Elaboration et étude d'un système hybride "Oxyde ferrimagnétique / Métal non magnétique / Oxyde ferrimagnétique"

Christophe Gatel

▶ **To cite this version:**

Christophe Gatel. Elaboration et étude d'un système hybride "Oxyde ferrimagnétique / Métal non magnétique / Oxyde ferrimagnétique". Matière Condensée [cond-mat]. INSA de Toulouse, 2004. Français. NNT : . tel-00009159v3

HAL Id: tel-00009159

https://theses.hal.science/tel-00009159v3

Submitted on 26 May 2005

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

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

Thèse présentée par **Christophe GATEL**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut Nationale des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA)

Spécialité : Nanophysique, Nanocomposant, Nanomesure

Elaboration et étude d'un système hybride Oxyde ferrimagnétique / Métal non magnétique / Oxyde ferrimagnétique

n° d'ordre : 754

Date de soutenance : 22 Novembre 2004

Devant le jury composé de :

Mme Martine GAUTIER - SOYER	Président du jury
Mr Claude HENRY	Rapporteur
Mr Josep FONTCUBERTA	Rapporteur
Mr André FERT	Examinateur
Mme Pascale BAYLE - GUILLEMAUD	Examinateur
Mr Jean - Claude OUSSET	Invité
Mr Etienne SNOECK	Directeur de thèse

Thèse préparée au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES)

Résumé

Ce travail s'inscrit dans les recherches actives des nouvelles propriétés magnétiques et électriques dans les hétérostructures artificielles. Nous avons élaboré et étudié un système du type « Oxyde ferrimagnétique / Métal non magnétique / Oxyde ferrimagnétique » dans lequel les électrons sont confinés dans la couche métallique 2D et subissent de nombreuses réflexions aux interfaces « métal / isolant magnétique ». L'élaboration de ce système impose une maîtrise de la croissance des différentes couches et de la planéité des interfaces. Les dépôts sont épitaxiés afin de limiter les diffusions des électrons aux joints de grains par pulvérisation cathodique dans un bâti UHV, les caractérisations structurales sont essentiellement réalisées par microscopie électronique haute résolution et diffraction des rayons X.

Nous avons étudié la croissance épitaxiale de couches simples de Fe_3O_4 et de $CoFe_2O_4$ sur Al_2O_3(0001) et MgO(001) afin d'obtenir respectivement une direction de croissance [111] et [001]. Nous nous sommes également intéressés à la croissance épitaxiale et à l'anisotropie d'échange de bicouches Fe_3O_4(5nm à 50nm)/NiO(66nm) dans ces deux mêmes directions de croissance. Nous avons ensuite étudié la croissance de métaux non oxydables (Pt, Au et Ag) sur les surfaces (001) et (111) de Fe_3O_4.

Ces résultats ont permis d'élaborer les systèmes épitaxiés Fe_3O_4/M(M=Au,Pt)/ $CoFe_2O_4$ sur Al_2O_3(0001). Les propriétés électriques montrent que les électrons sont confinés dans la couche métallique et qu'apparaît une GMR atteignant près de 1,8% à 10K due exclusivement aux réflexions électroniques sur les interfaces métal/oxyde avec certainement une contribution des réflexions spéculaires.

Mots clés : croissance épitaxiale, couche mince, pulvérisation cathodique, microscopie électronique, diffraction X, réflectivité X, RHEED, SQUID, VSM, Pt, Au, Ag, NiO, Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, magnétisme, couplage d'échange, transport, GMR.

Abstract

This work is a contribution to the active research on new magnetic and electric properties of artificial heterostructures. "Ferrimagnetic oxide / Non magnetic metal / Ferrimagnetic oxide" systems have been deposited. In these systems, electrons are confined in the 2D metal layer and many electron reflections occur at the "metal / magnetic insulator". Two different magnetisation alignments of the magnetic oxides (parallel and antiparallel) are required to obtain suitable magnetic properties, i.e. giant magnetoresistance (GMR). The growth control and the flatness of the different layers are needed to deposit epitaxial layers, in which electron scattering at grain boundaries is limited. Films are deposited by sputtering in a UHV chamber, structural studies have been made using mainly transmission electron microscopy and X - ray diffraction.

An epitaxial growth of single Fe_3O_4 and $CoFe_2O_4$ films has been obtained on Al_2O_3(0001) with a [111] growth axis and on MgO(001) with a [001] growth axis. We have also studied magnetic properties (exchange anisotropy) of epitaxial Fe_3O_4(x nm)/NiO(66 nm) bilayers , x varying from 5nm to 50nm, grown along a [111] and a [001] axis. Non oxydable metal growth (Pt, Au and Ag) on (001) and (111) Fe_3O_4 crystals has also been investigated.

We have achieved epitaxial growth of Fe_3O_4/M(M=Au,Pt)/$CoFe_2O_4$ layers on Al_2O_3(0001) with flat interfaces and suitable magnetic properties. Electric investigations have shown that the electrons are confined in the metallic layer. We have measured a 1.8% GMR ratio at 10K resulting from electron reflections at the metal/oxide interfaces with a part of specular reflexions.

Key words : epitaxial growth, thin film, sputtering, transmission electronic microscopy, X - Ray diffraction, X - Ray reflectivity, RHEED, SQUID, VSM, Pt, Au, Ag, NiO, Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, magnetic properties, exchange coupling, GMR.

Remerciements

Trois ans ont passé. Trois années interminables mais qui me semblent maintenant si courtes alors que j'écris ces derniers mots. La rédaction du manuscrit a été un moment où la pensée enveloppe d'un seul tenant tout le travail et la réflexion menés durant la thèse et leur donne corps. Mais est arrivé désormais le temps des remerciements qui éclaire toutes les personnes sans lesquelles rien n'aurait été possible, ou si peu… C'est le seul endroit de ce manuscrit qui n'a plus rien de scientifique mais où surgit la formidable contribution humaine indispensable à la réalisation d'une thèse. Quel paradoxe ! La thèse qui est présentée surtout comme un travail individuel n'est en réalité ni plus ni moins qu'un énorme ouvrage collectif dont les différents protagonistes, invisibles à la lecture des pages qui suivront, apparaissent à la lumière de ces quelques lignes. Que tous reçoivent mes plus profondes pensées et mes plus sincères remerciements…

La première personne que j'aimerai remercier est mon directeur de thèse Etienne Snoeck. Ces trois années passées à ses côtés sont riches d'enseignements. Il a su me rassurer lorsque je doutais, m'encourager lorsque j'hésitai et m'assister lorsque je peinais. Plus encore que sa motivation quotidienne, j'admire sa conception de la recherche et du comportement à avoir dans cette activité. Il m'a montré qu'honnêteté et sincérité devaient coexister avec efficacité et motivation. Je le remercie autant pour l'exemple qu'il m'a transmis que pour l'initiative permanente et le confort dont j'ai bénéficiés dans le travail grâce à lui. C'est une expérience très précieuse à conserver dans la suite de mon parcours ; le concept de référence a ici pris pour moi tout son sens.

Ensuite je voudrais remercier tous les membres du jury venus juger mon travail, notamment Martine Gautier-Soyer qui a accepté de présider ce jury et mes deux rapporteurs, Claude Henry et Josep Fontcuberta, pour leurs critiques constructives et cordiales. Merci également à Jean-Claude Ousset pour ses conseils pendant ces trois dernières années et Pascale Bayle-Guillemaud avec qui je vais avoir le plaisir de travailler. Une pensée particulière pour André Fert : plus qu'un membre du jury et un ancien professeur, il est devenu par sa simplicité un ami et aura apporté à cette thèse une contribution essentielle.

Un grand, ou plutôt un immense merci à l'ensemble du personnel du CEMES, laboratoire où j'ai passé de merveilleuses années. J'ai une pensée particulière pour Pierre qui, en plus de m'initier aux rayons X et m'aider avec une extraordinaire disponibilité qui n'a d'égale que sa gentillesse, m'a souvent détendu par un humour permanent et ravageur. Merci également à Jacques et Cathy pour toutes ces heures passer en prépa sans jamais m'ennuyer. Qui me sortira de l'impasse créée par un échantillon récalcitrant à préparer en agrémentant cette aide d'histoires que je n'aurais pu entendre nulle part ailleurs ? Comme pour Pierre, leur bureau a souvent été un espace de refuge et de détente lorsque le doute et la fatigue s'installent, et où je me rendais sans raisons précises, simplement par pur plaisir à les voir et à les écouter.

Que dire alors d'Hélène et Alain ? Hélène qui s'est arrêtée tous les matins, trois ans de suite, dans mon bureau. Et le nombre de cafés pris ensemble ? A ce moment, toutes ces minutes ajoutées les unes aux autres me donne l'impression d'avoir passé une partie de ma vie avec eux. Ils me manqueront…

De tendres pensées me viennent quand je pense à Virginie et Laetitia. Elles m'ont materné plus qu'il ne faut et ont été très souvent d'un extraordinaire appuie. De collègues, nous sommes devenus amis où j'ai pu découvrir la petite famille de chacune. Beaucoup de souvenirs au labo, en conférences ou chez les uns et les autres, nous relient.

Il y a aussi tous les autres permanents qui, de près ou de loin, ont partagé ma vie et m'ont aidé pendant ces trois dernières années. Je sais que je vais oublier des noms au moment où j'écris ces lignes. Qu'ils me pardonnent d'avance… Merci à Anne et Jean-Noël pour leur disponibilité à résoudre mes moindres problèmes informatiques. Merci à Philippe Salles, Jean-Pierre Boué, Anne-Marie, Geneviève, Isabelle Labau pour leur gentillesse et leur aide de tous les jours. Et puis Lionel, Marie-Jo, Christian, André, Joseph, Gérard et tous les autres dont les idées et les discussions m'ont beaucoup apporté et ce, quelques soient les sujets. Cela me paraît étrange de ne plus les croiser régulièrement dans le couloir. Je voudrais également remercier plus particulièrement Alain Couret qui m'a proposé un stage de microscopie il y a maintenant quelques années. Sans lui, je n'aurai certainement jamais pris goût à la recherche. Justement, comment faire une thèse dont l'outil principal est le microscope électronique sans un excellent service de microscopie ? Merci donc à Robert, Yannick et Christophe. Leur compétence dans ce domaine et la passion qu'ils y mettent m'ont beaucoup appris.

Mais le principal attrait d'un laboratoire pour un thésard, ce sont… les autres thésards, stagiaires et post-docs. Il est rare de trouver une cohésion et une ambiance qui justifient à elles seules de faire une thèse. Chaque année amène de nouveaux doctorants, intégrés parfaitement par les autres, et insérer au sein d'une association gérée par les plus anciens.

Comment remercier suffisamment Bénédicte et Thomas qui ont joué un rôle si important ? Etant tous les trois anciens ou actuels thésards d'Etienne, nous devions faire mieux que travailler ensemble : nous entraider, nous conseiller, tout partager. Et je crois que j'ai eu la chance de rencontrer les personnes idéales pour cela. Tout de suite nous nous sommes entendus, aussitôt nous avons été complices. Je ne le leur dirai peut-être jamais assez mais encore merci pour tout ce qu'ils sont.

Et Sam et Greg, mes deux collègues de bureau… Tous les deux si différents et pourtant si semblables. Merci à eux pour tout ce qu'ils m'ont permis de vivre et de partager. Les moments de détente, nos séances de félicitations, et beaucoup d'autres choses qu'il n'est pas forcément facile d'exprimer ont permis de créer le bureau le plus convivial du laboratoire. J'espère retrouver cela un jour. Je suis encore admiratif de la simplicité et du sérieux de Sam. Quant à Greg dont je suis même devenu le colocataire, sa fantaisie et sa bonne humeur me manquent. Les soirées ne sont plus pareilles sans lui.

