe_3O_4 (15 nm)/ Al_2O_3 (1.5 nm) afin d'examiner la présence ou pas de la transition de Verwey pour des différentes conditions de dépôt. (a) film de référence de Fe_3O_4 de 15 nm d'épaisseur (b) film à interface stoechiométrique. (c) interface réduite. (d) interface oxydée.

II.3.2 Propriétés de la barrière

II.3.2.1 Stœchiométrie

Afin de déterminer la stœchiométrie des couches d'alumine, nous avons utilisé les deux caractérisations chimiques in situ disponibles dans notre bâti de croissance. Un exemple de spectre XPS obtenu au niveau Al 2p est donné à la figure II.23 (a). Le pic est situé à 74.2 eV, ce qui correspond au déplacement chimique rapporté par rapport à l'aluminium métallique (72eV)⁶⁰. Tous les spectres obtenus sont similaires, quelle que soit l'épaisseur d'alumine déposée.

Nous avons également réalisé des spectres Auger sur les barrières d'alumine, comme illustré à la figure II.23 (b). Cette méthode se révèle plus précise que l'XPS du fait du plus important déplacement chimique (13 eV au lieu de 2) entre la raie de l'aluminium métallique et celle de l'aluminium oxydé. L'oxydation d'une couche d'aluminium se traduit par la disparition du pic à 67 eV⁶¹, et l'on peut donc affirmer que la forme métallique de l'aluminium n'est pas décelable en spectroscopie Auger pour nos films. L'aluminium ne connaissant qu'un degré d'oxydation (correspondant à l'ion Al³⁺), nous concluons que les barrières d'alumine déposées sur Fe₃O₄ sont stœchiométriques, dans la limite de précision de nos méthodes de mesures.

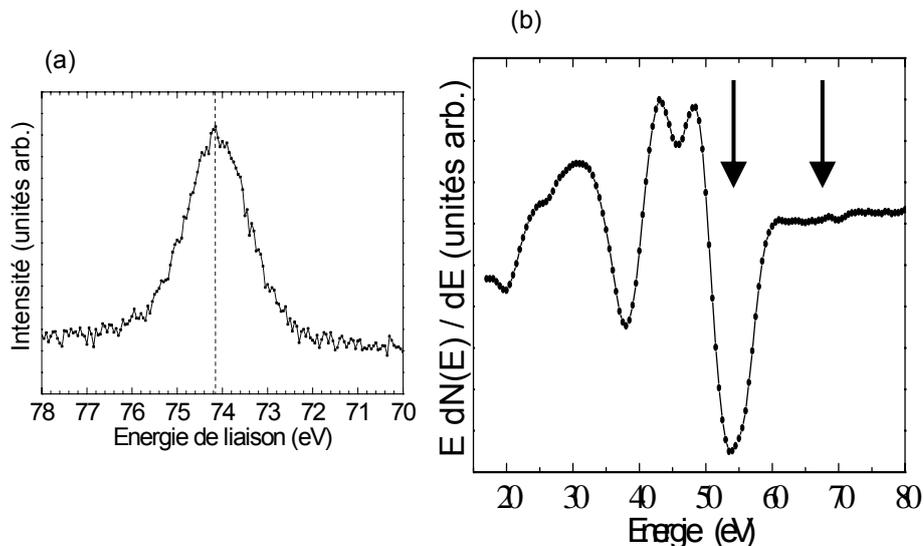


Figure II.23 Caractérisations chimiques de la barrière d'alumine. (a) spectre XPS à la raie de photoélectrons Al 2p. La position du pic, à 74.2 eV, correspond à la forme oxydée de l'aluminium. (b) spectre Auger à la raie Al LMM. Les flèches indiquent la position du pic de l'Al métallique (67 eV) et de l'aluminium oxydé (54 eV). La légère courbure observée aux environs de 67 eV n'est pas significative, et l'on peut conclure que l'aluminium est entièrement sous forme oxydée

II.3.2.2 Cristallinité

Une caractéristique remarquable des barrières d'alumine déposée par MBE sur Fe₃O₄ est leur caractère épitaxié. En effet, très peu de publications rapportent la croissance épitaxiale d'alumine, sur quelque substrat que ce soit. Un point bibliographique est fait dans le chapitre 6 de la thèse d'Alexandre Bataille [44]. La

première évidence du caractère cristallin de nos barrières d'alumine est l'existence de clichés RHEED, dont la figure II.24 montre quelques exemples.

Les clichés ont tendance à devenir plus diffus lorsque l'épaisseur d'alumine augmente, mais on peut tout de même affirmer que la croissance du film d'alumine reste bidimensionnelle tant que l'épaisseur reste inférieure à 5 nm. On observe par ailleurs que les clichés suivant la direction $[10-10]$ du substrat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ne correspondent pas à la phase corindon, mais bien à la phase spinelle (direction D1 dans l'espace réciproque, voir section I.2.1). On constate également la présence de tiges indexées $(1/2, 1/2)$ pour les clichés réalisés suivant la direction $[1100]$ (direction D2), même si celles-ci sont de plus en plus atténuées lorsque l'épaisseur d'alumine augmente. Nous sommes donc en présence d'une structure spinelle, sans doute partiellement ordonnée.

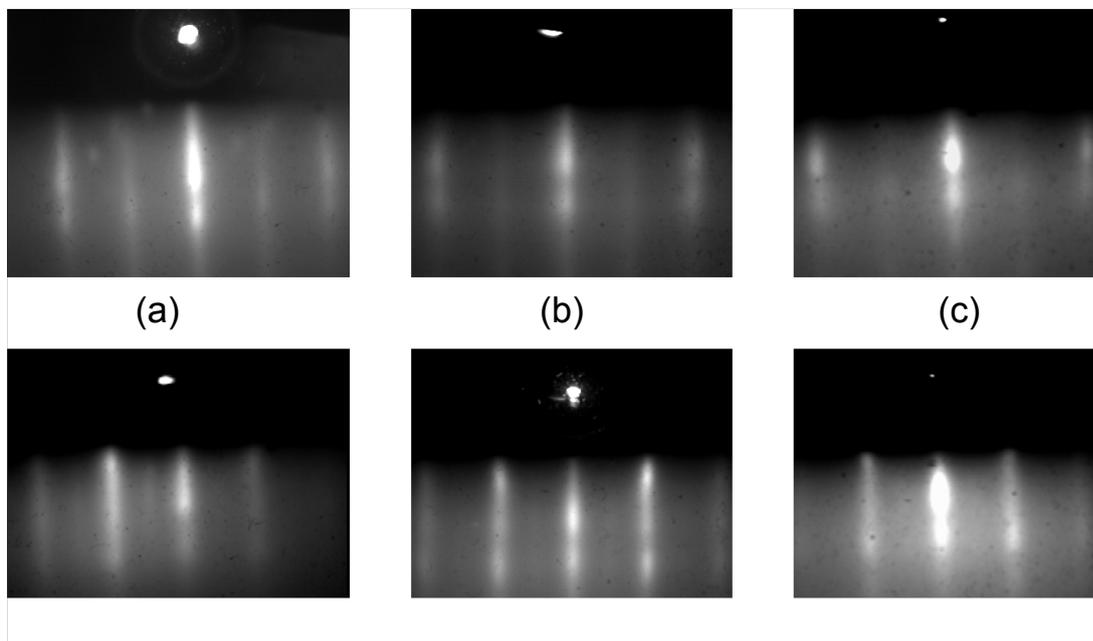


Figure II.24 Clichés RHEED obtenus suivant les directions $[10-10]$ (en haut) et $[1100]$ (en bas) du substrat. Couches d'alumine de 1.5 (a), 3 (b) et 5 nm d'épaisseur (c)

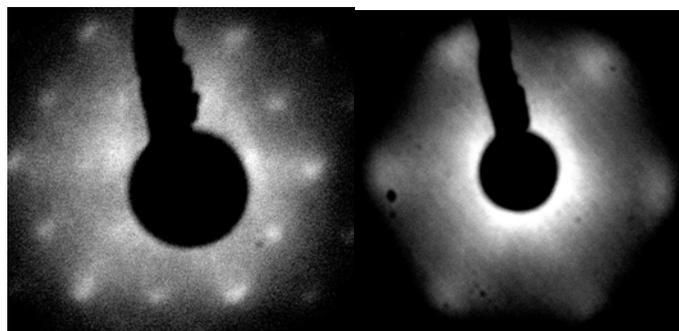


Figure II.25 Clichés LEED obtenus au laboratoire. (a) : film de 25 nm de Fe_3O_4 , énergie des électrons incidents de 115 eV. (b) bicouche Fe_3O_4 (25 nm)/ Al_2O_3 (3 nm) énergie des électrons incidents de 151 eV. Le film de 3 nm montre un cliché de symétrie 6, diffus.

Certaines couches d' Al_2O_3 ont également fait l'objet d'études LEED, comme le montre la figure II.25. La figure II.25 (b) correspond à un cliché diffus, mais on peut

cependant y distinguer des pics larges correspondant à une symétrie 6, qui ne sont visibles que dans deux fenêtres d'énergie assez étroites (autour de 60 et 150 eV).

Cette étude structurale a été complétée par un travail de microscopie électronique en transmission, réalisé par P. Bayle-Guillemaud (DSM/DRFMC/SP2M, CEA Grenoble) et F. Paumier (LMP, Poitiers), qui est résumé à la figure II.26. Les images TEM confirment les résultats RHEED, c'est-à-dire que l'alumine déposée sur Fe_3O_4 adopte le même réseau spinelle.

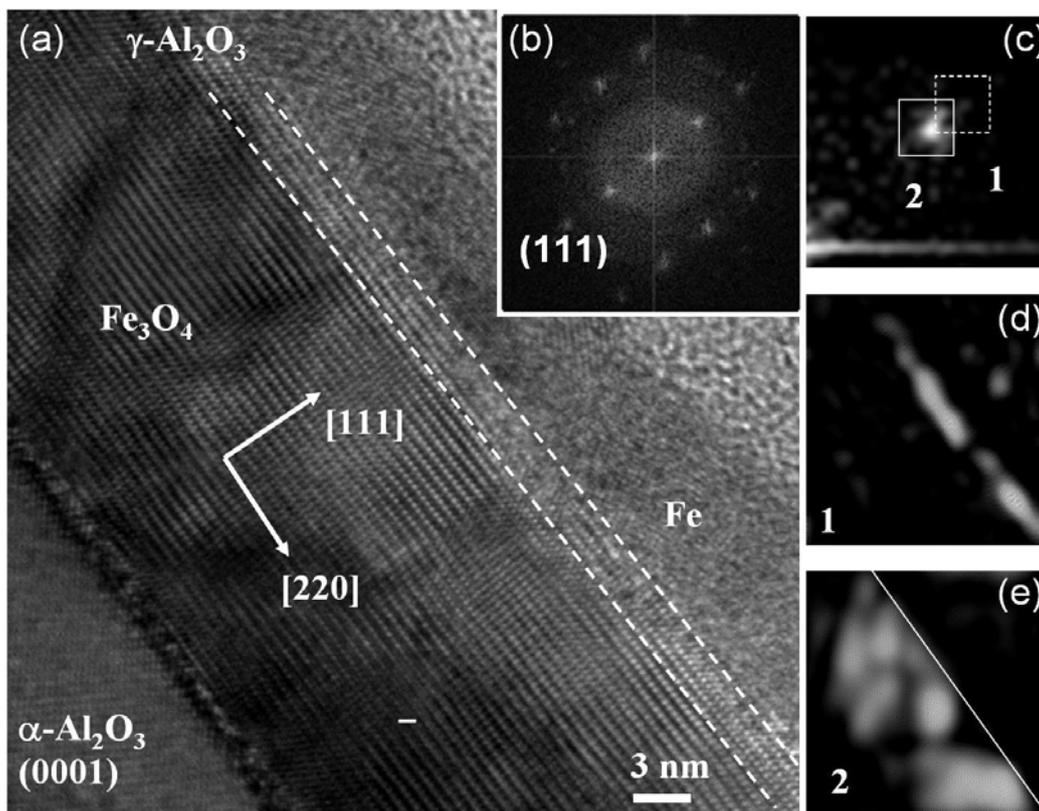


Figure II.26 Microscopie électronique en transmission sur une tricouche Fe_3O_4 (15 nm)/ Al_2O_3 (1.5 nm)/Fe (3 nm). (a) vue générale. (b) transformée de Fourier de (a), qui simule le cliché de diffraction. (c) détail de (b), tache de type (111); on distingue une seconde tache (faible) en plus de la première. (d) transformée de Fourier inverse (fond noir numérique) de la zone marquée 1, correspondant à la couche d'alumine. (e) fond noir numérique de la zone 2, correspondant à Fe_3O_4 .

Comme évoqué précédemment, deux phases d'alumine cristallisent dans ce réseau, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les deux ne diffèrent que par la position des lacunes d'aluminium dans le réseau spinelle, et toutes les phases intermédiaires peuvent exister. Distinguer les différentes phases d'alumine spinelle est donc extrêmement difficile d'un point de vue expérimental et nous ne pouvons pas, en toute rigueur, déterminer si nos couches d'alumine correspondent plutôt à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, à $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou une phase intermédiaire.

Il n'est d'ailleurs pas certain que la cristallinité de nos couches soit suffisamment bonne pour que cette distinction ait un sens. Nous adopterons quoiqu'il en soit dans la suite la dénomination $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui est celle le plus souvent adoptée par abus de langage dans la littérature.

Les images de microscopie électronique nous permettent, de plus, d'obtenir des informations sur le paramètre de maille de la phase déposée. Les figures II.26

(b) et (c) présentent la transformée de Fourier (et sont donc une simulation du cliché de diffraction) de l'image de la II.26 (a). On distingue sur la II.26 (c) deux taches correspondant au nœud (111) du réseau réciproque de la structure spinelle; le désaccord de paramètre de maille entre ces deux taches est d'environ 6%, ce qui est la valeur rapportée par la littérature entre Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁶². Les transformées de Fourier inverses permettent de retrouver séparément chacune des deux couches (II.26 (d) et (e)). Ainsi, même les couches très minces (ici 1.5 nm) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ déposées sur Fe_3O_4 sont relaxées.

II.3.2.3 Continuité

Pour espérer observer un effet de magnétorésistance tunnel, il est indispensable de déposer une barrière continue, du moins à l'échelle de la jonction lithographiée. Le dispositif de croissance du laboratoire dispose d'un moyen de vérifier in situ la continuité macroscopique de la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, à l'aide d'un spectromètre Auger, qui n'est sensible qu'aux derniers plans atomiques des multicouches.

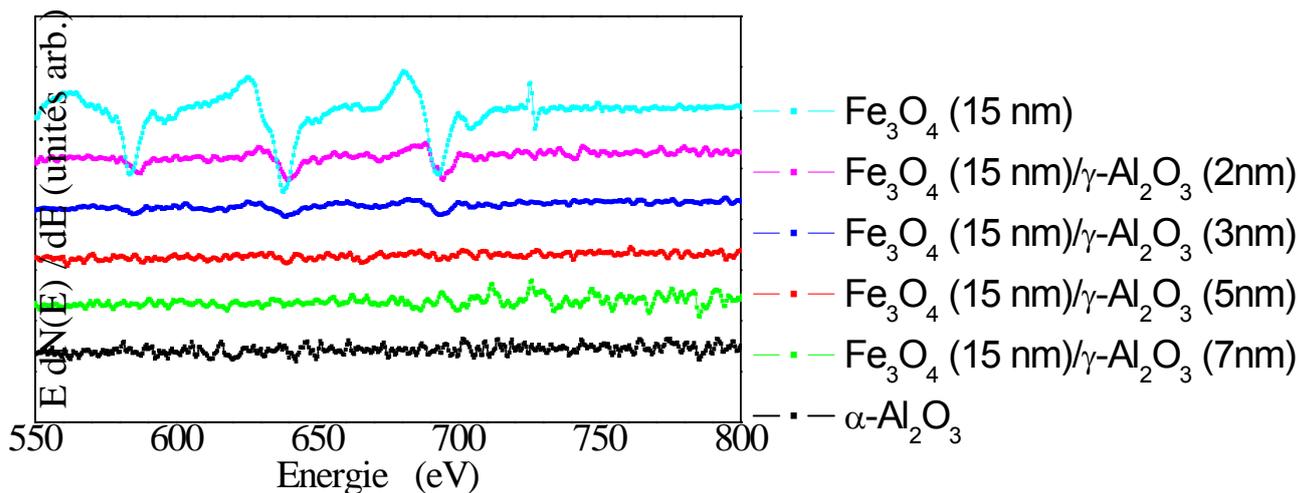


Figure II.27 Spectroscopie Auger aux raies Fe LMM de bicouches Fe_3O_4 (15 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (t nm), ainsi que de références de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ monocristallin et de Fe_3O_4 . Les raies du fer sont visibles seulement pour la barrière de 2 et 3 nm d'épaisseur, très atténuées par rapport au Fe_3O_4 non recouvert.

La figure II.27 montre les résultats obtenus pour des bicouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La couverture est totale dès que l'épaisseur est supérieure à 3 nm et les raies sont très atténuées pour des épaisseurs inférieures. Par ailleurs, ces spectres permettent d'exclure toute diffusion du fer dans le $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La spectroscopie Auger a cependant l'inconvénient de ne fournir qu'une information macroscopique, à une échelle qui n'est pas celle des jonctions tunnel : le diamètre du spot d'électrons incident sur l'échantillon est d'environ un millimètre, tandis que la dimension typique des jonctions tunnel est de l'ordre de la dizaine de μm . Nous avons donc utilisé (en collaboration avec Karim Bouzehouane de l'UMR CNRS/Thales, Palaiseau) une

technique spécifiquement adaptée à l'étude des propriétés électriques des barrières tunnel: l'AFM à pointe conductrice⁶³.

La technique est basée sur la microscopie à force atomique en mode contact, mais la pointe du microscope sert également à prendre un contact à la fois mécanique et électrique avec la surface de l'échantillon. Il est à noter que cette technique ne fournit qu'une mesure relative de la résistivité : pour être vraiment significatives, les mesures sur une bicouche électrode inférieure/barrière tunnel doivent s'accompagner d'une mesure sur l'électrode seule, réalisée avec la même pointe. On obtient alors une information locale sur la résistivité de la barrière, comme le montre la figure II.28.

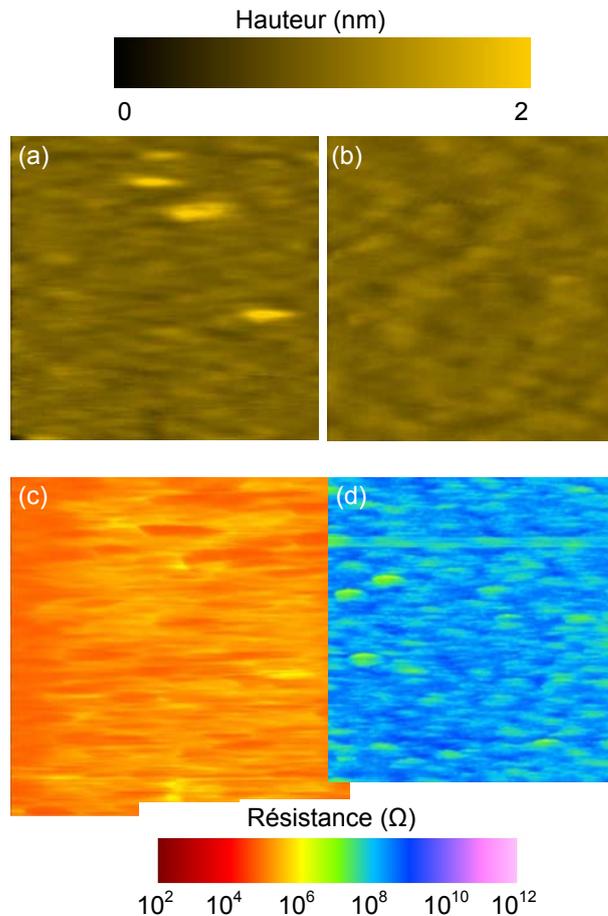


Figure II.28 Cartographies de résistance électrique réalisées à l'aide d'un AFM à pointe conductrice, images 50x 500 nm. (a) et (c) film de référence (Fe_3O_4 15 nm), pour lequel $\langle \log R \rangle = 5.4$. (b) et (d) bicouche Fe_3O_4 (15 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1.5 nm). $\langle \log R \rangle$ vaut 8.2 et les parties les plus conductrices (en jaune) ont une résistance un ordre de grandeur supérieure à celle de la couche non recouverte.