Enfin il y a tous les autres, anciens et présents : Suzel, Jojo, Jérôme, Papé, François, Benjamin, Arnaud qui m'ont accueilli et si bien intégré au sein du laboratoire. A chaque fois j'ai ressenti le vide qu'ils ont laissé derrière eux en partant, vide comblé en partie par tout ceux qui ont commencé avec ou après moi : Martianne, Cécile A, Cécile G., Fred, Florent, Benjamin, Hubert,

Sabrina, Nathalie, Emmanuelle… et tous les autres que j'oublie. Je pense également à ceux rencontrés en dehors du CEMES : Laurianne (ma voisine préférée), Christel, Davidof, Boucar, Ulrike… Je promets à Laurianne de lui préparer de nouvelles salades de ma spécialité que Christel pourra pour mon plus grand plaisir partager si elle arrive enfin à se libérer… On portera un toast à Boucar avec l'eau de vie tchèque apportée par Davidof. J'espère d'ailleurs que notre tchèque préféré aura enfin eu le temps de finir les corrections de sa thèse.

A tous je tiens à leur adresser mes plus vifs remerciements.

Finalement, avec le recul, je m'aperçois qu'il n'y a pas beaucoup d'autres endroits que le CEMES conjuguant ambiance, plaisir, convivialité, cadre de vie, fête de la musique, barbecue… Quand j'y réfléchis, qu'y aurait-il eu à changer pour que ce soit mieux ? Absolument rien !

Outre le travail au CEMES, j'ai eu l'opportunité et la chance de collaborer avec le CEA Saclay sans qui rien n'aurait été possible. Leur contribution à ce travail a été décisive. Merci à Susanna et Martine qui m'ont proposé de venir et m'ont accueilli avec tant de gentillesse. Je n'oubli pas mon « gang de l'écharpe », J.-B. et Alex, avec qui j'ai partagé nombres de discussions scientifiques, de congrès et bien plus encore. J'espère que nous aurons l'occasion de travailler encore très longtemps ensemble.

Il y a aussi une vie en dehors du laboratoire où il est si agréable de trouver du soutien. Là aussi j'ai été très bien entouré par Hugo et Carine, Carine (une autre) et Manu, et Delhia. Je n'oublie pas toutes ces soirées avec mon ancien binôme (accessoirement mon fournisseur officiel de BD), au ciné ou devant la console, mes seuls véritables moments de détente. Carine et Manu, malgré la distance, ont toujours été d'une certaine façon près de moi. C'est une bouffée d'oxygène de les voir à chaque fois. De tendres pensées pour Delhia, pour son soutien dans les durs moments de rédaction. Sa présence a toujours été d'un grand réconfort. Je n'oublie pas ce week-end passé avec elle et Christelle à relire entièrement le manuscrit afin d'y relever toutes ces petites erreurs que l'on ne voit jamais.

Pour terminer, je voudrais exprimer ma plus profonde reconnaissance à ma famille et leur témoigner mon amour; le mérite de ce travail leur revient en grande partie. Merci à ma maman pour sa présence indispensable et qui a sacrifié tant de choses en me poussant sans cesse à aller plus loin. Sans elle, je ne sais pas ce que j'aurai fait. Cet aboutissement est avant tout sa victoire, victoire d'une bataille qu'elle a commencée depuis bien longtemps, trop longtemps maintenant... Je pense également très souvent à ma petite sœur Magali qui a grandi sans que je m'en aperçoive. Je la remercie tendrement pour son soutien durant toutes ces années. Et enfin, comment exprimer cette reconnaissance à mes grands-parents qui m'ont pratiquement élevé, qui m'ont toujours soutenu ? Ils sont tout pour moi : amour, réconfort, conseils, protection,… Les écouter me rassure, les voir me ravie, les embrasser m'enchante. C'est plus qu'un merci que je veux leur dire.

« Qui donc peut calculer le trajet d'une molécule ? que savons - nous si des créations de mondes ne sont point déterminées par des chutes de grains de sable ? qui donc connaît les flux et les reflux réciproques de l'infiniment grand et de l'infiniment petit, le retentissement des causes dans les précipices de l'être et les avalanches de la création ? Un ciron importe ; le petit est grand, le grand est petit ; tout est en équilibre dans la nécessité ; effrayante vision pour l'esprit. Il y a entre les êtres et les choses des relations de prodige ; dans cet inépuisable ensemble, de soleil à puceron, on ne se méprise pas ; on a besoin les uns des autres. La lumière n'emporte pas dans l'azur les parfums terrestres sans savoir ce qu'elle en fait ; la nuit fait des distributions d'essence stellaire aux fleurs endormies. Tous les oiseaux qui volent ont à la patte le fil de l'infini. La germination se complique de l'éclosion d'un météore et du coup de bec de l'hirondelle brisant l'œuf, et elle mène de front la naissance d'un ver de terre et l'avènement de Socrate. Où finit le télescope, le microscope commence. Lequel des deux à la vue la plus grande ? Choisissez. »

Victor Hugo

Les misérables (La maison de la rue Plumet, Livre III « Foliis ac frondibus »), 1862

Plusieurs années se sont écoulées…
Mais ce n'est pas l'affaire du temps
D'un sourire à jamais gravé
De celui qui me manque tant.
Tout ceci a été fait pour toi…

Sommaire

Sommaire

Introduction 1

I. LA MAGNETORESISTANCE GEANTE (GMR) 4
I.1. Origines et description de la GMR 4
I.2. Vannes de spin 6

II. LA MAGNETORESISTANCE TUNNEL (TMR) 9

III. LA MAGNETORESISTANCE ANISOTROPE (AMR) 11

IV. CONTRIBUTIONS INTERFACIALES A LA GMR 11
IV.1. Approche semi - classique 12
IV.2. Formalisme quantique 14
IV.3. Résultats expérimentaux 15
IV.4. Réflexions aux interfaces : contexte de l'étude 15
IV.4.1. Cas particulier des réflexions spéculaires 15
IV.4.2. Présentation du sujet 16

V. PLAN DU MANUSCRIT 18
V.1. Chapitre I : Croissance épitaxiale et propriétés magnétiques des couches minces 18
V.2. Chapitre II : Couches minces d'oxydes magnétiques 18
V.3. Chapitre III : Croissance et anisotropie d'échange de bicouches épitaxiée NiO/Fe_3O_4 sur MgO(001) et Al_2O_3(0001) 18
V.4. Chapitre IV : Croissance de Pt, Au et Ag sur Fe_3O_4(001) et (111) 19
V.5. Chapitre V : Etudes des tricouches Fe_3O_4/M(M=Au,Pt)/$CoFe_2O_4$ 19

Chapitre I : Croissance épitaxiale et propriétés magnétiques des couches minces 21

I. CROISSANCE EPITAXIALE ET CONTRAINTES 23
I.1. Introduction 23
I.2. Déformation élastique 24
I.2.1. Calculs pour une orientation de croissance [001] 25
I.2.2. Calculs pour une orientation de croissance [110] 26
I.2.3. Calculs pour une orientation de croissance [111] 27
I.2.4. Calculs de la contrainte 28
I.3. Déformation plastique 28

Sommaire

II. PROPRIETES MAGNETIQUES DES COUCHES MINCES **30**
II.1. Introduction 30
II.1.1. Généralités 30
II.1.2. Cycles d'hystérésis 31
II.2. Contributions à l'énergie libre d'une couche mince magnétique 32
II.2.1. Energie d'interaction Zeeman 32
II.2.2. Energie de champ démagnétisant 32
II.2.3. Energie magnétocristalline 34
II.2.3.a. Cas d'un cristal cubique 34
II.2.3.b. Cas d'un cristal uniaxe 35
II.2.3.c. Dépendance en température 35
II.2.4. Energie magnétoélastique 36
II.2.5. Champ d'anisotropie H_A 37
II.2.6. Autres contributions 37
II.2.7. Expression de l'énergie totale 38
II.3. Retournement de l'aimantation dans le modèle de Stoner - Wohlfarth 38
II.4. Domaines magnétiques 39
II.4.1. Description 39
II.4.2. Parois de domaines 39

Chapitre II : Couches minces d'oxydes magnétiques **43**

I. SURFACE D'OXYDE **45**
I.1. Classification des surfaces 45
I.2. Modifications de la surface 46

II. SUBSTRATS **46**
II.1. MgO 47
II.2. Al_2O_3 48

III. NiO **48**
III.1 Structure et croissance 48
III.2 Propriétés magnétiques 50

IV. Fe_3O_4 ..... **51**
IV.1. Présentation 52
IV.1.1. Structure 52
IV.1.1.a. Généralités 52
IV.1.1.b. Croissance 54

i. Croissance épitaxiale [001] 55
ii. Croissance épitaxiale [111] 56
IV.1.1.c. Reconstruction et relaxation de surface 57
i. Surface (001) 57
ii. Surface (111) 58
IV.1.1.d. Parois d'antiphase (APB) 59
IV.1.2. Magnétisme 62
IV.1.2.a. Généralités 62
IV.1.2.b. Anomalies magnétiques 64
i. Couche « morte » 64
ii. Contrainte épitaxiale 65
iii. Effets des APBs 65
iv. Conclusion 67
IV.1.3. Transport 67
IV.1.3.a. Demi - métallicité 67
IV.1.3.b. Oxydes à valence mixte 67
IV.1.3.c. Modèles proposés pour le transport électronique de Fe_3O_4 70
i. Modèle de Mott - Hubbard 70
ii. Modèle du transfert de charge 70
iii. Modèle des polarons 70
iv. Valence mixte et double - échange 71
v. Confrontation des modèles dans le cas des oxydes de fer 71
vi. Modification des propriétés de transport 72
IV.1.4. Transition de Verwey 72
IV.1.4.a. Signatures expérimentales 72
IV.1.4.b. Origines de la transition de Verwey 73
IV.1.5. Magnétorésistance de Fe_3O_4 74
IV.1.6. Autres oxydes de fer 75
IV.1.6.a. Description 75
i. FeO (Wustite) 75
ii. γ - Fe_2O_3 (Maghémite) 76
iii. α - Fe_2O_3 (Hématite) 76
IV.1.6.b. Transformation inter - oxydes 77
i. $FeO \rightarrow Fe_3O_4$ 77
ii. $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma$ - Fe_2O_3 77
iii. γ - $Fe_2O_3 \rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3 78
IV.2. Résultats expérimentaux 78
IV.2.1. Introduction 78
IV.2.1.a. Conditions d'élaboration 78
IV.2.1.b. Analyses spectroscopiques 78

IV.2.2. Etudes structurales..... 80
IV.2.2.a. Couches élaborées avec un axe de croissance [001]..... 80
i. Croissance..... 80
ii. Parois d'antiphase..... 83
iii. Conclusion..... 87
IV.2.2.b. Couches élaborées avec un axe de croissance [111]..... 87
i. Croissance..... 87
ii. Parois d'antiphase..... 89
iii. Conclusion..... 97
IV.2.3. Etudes magnétiques..... 98
IV.2.3.a. Protocole expérimental..... 98
IV.2.3.b. Couches élaborées avec un axe de croissance [001]..... 98
IV.2.3.c. Couches élaborées avec un axe de croissance [111]..... 101
IV.2.3.d. Mesures de la susceptibilité magnétique..... 103
IV.2.4. Mesures de transport..... 104
IV.2.4.a. Comportement en température..... 104
IV.2.4.b. Comportement sous champ..... 105
IV.2.5. Conclusion..... 107