La résistivité moyenne de la couche recouverte d'alumine est supérieure de trois ordres de grandeur à celle de la couche de référence, ce qui confirme le caractère isolant de la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ déposée. Les variations locales de la résistivité sont importantes, ce qui est attendu étant donné la dépendance exponentielle du coefficient de transmission par rapport à l'épaisseur d'une barrière tunnel. Il est toutefois à noter que les points les plus conducteurs restent dix fois plus résistants que la couche de référence. La comparaison avec les images topographiques (figure II.28 (a) et (b)) montre que ces points de plus forte conduction correspondent à des

"bosses" et non des trous. Il s'agit donc sans doute d'excroissances de la couche de Fe_3O_4 , moins recouvertes par de l'alumine.

II.3.3 Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible de réaliser un dépôt d'alumine cristalline par MBE sans détériorer les caractéristiques de la couche de Fe_3O_4 en dessous. La barrière d'alumine est cristalline (en l'occurrence $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), stœchiométrique et continue d'un point de vue électrique, ce qui constitue une première. Nous avons donc la garantie que les mesures de polarisation de spin décrites dans le chapitre II.4 ont été faites sur une interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ parfaitement caractérisée et qui répond bien aux critères indispensables pour ce type d'expériences.

III.4 Polarisation de spin de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

Ce chapitre décrit les deux mesures qui nous ont permis d'étudier la polarisation en spin à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Après avoir fait un point sur les travaux précédents de la littérature et avoir exposé les difficultés expérimentales d'une telle mesure, nous détaillons l'expérience de photoémission résolue en spin effectuée à l'ESRF et la caractérisation de l'échantillon par XMCD et AFM résistif.

Dans une deuxième section, nous présentons une estimation de la P de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à partir de la TMR mesurée dans des MTJ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ en utilisant la formule de Jullière. Il s'agit de résultats très préliminaires.

Nos résultats confirment les signes opposés de la polarisation de spin de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reportés auparavant dans la littérature. La valeur ajoutée de notre étude réside dans le fait que les deux mesures ont été réalisées sur un même échantillon, celui-ci étant parfaitement caractérisé et optimisé. Les résultats concernant la P de spin de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que nous trouvons ne peuvent donc pas être dûs à un aléa expérimental quelconque.

II.4.1 Mesure de la P de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ par photoémission résolue en spin

II.4.1.1 Description des difficultés de la mesure et des travaux précédents de la littérature sur les surfaces de Fe_3O_4

Le principe de la photoémission résolue en spin est illustré dans la figure II.29.

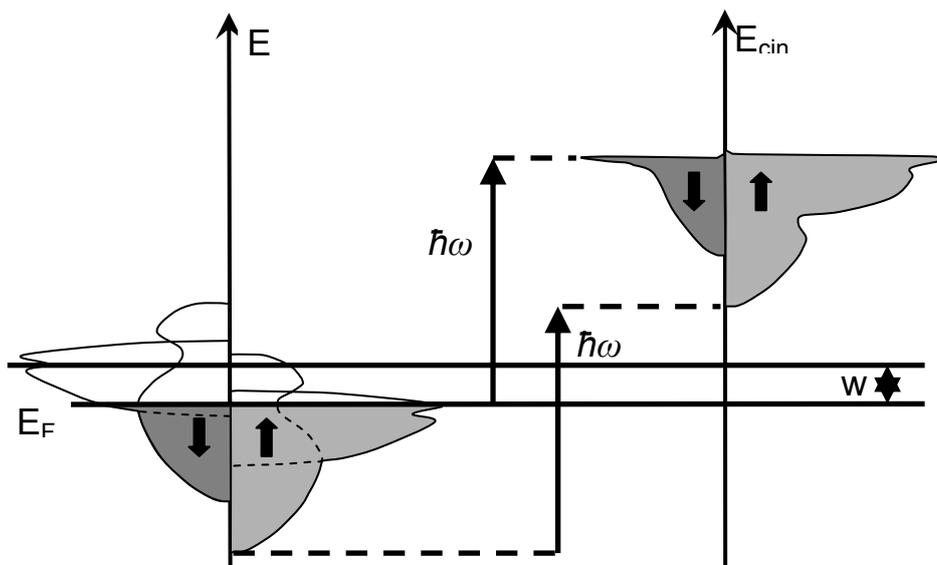


Figure II.29 Principe de la photoémission résolue en spin. La lumière incidente (souvent polarisée circulairement) excite un électron de spin \uparrow ou \downarrow vers un état au dessus du niveau du vide (W désigne le travail de sortie du système). On mesure la distribution en énergie cinétique des photoélectrons (à droite) qui reflète la densité d'états du solide (à gauche).

La photoémission repose sur l'effet photoélectrique : le faisceau incident, dont l'énergie $h\nu$ est fixée, excite un électron du solide (de valence dans le cas qui nous intéresse) vers un état au dessus de l'énergie du vide. L'intensité est calculée à partir de la règle d'or de Fermi.

La photoémission résolue en spin est la plus directe des méthodes de mesure de la polarisation en spin. Néanmoins c'est une technique délicate à mettre en oeuvre et certaines précautions expérimentales s'imposent.

- En effet, il faut garder à l'esprit qu'on mesure la polarisation en spin de la structure électronique de l'extrême surface et on fait l'hypothèse que celle-ci est similaire à celle du matériau massif. Il est donc nécessaire de travailler sur la surface la plus propre possible et être conscient que les possibles terminaisons et reconstructions de surface peuvent avoir des polarisations différentes de celles du matériau idéal.

- Un handicap majeur est que les détecteurs de Mott utilisés pour obtenir l'analyse en spin entraînent une perte très importante de signal (environ 99.9 %), ce qui oblige souvent à détériorer la résolution en énergie pour obtenir un signal mesurable. Cet aspect est encore plus prégnant dans le cas de mesures à l'interface électrode/barrière, cette dernière atténuant encore le signal d'un facteur 2 à 4.

- L'acquisition des données de photoémission doit être faite en l'absence de champ magnétique appliqué. Afin de s'affranchir des asymétries expérimentales diverses, les mesures sont souvent effectuées à la suite de l'application d'un champ pulsé, qui aimante l'échantillon alternativement dans deux directions opposées. L'amplitude de l'impulsion de champ doit être suffisante pour conduire à la rémanence maximale, ce qui est assez aisé dans le cas des films métalliques (cycles d'hystérésis carrés). Cet aspect est critique dans le cas des couches minces Fe_3O_4 , en raison de leur champ coercitif élevé (400 Oe) et des problèmes de saturation difficile précédemment évoqués.

De plus l'aimantation à la rémanence des films de Fe_3O_4 est sensiblement inférieure à l'aimantation à saturation (environ 60%), ce qui entraîne une correction importante de la valeur de P mesurée, qui doit être multipliée par un facteur M_S/M_R . Dans le cas qui nous occupe, il faut de plus être conscient que ce qu'on désigne comme « M_S » ne sera jamais la valeur à saturation du massif (480 emu/cm^3) à cause des problèmes d'approche à saturation difficile des films minces de Fe_3O_4 (voir section II.2).

Le tableau II.1 résume les conditions expérimentales des études en photoémission résolues en spin publiées à ce jour [31-34]. Nous n'avons pas considéré dans cette comparaison les travaux de Kim et al.^{64,*}. Nous donnons la valeur brute de la polarisation, non corrigée par le rapport M_R/M_S . Au vu des différentes façons de faire cette correction dans la littérature, nous pensons que seules les valeurs brutes sont vraiment comparables.

Certaines mesures sont illustrées dans la figure II.30.

* Nous n'incluons pas le tableau la polarisation de +16% publiée dans la référence H.-J. Kim, J.-H. Park and E. Vescovo, Phys. Rev. B 61 15288 (2000). Elle s'écarte significativement des autres valeurs négatives de la littérature, vraisemblablement par l'insuffisante qualité de l'échantillon mesuré.

Références	Dedkov et al. [31]	Fonin et al. [32]	Huang et al. [33]	Morton et al. [34]
Orientation	(111)	(111)	(100)	(100)
Pulse de champ (Oe)	500	500	?	?
Pol. de la lumière(%)	0	0	?	?
E des photons (eV)	21.2	21.2	530	160
Résolution (eV)	0.1	0.1	0.5	0.5
Polarisation de spin (%)	- 80	- 60	- 40	- 40

Tableau II.1 Polarisations en spin de Fe_3O_4 obtenues par photoémission résolue en spin et principales caractéristiques des mesures. Les valeurs de P sont données non corrigées par le rapport M_R/M_S

En résumé, les études de photoémission avec analyse de spin réalisées sur des couches simples de Fe_3O_4 à température ambiante donnent des valeurs de P négatives, entre -80 et -40 % ce qui est significativement inférieur à la valeur de -100% prédite théoriquement.

Le signe négatif est cohérent avec les calculs de structure électronique¹⁷⁻¹⁹ et les modèles de transport dans Fe_3O_4 .

Néanmoins, il n'y a pas consensus sur l'amplitude de la polarisation, les différentes études donnent des valeurs entre -80% et -40%: Dedkov et al.³¹ concluent d'après leurs résultats que la polarisation de Fe_3O_4 est quasi-totale[†]. La valeur de -40 % trouvée indépendamment par Huang et al.³³ et Morton et al.³⁴ est interprétée de façon complètement opposée par les deux équipes[‡]. Morton et al. concluent que cette valeur est compatible avec les prédictions théoriques une fois la résolution expérimentale et la non saturation magnétique de Fe_3O_4 prises en compte, tandis que Huang et al. concluent que l'importance des corrélations électroniques empêcheraient à Fe_3O_4 d'être un demi-métal. Il faut reconnaître que les calculs LDA ne tiennent pas compte correctement de ce dernier facteur.

[†] Mesures faites sur une surface de $Fe_3O_4(111)$ reconstruite 2x2 obtenue par oxydation d'un film de Fe(110) déposé sur un substrat de W.

[‡] Les couches minces mesurées dans les références Morton et al. et Huang et al. sont celles élaborées respectivement par les équipes de S. Chambers et de T. Hibma (voir partie I de ce manuscrit). Il s'agit dans les deux cas des couches minces préparées par des méthodes type MBE, proche de notre méthode de croissance.

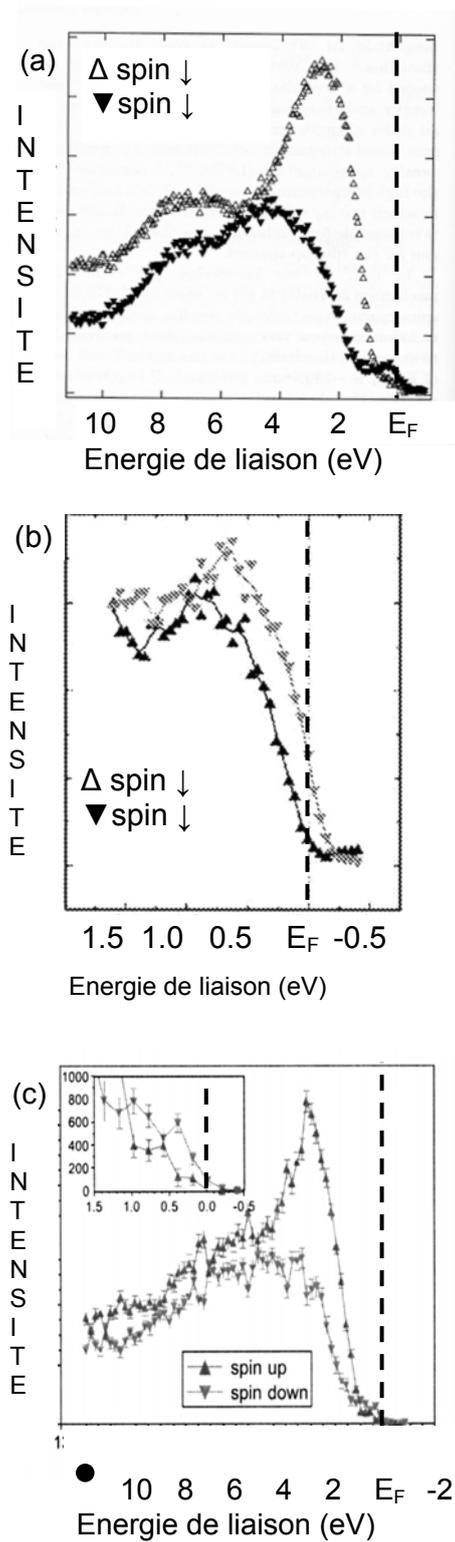


Figure II.30. Exemples de mesure de photoémission résolue en spin sur Fe_3O_4 (a) Etude de Huang et al. [33], qui conclut au caractère non demi-métallique de Fe_3O_4 (b) étude de Dedkov et al. [31], polarisation quasi totale de Fe_3O_4 . (c) étude de Morton et al. [34], qui conclut que la mesure brute ($P = -40\%$) est compatible avec la demi métallité une fois la résolution en énergie et la non saturation de Fe_3O_4 prise en compte.

Nous pensons que cette dispersion dans les valeurs de P a principalement trois origines :

- Les éventuelles différences entre les échantillons étudiés dans les divers travaux en termes de stœchiométrie, surface terminale, etc. En effet, l'élaboration des films de Fe_3O_4 se révèle délicate du fait de l'existence de phases non stœchiométriques et, dans le cas des films monocristallins, de densité des parois d'antiphase (APBs). De plus, les traitements standards de nettoyage des surfaces par bombardement/recuit sont très délicats à mettre en œuvre, car ils entraînent la plupart du temps l'appauvrissement en oxygène des plans de l'extrême surface. Aussi, les surfaces étudiées en photoémission par différentes équipes sont difficilement comparables dans le cas du Fe_3O_4 , car des caractérisations complémentaires dans ce sens ne sont pas détaillées dans les publications.

- Le manque de caractérisation magnétique dans l'ensemble d'études citées précédemment. En effet des mesures essentielles pour savoir si l'échantillon qu'on mesure a les bonnes caractéristiques de Fe_3O_4 , tels que des cycles de hystérésis ou des $M(T)$ pour détecter la transition de Verwey, ne sont décrites ni dans les publications reportant les mesures de photoémission, ni dans les autres publications des groupes en question.

- On peut s'interroger sur les précautions prises par certains auteurs lors de la mesure de photoémission résolue en spin. Comme nous avons expliqué précédemment, avant l'acquisition des spectres de photoémission, il est indispensable de donner un pulse de H suffisant intense pour emmener la couche de Fe_3O_4 à la rémanence. Dans les références Morton et al.³⁴ et Huang et al.³³, la valeur de l'éventuel H appliqué n'est pas mentionnée. Cet aspect est essentiel et présente une difficulté majeure du point de vue expérimental.

En vue de cet état de lieux, il nous semblait pertinent de mesurer la polarisation en spin de nos films par photoémission. Nous avons eu la grande chance de faire équipe pour ce projet avec des chercheurs spécialistes de la technique de photoémission Rayonnement Synchrotron (Nick Brookes et Alberto Tagliaferri, ESRF) d'une part et du magnétisme de couches minces (Pierre Seneor et Frédéric Petroff, UMR Thalès) d'autre part. Le fait de réunir des cultures scientifiques et des savoir-faire très complémentaires nous a permis d'être sensibles aux précautions expérimentales essentielles à cette mesure, ainsi qu'au besoin de réaliser une caractérisation des échantillons en parallèle. Ces deux aspects constituent à notre avis une valeur ajoutée importante de notre étude par rapport à ceux publiés dans la littérature.

Il est apparu suite aux travaux de Barthelemy et al. que la polarisation de spin n'est pas une propriété intrinsèque des électrodes, mais qu'elle dépend de la nature de la barrière^{11,65}. C'est pourquoi nous avons décidé de nous focaliser sur l'étude de la polarisation de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, plutôt que celle de la couche de Fe_3O_4 libre. De plus, ceci nous dispensait de toute procédure de nettoyage de la surface à étudier, qui aurait probablement détérioré l'échantillon.

II.4.1.2 Caractérisation de l'échantillon. Description de l'expérience de photoémission résolue en spin faite à l'ESRF. Corrections apportés à la valeur de P mesuré.

L'onduleur qui fournit le faisceau sur la ligne ID 08 de l'ESRF permet de travailler avec une lumière polarisée circulairement (droite ou gauche) à environ 100 %.

L'emploi de lumière polarisée oblige à tenir compte des éventuelles règles de sélection. La prise en compte du couplage spin-orbite fait apparaître des règles portant sur le moment cinétique total j pour une lumière polarisée circulaire droite (resp. gauche). Les transitions autorisées sont telles que :

$$\Delta j = \pm 1 \text{ et } \Delta m_j = +1 \text{ (resp. } \Delta m_j = -1)$$

où j désigne le moment cinétique orbital et m_j sa projection le long de la direction du faisceau. Ceci revient en pratique à considérer que l'effet du retournement de la polarisation circulaire (droite \rightarrow gauche) équivaut à un retournement de l'axe de quantification du spin, et donc de l'aimantation de l'échantillon ($\vec{M} \rightarrow -\vec{M}$).

Par ailleurs, il est également nécessaire d'effectuer les mesures par paires, afin d'éliminer les asymétries dans la détection du spin. Cette opération peut être réalisée à l'aide d'un champ magnétique pulsé, appliqué alternativement dans un sens et dans l'autre. Il est essentiel d'appliquer une impulsion suffisamment intense pour obtenir la rémanence maximale avant l'acquisition des spectres de photoémission, qui doit se faire à champ nul, ce qui ne nous semble pas forcément assuré dans les autres travaux de la littérature pour le même type de mesures.

Pour savoir quel était le pulse champ magnétique minimum à appliquer à l'échantillon avant les mesures XPS, nous avons simulé l'histoire magnétique subie par l'échantillon à l'aide du VSM du laboratoire (*figure II.31*). Pour chaque point de mesure, l'échantillon, préalablement désaimanté, a été soumis à la séquence $-H \rightarrow +H \rightarrow -H \rightarrow +H$ avant la mesure de son aimantation rémanente, afin de simuler l'accumulation de cycles d'aimantation dans la chambre de photoémission. La courbe de la *figure II.31* montre que la rémanence dépend fortement de l'amplitude du cycle lorsque celle-ci est inférieure à 2 kOe, et est quasiment constante au delà de 3 kOe. Ce dernier champ constitue donc la valeur minimale de l'impulsion de champ à appliquer au cours d'une expérience de photoémission résolue en spin. Il est à souligner que ce dernier point a conduit au développement d'un nouvel électroaimant sur la ligne ID 08 de l'ESRF, spécialement conçu pour pouvoir réaliser notre expérience (le champ maximal appliqué par le dispositif est de 6 kOe).

Le rayonnement synchrotron fournit de plus un moyen de contrôle non destructif extrêmement précis de la stœchiométrie d'un échantillon, le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) au seuil $L_{2,3}$ du fer. En plus des études de photoémission, nous avons donc réalisé des mesures XMCD, également sur la ligne ID8 dans une chambre annexe à celle de photoémission. Il s'agit d'une enceinte équipée d'un aimant supraconducteur permettant l'application de champs magnétiques allant jusqu'à 60 kOe, dédiée aux mesures XMCD. Un exemple de mesures réalisées est montré dans la *figure II.32*.