V. $CoFe_2O_4$..... 107
V.1. Présentation..... 108
V.1.1. Structure..... 108
V.1.1.a. Généralités..... 108
V.1.1.b. Croissance..... 109
V.1.2. Magnétisme..... 112
V.1.2.a. Généralités..... 112
V.1.2.b. Résultats bibliographiques..... 113
V.1.3. Conclusion..... 115
V.2. Résultats expérimentaux..... 115
V.2.1. Introduction..... 115
V.2.2. Etudes structurales..... 116
V.2.2.a. Couches élaborées sans oxygène..... 116
V.2.2.b. Couches élaborées avec plasma réactif (10% d'oxygène)..... 120
V.2.2.c. Conclusion sur les conditions de croissance..... 123
V.2.3. Etudes magnétiques..... 124
V.2.3.a. Propriétés magnétiques des couches élaborées à 400°C et 600°C avec plasma réactif..... 124
V.2.3.b. Evolution des propriétés magnétiques en fonction de la température pour les couches élaborées à 600°C..... 127
V.2.3.c. Conclusion sur les propriétés magnétiques..... 128

VI. CONCLUSION **129**

Chapitre III : Croissance et anisotropie d'échange de bicouches épitaxiées NiO/Fe_3O_4 sur MgO(001) et Al_2O_3(0001) **131**

I. PRESENTATION DE L'ANISOTROPIE D'ECHANGE **133**
I.1. Introduction 133
I.1.1. Description phénoménologique 133
I.1.2. Mise en ordre magnétique 135
I.1.3. Dépendances en épaisseur et en température 136
I.2. Les modèles décrivant le champ de décalage 137
I.2.1. Premier modèle : Meiklejohn et Bean (1956) 137
I.2.2. Modèles récents 138
I.2.2.a. Cas où $\rho < 2{,}221$ 140
I.2.2.b. Cas où $\rho > 2{,}221$: Modèle de Mauri 141
I.2.3. Origines du couplage interfacial 142
I.2.3.a. Modèle de Takano 142
I.2.3.b. Modèle de Malozemoff 143
I.2.3.c. Modèle de Koon 144
I.2.4. Conclusion 145
I.3. Les modèles décrivant le champ coercitif 146
I.3.1. Modèle intuitif 146
I.3.2. Retournement irréversible des parois AF 146
I.3.3. Modèle dans le cadre d'une rotation cohérente 147
I.3.4. Blocage de parois 147

II. QUELQUES RESULTATS DE LA LITTERATURE **148**

III. PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES BICOUCHES NiO/Fe_3O_4 EPITAXIEES SUR MgO(001) ET Al_2O_3(0001) **151**
III.1. Détails expérimentaux 151
III.1.1. Description des différentes séries d'échantillons 151
III.1.2. Mise en ordre magnétique 152
III.2. Croissance épitaxiale et propriétés structurales 152
III.2.1. Bicouches NiO/Fe_3O_4 élaborées sur Al_2O_3(0001) 152
III.2.2. Bicouches NiO/Fe_3O_4 élaborées sur MgO(001) 155
III.2.2.a. Fe_3O_4(x)/NiO(66nm)/MgO(001) 155
III.2.2.b. NiO(66nm)/Fe_3O_4(x)/MgO(001) 157

III.3. Propriétés magnétiques..... 158
III.3.1. Bicouches NiO/Fe_3O_4 élaborées sur Al_2O_3(0001)..... 158
III.3.2. Bicouches NiO/Fe_3O_4 élaborées sur MgO(001)..... 160

IV. DISCUSSION ET CONCLUSION..... **163**
IV.1. Variations de H_D..... 163
IV.2. Variations de H_C..... 167
IV.3. Conclusion..... 169

Chapitre IV : Croissance de Pt, Au et Ag sur Fe_3O_4(001) et (111)..... **171**

I. INTRODUCTION..... 173

II. PARAMETRES CONTROLANT LA CROISSANCE D'UN METAL SUR OXYDE..... 174
II.1. Mouillage..... 174
II.2. Liaison métal/oxyde..... 176
II.3. Nucléation et coalescence..... 179

III. Ag..... **181**
III.1. Généralités..... 181
III.2. Etude de la croissance de Ag sur Fe_3O_4(001)..... 182
III.2.1 Croissance à 200°C et 400°..... 182
III.2.2. Croissance à 750°C..... 186
III.3. Discussion..... 188

IV. Au..... **189**
IV.1. Généralités..... 189
IV.2. Etude de la croissance de Au sur Fe_3O_4(001)..... 191
IV.2.1. Croissance à 200°C et 400°C..... 191
IV.2.2. Croissance à 750°C..... 195
IV.3. Etude de la croissance de Au sur Fe_3O_4(111)..... 196
IV.4. Discussion..... 199

V. Pt..... **201**
V.1. Généralités..... 201
V.2. Etude de la croissance de Pt sur Fe_3O_4(001)..... 203
V.2.1. Croissance à 200°C..... 203
V.2.2. Croissance à 400°C et 750°C..... 204

V.3. Etude de la croissance de Pt sur Fe_3O_4(111)..... 207
V.4. Discussion..... 209

VI. DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION..... 210
VI.1. Epitaxie..... 210
VI.2. Taux de couverture..... 211
VI.2.1. Influence de la surface pour un même métal..... 211
VI.2.2. Comparaison entre les métaux..... 211
VI. 3. Coalescence..... 212
VI.4. Morphologies des îlots..... 212
VI.5. Conclusion..... 213

Chapitre V : Etude des tricouches Fe_3O_4/M(M=Au,Pt)/$CoFe_2O_4$..... 215

I. COUPLAGE MAGNETIQUE A TRAVERS UNE COUCHE NON MAGNETIQUE..... 217
I.1. Couplage par échange direct : modèle « pinholes »..... 218
I.2. Couplage de type R.K.K.Y. 218
I.3. Couplage dit de « peau d'orange »..... 219
I.4. Autres contributions..... 220

II. CHOIX DES SYSTEMES REALISES..... 220

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 222
III.1. Protocole expérimental sur les mesures magnétiques et électriques..... 222
III.1.1. Mesures magnétiques..... 222
III.1.2. Mesures de transport..... 222
III.2. Système élaboré avec un axe de croissance [001]..... 223
III.3. Systèmes élaborés avec un axe de croissance [111]..... 225
III.3.1. Fe_3O_4/Au/$CoFe_2O_4$..... 225
III.3.1.a. Propriétés structurales..... 225
III.3.1.b. Propriétés magnétiques..... 226
III.3.1.c. Mesures de transport électrique..... 228
i. Comportement en température..... 228
ii. Comportement sous champ..... 229
III.3.2. Fe_3O_4/Pt/$CoFe_2O_4$..... 231
III.3.2.a. Propriétés structurales..... 231
III.3.2.b. Propriétés magnétiques..... 234
III.3.2.c. Mesures de transport électrique..... 235

i. Comportement en température..... 235
ii. Comportement sous champ..... 237

IV. DISCUSSION..... **241**
IV.1. Résumés des résultats..... 241
IV.2. Nature de la GMR mesurée..... 242
IV.2.1. Quelques résultats issus de la littérature..... 242
IV.2.2. GMR des systèmes Fe_3O_4/Au/$CoFe_2O_4$ et Fe_3O_4/Pt/$CoFe_2O_4$..... 243
IV.3. Comparaison des systèmes..... 245
IV.3.1. Influence de la nature du métal (Au ou Pt)..... 245
IV.3.2. Influence de l'épaisseur de Pt..... 247

V. CONCLUSION..... **247**

Conclusion et perspectives..... **249**

I. ETUDE DES COUCHES MINCES EPITAXIEES DE Fe_3O_4 ET $CoFe_2O_4$..... **251**

II. CROISSANCE ET ANISOTROPIE D'ECHANGE DE BICOUCHES EPITAXIEES NiO/Fe_3O_4 SUR $MgO(001)$ ET $Al_2O_3(0001)$..... **252**

III. CROISSANCE DE Pt, Au ET Ag SUR $Fe_3O_4(001)$ ET (111)..... **254**

IV. ETUDE DES TRICOUCHES $Fe_3O_4/M(M=Au,Pt)/CoFe_2O_4$..... **254**

Annexe A : Pulvérisation cathodique (sputtering)..... **257**

I. PRINCIPE GENERAL..... **259**

II. SYSTEME DC (DIRECT CURRENT)..... **261**

III. SYSTEME RF (RADIO FREQUENCE)..... **262**

IV. MODE MAGNETRON..... **262**

V. PULVERISATION REACTIVE..... **263**

VI. DESCRIPTION DU BATI PLASSYS **264**
VI.1. Les principales caractéristiques du bâti 264
VI.2. Le porte - substrat 265

Annexe B : Diffraction et réflectivité **267**

I. DIFFRACTION **269**
I.1. Réseau réel et réseau réciproque 269
I.2. Théorie cinématique et théorie dynamique 270
I.2.1. Relations de Laue 270
I.2.2. Relations de Bragg 271
I.2.3. Construction d'Ewald 272
I.2.4. Facteur de structure 272
I.3. Particularités de la diffraction des rayons X 273
I.4. Particularités de la diffraction des électrons 275
I.4.1. Etude en transmission 275
I.4.2. Etude de la diffraction de surface : RHEED 276
I.4.2.a. Technique expérimentale 276
I.4.2.b. Technique expérimentale 276
I.4.2.c. Réseau réciproque d'un réseau 2D 276
I.4.2.d. Diagramme RHEED 277
I.4.2.e. Analyse quantitative 278

II. REFLECTIVITE **279**
II.1. Dioptre plan 279
II.2. Angle critique 280
II.3. Effet de la rugosité 280
II.4. Dispositif expérimental 281

Annexe C : Microscopie électronique en transmission **283**

I. INTRODUCTION **285**
I.1. Généralités 285
I.2. Passage des électrons au travers de l'échantillon 286

II. PRESENTATION DU MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION **287**
II.1. Canon 288
II.1.1. Canons thermoélectroniques 288

Sommaire

II.1.2. Canon à émission de champ (FEG)..... 290
II.2. Lentilles..... 291
II.2.1. Présentation..... 291
II.2.2. Les condenseurs..... 292
II.2.3. La lentille objectif..... 294
II.3. Les aberrations..... 298
II.3.1. Introduction..... 298
II.3.2. Aberrations géométriques..... 299
II.3.2.a. Aberration sphérique..... 300
II.3.2.b. Coma..... 301
II.3.2.c. Astigmatisme et courbure de champ..... 302
II.3.2.d. Distorsion..... 303
II.3.3.e. Les trois types d'aberrations spécifiques à la lentille électromagnétique..... 304
II.3.3. Aberration chromatique..... 305
II.3.3.a. Description..... 305
II.3.3.b. Origine..... 306
II.3.4. Aberration de charge d'espace..... 307
II.3.5. Défauts inhérents à la construction des lentilles électromagnétiques..... 308
II.4. Quadripôles et stigmateurs..... 308
II.5. Les déflecteurs..... 311

III. MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION A BALAYAGE..... 312
III.1. Présentation..... 312
III.2. Avantages et inconvénients du STEM sur le TEM..... 313
III.2.1. Avantages du STEM sur le TEM..... 313
III.2.2. Inconvénients..... 314

IV. QUELQUES DEFINITIONS..... 314
IV.1. Résolution ponctuelle..... 314
IV.2. Limite d'information..... 314
IV.3. Profondeur de champ..... 314
IV.4. Profondeur de foyer..... 315

V. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE CONVENTIONNELLE ET FIGURES DE MOIRE..... 315
V.1. D'où vient le contraste ?..... 315
V.2. Contraste d'amplitude en microscopie conventionnelle..... 315
V.2.1. Intensité dans l'image..... 315