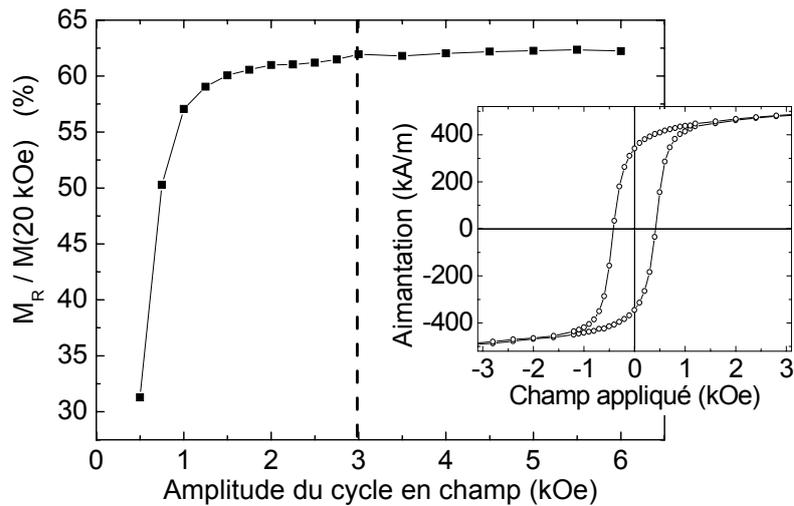


Figure II.31 Aimantation rémanente (normalisée par rapport à $M(20 \text{ kOe})$) de la bicouche $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ retenue pour les études de photoémission, en fonction de l'amplitude du cycle en champ magnétique et à température ambiante. Le trait pointillé indique l'amplitude minimale des impulsions de champ magnétiques utilisées pour les mesures de photoémission. L'insert montre le cycle d'hystérésis de la bicouche à 300 K, similaire à ceux des films de Fe_3O_4 non recouverts de même épaisseur (25 nm).

Les spectres caractéristiques de Fe_3O_4 se composent de trois pics (voir figure II.32 (a)), chacun se trouvant correspondre à un type d'ion fer ($[\text{Fe}^{2+}]_{\text{octa}}$, $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{octa}}$ et $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{tetra}}$). Il est bien établi que les intensités relatives de ces pics sont donc liées à la stoechiométrie de l'échantillon. La technique se révèle aussi sensible que la spectroscopie Mössbauer pour évaluer l'écart à la stoechiométrie de Fe_3O_4 , un écart de 1% est suffisant à modifier significativement la forme du signal dichroïque et les intensités relatives des 3 structures du spectre⁶⁶.

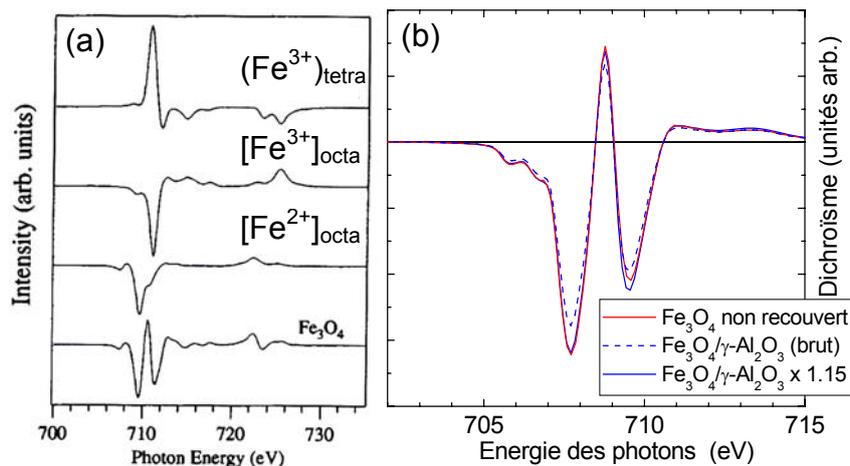


Figure II.32 (a) spectre XMCD théorique de Fe_3O_4 au seuil $L_{2,3}$ du fer, et détail des contributions des différents ions. Chaque pic pouvant être associé à un type de cation, l'XMCD possède une très forte sensibilité chimique). (b) XMCD au seuil L_3 de la référence de Fe_3O_4 et la bicouche $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (25nm/2nm) étudiée.

Les spectres XMCD du film de référence ainsi que de la bicouche sont présentés à la *figure II.32 (b)*. L'amplitude du signal dichroïque de la bicouche $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est réduite d'environ 15 % par rapport à celle du spectre obtenu pour Fe_3O_4 non recouvert, ce qui indique une légère diminution de l'aimantation à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (la profondeur d'échappement des électrons est de l'ordre de 5 nm aux longueurs d'ondes utilisées). Toutefois les formes des deux spectres sont identiques, et donc l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ peut être considérée comme stœchiométrique dans la limite de précision de l'XMCD. Il faut de plus souligner que la profondeur sondée est environ trois fois supérieure à celle de l'XPS (voir caractérisation XPS de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ au chapitre II.3).

Une dernière caractérisation absolument nécessaire pour l'interprétation des mesures de photoémission porte sur la continuité de la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 nm d'épaisseur) couvrant le Fe_3O_4 . En effet, l'atténuation des photoélectrons est une fonction exponentielle de l'épaisseur de la barrière, et *il est donc essentiel que celle-ci recouvre entièrement la couche de Fe_3O_4* pour que le signal mesuré corresponde bien à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et non à la surface libre de Fe_3O_4 . Nous avons donc réalisé une série d'images à l'aide d'un AFM à pointe conductrice (collaboration avec Karim Bouzehouane, UMR CNRS/Thalès, Palaiseau) sur la bicouche $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui a été mesurée en photoémission. La mesure électrique présente une dépendance exponentielle en l'épaisseur locale de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La figure II.33 montre l'image validant la couverture homogène (pas de pinholes) de Fe_3O_4 par 2 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

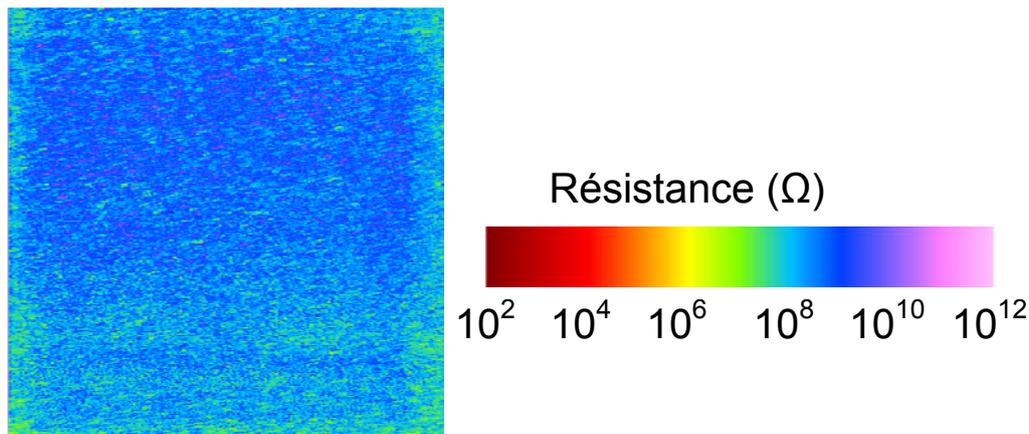


Figure II.33 Cartographie électrique (image $3 \times 3 \mu\text{m}$), réalisée à l'aide d'un AFM à pointe conductrice, de l'échantillon mesuré en photoémission. A cette tension de polarisation de -3V, $\langle \log R \rangle$ vaut 8.5, contre 5.6 pour un échantillon non recouvert de même épaisseur.

L'échantillon sélectionné à l'issue des caractérisations décrites à la section précédente a été mesuré dans la chambre de la ligne ID8 dédiée à la photoémission résolue en spin. Du fait de la couverture de Fe_3O_4 par $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, aucun nettoyage préalable de surface n'a été réalisé. Le niveau de Fermi a été mesuré à l'aide d'une référence d'or (le travail de sortie de l'analyseur est de 3.5 eV), et la fonction de Sherman effective Seff de l'analyseur de Mott utilisé pour la détection du spin a été mesurée à l'aide d'un échantillon de CuO (Seff = 0.14). La grande ouverture angulaire de l'analyseur assure une intégration de la densité d'états sur l'ensemble

de la surface de Fermi. Etant donné la faiblesse du signal, nous avons dû dégrader beaucoup la résolution à 0.7 eV pour obtenir un taux de comptage suffisant. L'intensité maximale a été obtenue pour une énergie des photons incidents $h\nu = 600$ eV, compte tenu des caractéristiques de la ligne ID8. L'asymétrie expérimentale a été éliminée en combinant les mesures de quatre séries d'expériences, correspondant aux deux sens de la polarisation de la lumière et aux deux sens de l'impulsion de champ magnétique. Les résultats d'environ 24 heures d'acquisition sont présentés à la figure II.34. Une fois la courbe lissée pour tenir compte de la résolution expérimentale, on obtient une valeur brute de la **polarisation en spin négative $P \approx -20\%$** .

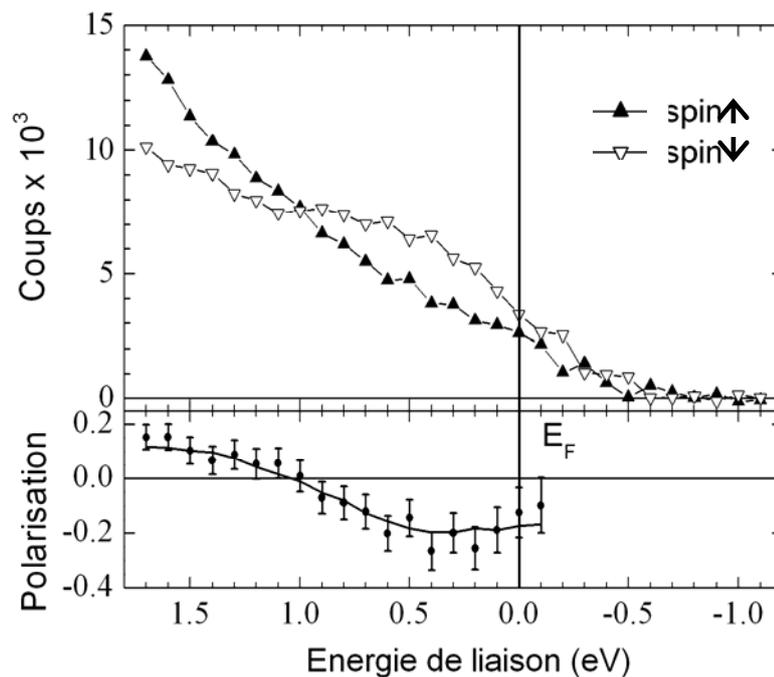


Figure II.34 Photoémission résolue en spin à l'interface $Fe_3O_4 / \gamma-Al_2O_3$. L'énergie des photons incidents est de 600 eV, et la position du niveau de Fermi a été mesurée à l'aide d'une référence d'or. La courbe donnant la polarisation a été lissée pour prendre en compte la résolution expérimentale (0.7 eV).

L'absence d'états de la barrière de $\gamma-Al_2O_3$ a été vérifiée. Nous avons mesuré un spectre de photoémission non résolu en spin (non reproduite ici) en utilisant la même énergie incidente des photons (600 eV). Le pic aux environs de 6 eV et l'épaule à 10 eV rappellent la bande de valence de l'alumine et le spectre diffère sensiblement de celui obtenu pour Fe_3O_4 . Par ailleurs, nous savons grâce à des mesures de pertes d'énergie d'électrons en réflexion effectuées au laboratoire que le $\gamma-Al_2O_3$ déposé sur Fe_3O_4 possède une bande interdite d'environ 7 eV. Les états observés au niveau de Fermi correspondent donc au film de Fe_3O_4 recouvert de $\gamma-Al_2O_3$ et éventuellement à la couche de pollution absorbée (mais cet effet n'est pas quantifiable...).

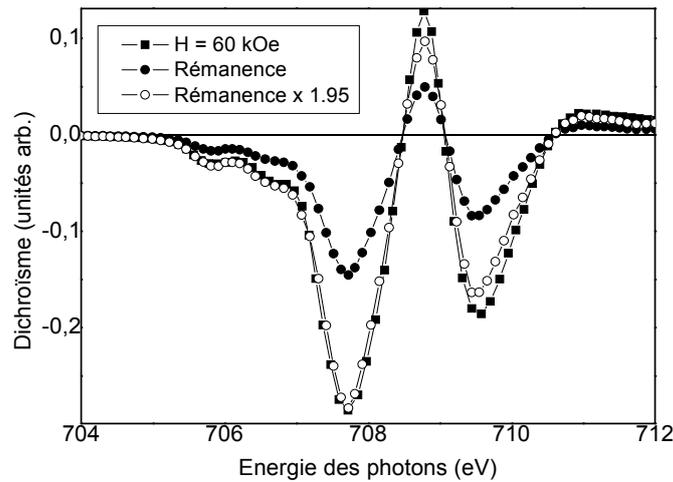


Figure II.35 Comparaison des spectres XMCD obtenus à rémanence dans la chambre de photoémission résolue en spin (symboles ronds) et sous 60 kOe dans la chambre XMCD (symboles carrés). Les deux spectres ont la même forme, mais l'amplitude du second est environ deux fois celle du premier.

La valeur de $P \approx -20\%$ doit être corrigée pour pouvoir être comparée aux calculs de structure électronique. Pour ce faire, il faut diviser la valeur brute de P par le rapport M_R/M_S . Nous pouvons évaluer celui-ci à l'aide de mesures XMCD. La figure II.35 compare les spectres XMCD mesurés dans la chambre de photoémission en rémanence avec ceux mesurés dans la chambre équipée d'un aimant supraconducteur permettant l'application de champs magnétiques jusqu'à 60 kOe. La comparaison de l'intensité des spectres donne un facteur correctif de $M_R/M(60 \text{ kOe}) \approx 0.5$. Ceci nous conduit à une polarisation en spin corrigée de $P \approx -40\%$.

II.4.2 Mesures de transport tunnel dans des jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$

Nous n'avons pu réaliser que quelques mesures très préliminaires de TMR dans des jonctions tunnels $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$. Les échantillons ont été préparés par lithographie optique à l'UMR CNRS/Thalès par A. Bataille à la fin de sa thèse. Les mesures de magnéto-transport ont été réalisées soit à l'UMR CNRS/Thalès, soit avec le PPMS du groupe « oxydes » du SPCSI. Il s'agit d'une étude très exploratoire. Les résultats présentés dans cette section ont été publiés dans la référence [67].

Le tableau II.2 synthétise les différents résultats de TMR obtenus à l'aide de jonctions tunnel magnétiques incluant une ou deux électrodes de Fe_3O_4 rapportées dans la littérature

Référence	barrière	Seconde électrode	TMR(%) 4K	TMR(%) 80K	TMR(%) 300K
<i>Li et al.</i>	MgO(5 nm)	Fe ₃ O ₄	-	-	+ 0.5
<i>Van der Zaag et al.</i>	MgO(6 nm)	Fe ₃ O ₄	-	-	0.4
<i>Hu et al.</i>	CoCr ₂ O ₁₄ (6 nm)	LSMO	-	-8	-
<i>Ghosh et al.</i>	SrTiO ₃ (10 nm)	LSMO	-	-30	-
<i>Seneor et al.</i>	AlO _x (2 nm)	Co	+ 43	-	+13
<i>Aoshima et al.</i>	AlO _x (1.5 nm)	CoFe	-	-	+14
<i>Matsuda et al.</i>	AlO _x (1.2 nm)	CoFe	-	+10	+14

Tableau II.2 Résultats de TMR obtenus à l'aide des MTJ incluant une ou deux électrodes de Fe₃O₄. La TMR a été normalisée par rapport à la valeur de la résistance à champ nul, afin de pouvoir les comparer entre elles.

On peut classer celles-ci en trois catégories :

1- Les jonctions Fe₃O₄/MgO/Fe₃O₄ épitaxiées^{20,68}: Alors que les jonctions sont de bonne qualité cristalline, la TMR est négligeable. Ceci est attribué par les auteurs à la présence de court-circuits dans la barrière ou la dégradation de Fe₃O₄ à l'interface après le dépôt d'une couche de MgO (voir chapitre II.3).

2- Les jonctions à contre électrode de La_xSr_{1-x}MnO₃: la TMR obtenue est importante et négative. La polarisation à l'interface La_xSr_{1-x}MnO₃/SrTiO₃ étant positive⁶⁵, on peut en déduire que la polarisation à l'interface Fe₃O₄/SrTiO₃ est négative⁶⁹. La situation est moins claire pour la barrière de CoCr₂O₄, la polarisation à l'interface La_xSr_{1-x}MnO₃/ CoCr₂O₄ n'ayant pas à notre connaissance été étudiée séparément²².

3- Les jonctions Fe₃O₄/AlO_x/M (M= Co ou CoFe) : ce sont celles qui aboutissent aux TMR les plus élevées à température ambiante. Toutefois la barrière tunnel est élaborée par dépôt sur Fe₃O₄ d'aluminium métal puis oxydation par plasma, pour les références 70 et 71, procédé qui peut conduire à la formation de fer à l'interface comme on a vu dans le chapitre II.3. Seule la référence [24] s'attache à exclure la présence de fer métal à l'interface. Ces trois études mesurent une TMR positive. En injectant dans la formule de Jullière la polarisation du couple AlO_x/Co de + 33 % publiée dans la littérature⁷², le signe trouvé pour la polarisation de spin de l'interface Fe₃O₄/AlO_x est positif, ce qui est en contradiction avec les résultats de photoémission résolue en spin.

La raison pour laquelle nous avons lithographié des jonctions tunnel Fe₃O₄ / γ -Al₂O₃ /Co, était que, au début de ce travail, plusieurs groupes ont rapporté des résultats de TMR pour des jonctions comprenant AlO_x et Co [24,71,72]. Pour ce faire, deux types de dépôts de cobalt ont été réalisés :

- Dépôt par pulvérisation cathodique *ex situ* (réalisés à l'UMR CNRS/Thalès par Cyrille Deranlot et Annie Vaurès). La couche de 15 nm de cobalt est polycristalline (sans doute texturée), et est recouverte d'une couche de protection de 15 nm d'or.

- Dépôt par MBE *in situ* : la couche de cobalt de 15 nm est déposée sur la bicouche $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ après que cette dernière ait été caractérisée en XPS *in situ*. Le cobalt est déposé à température ambiante, à 0.1nm/minute. Après caractérisation, le cobalt est recouvert d'une couche de 25 nm d'aluminium. Bien que le dépôt soit réalisé à température ambiante, on observe une certaine épitaxie du cobalt sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (clichés RHEED non reproduits ici). Toutefois, le RHEED ne nous permet pas de trancher entre une structure hexagonale (la plus stable thermodynamiquement pour ces épaisseurs) et une structure cubique centrée, vue selon la diagonale.

Par manque de temps, les conditions de dépôt de cobalt n'ont pas pu être optimisées.

Des jonctions tunnel à partir des tricouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ ont été obtenues par lithographie optique à l'aide du processus développé à l'UMR CNRS/Thales (travail réalisé en collaboration avec Richard Mattana et Pierre Seneor), qui permet la fabrication de 144 jonctions tunnel par motif (voir les thèses de M. Bowen⁷³ et d'A. Bataille⁴⁴ pour plus de détails). Un schéma des jonctions lithographiées est montré dans la figure 36.

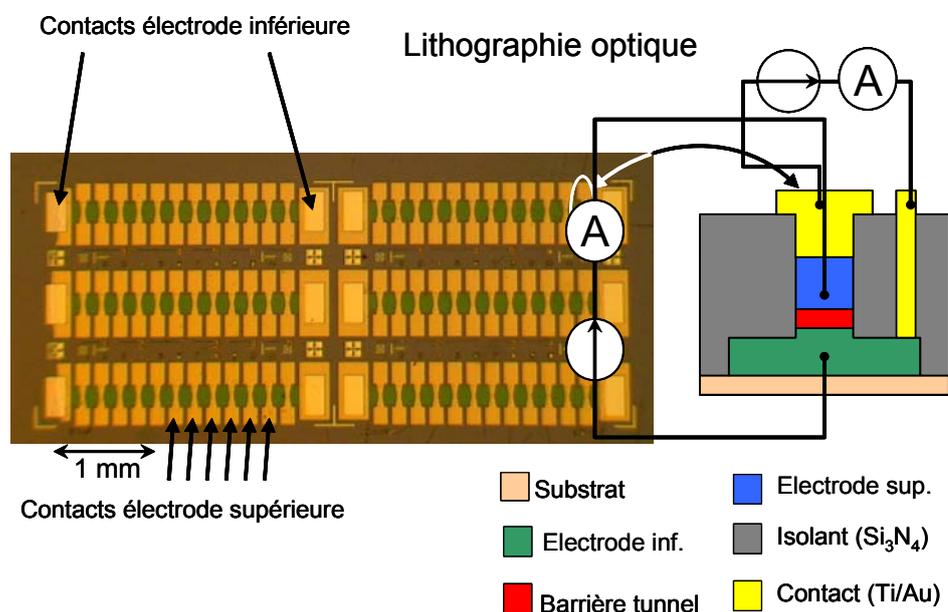


Figure 36 : (a) Image d'un échantillon lithographié réalisée par microscopie optique. Sur chaque barreau de 2.8 mm de long sont définies 12 jonctions tunnel. (b) Représentation schématique d'une jonction tunnel à l'issue du processus de lithographie.