V.2.2. Dislocations..... 316
V.2.3. Faisceau faible..... 316
V.3. Figures de Moiré..... 317

VI. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE HAUTE RESOLUTION..... 318
VI.1. Introduction..... 318
VI.2. Formation de l'onde sortante..... 319
VI.3. Calcul de l'intensité dans l'image..... 319
VI.4. Simulation..... 322

VII. SPECTROSCOPIE PAR PERTES D'ENERGIE D'ELECTRONS (EELS)..... 323
VII.1. Interaction électron - matière..... 323
VII.1.1. Phénomènes observés..... 323
VII.1.2. Interactions élastiques..... 324
VII.1.3. Interactions inélastiques..... 325
VII.1.4. Excitation et désexcitation des niveaux atomiques..... 325
VII.2. Théorie atomique de la matière..... 325
VII.2.1. Nombres quantiques..... 326
VII.2.2. Principe d'exclusion de Pauli..... 326
VII.2.3. Transitions permises..... 327
VII.2.4. Section efficace..... 327
VII.3. Spectromètre EELS..... 328
VII.4. Le spectre de pertes d'énergie..... 328
VII.4.1. Zone des « faibles pertes » (ΔEÂ50eV)..... 329
VII.4.2. Zone des « pertes lointaines » (ΔEÃ50eV)..... 329
VII.4.3. Analyse chimique quantitative..... 330
VII.4.4. Evaluation de l'intensité du signal caractéristique..... 331
VII.4.5. Détermination des sections efficaces partiellement intégrées..... 331
VII.4.6. EXELFS : Analyse de la structure atomique locale..... 332
VII.4.7. Les structures ELNES..... 333
VII.4.8. Exploitation des signaux de la zone « faibles pertes »..... 333

VIII. PREPARATION DES ECHANTILLONS..... 334

Annexe D : Analyse quantitative des images – Méthode des phases..... 337

I. NOTIONS THEORIQUES..... 339

II. DECOMPOSITION DE L'IMAGE 340

III. RECONSTRUCTION DE L'IMAGE 341

IV. DETERMINATION DU CHAMP DE DEPLACEMENT 342

V. DETERMINATION DU CHAMP DE DISTORSION 342

Annexe E : Mesures magnétiques 345

I. MAGNETOMETRE A ECHANTILLON VIBRANT (VSM) 347

II. MAGNETOMETRE SQUID 347

Liste des figures 351

Bibliographie 371

Introduction

Depuis quelques années, une partie de la communauté scientifique élabore et étudie de nouveaux dispositifs électroniques basés sur la discrimination en spin des électrons. Cette nouvelle électronique est connue sous le nom d'électronique de spin ou spintronique. Ces termes ont été récemment introduits pour désigner à la fois un ensemble de phénomènes liés à la polarisation en spin de la conduction électrique dans les matériaux magnétiques et la famille de dispositifs basés sur ces phénomènes. L'électronique de spin exploite en général la dépendance en spin de la conduction dans les structures artificielles telles que les multicouches magnétiques, les nanofils, les jonctions tunnel ou les hétérostructures métal/semiconducteur. Ces dispositifs intègrent des empilements en couches minces de différents types de matériaux et permettent sous l'influence d'un champ magnétique externe de moduler leur résistivité en utilisant les propriétés intrinsèques remarquables de matériaux magnétiques (forte polarisation de spin) et/ou le couplage entre matériaux à propriétés différentes (anisotropie d'échange, couplage magnétique oscillant dans les systèmes ferromagnétique/non magnétique/ ferromagnétique...). Si l'on veut situer schématiquement l'électronique de spin par rapport à l'électronique classique basée sur les semi-conducteurs, on peut dire que la distinction ne se fait plus entre électrons et trous mais entre électrons de spin majoritaire et électrons de spin minoritaire.

Le développement de la spintronique doit beaucoup aux progrès réalisés ces deux dernières décennies dans l'élaboration de couches minces et multicouches de bonne qualité structurale. Les surfaces et interfaces (et donc les propriétés qui en découlent) sont parfaitement contrôlées. Les physiciens peuvent désormais concevoir des empilements de couches minces, épitaxiées ou non, de quelques nanomètres d'épaisseurs, et modifier les propriétés magnétiques intrinsèques des matériaux employés. Ce domaine de recherche est d'autant plus soutenu par les industries que les applications actuelles et futures sont nombreuses : capteurs magnétiques, mémoires... Dans ce cas, l'électronique de spin est utilisée pour assurer l'interface entre information magnétique et traitement de cette information. D'autres applications sont également envisagées telles que des transistors à spin ou des éléments d'électronique logique par exemple. Certains ont même imaginé que ces dispositifs, en raison de leur possibilité de miniaturisation jusqu'au domaine nanométrique, pourraient prendre le relais des dispositifs d'électronique classique dans la course vers les densités d'intégration de plus en plus élevées.

Au cours de ce travail, nous avons élaboré et étudié un système épitaxial original oxyde magnétique isolant / métal non magnétique / oxyde magnétique isolant possédant des propriétés de magnétorésistance tout à fait intéressantes.

Avant de présenter le système et la spécificité des effets de magnétorésistance que nous avons obtenus, nous donnerons un bref rappel des effets magnétorésistifs « classiques » : la magnétorésistance géante (GMR ou Giant MagnetoResistance), la magnétorésistance tunnel (TMR ou Tunnel MagnetoResistance) et la magnétorésistance anisotrope (AMR ou Anisotropy MagnetoResistance).

I. LA MAGNETORESISTANCE GEANTE (GMR)

I.1. Origines et description de la GMR

Les premiers travaux publiés sur la GMR remontent à 1988 [BAI88, BIN89] : sur un empilement de couches alternées de Fe et de Cr fut observée une forte variation de la résistance électrique lorsqu'un champ magnétique externe modifiait l'arrangement des moments magnétiques des couches de Fe.

L'origine et le mécanisme de la GMR sont illustrés par les figures Intro.1 à Intro.4 : dans un matériau ferromagnétique tel que le Fe ou le Co, les bandes d'énergie *d* des électrons au niveau de Fermi présentent un décalage suivant leur spin (figure Intro.1). Pour une direction d'aimantation donnée, les électrons sont répartis en deux familles : électrons de spin majoritaire (spin ↑) et électrons de spin minoritaire (spin ↓). Dans la direction d'aimantation opposée, les électrons de spin majoritaire (resp. minoritaire) seront les électrons de spin ↓ (resp. ↑). L'interaction entre le spin de l'électron et le moment magnétique local du matériau dépend de leur orientation relative. Les électrons de spin différent conduisent ainsi le courant en parallèle mais avec des mobilités parfois très différentes. Il devient possible d'appliquer un modèle à deux courants (modèle de Mott [MOT36]), chaque courant empruntant un canal donné (figure Intro.2). Si les canaux empruntés par les électrons de spin ↑ et de spin ↓ possèdent des résistivités respectives $\rho_\uparrow$ et $\rho_\downarrow$, on définit les coefficients d'asymétrie de spin α et β qui renseignent sur les propriétés magnétorésistives du matériau :

$$\alpha = \frac{\rho_\uparrow}{\rho_\downarrow} (\alpha \neq 1) \text{ et } \beta = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} = \frac{\rho_\uparrow - \rho_\downarrow}{\rho_\uparrow + \rho_\downarrow}$$

β peut être positif ou négatif, i.e. α peut être inférieur ou supérieur à 1. La résistivité totale du matériau ferromagnétique se calcule à l'aide du modèle de Mott (figure Intro.2) :

$$\rho = \frac{\rho_\uparrow \rho_\downarrow}{\rho_\uparrow + \rho_\downarrow}$$

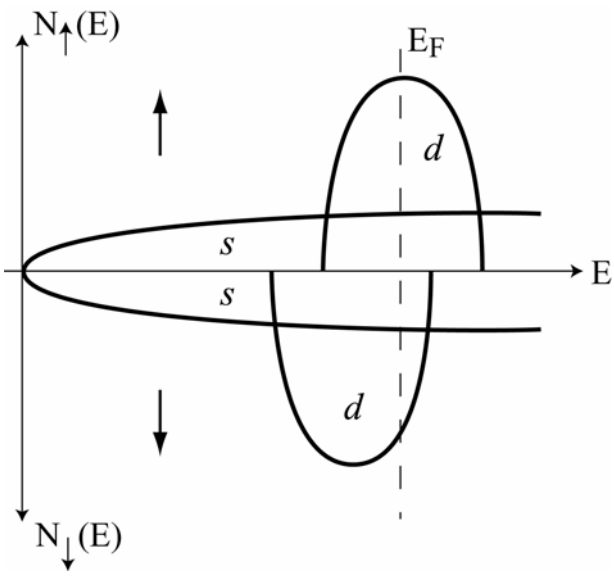


Fig.Intro.1 : Densité d'état des bandes de conduction de spin ↑ et spin ↓ dans un métal de transition ferromagnétique.

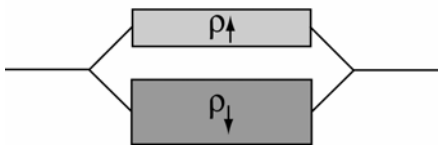


Fig.Intro.2 : Modèle de Mott : les électrons empruntent un canal de conduction différent selon leur spin. Chaque canal a sa propre résistivité et l'ensemble se comporte comme deux résistances en parallèle.

Imaginons maintenant une couche métallique non magnétique séparant deux couches ferromagnétiques dans lesquelles les électrons de spin majoritaire se propagent plus facilement que les électrons de spin minoritaire (figure Intro.3). Dans la configuration magnétique antiparallèle (a), les électrons de chaque direction de spin sont alternativement de type majoritaire et minoritaire dans les films ferromagnétiques : ils sont chacun ralentis par une des deux couches magnétiques. Si par l'application d'un champ magnétique, ce système passe à une configuration parallèle (b), les électrons d'une direction de spin donnée sont de type majoritaire dans toutes les couches ferromagnétiques et se propagent facilement : il y a un effet de court - circuit qui diminue fortement la résistance électrique. Le rapport de magnétorésistance *MR* s'écrit alors :

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P}$$

avec $R_{P,AP}$ désignant respectivement la résistivité du système dans les configurations parallèle et antiparallèle.

Dans les multicouches Fe/Cr par exemple, pour certaines épaisseurs de Cr, les aimantations des couches voisines de Fe sont couplées antiparallèlement entre elles par des interactions d'échange RKKY à travers le Cr (cf Chapitre V) mais peuvent être alignées sous l'influence d'un champ magnétique. Le passage de cette configuration antiparallèle (AP) à champ nul vers une configuration parallèle (P) abaisse la résistance électrique comme nous venons de le décrire [BAI88]. On obtient une courbe R = f(H) représentée sur la figure Intro.4.

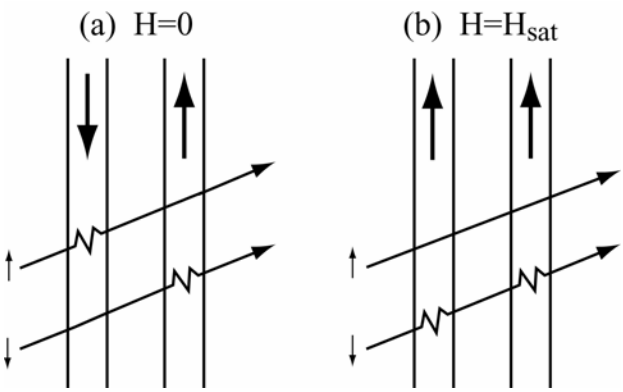


Fig.Intro.3 : Illustration du mécanisme de GMR : (a) configuration antiparallèle, (b) configuration parallèle.

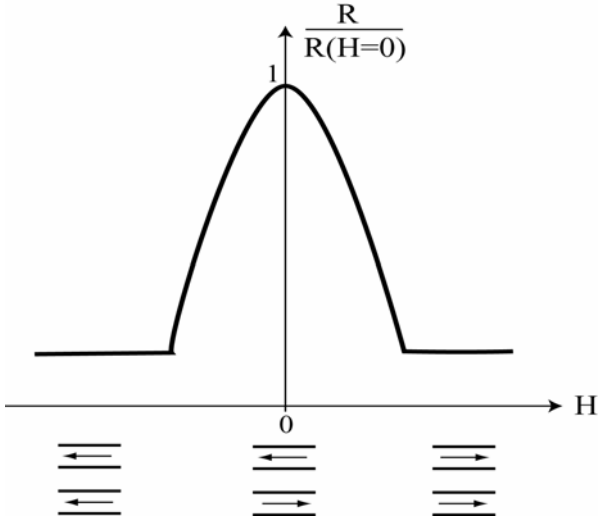


Fig.Intro.4 : Variation de la résistance en fonction du champ appliqué H.

I.2. Vannes de spin

Les dispositifs appelés vannes de spin (spin - valves) sont une variante des multicouches métalliques dont la configuration magnétique antiparallèle est obtenue par des interactions d'échange à travers le film non magnétique. Ils sont composés seulement de deux couches ferromagnétiques séparées par une couche conductrice non - magnétique et permettent d'obtenir la GMR à faible champ. Le schéma de principe est présenté sur la figure Intro.5.

Nous voyons que les configurations magnétiques parallèle et antiparallèle sont indispensables pour la création de la GMR. Dans les vannes de spin, la couche ferromagnétique qui se retournera en premier sous l'effet du champ magnétique externe est appelée couche « douce ». Elle est généralement constituée d'un matériau ferromagnétique doux (i.e. avec un faible champ coercitif) comme par exemple $Ni_{81}Fe_{19}$ (permalloy). L'autre couche ferromagnétique dite couche »dure » doit garder une aimantation indépendante de celle de la couche douce. Elle devra ainsi rester insensible aux champs faibles environnants mais pourra néanmoins se retourner avec un champ plus important. Plusieurs possibilités s'offrent dans le choix de la couche magnétique dure : soit utiliser un matériau avec un champ coercitif supérieur à celui de la couche douce (alliages souvent à base de Co ou métaux partiellement oxydés tels que Co_xO_{1-x}), soit coupler une couche ferromagnétique (qui peut être identique à la couche douce) avec un matériau antiferromagnétique classique (PtMn, IrMn, NiO...) tel que cela est schématisé sur la vanne de spin de la figure Intro.5. Ce couplage appelé anisotropie d'échange fait apparaître un champ de décalage H_D sur le cycle d'hystérésis de la couche ferromagnétique « durcie » et dissymétrise les valeurs de ses champs de retournement. Il accroît de plus son champ coercitif. Le mécanisme de l'anisotropie d'échange sera expliqué plus en détails dans le Chapitre III. Il existe également des matériaux antiferromagnétiques artificiels obtenus grâce à un empilement de couches couplées antiparallèlement par des interactions d'échange de type RKKY (par exemple Co/Ru).

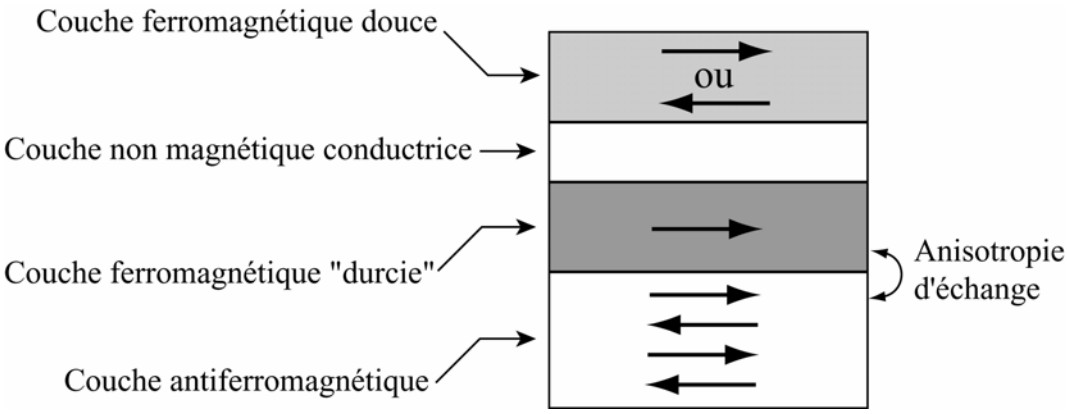


Fig.Intro.5 : Schéma de principe d'une vanne de spin : la couche dure est ici durcie artificiellement par couplage d'échange avec un antiferromagnétique.

Le cycle d'hystérésis d'une vanne de spin avec deux couches ferromagnétiques naturellement douce ($\pm H_{C1}$) et dure ($\pm H_{C2}$) (figure Intro.6(a)) présente alors deux états antiparallèles et deux états parallèles. Avec une couche dure obtenue par la juxtaposition d'un antiferromagnétique, le cycle présentera en plus une dissymétrie due au champ de décalage (figure Intro.7(a)). Les caractéristiques électriques du système montrent deux pics de résistivité, chaque pic correspondant à une des configurations antiparallèles (figures Intro.6(b) et Intro.7(b)).

Dans ces dispositifs, le courant électrique peut être appliqué perpendiculairement ou parallèlement aux couches. Ces deux configurations sont notées *CPP* (Current Perpendicular to Plane) et *CIP* (Current In plane). Dans la configuration *CIP*, qui est la plus utilisée, les électrons se propagent parallèlement aux couches tout en les traversant, l'ensemble de la structure étant métallique.

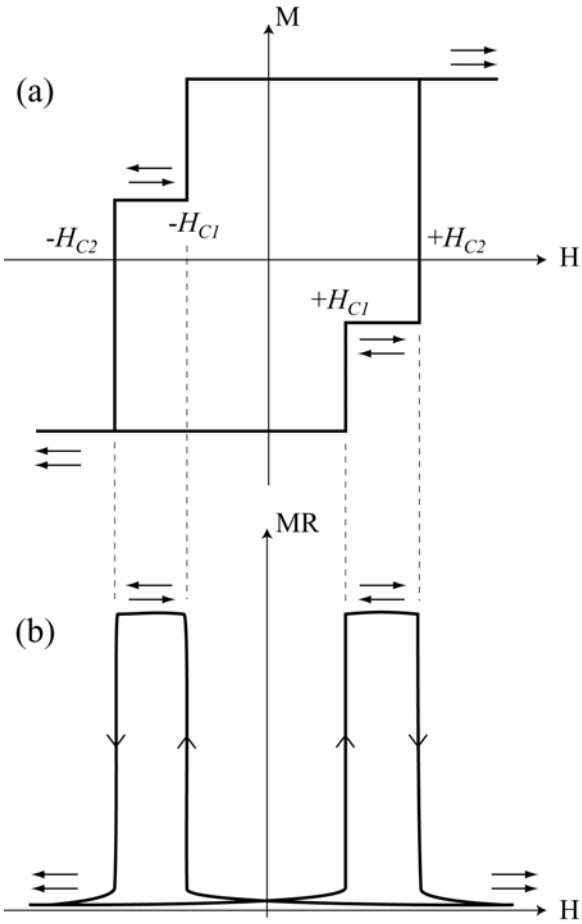


Fig.Intro.6 : Cycle d'hystérésis (a) et variation de la résistivité électrique en fonction du champ externe appliqué (b) pour une vanne de spin avec une couche magnétiquement dure « naturelle ».

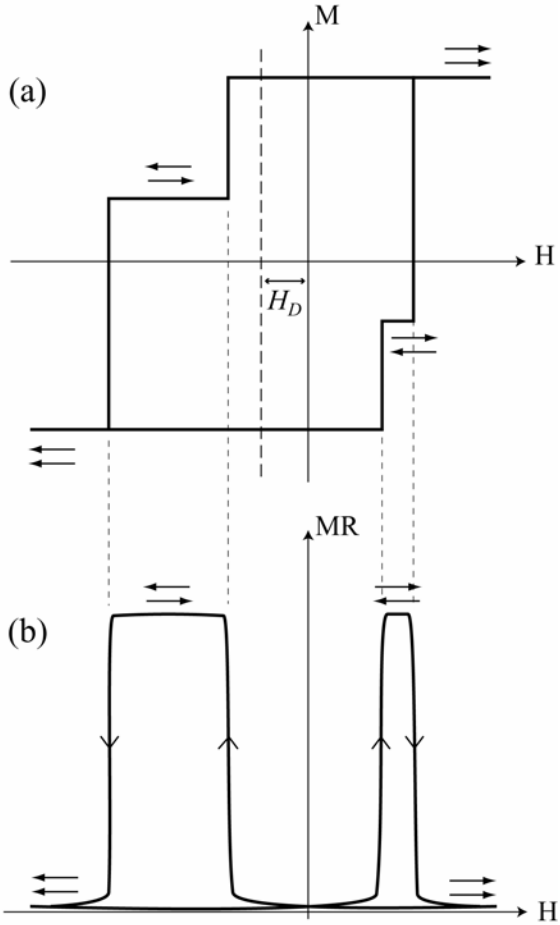


Fig.Intro.7 : Cycle d'hystérésis (a) et variation de la résistivité électrique en fonction du champ externe appliqué (b) pour une vanne de spin avec une couche magnétique « durcie » artificiellement par anisotropie d'échange avec un antiferromagnétique.

L'explication que nous avons donnée de la GMR est bien sûr très simplifiée. Pour une interprétation plus rigoureuse, il faut tenir compte de certains paramètres comme la diffusion des électrons aux interfaces, leur libre parcours moyen etc. Nous avons considéré pour la description le seul effet du coefficient d'asymétrie de spin β alors que la diffusion des électrons aux interfaces a également un rôle très important dans le mécanisme et la valeur de la magnétorésistance. Quant au libre parcours moyen des électrons (*lpm*), il donne la longueur d'échelle impliquée dans la GMR en configuration *CIP*. Il peut varier de quelques nm à quelques dizaines de nm. La GMR ne peut ainsi être observée que pour des épaisseurs de couches plus petites que cette grandeur. C'est un aspect typique des phénomènes de l'électronique de spin : ils apparaissent au dessous d'une longueur caractéristique et donc dans des structures à une ou plusieurs dimensions réduites. Ces structures composent le vaste domaine des « nanostructures magnétiques ».

Retenons simplement que la GMR est issue principalement de deux diffusions électroniques dépendantes du spin : une diffusion provenant des couches

ferromagnétiques et une diffusion localisée aux interfaces. Plusieurs descriptions théoriques que nous détaillerons par la suite traitent de ces effets en configuration *CIP*. Les recherches actuelles s'étendent au-delà du cadre des multicouches métalliques et concernent également une grande variété de nanostructures combinant métaux, oxydes ferro- ou ferrimagnétiques, isolants, semi-conducteurs etc. La GMR a aujourd'hui de nombreuses applications, les plus importantes étant pour la lecture de disques ou bandes magnétiques.