Au cours de la microfabrication, l'échantillon est soumis à de nombreux traitements qui peuvent le détériorer. Nous disposons dans notre cas particulier d'un moyen de vérifier l'état de l'électrode de Fe_3O_4 à l'issue du processus de lithographie, en mesurant la résistivité du barreau de Fe_3O_4 en fonction de la température. L'étude

de cette courbe $\rho(T)$ permet en effet de remonter - si celle-ci est définie - à la température de Verwey ; la figure II.37 montre un exemple d'échantillon pour lequel une transition de Verwey peut être observée.

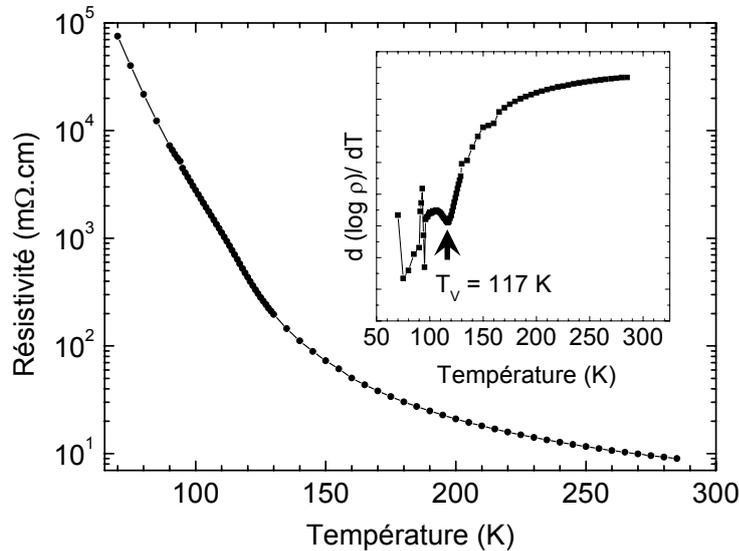


Figure II.37 : Résistivité d'une électrode de Fe_3O_4 faisant partie d'une jonction $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ in situ en fonction de la température (dérivée logarithmique en insert). La détermination de la température de Verwey permet de vérifier l'état du film de Fe_3O_4 à l'issue du processus de lithographie optique. La transition de Verwey est présente pour ce barreau mais elle est atténuée, et sa température de transition est légèrement abaissée par rapport aux valeurs de T_V obtenues pour des films non recouverts de Fe_3O_4 de même épaisseur.

L'amplitude de la transition est faible, mais T_V est proche de celle des films de Fe_3O_4 non recouverts de même épaisseur⁴⁴. Dans de nombreux cas, la transition est déplacée vers les basses températures ($T_V < 100$ K). Ceci, ajouté aux incidents pouvant survenir pendant la microfabrication (mauvaise ouverture de résine), au montage de l'échantillon sur le PPMS du laboratoire (risque de claquage de la barrière tunnel) et à la possible présence de pinholes dans la barrière, explique que les signatures du transport tunnel n'ont pu être observées que sur un nombre restreint de jonctions.

Les quelques résultats montrés dans cette section revêtent donc un caractère exploratoire et préliminaire, et nous ne présenterons dans la suite que les résultats obtenus sur deux jonctions tunnel, provenant de deux échantillons différents :

- Fe_3O_4 (15nm) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 nm) / Co ex situ (15 nm)
- Fe_3O_4 (25 nm) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3 nm) / Co in situ (15 nm)

Les caractéristiques I(V) et G(V) de deux jonctions tunnel sont données à la figure II.38.

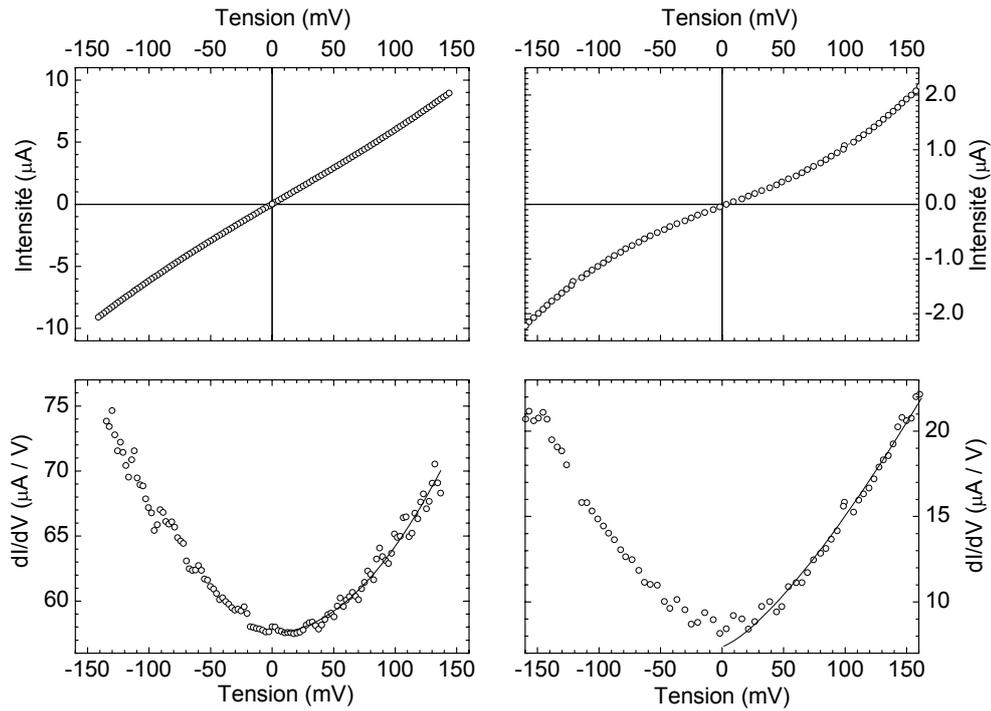


Figure. II.38 : Courbes $I(V)$ et $G(V)$ obtenues sur deux jonctions tunnel magnétiques. (a) et (c) : Fe_3O_4 (15 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 nm)/Co ex situ (15 nm), jonction de $96 \mu\text{m}^2$ mesurée à 250 K. L'ajustement de la courbe $G(V)$ (trait plein) correspond à l'effet tunnel direct ($G_{\text{dir}}(V) = G_0 + G_1V + G_2V^2$). (b) et (d) : Fe_3O_4 (25 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3 nm) / Co in situ (15 nm), jonction de $24 \mu\text{m}^2$ mesurée à 200 K. L'ajustement de la courbe $G(V)$ (trait plein) correspond à l'effet tunnel résonnant ($G_{\text{res}}(V) = G_0 + G_1V^{4/3}$)

Les conductances différentielles $G(V)$ ne sont en fait reproduites ni par un modèle d'effet tunnel direct,

$$G_{\text{dir}}(V) = G_0 + G_1V + G_2V^2$$

ni en faisant appel à l'effet tunnel résonnant

$$G_{\text{res}}(V) = G_0 + G_1V^{4/3}$$

les résultats expérimentaux étant une superposition des deux modèles. Toutefois, on observe, pour ces deux épaisseurs de barrière, une modification de l'importance relative des deux contributions : un ajustement de la forme $G_{\text{dir}}(V) = G_0 + G_1V^\alpha$ conduit à des exposants 1.8 et 1.6 pour les barrières de 2 et 3 nm, respectivement.

L'effet tunnel direct est donc le mécanisme le plus important pour la barrière la plus fine, tandis que l'effet tunnel résonnant est dominant dans le cas de la barrière de 3 nm. Ces conclusions sont cohérentes avec l'atténuation progressive des clichés RHEED lorsque l'épaisseur d'alumine déposée augmente, qui indiquerait elle aussi une moins bonne cristallinité et donc une augmentation du nombre de défauts.

Comme le montre la figure II.37, la résistivité du barreau de Fe_3O_4 qui sert d'amenée de courant est importante, et sa résistance peut être du même ordre que

celle de la jonction, voire supérieure. Il est alors important d'effectuer des mesures en configuration "quatre points" pour s'affranchir de la résistance d'électrode, mais aussi "deux points" afin de minimiser les effets géométriques d'amplification de la TMR⁷⁴. La figure II.39 reproduit une telle mesure de magnétorésistance, ainsi que la magnétorésistance intrinsèque de l'électrode de Fe₃O₄.

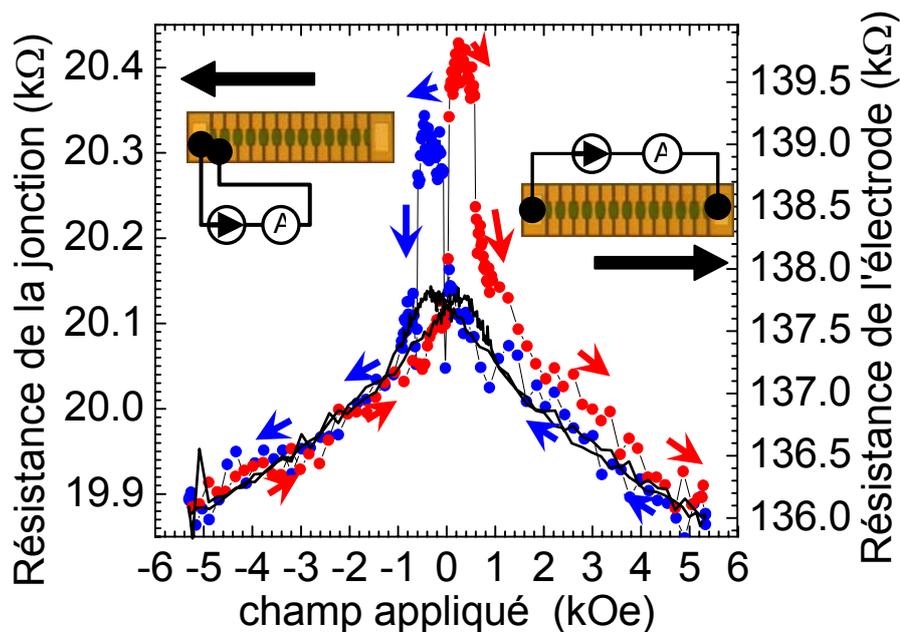


Figure II.39 Magnétorésistance à température ambiante d'une jonction tunnel Fe₃O₄ / γ -Al₂O₃ (2 nm)/Co ex situ mesurée en configuration deux pointes (échelle de gauche) et du barreau de Fe₃O₄ servant d'amenée de courant (trait plein, échelle de droite). Les sauts de résistance observés pour la jonction ne correspondent pas au comportement typique de Fe₃O₄, dont la courbe en noir donne un exemple.

Les sauts de résistance ne correspondent pas au comportement intrinsèque du Fe₃O₄ et peuvent être attribués à la seule jonction tunnel. Nous avons évalué la résistance de la jonction seule en effectuant des mesures deux pointes en prenant le contact sur l'électrode inférieure à l'une et l'autre extrémité du barreau, afin d'obtenir la résistance de l'électrode de Fe₃O₄. On obtient alors les courbes donnant la résistance de la jonction seule en fonction du champ appliqué, qui permettent de tracer la courbe TMR(T) de la figure. Un zoom de la figure II.39 est présenté dans la figure II.40, permettant d'apprécier la valeur de la TMR (3%) à l'ambiante. La courbe I(V) correspondante, caractéristique du transport tunnel, est montrée en insert.

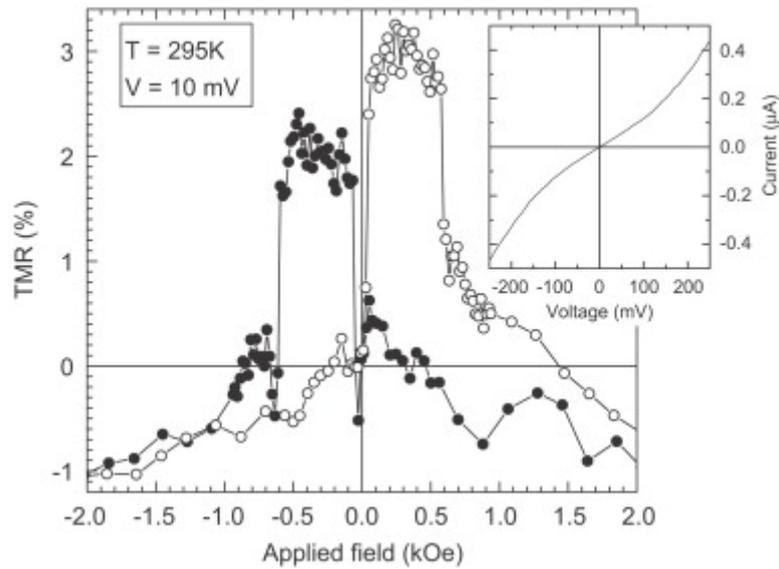


Figure II.40, Zoom de la figure II.39 permettant d'apprécier la valeur de la TMR (3%) à l'ambiante.

La figure II.41 montre la dépendance de la TMR en fonction de la température pour les jonctions du type Fe_3O_4 (15nm) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 nm) / Co *ex situ* (15 nm).

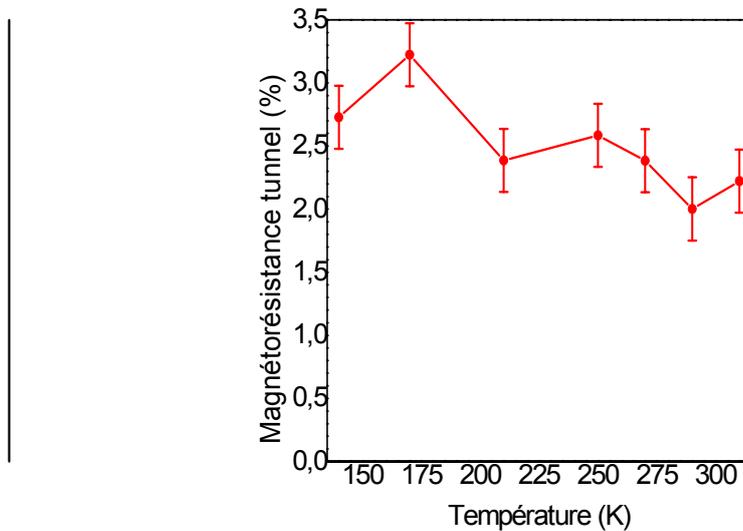


Figure II.41 Variation de la magnétorésistance tunnel d'une jonction Fe_3O_4 / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 nm) / Co *ex situ* mesurée en configuration deux pointes en fonction de la température. Le pourcentage de TMR est obtenu en soustrayant la résistance à champ nul de l'électrode à la résistance totale.

On observe que la valeur de la TMR est pratiquement indépendante de la température, ce qui est attendu puisque les températures de Curie des deux matériaux constituant les électrodes sont très supérieures à 300 K.

II.4.3 Comparaison et discussion des résultats obtenus par les deux méthodes

II.4.3.1 Signe et amplitude de la polarisation de spin de l'interface mesuré par photoémission résolue en spin.

Nos résultats confirment le signe négatif de la polarisation de spin de Fe_3O_4 prédit par les calculs de structure électronique et mesuré expérimentalement. Ce signe négatif n'est pas modifié par la barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ épitaxiée par-dessus.

En ce qui concerne l'amplitude de la polarisation de spin, nous pensons que notre estimation de $P = -40\%$ est une limite inférieure pour les raisons suivantes :

1- Nous avons remarqué que l'amplitude du signal dichroïque de la bicouche $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est réduite d'environ 15 % par rapport à celle du spectre obtenu pour Fe_3O_4 non recouvert, ce qui serait compatible avec une **légère diminution de l'aimantation dans les plans atomiques de Fe_3O_4 proches de l'interface avec $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.**

Avec une énergie de photons incidente de 600 eV, on sonde en PES environ 3 fois moins profond qu'en XMCD. On peut estimer que la profondeur d'échappement des électrons est de l'ordre de 5 nm à cette longueur d'onde. Par conséquent, la polarisation de spin mesurée par PES pourrait être significativement diminuée par rapport à celle de la couche toute entière, à cause de la contribution importante au signal de photoémission des plans atomiques de Fe_3O_4 à l'extrême interface avec la barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui ont éventuellement une polarisation diminuée par rapport au « bulk » de la couche. Cette réduction n'est pas quantifiable à l'aide des mesures dont nous disposons.

2- Le facteur correctif que nous avons appliqué (2x) est peut-être sous-estimé. Les règles de somme permettent théoriquement de remonter à l'aimantation absolue⁷⁵. En les appliquant à nos mesures XAS et XMCD sur les films minces de Fe_3O_4 , nous avons obtenu $2.5 \mu_B$ à $M(60 \text{ kOe})$, contre les $4.1 \mu_B$ « théoriques » pour le Fe_3O_4 massif à saturation (la valeur de $4.1 \mu_B$ est obtenue en divisant le moment magnétique d'une cellule unité par le volume de celle-ci). Dans cette logique, il faudrait appliquer un facteur correctif de 3 et non de 2 pour comparer la mesure de la figure II.4.6 avec les calculs de structure électronique, qui font l'hypothèse d'un Fe_3O_4 complètement saturé comme dans le massif. Nous n'avons pas d'avis clair sur la question, car il existe une controverse quant à la validité des règles de somme dans le cas des électrons fortement corrélés.

Cette diminution du moment magnétique ($2.5 \mu_B$ par rapport $4.1 \mu_B$) peut avoir comme cause l'approche à saturation difficile des films du fait de la **présence de parois d'antiphase** (voir chapitre II.2).

3- La **modeste résolution en énergie (0.7 eV)** que nous avons été obligés d'utiliser pour avoir du signal peut être aussi une des raisons pour trouver une amplitude de P bien inférieure à la valeur réelle. Cela est d'autant plus vrai que la largeur de bande interdite de spin est de l'ordre de 0.5 eV d'après les calculs de structure électronique. Avec une résolution si modeste, il est probable qu'au voisinage du niveau de Fermi on moyenne dans un point de mesure de valeurs polarisation de spin de signes opposées.

4- La présence d'une **couche de pollution absorbée en surface** (essentiellement du C) pourrait donner un fond continu qui « noie » le signal du film et donc abaisse le taux de polarisation mesuré par rapport au réel.

Bien que toutes ces réflexions nous fasse considérer la valeur de - 40 % comme une borne inférieure pour la polarisation de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, il ne nous est pas possible en toute rigueur de conclure sur son caractère demi-métallique.

Dans le Fe_3O_4 idéal, la demi-métallicité apparaît intuitivement comme une conséquence directe du double-échange et de la levée de dégénérescence induite par le champ cristallin. Cependant, la demi-métallicité des films minces de magnétite n'a pas pu être prouvé expérimentalement. Nous pensons que si les films ne sont pas demi-métalliques, la cause est vraisemblablement la perturbation de ce double échange au niveau des APBs.

II.4.3.2 Mesures de TMR dans des jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$

Nous avons mesuré dans les jonctions du type $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ une TMR à l'ambiante de +3%. Il s'agit d'une valeur positive et assez faible. Le principal handicap pour interpréter ce résultat est le manque de connaissances sur la barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et sur la contre-électrode de Co, principalement en termes de leur degré de cristallinité. En particulier, la structure cristallographique des alumines cubiques est mal connue en général.