II. LA MAGNETORESISTANCE TUNNEL (TMR)

L'observation d'une magnétorésistance importante ne se limite pas aux nanostructures métalliques. Jullière a démontré dès 1975 un effet inhabituel dans des structures de type métal/isolant/métal ayant pour électrodes des métaux ferromagnétiques dont la configuration des aimantations peut être manipulée d'un état antiparallèle à un état parallèle par l'application d'un champ magnétique [JUL75]. Il a montré que la conductance électrique à basse température et à faible tension (quelques mV) augmentait de 14% dans la configuration parallèle des aimantations. Jullière a interprété ce résultat comme la manifestation d'un effet tunnel polarisé en spin. A l'époque, cette découverte ne reçut que peu d'écho et ne connut un regain d'intérêt qu'à la suite de la découverte de la GMR en 1988 et des résultats publiés en 1995 sur une forte magnétorésistance à température ambiante observée dans des jonctions $Co/Al_2O_3/CoFe$ par le groupe de J. Moodera au MIT [MOO95].

La structure d'une jonction tunnel magnétique est la même que celle de la vanne de spin présentée précédemment. La seule différence vient du fait que l'on remplace la couche conductrice non magnétique par une couche isolante très fine (généralement Al_2O_3 ou MgO) permettant un transport électronique par effet tunnel perpendiculairement aux couches. La variation de la résistivité de la jonction, appelée magnétorésistance tunnel (TMR) est observée lors du changement d'orientation relative des aimantations des couches ferromagnétiques. Elle peut atteindre plusieurs dizaines de %, voire plusieurs centaines de %, à température ambiante. Le cycle magnétique de la jonction tunnel et la variation de sa résistivité en fonction du champ sont semblables à ce qui a été présenté pour la vanne de spin en GMR selon que l'on utilise une couche dure naturelle ou artificielle (figures Intro.6 et Intro.7).

L'analogie entre les effets de TMR et de GMR réside uniquement dans le fait qu'ils découlent tous les deux du décalage des bandes de conduction des deux directions de spin existant dans les matériaux ferromagnétiques, et que l'on obtient ces magnétorésistances quand la configuration des aimantations passe d'un état parallèle à un état antiparallèle. Mais la conduction purement quantique (effet tunnel) dans les jonctions tunnel implique que la physique mise en jeu pour expliquer ce phénomène est totalement différente.

Un modèle simple auquel se réfèrent les expérimentateurs pour calculer la conductance à faible tension appliquée prend comme hypothèses que :

- le spin des électrons est conservé pendant le transport tunnel.
- la conduction s'effectue par deux canaux indépendants de spin.
- la conduction est proportionnelle à la densité d'états électroniques libres et occupés des couches ferromagnétiques pour chaque canal de spin.

Une autre différence existe entre les dispositifs GMR et TMR : les jonctions tunnel fonctionnent en *CPP*, c'est-à-dire que le courant est obligatoirement perpendiculaire aux couches. La longueur d'échelle impliquée dans la TMR n'est donc plus le libre parcours moyen des électrons mais leur longueur de diffusion de spin : en effet, la barrière tunnel doit être suffisamment fine pour laisser passer un courant et permettre à l'électron de conserver son spin pendant la traversée de la couche isolante. D'un point de vue fondamental, l'étude de la magnétorésistance apporte des éléments essentiels à la compréhension fine de la polarisation en spin de l'effet tunnel et notamment des rôles respectifs de la barrière isolante, de la densité d'états des électrodes ferromagnétiques et du caractère *s*, *p* ou *d* des électrons. Il apparaît par exemple que selon les liaisons à l'interface ferromagnétique/isolant, la transmission préférentielle d'une barrière tunnel pour un type d'état électronique (*sp* ou *d*) influe de manière prépondérante sur la polarisation en spin des électrons et modifie le signe et la valeur de la magnétorésistance. La combinaison des matériaux ferromagnétiques et isolants judicieusement choisis dans des jonctions hybrides s'avère être un outil puissant pour l'étude de la structure électronique de l'interface ferromagnétique/isolant et devrait permettre à terme de contrôler le signe et l'amplitude de la TMR.

Les recherches actuelles s'orientent vers l'intégration dans ces systèmes de matériaux à forte polarisation de spin comme les demi-métaux. Ces derniers présentent une seule direction de spin au niveau de Fermi et donc une polarisation de 100%. Les plus connus sont $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (LSMO) et Fe_3O_4 (magnétite). Nous aurons l'occasion par la suite de revenir plus longuement sur la magnétite. Une jonction tunnel avec de telles électrodes se comporterait dans le cas idéal comme un véritable interrupteur qui, lorsqu'il serait fermé, laisserait passer un courant polarisé à 100%.

Les jonctions tunnel sont promises à un bel avenir dans la réalisation de mémoires magnétiques d'accès rapides (Magnétic Random Access Memory ou MRAM) [IBM]. Ces mémoires présentent l'avantage d'être non volatiles au contraire des mémoires semi-conductrices classiques avec des vitesses de lecture et d'écriture équivalentes. Les premiers exemplaires commerciaux devraient être disponibles sur le marché vers 2005-2006.

III. LA MAGNETORESISTANCE ANISOTROPE (AMR)

L'AMR apparaît dans les métaux de transition ferromagnétiques massifs et dans les couches minces. Découvert en 1857 par W. Thomson à Glasgow, ce phénomène a attendu plus d'un siècle avant d'être utilisé pour la réalisation des premiers capteurs de champ magnétique, aujourd'hui remplacés par les vannes de spin ou les jonctions tunnel. Les dispositifs utilisant l'AMR présentent des performances (sensibilité au champ magnétique et amplitude de *MR*) inférieures à celles des dispositifs basés sur la GMR ou la TMR. Cependant, l'AMR est un effet intrinsèque aux matériaux magnétiques et apparaît dans tous les systèmes incluant une ou plusieurs couches ferromagnétiques. Il se manifeste par une différence de résistivité locale selon que le courant circule parallèlement (résistivité $\rho_{//}$) ou perpendiculairement (résistivité $\rho_{\perp}$) à l'aimantation locale. Dans un système cristallin, la magnétorésistance anisotrope dépend des orientations relatives de l'aimantation $\vec{M}$ par rapport au courant et aux directions cristallographiques. La résistivité locale ρ varie continûment en fonction de l'angle θ entre l'aimantation locale et le courant suivant la loi :

$$\rho(\theta) = \rho_{\perp} + (\rho_{//} - \rho_{\perp}) cos^2\ \theta$$

L'AMR est définie comme:

$$\mathrm{AMR} = \frac{\rho_{//} - \rho_{\perp}}{\bar{\rho}} \text{ où } \bar{\rho} = \frac{1}{3}(\rho_{//} + 2\rho_{\perp})$$

Cette modification de la résistivité est attribuée à la diffusion anisotrope des électrons, dont la probabilité est dépendante de la direction du moment magnétique et de la forme des orbitales atomiques. L'effet est dû au couplage spin - orbite et au décalage des bandes de type *d* au niveau de Fermi dans les matériaux ferromagnétiques. L'AMR augmente avec la diminution de la température et atteint quelques % à basse température.

IV. CONTRIBUTIONS INTERFACIALES A LA GMR

Nous avons vu que la GMR provient de deux contributions : une contribution volumique des couches ferromagnétiques issue du décalage en fonction du spin de l'électron des densités d'états au niveau de Fermi, et une contribution des interfaces entre les couches constituant l'empilement. Baibich *et al.* [BAI88] avaient émis l'hypothèse que les interfaces participaient principalement à la GMR. Cette hypothèse a pu être confirmée par la suite, tant expérimentalement [PAR93, COW96, VOU99] que théoriquement. Plusieurs études théoriques détaillent les mécanismes à l'origine de la GMR. Elles se répartissent en deux catégories :

- celles qui utilisent une approche « semi - classique » [CAM89, BAR91, HOO92, VOU99, STE03].

- celles basées sur un formalisme quantique [LEV90, ZHA92, BUL95].

IV.1. Approche semi - classique

L'approche « semi - classique » s'appuie sur l'équation de transport de Boltzmann dont la théorie de Fuchs - Sondheimer [FUC38, SON52] constitue l'adaptation aux couches minces. Cette théorie s'attache à modéliser les effets de taille finie de couches minces métalliques sur la conductivité électrique. Le champ de vitesse de dérive des électrons, qui crée le courant, ne peut pas varier brutalement : la conductivité est localement perturbée par la présence d'une surface ou d'une interface avec un autre matériau et retrouve sa valeur intrinsèque sur une distance caractéristique égale au libre parcours moyen (λ ou *lpm*) des électrons.

La résistivité ρ_0 d'un matériau dans sa forme massive s'écrit :

$$\rho_0 = \frac{m^* v_F}{ne^2\lambda}$$

où m^* est la masse effective des électrons, v_F la vitesse de Fermi et n la densité des électrons de conduction. ρ est d'autant plus faible que λ est grand.

Pour une couche mince d'épaisseur d limitée par deux surfaces, la conductivité locale dépend de la distance à ces surfaces et de la diffusion des électrons sur celles - ci. Deux cas particuliers se distinguent selon la valeur du paramètre $k = d/\lambda$, i.e. si λ est inférieur ou supérieur à l'épaisseur d de la couche :

- pour $k >> 1$: $$\rho = \frac{m^* v_F}{ne^2}\left(\frac{1}{\lambda} + \frac{3}{8d}\right)$$

ou plus simplement $$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 + \frac{3}{8k}$$

ρ_0 représentant la résistivité du matériau massif.

- pour $k << 1$: $$\rho = \frac{4}{3}\frac{m^* v_F}{ne^2}\frac{1}{d\left[ln(\lambda/d) + 0{,}423\right]}$$

ou normalisé par rapport à ρ_0 : $$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{4}{3k}\frac{1}{\left[ln(1/k) + 0{,}423\right]}$$

Ces différentes expressions montrent clairement la dépendance de la résistivité ρ avec l'épaisseur d de la couche. Plus cette dernière est faible, plus la résistivité s'accroît. Cependant, ces expressions ont été déterminées dans le cas de surfaces rugueuses où les électrons sont réfléchis sur celles - ci de manière parfaitement diffuse. Ils auront alors la même probabilité d'aller dans toutes les directions de l'hémisphère interne à la couche, tel un faisceau lumineux sur une surface dépolie. La conductivité locale devient nulle au voisinage de la surface et augmente lorsqu'on s'éloigne d'elle.

Le cas opposé est celui des réflexions spéculaires apparaissant pour des surfaces parfaitement lisses, comme pour un faisceau lumineux sur un miroir. La composante parallèle à l'interface du vecteur d'onde est conservée alors que la composante perpendiculaire change de signe. Les réflexions spéculaires ne participent donc pas à la résistivité. Ainsi les électrons peuvent être réfléchis de façon spéculaire avec une probabilité p et de façon diffuse avec une probabilité $(1 - p)$.

En reprenant les deux expressions précédentes et en introduisant le coefficient de réflexions spéculaires p :

- pour $k>>1$: $$\rho = \frac{m^* v_F}{ne^2}\left(\frac{1}{\lambda} + \frac{3}{8d}(1-p)\right)$$

ou bien $$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 + \frac{3}{8k}(1-p)$$

Dans ce cas, on remarque que pour $p=1$, i.e. avec uniquement des réflexions spéculaires, $\frac{\rho}{\rho_0} = 1$ et nous retrouvons la résistivité du matériau massif. Néanmoins, le cas où $\lambda << d$ ne nous intéresse pas dans la mesure où pour voir apparaître la GMR, λ doit être le plus grand possible et, surtout, supérieur à l'épaisseur des couches déposées.