Deux raisonnements sont possibles pour essayer d'expliquer cette valeur positive de la TMR, mais les hypothèses de départ sont radicalement opposées.

Evaluation de la polarisation de spin de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans le cadre du modèle de Jullière

Nous pouvons faire une estimation de la polarisation de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à partir de la TMR mesurée dans les MTJ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ en utilisant le modèle de Jullière. Cette démarche implique de faire abstraction du caractère épitaxié de l'empilement $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ et par conséquent de ne pas tenir compte d'une éventuelle conservation de la symétrie des fonctions d'onde tout au long de la jonction tunnel. Il est important de rappeler que dans le modèle de Jullière, la transmission de la barrière est supposée indépendante de la symétrie des fonctions d'onde électroniques.

Nous savons pertinemment que les hypothèses du modèle de Jullière ne sont pas vérifiées dans notre cas. Toutefois, un certain nombre de raisons nous permettent de nous servir dans une première approximation :

- Nous avons trouvé le même signe positif de la TMR que dans le cas des jonctions non cristallines $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AlO}_x/\text{M}$ (M= Co ou CoFe) [24,25,71,72].

- Les films de Fe_3O_4 présentent des parois d'antiphase, qui peuvent induire un désordre magnétique important aux interfaces car les APBs constituent une grosse brisure de la symétrie du système.

- Nous avons des incertitudes sur la structure cristalline précise de la barrière. Les défauts ponctuels (lacunes d'oxygène, par exemple) peuvent entraîner un comportement proche de celui d'une barrière de AlO_x amorphe et rendre important les processus de tunnel résonant (voir plus loin).

- Dans le même ordre d'idées, nous n'avons pas assez d'informations sur la texture et l'éventuelle orientation privilégiée de la contre-électrode de cobalt. Les conditions de dépôt de cobalt n'ont pas pu être optimisées.

Rappelons nous que le modèle de Jullière aboutit à une expression de la valeur de la TMR dans une MTJ qui relie la polarisation de spin des électrodes de part et d'autre de la barrière tunnel P_1 et P_2 de la façon suivante:

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}$$

Où R_P et R_{AP} sont respectivement les résistances de la configuration parallèle et antiparallèle des magnétisations des électrodes.

Cette formule met en jeu la polarisation des deux interfaces, à savoir, l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (P_1) et l'interface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ (P_2). Pour déduire P_1 à partir de la valeur de la TMR, nous avons besoin de connaître P_2 . Il faut faire l'hypothèse que la polarisation de l'interface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ est connue.

La seule valeur que nous avons à notre portée est celle de la polarisation de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ de 33.3%, déduite des valeurs de 25% de TMR obtenu dans des jonctions $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ ⁷⁴. La polarisation qu'on trouve dans cette hypothèse pour l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ serait de 4%. Cette valeur est à comparer avec la $P = +13\%$ trouvé pour l'interface $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{AlO}_x$ à température ambiante dans des jonctions $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 / \text{AlO}_x / \text{Co}$ [24,25,71,72]. Ces auteurs justifient ce signe positif de la polarisation de l'interface $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{AlO}_x$, par la réduction de la symétrie du film $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ au contact de la barrière d' AlO_x . Cela modifierait la structure électronique de l'électrode par rapport au Fe_3O_4 idéal et créerait des états de polarisation positive proches du niveau de Fermi, d'où l'inversion de signes. Nous ne pouvons pas avancer les mêmes arguments, étant donné que nous avons mesuré une polarisation négative pour l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par photoémission résolue en spin sur les mêmes couches qui ont servi à fabriquer les MTJ, et qui montrent d'ailleurs que la barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ne change pas le signe de la polarisation de la surface libre.

On doit donc considérer la polarisation positive trouvée en se servant de la formule de Jullière comme une polarisation effective (TSP pour « tunnel spin polarisation, concept proposé par S. Parkin) qui n'est pas nécessairement la P mesurée par photoémission.

La seule explication que nous pouvons avancer pour expliquer cette TMR positive dans notre système est le tunnel résonant dû aux défauts de la barrière de γ - Al_2O_3 .

Mécanismes de transport tunnel dans une jonction $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ épitaxiée :

On sait très bien maintenant que le modèle de Jullière n'est pas bien adapté à la description des systèmes épitaxiés, pour lesquels l'intégration sur le vecteur d'onde n'est pas valable. En effet, ce modèle ne tient pas compte de la symétrie (voire des symétries s'il y a plusieurs bandes) des électrons qui tunnelent. Or il a été récemment montré que dans les jonctions épitaxiées, il faut dans certains cas prendre en compte le vecteur d'onde k des électrons. Ainsi, la polarisation intégrée du fer, mesurée à l'aide de jonctions Métal/Isolant/Supraconducteur, n'est que de 45 %, mais des calculs de structure de bande montrent une polarisation en spin quasi-totale suivant la direction (001) du fer cubique centré^{8,9}, et prédisent une TMR très importante, effectivement observée expérimentalement^{6,7,10}.

Il faut donc considérer la jonction épitaxiée dans sa totalité, les sous-systèmes électrode/barrière/contre-électrode étant couplés par le raccordement des fonctions d'ondes aux interfaces. Dans le cas des systèmes épitaxiés, il faut raisonner globalement dans la conservation des symétries dans l'ensemble de la MTJ. Dans nos tricouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$, l'axe normal au film est de symétrie 3 hexagonale pour l'ensemble des couches de la jonction (Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (111) spinelles cubiques et Co hcp).

Il est un peu surprenant que la barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cristalline ne montre pas de propriétés de filtrage particulières, étant donné qu'elle possède la même symétrie cristalline que le Fe_3O_4 .

D'autre part, nous avons des indications d'une texture cubique, hcp ou fcc du Co déposé par-dessus la barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui ne nous permet toutefois pas de trancher entre une structure hexagonale (la plus stable thermodynamiquement pour ces épaisseurs) et une structure cubique centrée vue selon la diagonale.

Selon ce schéma, l'alumine gamma conserverait les symétries, et on pourrait trouver des raccordements possibles entre les états du Fe_3O_4 présents au niveau de fermi polarisés négativement et des états du Co hcp qui seraient aussi polarisés négativement⁷⁶.

Interpréter ce problème de signe se révèle délicat, étant donné l'absence de calculs analogues à ceux publiés sur le système Fe/MgO/Fe. Ce type de calculs n'est pas à l'heure actuelle envisageable pour notre système: la taille de la maille spinelle rend déjà complexes les calculs sur Fe_3O_4 seul, et il y a de fortes incertitudes sur la structure cristalline des différentes alumines spinelles ainsi que sur celle de la contre-électrode de cobalt.

Il faut bien garder à l'esprit que les résultats qu'on essaie d'expliquer sont très exploratoires et préliminaires. Il est clair que des optimisations de la MTJ, des caractérisations complémentaires de la barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et encore de la contre-électrode de Co sont nécessaires pour pouvoir favoriser une des deux hypothèses.

Causes possibles de la faible valeur de la TMR

Nous avons mesuré une TMR de +3 %, ce qui est relativement faible. Le point positif est que la TMR est quasiment constante entre 300 et 200 K ce qui indique que les températures de Curie des deux électrodes sont très supérieures à la température ambiante.

Nous expliquons que cette faible valeur est liée à deux effets : d'une part, le désordre magnétique aux interfaces qui a son origine dans les parois d'antiphase et d'autre part le tunnel résonant dû aux défauts ponctuels au sein de la barrière.

Nous avons vu au chapitre II.2 que l'existence d'un couplage antiferromagnétique à certaines parois d'antiphase expliquait l'absence de saturation de l'aimantation des films de Fe_3O_4 . La largeur de la paroi magnétique, associée à la paroi d'antiphase qui sépare des domaines d'aimantation opposée, est très importante à champ faible (la largeur évolue comme $1/H$). Il est donc difficile de définir les états parfaitement parallèles et antiparallèles, car une fraction non négligeable de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est perturbée par le désordre magnétique autour des APBs de Fe_3O_4 .

Nous avons aussi montré au chapitre II.2 que la taille des domaines d'antiphase est de l'ordre de la dizaine de nm, donc très inférieure à la taille caractéristique des jonctions, qui ont des dimensions latérales de l'ordre du μm voire de la dizaine de μm . Il est donc délicat de définir la résistance R_P servant à normaliser la TMR: la configuration parallèle n'est en toute rigueur jamais atteinte, et prendre pour R_P la valeur au champ maximum conduit à des pourcentages qui dépendent du champ que le dispositif expérimental permet d'appliquer. Nous avons choisi de normaliser la résistance par rapport à $R(0)$, seule mesure aisément comparable d'un dispositif à l'autre. Plus généralement, le retournement de la couche de cobalt correspond au passage d'une configuration magnétique "parallèle" à "antiparallèle" toutes deux mal définies, et donc à un effet de TMR très inférieur à ce qu'il serait pour un film de Fe_3O_4 monodomaine à l'échelle de la jonction.

Le désordre magnétique aux interfaces, que nous pensons dû au premier ordre aux parois d'antiphase empêcherait la définition des états complètement parallèle et antiparallèle et contribuerait par conséquent à la baisse de l'amplitude de la TMR par rapport à la situation « idéale ».

Le transport tunnel résonant peut aussi contribuer à la diminution de l'amplitude de la TMR. Dans le cas de jonctions $\text{MnAs}/\text{GaAs}/\text{MnAs}$ ⁷⁷, la présence d'une bande d'impuretés réduit très fortement la TMR (qui est de l'ordre du %), alors que la polarisation en spin à l'interface GaAs/MnAs est de 60 %. Des calculs trouvent une dépendance de la conductance tunnel résonante avec l'épaisseur de la barrière différente que pour le tunnel direct⁷⁸. Le même effet existe très probablement dans notre cas, mais les courbes TMR(V) obtenues n'ont pas pu être exploitées pour le moment, du fait du niveau de bruit. Le nombre d'inconnues à considérer dans les ajustements rend l'interprétation plus délicate dans le cas du $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que pour GaAs: les années de recherche sur les semi-conducteurs III-V font que les énergies des différents états créés par les défauts dans GaAs sont connues, ce qui n'est pas le cas pour $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ce degré de complexité n'apparaissait pas si clairement au démarrage du sujet. Les mesures sur $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ connues à l'époque suggèreraient que de très importantes TMR pouvaient être obtenues à l'aide d'oxydes complexes, et les calculs *ab initio* sur les systèmes entièrement épitaxiés étant encore à un stade embryonnaire.

Un point dur pour aller plus loin dans les interprétations est l'absence de calculs *ab initio* sur notre système. Malheureusement, la taille des mailles spinelles de Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ainsi comme des informations sur la structure précise de la barrière et de la contre électrode de Co sont assez dissuasifs.

Il est clair que des valeurs de TMR bien supérieurs à ceux trouvés jusqu'à aujourd'hui seront nécessaires pour motiver ce type de calculs. Une augmentation significative de la TMR serait seulement possible en travaillant dans deux directions : d'une part, en diminuant la taille des jonctions par un procédé de lithographie électronique, afin de définir un motif de moins de 100 nm de taille latérale et d'autre part en augmentant la taille des APD par un facteur 2 ou 3 en faisant des recuits (voir section II.2).

Aussi, une autre solution plus judicieuse serait d'essayer une barrière de MgO (c'est-à-dire des jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}$), car les calculs de transmission en fonction de la symétrie des fonctions d'ondes électroniques existent d'ores et déjà pour l'interface Fe/MgO.

Discussion générale et perspectives de la thématique « Couches minces d'oxydes de fer et d'alumine »

Ayant comme cadre général de nos recherches les applications des couches minces d'oxydes de fer et d'alumine dans le transport polarisé en spin, nous avons travaillé sur deux volets, à savoir :

- Le lien entre les propriétés magnétiques anormales et les paramètres statistiques du réseau des parois d'antiphase des films de Fe_3O_4
- La mesure de la polarisation de spin de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de la TMR des jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$

Il s'agit des études à caractère très fondamental, où les particularités de la croissance par MBE assistée par oxygène atomique (contrôle de la cristallinité et de la stœchiométrie des films, reproductibilité) pouvaient constituer une valeur ajoutée par rapport aux travaux publiés dans la littérature.

En ce qui concerne la première partie, nous avons essayé de corréler l'approche à saturation difficile des films avec la densité des parois d'antiphase en modélisant le film par un ensemble de chaînes linéaires indépendantes couplées antiferromagnétiquement au niveau des APB. Les courbes de première aimantation sont bien reproduites par ce modèle simple en faisant varier un seul paramètre (b) qui, dans l'hypothèse des APB indépendantes, est censé être directement proportionnel à leur densité ρ . La densité des APB a été obtenue par une analyse fractale des images de TEM en champ sombre très poussée. En combinant les dépendances de ρ et du paramètre b avec l'épaisseur des films, nous avons pu constater que leur dépendance n'est pas linéaire ($b \propto \rho^{1/3}$). Cela provient sans doute du caractère extrêmement irrégulier du réseau d'APBs, qui rend très difficile le passage du comportement d'une chaîne isolée à celui du film dans son entier. Pour aller plus loin dans la compréhension du lien entre le réseau des APBs et le comportement magnétique anormal des films de Fe_3O_4 , il est nécessaire de développer un modèle analytique plus élaboré où la complexité du système soit prise en compte plus correctement.

Cette étude constitue une des premières utilisations des compétences de la physique statistique dans la compréhension des propriétés physiques de matériaux en couche mince. Nous montrons que dans les films de Fe_3O_4 , c'est le désordre au niveau microscopique (réseau irrégulier d'APBs) qui gouverne les propriétés macroscopiques (magnétisme en l'occurrence). Le point important et original de notre étude est que nous avons réussi à avoir une description de ce « désordre » en quantifiant les propriétés statistiques du réseau des APB par une analyse fractale.

Cette même démarche pourrait se généraliser sans trop de difficultés à des systèmes qui présentent des microstructures semblables à celles des films de Fe_3O_4 (doubles pérovskites, manganites, ferrites spinelles, etc.), car la problématique de fond est la même. Nous nous sommes intéressés en particulier au lien entre le magnétisme et les propriétés statistiques des APBs, mais d'autres comportements

macroscopiques (magnéto-transport, effet Hall, etc.) peuvent aussi se relier à la microstructure des films par le même type d'approche.

En ce qui concerne la mesure de la polarisation de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par photoémission résolue en spin, nos résultats confirment le signe négatif prédit par les calculs de structure électronique et mesuré expérimentalement par d'autres équipes sur des couches simples de Fe_3O_4 . Ce signe négatif n'est pas modifié par la barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ épitaxiée par-dessus. Après avoir appliqué un facteur correctif à notre mesure expérimentale brute, nous trouvons une valeur de $P = -40\%$ que, pour diverses raisons, nous considérons comme une borne inférieure de la polarisation réelle de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Malgré cela, il ne nous est pas possible en toute rigueur de conclure sur son caractère demi-métallique.

Dans le Fe_3O_4 idéal, la demi-métallicité apparaît intuitivement comme une conséquence directe du double-échange et de la levée de dégénérescence induite par le champ cristallin. Nous pensons que si les films ne sont pas demi-métalliques, la cause est vraisemblablement la perturbation de ce double échange au niveau des APBs.

Nous avons mesuré dans les jonctions du type $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ une TMR à l'ambiante de $+3\%$. Il s'agit d'une valeur positive et assez faible. Le principal handicap pour interpréter ce résultat est le manque de connaissances sur la barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et sur la contre-électrode de Co, principalement en termes de leur degré de cristallinité.

Nous avons fait une estimation de la polarisation de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à partir de la TMR mesurée dans les MTJ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ en utilisant le modèle de Jullière, tout en étant conscient de ce que les hypothèses de ce modèle ne sont pas complètement vérifiées dans notre système. La polarisation qu'on trouve pour l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ serait de $+4\%$. Étant donné que nous avons mesuré une polarisation négative pour l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par photoémission sur ces mêmes couches, la seule raison que nous pouvons évoquer à ce renversement de signe est le tunnel résonant dû aux défauts dans la barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Sachant que le modèle de Jullière n'est pas bien adapté à la description des systèmes épitaxiés, nous avons tenté de trouver une autre explication très qualitative à la valeur positive de la TMR, en partant d'une hypothèse complètement opposée ; La jonction est épitaxiée dans sa totalité, les sous-systèmes électrode/barrière/contre-électrode étant couplés par le raccordement des fonctions d'ondes aux interfaces. La raison qui nous a fait envisager ce scénario est le fait que l'axe normal pour l'ensemble de la tricouche $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ est de symétrie 3 (Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (111) spinelles cubiques et Co hcp). Selon ce schéma, l'alumine gamma conserverait les symétries, et on pourrait trouver des raccordements possibles entre les états du Fe_3O_4 présents au niveau de Fermi polarisés négativement et des états du Co hcp qui seraient aussi polarisés négativement. Cela est compatible avec la valeur positive de la TMR mesurée expérimentalement.

Interpréter ce problème de signe se révèle délicat, étant donné l'absence de calculs analogues à ceux publiés sur le système Fe/MgO/Fe. Ce type de calculs n'est pas à l'heure actuelle envisageable pour notre système: la taille de la maille spinelle rend déjà complexes les calculs sur Fe_3O_4 seul, et il y a de fortes

incertitudes sur la structure cristalline des différentes alumines spinelles ainsi que sur celle de la contre-électrode de cobalt (hcp ou fcc).

Nous expliquons cette faible valeur de l'amplitude de la TMR (+3 %) principalement par le désordre magnétique aux interfaces dû aux parois d'antiphase. La largeur de la paroi magnétique centrée autour du défaut structural qu'est une paroi d'antiphase est très importante à champ faible (elle évolue comme $1/H$). Il est donc difficile de définir les états complètement parallèles et antiparallèles, car une fraction non négligeable de la l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est perturbée par le désordre magnétique autour des APBs de Fe_3O_4 .

La taille des domaines d'antiphase est de l'ordre de la dizaine de nm, donc très inférieure à la taille caractéristique des jonctions, qui est de l'ordre du μm voire de la dizaine de μm . La taille des APD dans Fe_3O_4 à l'heure actuelle (dizaines de nm) n'est pas compatible avec les exigences de l'électronique de spin, étant donné que la taille des motifs faits actuellement par lithographie est entre 2 à 3 ordres de grandeur supérieure.

Une augmentation significative de la TMR serait seulement possible en travaillant dans deux directions : d'une part, en diminuant la taille des jonctions par un procédé de lithographie électronique, afin de définir un motif de moins de 100 nm de taille latérale et d'autre part en augmentant la taille des APD par un facteur 2 ou 3 en faisant des recuits (voir section II.2). Il est clair que des valeurs de TMR bien supérieures à ceux trouvés jusqu'à aujourd'hui seront nécessaires pour motiver des calculs du type de ceux réalisés pour la jonction épitaxiée Fe/MgO/Fe .

En tout état de cause, la solution la plus judicieuse à présent serait d'utiliser une barrière de MgO plutôt que d'alumine (c'est-à-dire faire des jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO/Fe}$), car les calculs de transmission en fonction de la symétrie des fonctions d'onde électroniques existent d'ores et déjà pour l'interface Fe/MgO . Au moment où nous avons démarré ce projet, les MTJ à électrodes de Fe_3O_4 qui donnaient les meilleurs résultats de TMR comprenaient une barrière de AlO_x et une contre électrode de Co , d'où notre choix. Aussi, les calculs *ab initio* sur les systèmes entièrement épitaxiés étaient encore à un stade embryonnaire.

Nous sommes néanmoins très satisfaits d'avoir réussi la croissance d'un film nanométrique d'alumine stœchiométrique et continue du point de vue électrique sur les films de Fe_3O_4 . Le fait qu'elle soit aussi cristalline ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) est un aspect très important. Nous pensons que l'étude de l'alumine spinelle en couche mince est intéressante par elle-même et mérite d'être approfondie d'avantage. Des applications dans des domaines comme la catalyse ou la microélectronique sont à envisager sérieusement.

L'alumine fait partie des matériaux pressentis pour remplacer le SiO_2 en tant qu'oxyde de grille dans les composants type CMOS, du fait de sa grande constante diélectrique ($\epsilon = 8$). Un des avantages potentiels de l'alumine serait la faible diffusion de l'oxygène au sein du matériau, ce qui empêcherait la formation de SiO_2 à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$. Ceci semble confirmé du moins pour des traitements thermiques modérés⁷⁹. Il semble de plus possible d'utiliser les films d'alumine épitaxiés sur silicium (structure spinelle de type γ ou $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) comme barrière de diffusion pour l'oxygène, et ainsi d'utiliser d'autres oxydes ayant une perméabilité encore plus grande (HfO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 ...).

L'étude des défauts ponctuels, qui sont certainement présents dans la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et qui jouent un rôle dans le transport polarisé en spin, est certainement un premier pas nécessaire pour envisager d'autres champs d'application.

Références

- ¹ R. Meservey, P. M. Tedrow and P. Fulde, *Phys. Rev. Lett* **25** (1970)
- ² R. Meservey and P. M. Tedrow, *Phys. Rev. Lett* **26** (1971)
- ³ M. Jullière, *Phys. Lett.* **54A** 225 (1975)
- ⁴ J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**(16), 3273 (1995)
- ⁵ J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.*, **6** (1961)
- ⁶ J. Faure-Vincent, C. Tiusan, E. Jouguelet, F. Canet, M. Sajjeddine, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4507 (2003); C. Tiusan, J. Faure-Vincent, C. Bellouard, M. Hehn, E. Jouguelet, and A. Schuhl, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 106602 (2004); C. Tiusan, J. Faure-Vincent, M. Sicot, M. Hehn, C. Bellouard, F. Montaigne, S. Andrieu, A. Schuh, *Materials Science and Engineering B* **126**,112, (2006)
- ⁷ M. Bowen, V. Cros, F. Petro, A. Fert, C. Martinez Boubeta, J. L. Costa-Krämer, J. V. Anguita, A. Cebolleda, F. Briones, J. M. De Teresa, R. Morellon, R. Ibarra, F. Güell, F. Peiró and A. Cornet, *Appl. Phys. Lett.* **79** 1655 (2001)
- ⁸ J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, W. H. Butler, and X. Wang, *Phys. Rev. B* **59**, 5470, (1999); W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J.M.MacLaren, *Phys. Rev. B* **63**, 54 416, (2001)
- ⁹ E. Y. Tsymbal, I. I. Oleinik, and D. G. Pettifor, *J. Appl. Phys.*, **87**, 5230 (2000); I. I. Oleinik, E. Y. Tsymbal, and D. G. Pettifor, *Phys. Rev. B* **62**, (2000); I. I. Oleinik, E. Y. Tsymbal, and D. G. Pettifor, *Phys. Rev. B*, **65**, 20 401 (2002).
- ¹⁰ S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando, and Y. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, nL588 (2004); S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, *Nat. Mater.*, **3**, 868 (2004); S. Yuasa, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki, and K. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 42 505 (2006)
- ¹¹ J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J.-P. Contour, F. Montaigne and P. Seneor, *Science* **286** 507 (1999)
- ¹² P. Turban, S. Andrieu, B. Kierren, E. Snoeck, C. Teodorescu, and A. Traverse, *Phys. Rev. B* **65**, 134417 (2002); M. Sicot, P. Turban, S. Andrieu, A. Tagliaferri, C. De Nadai, N.B. Brookes, F. Bertran and F. Fortuna *Journal of Magn. and Magn. Mat*, **303**, 54 (2006)
- ¹³ J. S. Parker, S. M. Watts, P. G. Ivanov and P. Xiong, *Phys. Rev. Lett.* **88** 196601 (2002)
- ¹⁴ M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **82** 233 (2003)
- ¹⁵ M. Bibes, K. Bouzouane, A. Barthélémy, M. Besse, S. Fusil, M. Bowen, P. Seneor, J. Carrey, V. Cros, A. Vaurès, J.-P. Contour and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **83** 2629 (2003)
- ¹⁶ A. Yanase and K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** 312 (1984)
- ¹⁷ R. A. de Groot and K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57** 1377 (1986)

-
- ¹⁸ Z. Zhang and S. Satpathy, *Phys Rev. B* **44** 13 319 (1991)
- ¹⁹ C. Zener, *Phys. Rev.* **82** 403 (1951)
- ²⁰ X. Li, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian, and V. Dravid, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3282 (1998)
- ²¹ G. Hu and Y. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 276601 (2002)
- ²² K. Ghosh, S. B. Ogale, S. P. Pai, M. Robson, E. Li, I. Jin, Z.-W. Dong, R. L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan, and M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 689 (1998)
- ²³ P. Seneor, A. Fert, J.-L Maurice, F. Montaigne, F. Petroff, and A. Vaurès, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 4017 (1999)
- ²⁴ P. Seneor, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique (2000), disponible sur <http://www.trt.thalesgroup.com/ump-cnrs-thales/umr137.html>
- ²⁵ D. T. Margulies, F. T. Parker, F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li, R. Sinclair and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **53** 9175 (1996)
- ²⁶ D. T. Margulies, F. T. Parker, M. L. Rudee, F. E. Spada, J. N. Chapman, P. R. Aitchinson and A. E. Berkowitz, *Phys Rev. Lett.* **79** 5162 (1997)
- ²⁷ W. Eerenstein, "Spin dependant transport across antiphase boundaries in magnetite thin films", PhD thesis, University of Gröningen (2003), disponible sur <http://dissertations.ub.rug.nl/faculties/science/2003/w.eerenstein/>
- ²⁸ W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, S. S. Saxena and T. Hibma, *Phys. Rev. Lett.* **88** 247204 (2002)
- ²⁹ W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, T. Hibma and S. Celotto, *Phys. Rev. B* **68** 014428 (2003)
- ³⁰ S. Celotto, W. Eerenstein and T. Hibma, *Eur. Phys. J. B* **36** 271 (2003)
- ³¹ Y.S. Dedkov, U. Rüdiger et G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **65** 064417 (2002)
- ³² M. Fonin, Y. S. Dedkov, J. Mayer, U. Rüdiger and G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **68** 45414 (2003)
- ³³ D. J. Huang, C. F. Chang, J. Chen, L. H. Tjeng, A. D. Rata, W. P. Wu, S. C. Chung, H. J. Lin, T. Hibma and C. T. Chen, *J. of Magn.and Magn. Mater.* **239** 261 (2002)
- ³⁴ S. A. Morton, G. D. Waddill, S. Kim, I. K. Schuller, S. A. Chambers and J. G. Tobin, *Surf. Sci.* **513** L451 (2002)
- ³⁵ S. M. Allen and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **27** 1085 (1979)
- ³⁶ A. G. Fitzgerald and T. G. May, *Thin Solid Films* **35** 201 (1976)
- ³⁷ F. C. Voogt, T. Fujii, P. J. M. Smulders, L. Niesen, M. A. James and T. Hibma, *Phys. Rev. B* **60** 11193 (1999)

-
- ³⁸ M. Ziese and H. J. Blythe, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 13 (2000)
- ³⁹ V. V. Rodatis, D. S. Su, C. Kuhrs, W. Ranke and R. Schögl, *Thin Solid Films* **396** 78 (2001)
- ⁴⁰ J.-F. Bobo, D. Basso, E. Snoeck, C. Gatel, D. Hrabovsky, J. L. Gau_er, L. Ressler, R. Many, S. Visnovsky, J. Hamrle, J. Teilet and A. R. Fert, *Eur. Phys. J. B* **24** 43 (2001)
- ⁴¹ J.-B. Moussy, S. Gota, A. Bataille, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer, F. Delille, B. Dieny, F. Ott, T. D. Doan, P. Warin, P. Bayle-Guillemaud, C. Gatel and E. Snoeck, *Phys. Rev. B* **70** 174448 (2004)
- ⁴² A. J. Ardell, N. Mardesich and C. N. J. Wagner, *Acta Metall.* **27** 1261 (1979)
- ⁴³ Une synthèse des travaux de la littérature sur ce point est faite dans la Thèse de Doctorat de C. Gatel, INSA Toulouse (2004). Disponible sur <http://tel.ccsd.cnrs.fr/>
- ⁴⁴ A. Bataille, Thèse de Doctorat, Université Paris XI (2005)
- ⁴⁵ B. Dieny, D. Givord and J. M. B. Ndjaka, *J. Magn. Magn. Mater.* **93** 503 (1991)
- ⁴⁶ Bataille A.M., Ponson L., Gota S., Barbier L., Bonamy D., Gautier-Soyer M. *Phys. Rev. B* **74** (2006)
- ⁴⁷ J. Feder, *Fractals* Plenum, New York, 1988
- ⁴⁸ A. L. Barabasi and H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, Cambridge, (1995)
- ⁴⁹ J.-P. Attané, Y. Samson, A. Marty, J. C. Toussaint, G. Dubois, A. Mouglin, and J.-P. Jamet, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 257203 (2004)
- ⁵⁰ A. J. Bray, *Adv. Phys.* **43**, 357 (1994)
- ⁵¹ Y. Enomoto and R. Kato, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 9215 (1990)
- ⁵² J. W. Cahn, *Scr. Metall.* **14**, 93 (1980)
- ⁵³ S. Goapper, L. Barbier, B. Salanon, A. Loiseau, and X. Tollerés, *Phys. Rev. B* **57**, 12497 (1998)
- ⁵⁴ E. Le Goff, D. Le Floch, L. Barbier, S. Goapper, B. Salanon, and A. Loiseau, *Phys. Rev. B* **63**, 125418 (2001)
- ⁵⁵ A. M. Bataille, J. B. Moussy, F. Paumier, S. Gota, M.-J. Guittet, M. Gautier-soyer, P. Warin, P. Bayle-Guillemaud, P. Senenor, K. Bouzehouane and F. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005)
- ⁵⁶ J. S. Bae, K. H. Shin and H. M. Lee, *J. Appl. Phys.* **91** 7947 (2002)
- ⁵⁷ N. Nishimura, T. Hirai, A. Koganei, T. Ikeda, K. Okano, Y. Sekiguchi and Y. Osada, *J. Appl. Phys.* **91** 5246 (2002)
- ⁵⁸ Y. Peng, C. Park, J.-G. Zhu, R. M. White and D. E. Laughlin, *J. Appl. Phys.* **95** 6798 (2004)

-
- ⁵⁹ E. Guiot, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (1998)
- ⁶⁰ T. Mitsuzuka, K. Matsuda, A. Kamijo and H. Tsuge, *J. Appl. Phys.* **85** 5807 (1999)
- ⁶¹ P. J. Chen, M. L. Colaianni and J. T. Yates Jr, *Phys. Rev. B* **41** 8025 (1990)
- ⁶² G. Gutiérrez, A. Taga and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **65** 012101 (2001)
- ⁶³ F. Houzé, R. Meyer, O. Schneegans and L. Boyer, *Appl. Phys. Lett.* **69** 1975 (1996)
- ⁶⁴ H.-J. Kim, J.-H. Park and E. Vescovo, *Phys. Rev. B* **61** 15288 (2000)
- ⁶⁵ J. M. de Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J.-P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, and A. Vaurès, *Phys. Rev. Lett.*, 4291 (1999).
- ⁶⁶ F. Schedin, E. W. Hill, G. van der Laan and G. Thornton, *J. Appl. Phys.* **96** 1165 (2004)
- ⁶⁷ A.M. Bataille, R. Mattana, P. Seneor, A. Tagliaferri, S. Gota, K. Bouzehouane, C. Deranlot, M.-J. Guittet, J.-B. Moussy, C. de Nadaï, N.B. Brookes, F. Petroff, and M. Gautier-Soyer *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **316** (2), 963 (2007).
- ⁶⁸ P. J. van der Zaag, P. J. H. Bloemen, J. M. Gaines, R. M. Wolf, P. A. A. Van der Heijden, R. J. M. van de Veerdonk and W. J. M. de Jonge, *J. Magn. Mater.* **211** 301 (2000)
- ⁶⁹ G. Hu, R. Chopdekar and Y. Suzuki, *J. Appl. Phys.* **93** 7516 (2003)
- ⁷⁰ K.-I. Aoshima and S. X. Wang, *J. Appl. Phys.* **93** 7954 (2003)
- ⁷¹ H. Matsuda, M. Takeuchi, H. Adachi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa, K. Setsune and H. Sakakima, *Jpn. J. Appl. Phys. Letters* **41** 387 (2002).
- ⁷² F. Montaigne, Thèse de Doctorat Université Paris VII-Denis Diderot (1999).
- ⁷³ M. Bowen, Thèse de doctorat, Université Paris XI (2003)
- ⁷⁴ R. J. M. van de Veerdonk, J. Nowak, R. Mersevey, J. S. Moodera and W. J. M. de Jonge, *Appl. Phys. Lett.* **71** 2839 (1997)
- ⁷⁵ C. T. Chen, Y. U. Izderda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **75** 152 (1995)
- ⁷⁶ A. Grechnev, I. Di Marco, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, J. Wills and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **76**, 035107 (2007)
- ⁷⁷ V. Garcia, H. Jaffrès, M. Eddrief, M. Marangolo, V. H. Etgens and J.-M. George, *Phys. Rev. B* **72** 081303 (2005)
- ⁷⁸ Y. Xu, D. Ephron and M. R. Beasley, *Phys. Rev. B* **52** 2843 (1995)
- ⁷⁹ T. Nabatame, T. Yasuda, M. Nishizawa, M. Ikeda, T. Horikawa and A. Toriumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 7205 (2003)

PARTIE III

Projet de recherche à 4 ans

<i>Avant propos</i>	3
III.1 Films d'oxydes et semi-conducteurs pour des applications dans le solaire photovoltaïque.	5
III.1.1 Etude des films de ZnO dopés Al par photoémission UV. Mécanisme de conduction et état de l'interface ZnO:Al / SiO₂	5
III.1.1.1 <i>Cadre</i>	5
III.1.1.2 <i>Etat de nos recherches</i>	6
III.1.1.3 <i>Projet : Etude de l'interface ZnO:Al / SiO₂</i>	9
III.1.2 Etude des interfaces de multi-jonctions à base de semi-conducteurs III-V, les couches actives des cellules photovoltaïques de 3^{ème} génération	10
III.2 Etude des interfaces métal/oxyde antiferromagnétique à couplage d'échange magnétique par diffraction de neutrons et spectroscopies RS	13
III.2.1 Cadre et objectif de l'étude	13
III.2.2. Etat actuel des recherches sur le magnétisme des films de α-Fe₂O₃ et de Co/α-Fe₂O₃ par PEEM et XLMD	14
III.2.3 <i>Projet : Etude par diffraction de neutrons de la structure magnétique des films minces de α-Fe₂O₃ et des interfaces Co/α- Fe₂O₃</i>	15
Références	18

Avant-propos

Ma thématique globale de recherche est l'étude de la croissance et des propriétés structurales et physiques des couches minces d'oxydes. Ces propriétés sont modifiées par rapport au matériau massif du fait de l'épaisseur nanométrique des couches minces d'oxydes ainsi que de leurs interfaces.

Dans ce mémoire, je me suis restreinte à synthétiser les résultats les plus récents concernant les couches minces d'oxydes de fer et d'alumine, qui ont des applications en électronique de spin. Néanmoins, cela n'a pas été le sujet exclusif de mes travaux. Je me suis aussi investie dans d'autres études, que je n'ai pas incluses dans le corps du manuscrit afin de préserver une cohérence thématique :

- Des études spectroscopiques très fondamentales, concernant l'utilisation des spectroscopies X au seuils K de l'oxygène et L_{2,3} du cation dans le but d'étudier la structure électronique locale des oxydes en couche mince. Ces recherches, assez personnelles, ont été réalisées et publiées entre 1999 et 2001.
- L'étude des couches minces de ZnO dopées Al et Ga par photoémission haute résolution, pour des applications dans le photovoltaïque solaire. Il s'agit d'une étude en cours, que j'ai menée parallèlement aux études sur les couches minces d'oxydes de fer et d'alumine. Je souhaite continuer à la développer dans les années à venir. Le contexte et les enjeux de cette thématique vont être développés dans la partie « projet de recherche à 4 ans ».

Trois traits principaux caractérisent l'ensemble de mon parcours scientifique :

- L'étude des propriétés liées à l'existence des interfaces, en particulier dans le cas des couches minces d'oxydes.
- L'utilisation du rayonnement synchrotron comme outil complémentaire à des techniques de laboratoire. Ce rapport « filial » avec le RS a débuté avec ma thèse de doctorat¹.
- Une recherche à caractère fondamental, mais toujours dans des systèmes proches des applications.

Mon projet de recherche à 4 ans se veut une évolution et une ouverture par rapport à mes recherches précédentes, tout en restant en cohérence avec mon parcours. Il s'articule sur deux axes, à savoir :

- L'étude des films d'oxydes et de semi-conducteurs pour des applications dans le solaire photovoltaïque par photoémission UV avec RS.
- L'étude des interfaces métal/oxyde antiferromagnétique à couplage d'échange magnétique par diffraction de neutrons et spectroscopies RS.

¹ J'ai soutenu ma thèse intitulée « Développement de la diffraction de photoélectrons à basse énergie cinétique à l'aide du rayonnement Synchrotron. Application à l'étude de la surface InP(110) » en 1993. Mes travaux de thèse ont été réalisés au synchrotron LURE (Orsay).

III.1. Films d'oxydes et semi-conducteurs pour des applications dans le solaire photovoltaïque.

Pour pouvoir satisfaire les besoins énergétiques tout en respectant l'environnement, il faut progresser dans les technologies de production des énergies alternatives. Dans ce cadre, la recherche et le développement de l'énergie solaire photovoltaïque sont un objectif prioritaire. Pour qu'elle devienne une source d'énergie viable et compétitive, deux objectifs apparaissent clairement :

- 1) **Le développement de nouveaux procédés de fabrication moins onéreux.** L'optimisation des composants de la cellule photovoltaïque autres que la couche active (couche antireflet, couche de passivation, grille d'extraction des électrons), peut améliorer d'une façon substantielle le rendement de la cellule solaire.
- 2) **La recherche sur des couches actives de plus grand rendement photovoltaïque que le Si.** Les efforts se concentrent actuellement dans l'étude des multi-jonctions à base de semi-conducteurs III-V.

Mon projet de recherche intervient sur ces deux volets. Il s'agit d'une collaboration que j'ai initiée il y a 5 ans entre :

- le DRECAM (S. Gota et N.T. Barrett) du CEA Saclay.
- Le Département de Physique Appliquée de l'Université de Malaga (M. Gabas et J. R. Ramos Barrado).
<http://www.uma.es/investigadores/grupos/lms/>

III.1.1 Etude des films de ZnO dopés Al par photoémission UV. Mécanisme de conduction et état de l'interface ZnO:Al / SiO₂

III.1.1.1 Cadre

Dans un dispositif photovoltaïque classique, l'électrode active de Si est protégée par une couche de passivation chimique de SiO₂. Puisque la perte de photons par réflexion nuit au rendement photovoltaïque d'une façon considérable, on dépose sur la face frontale de la cellule solaire une couche antireflet, habituellement en TiO₂ (transparent et non-conducteur). Dans le dispositif, il est aussi nécessaire d'intégrer une grille conductrice d'extraction des électrons (en Ag), qui masque une partie de la surface de l'électrode active de Si.

Les techniques de dépôt des couches minces d'oxydes peuvent intervenir aux différents stades de la préparation des cellules solaires pour introduire des solutions novatrices. Dans ce cadre, on peut envisager la substitution de l'ensemble grille + couche antireflet + couche de passivation par une seule couche mince qui puisse à la fois faire office de couche antireflet, tout en étant conductrice et transparente. Cela impliquera une grande simplification dans le procédé de fabrication.

Les oxydes conducteurs transparents (TCO, de l'anglais Transparent Conductive Oxyde) sont utilisés en optoélectronique et dans le photovoltaïque pour leurs hautes transmittances dans le visible et leur faible résistivité électrique¹.

Parmi les candidats possibles, nous avons choisi d'étudier les possibilités de l'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopé (Al, Ga). Le ZnO présente une transparence optique appropriée et une faible réflectance à 600 nm, qui est la longueur d'onde optimale pour les cellules solaires.