- pour $k<<1$: $$\rho = \frac{4}{3}\frac{m^* v_F}{ne^2}\frac{1}{d(1+2p)\left[ln(\lambda/d) + 0{,}423\right]}$$

ou plus naturellement $$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{4}{3k}\frac{1}{(1+2p)\left[ln(1/k) + 0{,}423\right]}$$

C'est le cas qui nous intéresse. Cependant on constate que dans la limite où $\lambda \to$õ, ou du moins quand λ est très largement supérieur à d, ρ diverge en ln(λ) et devient nulle. Il faudra alors recourir au formalisme quantique qui fait disparaître cette divergence.

La théorie de Fuchs - Sondheimer montre donc que les réflexions aux interfaces sont de deux types : spéculaires ou diffusives. Dans le cas de multicouches métalliques, trois paramètres apparaissent pour décrire l'influence des interfaces séparant deux couches : un coefficient de transmission T qui correspond à la probabilité que l'électron traverse l'interface, un coefficient de réflexion R qui représente la probabilité que l'électron soit réfléchi spéculairement à l'interface et un coefficient $1 - T - R$ qui indique la proportion des électrons diffusés. Ce dernier coefficient dépend de la qualité des interfaces (rugosité, impuretés...) et participe fortement à la résistivité intrinsèque des couches.

L'approche semi - classique de la GMR a été développée la première fois par Camley et Barnas [CAM89] à partir de la théorie de Fuchs - Sondheimer. Leur modèle introduit une dépendance en spin des coefficients de transmission, de réflexion spéculaire et de diffusion des électrons de conduction (respectivement T, R et 1 - T - R). Ils émettent au préalable beaucoup d'hypothèses : les métaux utilisés possèdent les mêmes énergies de Fermi et présentent des libres parcours moyens électroniques identiques. Dans ce cas, ils négligent la dépendance angulaire des interactions aux

interfaces métal non magnétique/métal magnétique et admettent que seuls existent les coefficients de transmission et de diffusion. Ils retirent toute contribution due à des réflexions spéculaires, même s'ils supposent implicitement qu'elles dépendent du spin. Ils démontrent l'importance du *lpm* dans la valeur de la magnétorésistance et la contribution principale des interfaces à la GMR. Le modèle de Camley et Barnas a été complété plus tard par Barthélémy et Fert [BAR91]. Ces derniers considèrent seulement la contribution des interfaces et négligent celle volumique des films magnétiques. Leur modèle reproduit correctement les résultats expérimentaux, saufs pour les systèmes présentant une forte magnétorésistance. Ils supposent que ce désaccord provient d'une surestimation de la contribution interfaciale à la GMR. L'approche semi - classique permet difficilement de comparer les contributions aux interfaces et les contributions dites « volumiques » à l'intérieur des couches magnétiques. Hood et Falicov [HOO92] reprennent ce formalisme et développent des potentiels différents suivant le spin des électrons. Ces potentiels permettent de tenir compte de leur masse effective et de la dépendance angulaire des coefficients de transmission et de réflexion aux interfaces, ce qui semble être notamment le cas des réflexions spéculaires. Ils mettent en évidence l'importance des impuretés aux interfaces qui modifient, par leur potentiel, la structure de bande et augmentent la diffusion dépendante du spin. D'autres études que nous ne détaillerons pas utilisent aussi cette approche « semi - classique » [VOU99, STE03].

IV.2. Formalisme quantique

Les travaux théoriques basés sur un formalisme quantique sont moins nombreux [LEV90, ZHA92, BUL95]. Leur avantage par rapport à l'approche « semi - classique » est de traiter de la même manière les diffusions aux interfaces et dans le volume des couches magnétiques. La proportion des diffusions interfaciales peut être ajustée plus librement et donne un meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Ce formalisme permet également de relier simplement la magnétorésistance à la rugosité des interfaces. Néanmoins, même s'il s'avère plus efficace que l'approche semi - classique dans la limite où λ devient très supérieur à d, il ne permet plus une distinction claire sur la nature des réflexions (spéculaires ou diffusives) tout en présentant un formalisme beaucoup plus complexe à comprendre. Nous ne détaillerons pas plus cette approche dans de manuscrit afin de conserver une certaine clarté mais s'il peut être plus adapté que l'approche semi - classique aux résultats que nous présenterons par la suite.

IV.3. Résultats expérimentaux

Toutes ces études théoriques, quel que soit le formalisme utilisé, concluent que la dépendance en spin de la diffusion aux interfaces joue un rôle majeur dans la GMR. Cette contribution a été vérifiée expérimentalement. Parkin montre par exemple que l'amplitude de la magnétorésistance est contrôlée par le caractère de l'interface métal non magnétique/métal magnétique [PAR93]. Ainsi, la GMR dans les vannes de spin est plus élevée pour Co/Cu/Co/FeMn que pour Py/Cu/Py/FeMn. Dans ce dernier système, lorsqu'on introduit une fine couche de Co (0,5nm) à l'interface Py/Cu, on retrouve une amplitude de GMR identique au système Co/Cu/Co/FeMn. La qualité de l'interface (rugosité, impuretés) influence également la magnétorésistance [COW96, VOU99]. Notamment, la nature des impuretés jouant le rôle de centres diffuseurs dépendants du spin modifie la valeur et même le signe de la GMR.

IV.4. Réflexions aux interfaces : contexte de l'étude

IV.4.1. Cas particulier des réflexions spéculaires

Tous les travaux présentés, autant théoriques qu'expérimentaux, ne séparent pas complètement la contribution interfaciale de la contribution volumique. De plus, s'ils démontrent et justifient le rôle important des interfaces dans la GMR, ils n'isolent pas la contribution propre des coefficients de transmission, de réflexion spéculaire et de diffusion.

Dans le cas particulier des réflexions spéculaires, seules quelques études leur attribuent une dépendance en spin [CAM89, HOO92, SCH97, STE03]. Camley et Barnas ont supposé les premiers qu'elles dépendaient du spin mais ont proposé leur modèle en considérant le cas où elles sont inexistantes [CAM89]. Stewart *et al.* se sont intéressés à la qualité de l'interface qui influe directement sur la probabilité qu'a l'électron d'être réfléchi spéculairement ou de manière diffuse [STE03]. Par des calculs basés sur une approche semi - classique utilisant des fonctions de Green, ils montrent que les réflexions spéculaires dans les systèmes Co/Cu sont très dépendantes du vecteur d'onde parallèle à l'interface des électrons, i.e. de l'angle d'incidence des électrons avec l'interface et du spin. Cependant, la dépendance en spin des réflexions spéculaires n'a jamais pu être observée expérimentalement. La plupart des travaux préfèrent introduire des impuretés ou de la rugosité aux interfaces, augmentant ainsi la GMR [COW, VOU99].

En fait, les réflexions spéculaires sont généralement utilisées dans les vannes de spin pour confiner les électrons aux interfaces métal non magnétique/ferromagnétique. Des films « miroirs », souvent des couches d'oxyde isolantes, sont placées de part et d'autre de la zone où les discriminations en spin sont actives. Pour une vanne de spin une configuration *CIP* où le courant est parallèle aux films, l'effet « miroir » créé par les

réflexions spéculaires sur les couches isolantes donne par symétrie le même comportement qu'une multicouche. Favoriser les réflexions spéculaires dans la vanne de spin est équivalent à accroître le nombre de périodes d'une multicouche et accroît la GMR. Par exemple, certains travaux montrent une variation de la GMR en utilisant un antiferromagnétique isolant dans un empilement Co/Cu/Co/NiO : avec une interface Co/NiO plane, les nombreuses réflexions spéculaires sur cette interface augmentent la magnétorésistance [ANT94, SWA96]. Le même comportement a été observé avec α - Fe_2O_3 comme couche antiferromagnétique [SUJ96]. De la même manière, les réflexions spéculaires peuvent être induites à la surface de la couche douce en déposant des oxydes tels que TaO [HON01] ou Al_2O_3 [GIL01]. D'autres études présentent des structures plus complexes basées sur le même principe telles que NiO/Co/Cu/Co/Cu/Co/NiO [EGE95, EGE96, EGE97] ou bien en incluant une couche isolante à l'intérieur de l'empilement [KAM99, KOO01, HON03].

IV.4.2. Présentation du sujet

Au cours de ce travail de thèse, nous avons élaboré et étudié un système permettant d'observer une GMR due exclusivement aux réflexions d'électrons sur des interfaces métal non magnétique/oxyde magnétique. La magnétorésistance se résumera ici pour la première fois à un effet purement interfacial. De plus, nous chercherons à vérifier la dépendance en spin des réflexions spéculaires.

Imaginons ainsi une couche mince métallique non magnétique insérée entre deux couches d'oxydes isolants ferro- ou ferrimagnétiques comme schématisée sur la figure Intro.8. Si les interfaces oxyde magnétique/métal non magnétique sont parfaitement lisses, les électrons de conduction confinés dans la couche métallique subiront un nombre important de réflexions spéculaires sur celles-ci. Ils interagiront avec les moments magnétiques des oxydes et seront alors plus ou moins diffusés selon l'orientation relative de leur spin par rapport à l'aimantation de la couche magnétique isolante. Si une des couches d'oxydes est une couche magnétique douce et l'autre une couche magnétique dure, lorsque leurs aimantations sont parallèles, un type d'électrons sera moins diffusé que l'autre et la résistivité de la couche métallique sera faible (a). En configuration antiparallèle, les électrons des deux spins seront diffusés de façon similaire, chacun sur une interface, et la résistivité augmentera (b). Les mesures de transport électrique seront réalisées en mode *CIP*.

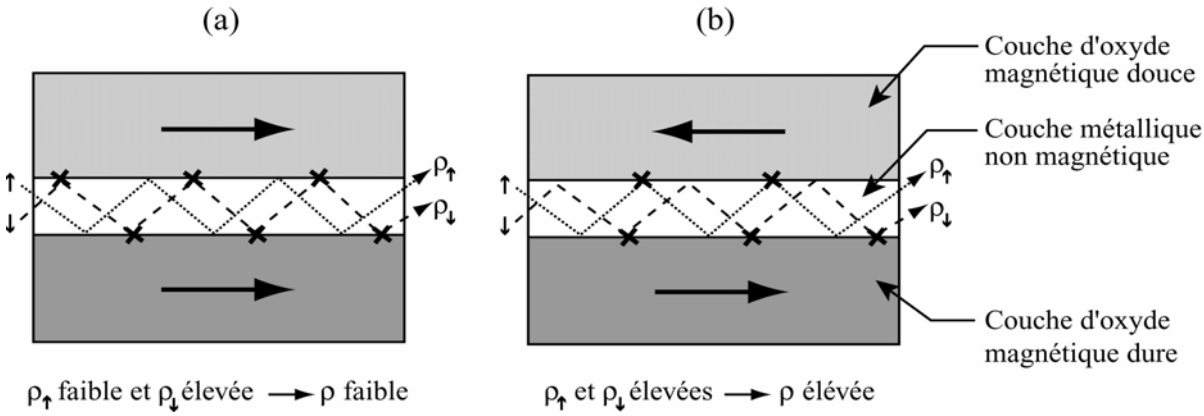


Fig.Intro.8 : Mécanisme de GMR par réflexions des électrons aux interfaces métal/oxyde : (a) configuration antiparallèle, (b) configuration parallèle.

Le dispositif permettant d'étudier une GMR préférentiellement due à des réflexions doit respecter plusieurs contraintes :

- Le confinement des électrons dans la couche métallique.
- Des interfaces métal/oxyde les moins rugueuses possibles et sans interdiffusion afin de minimiser la contribution du coefficient de diffusion dépendant du spin discuté précédemment.
- Croissance épitaxiale 2D de chaque couche pour un déplacement des électrons dans un réseau cristallin régulier qui limitera leur diffusion sur des joints de grains ou autres défauts structuraux. Ces derniers diminueraient le *lpm* électronique et favoriseraient une perte du spin.
- L'obtention de configurations magnétiques parallèle et antiparallèle entre les deux oxydes.