Le ZnO est un semi-conducteur (une bande interdite ou « gap » de 3.4 eV). Il a été rapporté dans la littérature qu'un dopage avec l'Al, le Ga ou l'In augmente très significativement la conductivité électrique (deux ou trois ordres de grandeur) sans perturber la transmittance optique^{2,3}. La conductivité augmente avec le dopage jusqu'à un taux optimum de 3% et ensuite elle diminue à nouveau pour des dopages plus importants⁴.

Ces résultats posent deux questions :

- Est ce que l'augmentation de la conductivité de ZnO avec l'introduction de dopants provoque un changement dans le mécanisme de conduction du ZnO (transition semiconducteur-métal) ?
- Où se placent les cations Al et Ga dans la matrice de ZnO, dans des sites interstitiels ou en substitution du Zn ?

III.1.1.2 Etat de nos recherches

Nous avons essayé de donner des éléments de réponse en étudiant les films de ZnO purs et dopés Al et Ga par photoémission de bande de valence (BV) et de niveau de cœur (Al 2p) en utilisant le Rayonnement Synchrotron (RS) dans le domaine de l'UV.

Les films de ZnO (environ 100 nm) avec différents taux de dopage d'Al et de Ga (entre 1% et 5%) ont été déposés par spray pyrolysis à l'Université de Malaga⁵. Cette méthode permet l'obtention de couches minces sur une grande surface et présente l'avantage de la simplicité et d'un coût réduit. Ces aspects la rendent attractive pour un transfert rapide dans un procédé industriel. D'ailleurs la méthode de préparation des films de ZnO a été transférée à la société ISOFOTON, leader mondial dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques et est actuellement opérationnelle.

La figure III.1 montre les valeurs de la résistivité à température ambiante de nos films de ZnO en fonction du dopage d'Al. Pour un dopage optimal (3%), nous constatons une augmentation de deux ordres de grandeur de la conductivité, ce qui est en accord avec d'autres travaux de la littérature [4].

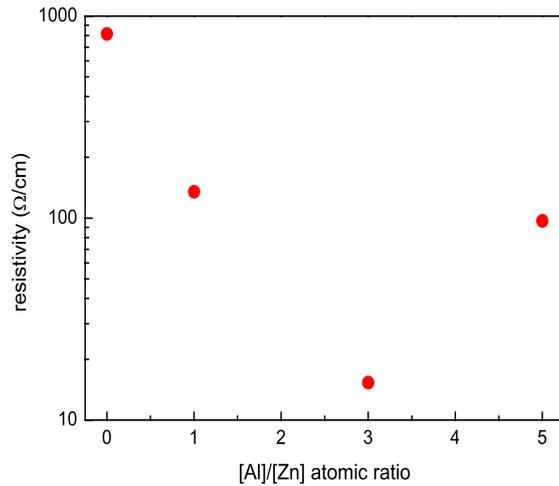


Figure III.1 Résistivité des films de ZnO en fonction du taux de dopage d'Al.

Une première série d'expériences PES-UV fut réalisée au LURE et complétée à ELETTRA (synchrotron de Trieste, Italie). Une partie des résultats sur les films dopés Al a été publié en 2005^{6,7}. Pour illustrer nos conclusions, nous montrons dans la figure III.2 les spectres de photoémission de BV des films de ZnO pur et dopé Al à 1% et 3%, pour une énergie des photons incidents de $h\nu = 35$ eV.

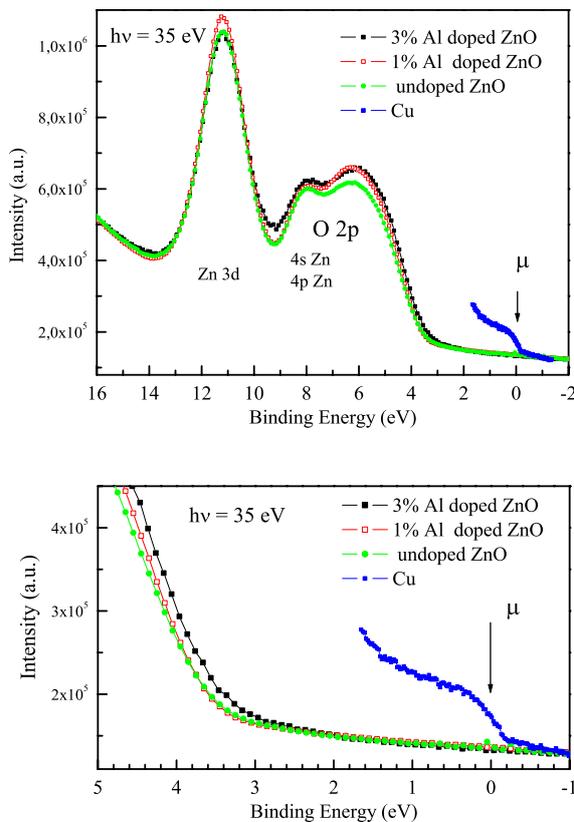


Figure III.2 Spectres PES de BV ($h\nu = 35$ eV) des films de ZnO pur et dopé 1% et 3% d'Al. Le potentiel chimique mesuré sur un échantillon de Cu est aussi représenté.

Nous mesurons effectivement une séparation d'environ 3 eV entre le potentiel chimique et le haut de la BV, ce qui indiquerait que le potentiel chimique des films est très proche du bas de la BC, indépendamment du dopage, car le gap de ZnO est de 3.4 eV. Ceci est cohérent pour un semiconducteur de type n⁸.

Nous mesurons un déplacement de 150 mV de la BV vers de plus basses énergies de liaison pour les films dopés à 3% d'Al. Nous interprétons ce résultat de la façon suivante : L'hybridation entre la matrice de ZnO et le dopant Al introduit des nouveaux états électroniques dans le gap. Il s'agit des états donneurs qui se situent juste en dessous du seuil de la bande de conduction (BC)⁹. La conséquence est une augmentation de la conductivité et un rétrécissement effectif du gap de 150 meV. La figure III.3 schématise la structure de bandes du ZnO dopé Al d'après nos résultats.

Le mécanisme de conduction des films dopés à 3% reste donc le même que celui des films purs ou dopés à moins de 3%. C'est-à-dire qu'une transition semiconducteur-métal n'accompagne pas l'augmentation de conductivité. Ce résultat est en désaccord avec les calculs de Imai et al.¹⁰, qui proposent que l'effet du dopage fasse remonter le potentiel chimique du ZnO à l'intérieur de la BC, c'est-à-dire que le dopage entraîne une transition semi-conducteur-isolant dans ZnO.

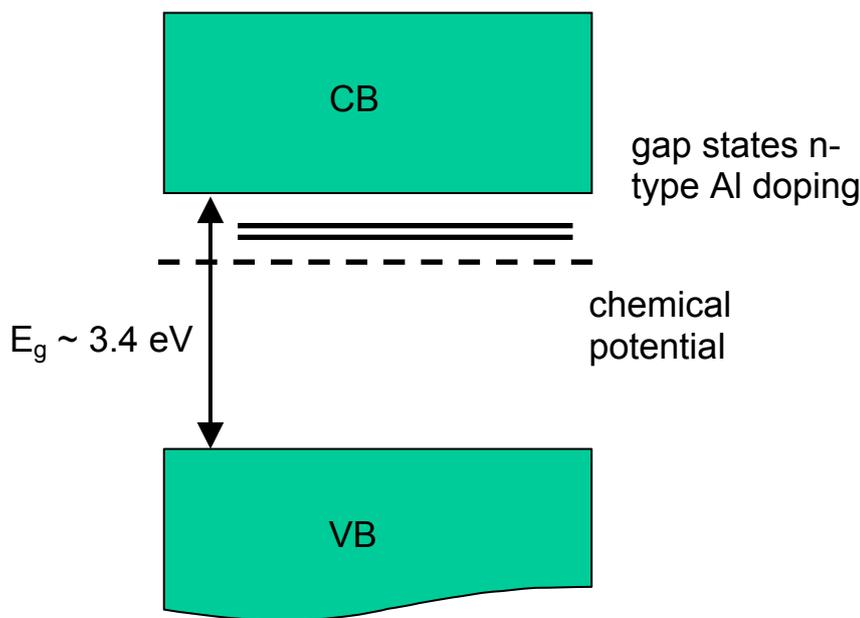


Figure III.3 : Schéma de la structure de bandes de ZnO dopé Al.

Des expériences complémentaires (pas encore publiées) sur le niveau Al 2p indiqueraient que, à faible dopage (jusqu'à 3%), les cations Al^{3+} se placent en substitution des Zn dans la maille. Pour des niveaux de dopage supérieurs, la substitution est saturée et les cations Al^{3+} occupent des positions interstitielles, ce qui a un effet inverse, c'est-à-dire que la densité de défauts augmente et fait donc augmenter la résistivité par rapport au dopage optimal. Pour des dopages bien supérieurs, des amas de Al_2O_3 commencent à se former.

Les résultats sur le dopage en Ga (pas encore publiés) donnent des résultats similaires à ceux sur le dopage en Al.

Pour accompagner ce projet, nous avons obtenu une Action Intégrée France - Espagne, qui nous a permis de financer les déplacements des membres de l'équipe française à l'Université de Malaga et vice-versa. Cela a permis le traitement des données, les discussions et la rédaction des publications entre 2002 et 2004.

III.1.1.3 Projet : Etude de l'interface ZnO:Al / SiO₂

La performance des cellules photovoltaïques actuelles est limitée par l'inter diffusion à l'interface entre les TCO (Transparent Conductor Oxides) et le film photovoltaïque actif (Si habituellement). Il est connu que le dépôt par spray pyrolysis, fait à haute température donne des interfaces très diffuses. En effet, l'interface ZnO:Al / SiO₂/Si, (la couche de SiO₂ étant l'oxyde natif de la couche active de Si) présente des problèmes d'inter diffusion des atomes d'une couche vers l'autre. Il y a de fortes indications qu'il s'agisse d'une interface complexe, avec formation de silicates Zn-Si-O sur des épaisseurs de plusieurs nm. Ce désordre à l'interface est responsable des éventuelles recombinaisons électrons-trou qui peuvent limiter très sévèrement le rendement de la cellule photovoltaïque. Des études précédentes suggèrent un ancrage du niveau de Fermi (« Fermi level pinning ») à cause des défauts d'interface^{11,12}. Malgré l'intérêt technologique du sujet, aucune étude n'existe à l'heure actuelle, car la complexité de la tâche est grande.

Pour étudier la composition et la structure électronique de l'interface ZnO:Al / SiO₂/Si en fonction de l'épaisseur, nous projetons d'étudier les niveaux de cœur Si 2p, Zn 2p et Al 2p, ainsi que la région de la BV. Pour sonder de plus en plus profond, nous allons combiner des abrasions ioniques régulières avec la variation de l'énergie des photons incidents. De cette façon, nous espérons des informations sur la composition du silicate d'interface Zn-Si-O en fonction de son épaisseur.

Il est prévu de faire cette étude pour différents taux de dopage d'Al et avec d'autres dopants tels que le Ga. Il y a de fortes indications que la nature du dopant et le taux de dopage influencent fortement la nature du silicate d'interface et son épaisseur.

Une demande de temps de faisceau a été acceptée au synchrotron ELETTRA (ligne VUV) et les premières campagnes d'expériences sont prévues en 2008.

Les expériences PES seront accompagnées des mesures d'XPS avec une source de laboratoire, de conductivité électrique, de TEM. Cette dernière technique nous permettra de visualiser la microstructure de l'interface, ce qui est très complémentaire à l'information obtenue par PES.

Un point fort de notre étude est que les substrats SiO₂/Si sur lesquels les films de ZnO:Al sont déposés ont été fournis par ISOFOTON, et sont issus de leur ligne de production de cellules photovoltaïques réelles.

III.1.2 Etude des interfaces de multi-jonctions à base de semi-conducteurs III-V, les couches actives des cellules photovoltaïques de 3^{ème} génération.

La recherche sur des couches actives de plus fort rendement photovoltaïque que le Si est de grande actualité. Les efforts se concentrent en ce moment sur les multi-jonctions à base de semi-conducteurs (Al,Ga,In)P épitaxiés sur des substrats de GaAs. Théoriquement, elles permettront d'obtenir les plus fortes efficacités pour des concentrations élevées (>1000 suns). Ces jonctions présentent des taux de conversion qui atteignent 30%, limite théorique des jonctions classiques à base de Si^{13,14}.

Le but de ce projet est d'étudier par photoémission UV les profils des concentrations de différentes espèces chimiques aux interfaces présentes dans les multi-jonctions, c'est-à-dire les interfaces GaInP/GaAs, AlInP/GaAs GaAs/GaInP et GaAs/AlInP. En effet, la technique de croissance MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) permet d'obtenir en principe des films de AlInP et GaInP épitaxiés sur des substrats de GaAs avec une bonne vitesse de dépôt et des interfaces abruptes. Cependant, la croissance doit se faire à des températures relativement élevées, ce qui peut entraîner éventuellement l'inter diffusion des espèces chimiques entre les nombreuses couches qui forment la multi-jonction. Les atomes qui ségrègent des couches profondes au cours de la croissance peuvent empêcher la bonne épitaxie des couches en formation, ce qui peut perturber l'épitaxie des films et produire des écarts à la stœchiométrie. Des centres de recombinaison électrons-trou apparaissent alors aux interfaces, et ils peuvent diminuer significativement le rendement de la multi-jonction.

La croissance par MOVPE sera faite à l'Institut de l'Energie solaire de l'Ecole Polytechnique de Madrid, qui a une grande expérience dans le domaine¹⁵.

Les niveaux In 4d, P 2p, As 3d et Ga 3d ainsi que la BV seront étudiés, avec l'accent mis sur l'In car c'est l'élément qui a la plus forte tendance à diffuser dans les couches adjacentes. Comme dans l'étude de l'interface ZnO :Al/SiO₂, la combinaison des abrasions ioniques et de la variation de l'énergie des photons incidents nous permettra d'avoir des informations sur le profil de concentration des espèces chimiques (In, P, Ga, As, Al,) à travers les différentes interfaces. Les caractérisations TEM et XPS complémentaires seront faites au Département de Physique Appliquée de l'Université de Malaga.

Il s'agit d'un projet nouveau et assez ambitieux qui n'a pas encore débuté. Nous sommes cependant très confiants dans sa réussite : D'une part, nous allons avoir des échantillons assez uniques et d'autre part nous avons déjà une certaine pratique du type d'expériences PES que nous projetons de faire.

Nous avons soumis une proposition d'expérience au dernier appel à propositions d'ELETTRA (août 2007). Dans un futur proche, nous projetons de continuer nos expériences sur cette thématique à SOLEIL (ligne Cassiopée).

Nick Barrett (groupe « oxydes » du DRECAM CEA Saclay) est très impliqué dans le projet. Il était le responsable de la ligne de lumière SA7 de LURE, dans laquelle les premières expériences sur le ZnO dopée Ga et Al furent faites. Grand spécialiste de la photoémission UV, il a participé très activement aux expériences

d'ELETTRA et à l'analyse des données. Si le projet est accepté et les premières expériences sont encourageantes, Nick Barrett et moi-même proposerons un stage M2 puis une thèse sur le sujet en 2008/9.

Des images XPEEM aux niveaux de cœur As, Ga, In et P nous permettront d'obtenir une cartographie chimique de la distribution élémentaire à travers les interfaces. Ces analyses seront obtenues avec le NanoESCA du centre de caractérisation à MINATEC, dans le cadre d'une collaboration DRECAM-LETI (N. Barrett- O. Renault).

Dans ce projet, je peux apporter plus particulièrement ma connaissance de la photoémission de niveaux de cœur In 4d et P 2p, que j'ai étudiée pendant ma thèse.

En résumé, je travaille depuis 2002 sur la thématique « couches minces pour des applications dans le solaire photovoltaïque » et je vais continuer à le faire dans les 4 années à venir, tout en la faisant évoluer. L'étude des interfaces multi-jonctions à base de semi-conducteurs III-V ouvre de nouvelles perspectives tout en restant dans la suite logique du travail déjà réalisé. En effet, ce projet bénéficiera de l'expérience en photoémission acquise en étudiant les films de ZnO dopés et leurs interfaces avec le SiO₂.

Il s'agit d'une collaboration durable avec des chercheurs de l'Université de Malaga, qui sont en contact direct avec l'un des grands industriels du domaine, ISOFOTON. Cette société s'intéresse de près à nos travaux et nous aide à définir les sujets et à préparer certains échantillons. ISOFOTON est un leader mondial dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques (un des 10 premiers fabricants mondiaux) <http://www.isofoton.com/>. Son département de R&D se trouve dans le Campus Technologique de l'Université de Malaga.

Le contexte de cette étude, qui répond aux préoccupations du CEA, est extrêmement motivant, car il s'agit de faire de la recherche fondamentale avec des échantillons réels, utilisés dans des lignes de production de cellules photovoltaïques.

III.2 Etude des interfaces métal/oxyde antiferromagnétique à couplage d'échange magnétique par diffraction de neutrons et spectroscopies RS.

III.2.1 Cadre et objectif de l'étude

Les films minces antiferromagnétiques (AF) jouent un rôle primordial dans les dispositifs magnéto-résistifs (vannes de spin, jonctions tunnel magnétiques, etc....) car ils assurent le durcissement magnétique d'une des couches ferromagnétiques (F) du système par un couplage d'échange magnétique (exchange bias). Bien qu'il soit utilisé depuis plusieurs années dans des dispositifs commerciaux comme les têtes de lecture des disques durs, et qu'il ait été découvert il y a plusieurs décennies, ce phénomène de couplage d'échange demeure largement incompris à ce jour. La recherche sur les systèmes modèles est donc cruciale, puisqu'elle permet d'espérer d'améliorer à la fois la compréhension physique du phénomène et les performances des dispositifs technologiques.

Par ailleurs, les oxydes antiferromagnétiques du type NiO ou α -Fe₂O₃ seraient particulièrement bien adaptés, grâce à leur stabilité thermique et leur tenue à la corrosion, comme couche de blocage pour l'aimantation de la couche « polariseur » d'un dispositif comme une vanne de spin ou une jonction tunnel.

Les propriétés magnétiques de ces oxydes AF en couche mince peuvent différer significativement de celles des matériaux volumiques et avoir des conséquences sur le couplage d'échange avec une couche F. Leur compréhension est donc un enjeu important tant d'un point de vue fondamental que dans une approche orientée vers les applications de type électronique de spin¹⁶.

La structure magnétique de α -Fe₂O₃(0001) fut résolue par diffraction de neutrons en 1964. L'hématite est un AF en dessous de T_N= 950K. Jusqu'à 260 K, les moments magnétiques des ions Fe sont couplés F « tête-bêche » dans le plan basal (0001). Les plans F alternent selon une séquence +, -, +, -, le long de l'axe trigonal \vec{c} , ce qui donne un ordre net AF¹⁷. Un faible ferrimagnétisme dans le plan (0001) existe, car les spins ne sont pas parfaitement parallèles, mais désorientés de 0.1° (spin canting)¹⁸.

En dessous de T = 260 K (température de Morin, T_M), le α -Fe₂O₃ subit une transition de type spin-flip, connue comme « transition de Morin »¹⁹. Les spins tournent d'environ 90°, passant de parallèles au plan basal à quasiment perpendiculaires à ce plan (l'axe de l'aimantation fait un angle de 7° par rapport à l'axe \vec{c}). En dessous de T_M, le α -Fe₂O₃ est parfaitement AF (pas de « spin canting »). La figure 2.1 schématise les configurations magnétiques de l'hématite dans les configurations haute et basse température.

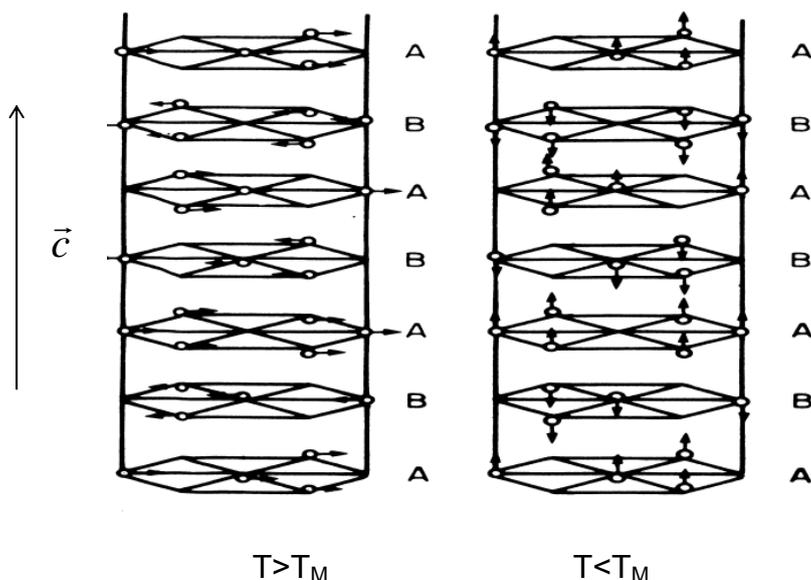


Figure III.4 Orientation des spins dans l'hématite au dessus (gauche) et en dessous (droite) de la transition de Morin.

En champ nul, c'est la compétition des anisotropies magnéto-cristallines K_{MC} et dipolaires K_D , dont les dépendances en température sont différentes, qui conduisent à cette réorientation des spins²⁰.

Dans un échantillon de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, l'existence ou non de Transition de Morin T_M ainsi que la valeur de la température à laquelle la transition a lieu (T_M) est très sensible à des paramètres tels que l'écart à la stœchiométrie, la pression, le dopage²¹, la taille des particules^{22,23} et l'orientation dans le cas des films²⁴.

L'objectif de ce projet de recherche est d'étudier les propriétés magnétiques des films minces de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans la perspective de leur utilisation comme AF de blocage dans des dispositifs type «vanne de spin ». Les quelques expériences faites jusqu'à ce jour par XMLD et PEEM montrent que les couches nanométriques de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont un comportement qui diffère significativement de celui du matériau volumique.

Nous proposons de combiner de futures études XMLD et PEEM avec la diffraction de neutrons. Par cette dernière technique, la structure magnétique des couches nanométriques de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ peut être résolue. Des films de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de différentes épaisseurs seront étudiés ainsi que des interfaces $\text{Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A plus long terme, nous projetons d'étendre ce type d'études à d'autres interfaces métal F/oxyde AF.

III.2.2 Etat actuel des recherches sur le magnétisme des films nanométriques de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de $\text{Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par PEEM et XMLD

Kuiper et al. ont été les premiers à utiliser la technique de XMLD pour étudier l'AF de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ²⁵. En effet, cette technique permet de déterminer l'orientation de l'aimantation et n'a pas besoin de l'existence d'un moment magnétique net. Le signal

de dichroïsme linéaire d'un composé AF s'obtient en changeant les orientations relatives de l'axe de l'aimantation et de la polarisation de la lumière.

Au sein du groupe « oxydes » du DRECAM/SPCSI, nous avons réalisé une étude préliminaire dans ce sens, inspirée des expériences de Kuiper et al. Dans le cadre de la thèse d'Eric Guiot (1995-98) les conditions de croissance par MBE des couches minces d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ sur des surfaces de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ et Pt(111) ont été obtenues^{26,27}. Des expériences préliminaires de XMLD ont montré qu'une couche de 0.8 nm ne présentait pas de TM, au moins jusqu'à 77 K²⁸ (+ ref thèse Eric). Néanmoins, la couche présentait toutes les signatures caractéristiques de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (RHEED, XPS, XAS) et était bien AF à température ambiante.

Les études sur les films de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur Pt(111) ont été reprises dans le groupe « oxydes » par Antoine Barbier. Dans une étude X-PEEM et XMLD très approfondie, A. Barbier et al. montrent que des films d'épaisseurs entre 3.5 nm et 30 nm ne présentent pas de TM²⁹. Par ailleurs, ces films présentent toutes les caractéristiques du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ volumique standard.

Le couplage AF dans les films est en première approximation celui de la phase haute température de l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ standard. Cependant, quelques différences ont été mises en évidence : dans les films, l'axe AF forme un angle avec le plan basal qui varie entre 15° et 20°. Au vu des résultats actuels, le lien entre les caractéristiques des films tels que l'épaisseur, la microstructure, etc. et cette variabilité n'a pas pu être établie.

Des premières mesures PEEM et XMLD ont été aussi réalisées sur des bicouches Co/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (non publiées). Certaines de ces bicouches présentent une signature spectroscopique différente de celle des films « nus » qui pourrait être compatible avec l'existence d'une TM. Des mesures complémentaires sont nécessaires pour comprendre en fonction de quels paramètres la TM est présente ou pas dans les films et les bicouches.

III.2.3 Projet : Etude par diffraction de neutrons de la structure magnétique des films minces de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et des interfaces Co/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Nous proposons d'utiliser la diffraction de neutrons sur des films minces de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et sur des bicouches Co/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pour aller plus loin dans la compréhension de leur comportement magnétique. La diffraction de neutrons s'avère très complémentaire aux études XMLD ou PEEM car elle permet d'établir la structure magnétique des systèmes AF en fonction de la température.

Le neutron porte un spin 1/2. Il est équivalent à un moment magnétique $\vec{\mu}_N$ et de ce fait, il est sensible aux champs magnétiques créés par les électrons non appariés présents dans le matériau étudié. Dans ces matériaux magnétiques, le potentiel d'interaction matière-neutron comprend un terme de couplage « spin du neutron – moment magnétique atomique » qui, de façon similaire au terme d'interaction neutron-noyaux, permet d'étudier l'ordre (structures magnétiques) et la dynamique de ces moments.

L'interaction entre le neutron et les moments magnétiques d'origine électronique portés par l'atome permet d'étudier à l'échelle microscopique les

relations d'ordre magnétique : ferro, antiferro, ferri magnétisme ; structures magnétiques hélicoïdales, cantées, ...). Si les contributions magnétiques et nucléaires ne présentent pas la même périodicité, des pics de diffraction purement magnétiques apparaissent dans le diagramme de diffraction. Cela est particulièrement utile pour l'étude de systèmes AF. Par exemple, la transition de Morin, très difficile à étudier par d'autres techniques, est très directement observable en diffraction de neutrons : la réorientation des spins le long de l'axe \vec{c} entraîne la disparition du pic de Bragg magnétique (003), tandis que l'intensité des pics de Bragg magnétiques non parallèle à l'axe \vec{c} augmente.

Jusqu'à présent, les études de films minces magnétiques par diffraction de neutrons sont rares, du fait du faible volume des échantillons (10^{-3} mm³), car l'interaction neutron matière est faible. Elles sont presque toujours réalisées sur des spectromètres « 3 axes » conçus pour la diffraction inélastique (et de ce fait optimisés pour mesurer des signaux très faibles), le troisième axe (analyse en énergie) n'étant pas utilisé. Ainsi, cette diffraction 2 axes ne donne accès qu'à un plan du réseau réciproque d'un cristal donné.

Cependant, grâce aux améliorations faites aux spectromètres « 4 cercles » de neutrons tels que 6T2 du LLB (nouveau détecteur bidimensionnel, polariseur de neutrons optimisé, meilleure collimation, etc.), les mesures sur des couches minces deviennent possibles. De plus, les films de α -Fe₂O₃ déposés sur platine se révèlent remarquablement adaptés à ce type de mesures. Les réseaux réciproques du substrat et du film sont très différents, et ainsi le faible signal d'un pic de Bragg du film n'est pas masqué par le signal d'un pic du substrat voisin. De plus la cristallinité des films de α -Fe₂O₃ déposés sur Pt(111) est excellente (mosaïque de 0.1 °). Enfin, les amplitudes de diffusion du fer, tant nucléaire (9.6 fm) que magnétique (moment théorique de 5 μ_B par atome dans α -Fe₂O₃) sont parmi les plus élevées de toute la classification périodique. Nous avons donc réalisé des tests de faisabilité, sur un film de 20 nm d'épaisseur de α -Fe₂O₃ en utilisant le diffractomètre 4 cercles du spectromètre 6T2, qui s'avèrent très encourageants.

Un avantage considérable des expériences de diffraction de neutrons est la richesse de l'environnement échantillon. Nous pouvons ainsi envisager l'utilisation de cryostats, fours et champs magnétiques intenses (jusqu'à 7,5 T).

Nous avons soumis une demande de temps de faisceau au comité de sélection printemps 2007 du LLB qui a été acceptée. Une première série d'expériences est prévue au premier trimestre 2008. Il s'agit d'étudier la structure magnétique précise des films de α -Fe₂O₃ et de Co/ α -Fe₂O₃ en fonction de la température. En plus d'établir la structure magnétique précise à température ambiante, nous chercherons l'éventuelle TM en descendant la température. Tous les pics de Bragg avec $2\theta \leq 80^\circ$ (correspondants à $|h|, |k| \leq 3$ et $|l| \leq 6$ dans le réseau hexagonal) pourront être mesurés. Nous espérons ainsi établir un lien entre la TM, la taille finie des films et leur microstructure.

Nous souhaiterons aussi étudier dans un deuxième temps l'évolution de la température de Néel des films avec leur épaisseur car il est fort possible que la T_N diminue drastiquement pour les films ultra minces (quelques nanomètres) par rapport aux monocristaux et aux films plus épais (dizaines de nanomètres)³⁰. Dans le cas particulier de α -Fe₂O₃, ces mesures sont envisageables même pour des films ultra

minces car le moment magnétique de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par maille unité est de $5 \mu_b$, (Fe^{3+}) ce qui est très favorable pour la diffraction magnétique avec des neutrons.

Il s'agit donc d'une collaboration au sein du DRECAM entre le LLB (A. Bataille et S. Gota) et le groupe « oxydes » du SPCSI (O. Bezencenet et A. Barbier). O. Bezencenet (2006-8) est actuellement en thèse, sous la direction d'A. Barbier. Les études par diffraction de neutrons seront pilotées par Alexandre Bataille, ancien doctorant du groupe « oxydes », qui a été embauché récemment au LLB dans le groupe « monocristaux » et qui est le responsable du spectromètre 6T2. Le groupe « oxydes » du SPCSI prendra en charge plus particulièrement la préparation des échantillons et les mesures PEEM et XMLD, en collaboration avec R. Belkhou et P. Ohresser du synchrotron SOLEIL.

En fonction des résultats obtenus, nous proposerons au LLB (A. Bataille et S.Gota) un stage M2 puis une thèse centrés sur les expériences neutrons. Des expériences de réflectivité des neutrons avec F. Ott (LLB) sont aussi envisagées ainsi que des mesures TEM en collaboration avec Ch. Gatel (CEMES Toulouse).

A plus long terme, nous projetons d'étendre ce type d'études combinant la diffraction de neutrons, le PEEM et l'XMLD à d'autres films d'oxydes magnétiques, tels que NiO ^{31,32}.

Le but ultime de ces travaux est d'expliquer au moins partiellement un certain nombre de propriétés observées lorsqu'un matériau ferromagnétique est mis en contact avec un AF de blocage. L'étude des films magnétiques ultraminces avec des neutrons est un domaine relativement peu exploré car ce type d'expérience était difficile jusqu'à maintenant. La combinaison avec des mesures XMLD, PEEM et aussi TEM nous semble extrêmement attractive et complémentaire.

Ce projet contient tous les ingrédients qui ont caractérisé mon parcours scientifique jusqu'à présent. Toutefois, il représente également une véritable ouverture. En effet, un point original et important est l'utilisation conjointe des techniques RS et neutrons sur une même problématique. Je souhaiterais que ce projet contribue à la synergie synchrotron-neutrons (plus concrètement SOLEIL-LLB) dont je suis convaincue qu'on n'a pas encore exploité toutes les complémentarités.

Enfin, ce projet va renforcer mon intégration scientifique au LLB.

Références :

- ¹ T. Minami, MRS Bull. **25**, 38 (2000)
- ² S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, R. S. Katiyar, Mater. Sci. Eng., B **103**, 16 (2003)
- ³ T. Makino, K. Tamura, C. H. Chia, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, and H. Koinuma, Phys. Rev. B **65**, 121201 (2002)
- ⁴ H. Mondragón-Suárez, A. Maldonado, M. De la L. Olvera, A. Reyes, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, and R. A. Somoza, Appl. Surf. Sci. **193**, 52 (2002).
- ⁵ R. Ayouchi, F. Martín, D. Leinen, and J. R. Ramos-Barrado, J. Cryst. Growth **247**, 497 (2003); R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martín, M. Gabás, E. Dalchiele, and J. R. Ramos-Barrado, Thin Solid Films **426**, 68 (2003); R. Ayouchi, doctoral thesis, University of Málaga (2005)
- ⁶ M. Gabas, S. Gota, J.R. Ramos-Barrado, M. Sanchez, N. Barrett, J. Avila, M. Sacchi *Appl. Phys. Lett.* **86** 042104 (2005)
- ⁷ Reponse to “Comment on ‘Unraveling the conduction mechanism of Al-doped ZnO films by valence band soft X-Ray photoemission spectroscopy’” M. Gabás, S. Gota, J. R. Ramos-Barrado, M. Sánchez, N. T. Barrett, J. Avila, M. Sacchi, *Appl. Phys. Lett.* **86** 216102 (2005)
- ⁸ J. Shoenes, K. Kanazawa, and E. Kay, J. Appl. Phys. **48**, 2537 (1977); S. B. Krupanidhi and M. Sayer, *ibid.* **56**, 3308 s1984d; Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama, and H. Yanagida, *ibid.* **72**, 4203 s1992d.
- ⁹ N. Ohashi, T. Sekiguchi, K. Aoyama, T. Ohgaki, Y. Terada, I. Sakaguchi, T. Tsurumi, and H. Haneda, J. Appl. Phys. **91**, 3658 (2002)
- ¹⁰ Imai, A. Watanabe, and I. Shimono, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **14**,149 (2003)
- ¹¹ S.K. Sampath, D.G. Kanhere, R. Pandey *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 3635 (1999)
- ¹² R. Romero, M.C. Lopez, D. Leinen, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado *Mater. Science Engin. B* **110**, 87 (2004)
- ¹³ A. Luque et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **87**, 467 (2005)
- ¹⁴ L. L. Kazmerski, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **150**, 105 (2006)
- ¹⁵ J. R. González, I. Rey-Stolle, C. Algora and B. Galiana, *IEEE Electron Device Letters* **26**, 867 (2005)
- ¹⁶ J. Dho, C. W. Leung, Z. H. Barber, and M. G. Blamire, Phys. Rev. B **71**, 180402 (2005)
- ¹⁷ R. Nathans, S. J. Pickart, H. A. Alperin and P. J. Brown, Phys. Rev. **136**, 1641 (1964)
- ¹⁸ I.J. Dzialoshinski, Phys. Chem. Solids, **4**, 241 (1958)
- ¹⁹ F. J. Morin, Phys. Rev. **83**, 1005 (1951)

-
- ²⁰ J.O. Artman, J.C. Murphy, S. Foner, *Phys. Rev.*, **138** (3A), A912 (1965)
- ²¹ P. J. Besser, A. H. Morrish and C. W. Searle, *Phys. Rev.* **153**, 153 (1967). N. A. Curry, G. B. Johnson, P. Besser and A. H. Morrish, *Phyl. Mag.* **12**, 221 (1965)
- ²² G. J. Muench, S. Arajs and E. Matijevic, *Phys. Stat. Sol.* **92**, 187 (1985).
- ²³ Amin and Arajs, *Phys. Rev. B* **35**, 4810 (1987).
- ²⁴ J. Dho, C. W. Leung, Z. H. Barber, and M. G. Blamire, *Phys. Rev. B* **71**, 180402 (2005).
- ²⁵ P. Kuiper, B.G. Searle, P. Rudolf, L.H. Tjeng, C.T. Chen, *Phys. Rev. Letter* **70** (10), 1549 (1993)
- ²⁶ Gota S., Guiot E., Henriot M., Gautier-Soyer M, *Phys. Rev B* **60** (1999)
- ²⁷ Gota S., Guiot E., Henriot M., Gautier-Soyer M., *Surf. Sci.* **454** (2000)
- ²⁸ Gota S., Gautier-Soyer M., Sacchi M., *Phys. Rev. B* **64** (2001)
- ²⁹ A. Barbier, R. Belkhou, P. Ohresser, M. Gautier-Soyer, O. Bezencenet, M. Mulazzi, M.-J. Guittet, and J. B. Moussy, *Phys. Rev. B* **72**, 245423 (2005)
- ³⁰ D. Alders, L. H. Tjeng, F. C. Voogt, T. Hibma, G. A. Sawatzky, C. T. Chen, J. Vogel, M. Sacchi and S. Iacobucci, *Phys. Rev. B* **57**, 11623 (1998)
- ³¹ A. Barbier, C. Mocuta, and G. Renaud, *Phys. Rev. B* **62**, 16 056 (2000)
- ³² A. Barbier, C. Mocuta, W. Neubeck, M. Mulazzi, F. Yakhou, K.Chesnel, A. Sollier, C. Vettier, and F. de Bergevin, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 257208 (2004)

GLOSSAIRE

APB, Antiphase Boundaries

APD Antiphase Domains

BC Bande de conduction

BV Bande de valence

LEED Low Energy Electron Diffraction

MBE Molecular Beam Epitaxy

MOVPE Metal Organic Vapor Phase Epitaxy

MTJ Magnetic Tunnel Junction

PES Photoelectron Spectroscopy

RHEED Reflection High Energy Electron Diffraction

PPMS Physical Properties Measurement System

RF Radio Frequency

RS Rayonnement Synchrotron

TCO Transparent Conductor Oxyde

TEM Transmission Electron Microscopy

TM Transition de Morin

TMR, Tunnel Magneto-Resistance

UPS Ultra Violet Photoelectron Spectroscopy

UV Ultra Violet

VSM Vibrating Sample Magnetometry

XAS X-ray Absorption Spectroscopy

XMCD X-ray Magnetic Circular Dichroism

XMLD X-ray Magnetic Linear Dichroism

X-PEEM X-Ray Photoemission Electron Microscopy

XPS X-Ray Photoemission Spectroscopy

CEMES Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, Unité propre du CNRS, Toulouse

DRECAM Département de Recherche sur l'Etat Condensée, les Atomes et les Molécules, CEA Saclay

DRFMC Département de Recherche fondamentale sur la Matière condensée CEA Grenoble

DSM Direction des Sciences de la Matière, CEA

LLB Laboratoire Léon Brillouin, Unité Mixte de Recherche 012, CNRS-CEA

LURE Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique

SPCSI Service de Physique et de Chimie des Surfaces et des Interfaces, appartenant au DSM/DRECAM, Saclay

SPEC Service de Physique de l'Etat Condensé, appartenant au DSM/DRECAM, Saclay

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

**Présentée par
Susana Gota-Goldmann**

CROISSANCE ET PROPRIETES PHYSIQUES DES COUCHES NANOMETRIQUES D'OXYDES DE FER ET D'ALUMINE

le 5 février 2008 à 14 h
INSTN du CEA Saclay, Salle Eichner

Dans cet exposé, j'expliquerai les motivations qui nous ont conduits à développer la croissance par épitaxie par jets moléculaires assistée d'oxygène atomique de couches d'oxydes d'épaisseur nanométrique. Le choix des couches minces d'oxydes de fer a été motivé par la richesse des propriétés électroniques et magnétiques de cette famille d'oxydes.

A la fin des années 90, un fort intérêt est apparu pour l'étude de la magnétite (Fe_3O_4) du fait de la prédiction de sa demi-métallicité, ce qui la rendait très attractive pour des applications en électronique de spin. Dans ce contexte, nous avons infléchi nos programmes de recherche vers l'étude des propriétés physiques des films minces de Fe_3O_4 dans la perspective de leur intégration dans des jonctions tunnel magnétiques. Je centrerai l'exposé sur l'étude de la polarisation de spin de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

J'évoquerai ensuite mes thématiques futures de recherche :

- Films d'oxydes et de semi-conducteurs pour des applications dans le solaire photovoltaïque
- Interfaces métal/oxyde antiferromagnétique à couplage d'échange magnétique