Ces conditions ont guidé le choix des matériaux employés pour l'élaboration de ce dispositif. Pour les oxydes, nous avons utilisé Fe_3O_4 (magnétite) pour réaliser la couche douce et $CoFe_2O_4$ pour la couche dure. Ce sont des oxydes ferrimagnétiques dont une description détaillée est faite au Chapitre II. Nous nous sommes également intéressés à la possibilité d'utiliser Fe_3O_4 comme couche dure en la couplant avec NiO, un antiferromagnétique naturel. Concernant la couche métallique non magnétique, trois métaux différents ont été choisis : Pt, Au et Ag pour leur résistance à l'oxydation et leur bonne conductivité. Enfin, deux directions de croissance des systèmes épitaxiés ont été retenues : la direction [001] en partant d'un substrat de MgO(001) et la direction [111] réalisée sur un substrat d'Al_2O_3(0001) (saphir).

Les études structurales ont été réalisées par diffraction X, réflectivité X, RHEED et microscopie électronique. Deux microscopes ont principalement été utilisés au cours de ce travail. Les études structurales par microscopie conventionnelle et haute résolution ont été faites à l'aide d'un Philips CM30 ST possédant une résolution ponctuelle de

0,19nm. La spectroscopie EELS a été réalisée par un Philips CM20 ST équipé d'un étage STEM avec une taille de sonde de 2,5nm et d'un spectromètre PEELS GATAN d'une résolution en énergie égale à 1,2eV. Les études magnétiques ont été menées par un VSM et un SQUID. Une description de toutes ses techniques est présentée dans les annexes.

V. PLAN DU MANUSCRIT

V.1. Chapitre I

Le premier chapitre rappelle quelques principes généraux et notions théoriques sur les mécanismes de la croissance épitaxiale et les propriétés magnétiques des couches minces. En particulier, nous verrons comment calculer la déformation élastique d'une couche épitaxiée et présenterons les différentes contributions à l'énergie libre d'une couche mince magnétique.

V.2. Chapitre II : Couches minces d'oxydes magnétiques

Dans ce chapitre, nous ferons une description détaillée des substrats et des oxydes magnétiques employés. Plus précisément, nous présenterons les résultats structuraux et magnétiques des couches minces épitaxiées par pulvérisation cathodique de Fe_3O_4 et de $CoFe_2O_4$. Fe_3O_4 a été élaboré selon les directions de croissance [001] et [111]. Nous nous intéresserons en détail à l'étude en microscopie électronique haute résolution des APBs dans cet oxyde et à ses caractéristiques magnétiques et de transport. Nous regarderons également l'influence des conditions d'élaboration sur la croissance et les propriétés magnétiques de couches minces épitaxiales [111] de $CoFe_2O_4$. Pour ces deux oxydes, nous donnerons une large revue bibliographique où nous montrerons qu'ils sont rarement épitaxiés par pulvérisation cathodique bien que nous obtenions des couches de qualité similaire.

V.3. Chapitre III : Croissance et anisotropie d'échange de bicouches épitaxiées NiO/Fe_3O_4 sur MgO(001) et Al_2O_3(0001)

Le Chapitre III concernera l'étude de la croissance épitaxiale et de l'anisotropie d'échange de bicouches Fe_3O_4/NiO en fonction de la direction de croissance ([001] ou [111]) et de l'épaisseur de la magnétite pour une même épaisseur de NiO. Elle déterminera s'il est possible ou non de « durcir » suffisamment une couche de Fe_3O_4 pour obtenir une configuration antiparallèle avec une autre couche de Fe_3O_4. Les résultats

magnétiques seront corrélés aux observations structurales. Un rappel théorique et une revue bibliographique sur l'anisotropie d'échange seront exposés au début de ce chapitre.

V.4. Chapitre IV : Croissance de Pt, Au et Ag sur Fe_3O_4(001) et (111)

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur la croissance de Pt, Au et Ag sur Fe_3O_4(001) et de Pt et Au sur Fe_3O_4(111) en fonction de la température et de l'épaisseur déposée. Nous verrons qu'il n'est pas aisé d'élaborer une couche métallique 2D, épitaxiée peu rugueuse par pulvérisation cathodique mais cette étude indiquera les conditions permettant d'y parvenir. Nous étudierons en détails le mode de croissance de chaque métal, notamment les formes d'équilibres adoptées lorsque la croissance est 3D. Toutes ces observations seront corrélées aux caractéristiques propres à chaque métal. Nous rappellerons également quelques éléments sur les paramètres contrôlant la liaison métal/oxyde.

V.5. Chapitre V : Etude des tricouches Fe_3O_4/M(M=Au,Pt)/ $CoFe_2O_4$

Le dernier chapitre sera dédié aux systèmes complets $CoFe_2O_4$/métal/Fe_3O_4 selon les deux orientations de croissance (001) et (111). Il compilera les résultats structuraux, magnétiques et de transport obtenus sur ces tricouches. Nous discuterons alors de l'effet observé et de l'influence de la nature de la couche métallique.

Nous voyons que l'essentiel de ce manuscrit est consacré aux différentes étapes nécessaires à l'élaboration par pulvérisation cathodique des systèmes respectant les conditions requises afin de mettre en évidence une GMR préférentiellement due aux réflexions spéculaires des électrons. Une conclusion ouvrant sur des perspectives parachèvera ce travail.

Chapitre I :
Croissance épitaxiale et propriétés magnétiques des couches minces

La première partie de ce chapitre présente quelques principes généraux et les mécanismes gérant la croissance épitaxiale. La seconde partie est consacrée aux rappels théoriques et aux outils nécessaires à l'étude des propriétés magnétiques des couches minces.

I. CROISSANCE EPITAXIALE ET CONTRAINTES

I.1. Introduction

La croissance de couches épitaxiales est un cas particulier de la croissance cristalline. Son étude s'intéresse à l'organisation des atomes depuis les premiers stades jusqu'à la formation d'un film épais. Le mode de croissance de la couche sur le substrat dépendra des caractéristiques (chimiques, élastiques, structurales...) des deux matériaux.

L'épitaxie correspond à la continuité du réseau cristallin à travers l'interface. La croissance épitaxiale est alors une croissance ordonnée des atomes d'un matériau A, la couche, sur un matériau B, le substrat. Pour qu'une telle croissance soit obtenue, il est nécessaire que le matériau B soit monocristallin et présente une surface quasi - parfaite. Il faut également que les conditions de dépôt (pression et température) permettent la condensation et la diffusion des adatomes sur cette surface. Les deux cristaux présentent alors des relations cristallographiques bien définies.

Deux régimes existent dans la croissance épitaxiale : croissance pseudomorphe ou croissance relaxée. Le substrat peut, dans certains cas, imposer son paramètre de maille $a_{substrat}$ à la couche. L'épitaxie est dite alors pseudomorphe ou cohérente (figure I.1(a)) et la couche subit une déformation élastique. Le matériau peut retrouver son paramètre de maille naturel par déformation plastique et donnera une croissance dite relaxée (figure I.1(b)).

La différence de paramètre de maille « *f* » appelée aussi désaccord paramétrique (ou misift) entre la couche et le substrat est définie par :

$$f = \frac{a_{couche} - a_{substrat}}{a_{substrat}}$$

f est défini ici par rapport au substrat. Certains auteurs tels que Yang *et al.* [YAG94] utilisent f' qui représente le désaccord paramétrique par rapport à la couche. Il s'écrit :

$$f' = \frac{a_{substrat} - a_{couche}}{a_{couche}} = -\frac{a_{substrat}}{a_{couche}} f$$

Pour de très faibles désaccords, $f \approx f'$. Cependant, nous utiliserons en toute rigueur f' pour les calculs de déformation détaillés par la suite.

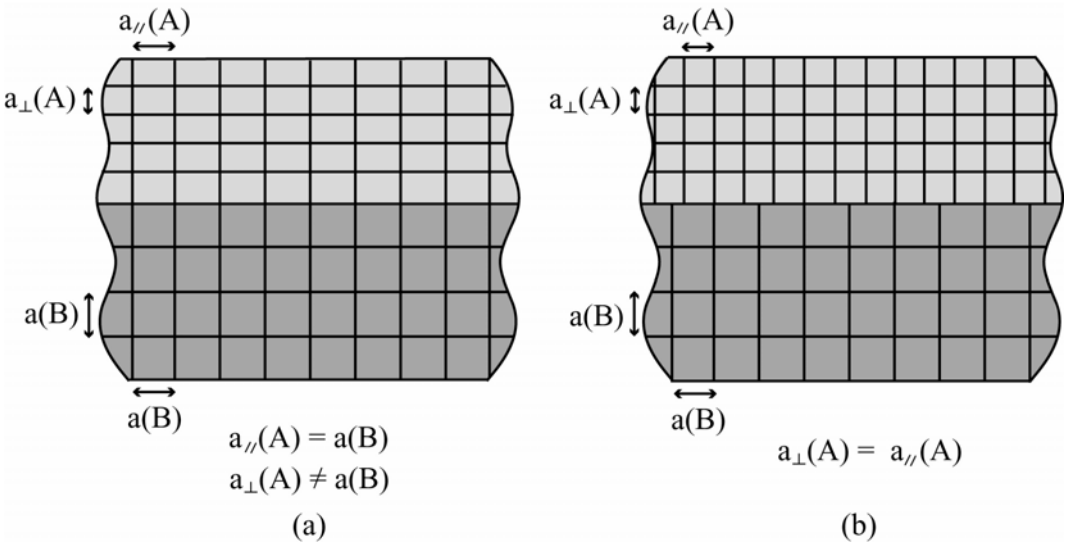


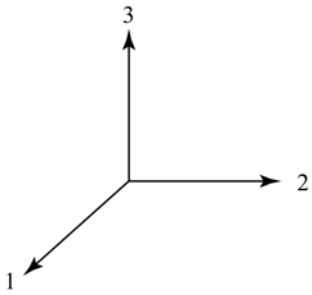
Fig.I.1 : Schémas d'une croissance épitaxiale pseudomorphe (a) ou relaxée (b) dans le cas d'un matériau cubique.

I.2. Déformation élastique

La couche subit une déformation élastique dans le plan de l'interface à cause du désaccord paramétrique. C'est une déformation réversible qui disparaît si l'origine de la contrainte est retirée. La théorie de l'élasticité linéaire anisotrope permet de connaître la déformation de la maille élémentaire du dépôt en fonction de ses constantes élastiques et du désaccord paramétrique suivant les trois directions de l'espace.

Pour un cristal cubique, seules trois constantes élastiques sont nécessaires pour décrire le comportement élastique du matériau. Le tenseur des contraintes est relié au tenseur des déformations par $\sigma = c\varepsilon$, où σ est le tenseur des contraintes, *c* celui de l'élasticité et ε le tenseur des déformations. Si les trois axes du trièdre direct sont 1, 2 et 3 où 1 et 2 sont les axes du plan de croissance et 3 l'axe de croissance, le développement tensoriel donne :

$$\begin{bmatrix}\sigma_{11}\\ \sigma_{22}\\ \sigma_{33}\\ \sigma_{23}\\ \sigma_{13}\\ \sigma_{12}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0\\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0\\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon_{11}\\ \varepsilon_{22}\\ \varepsilon_{33}\\ \varepsilon_{23}\\ \varepsilon_{13}\\ \varepsilon_{12}\end{bmatrix}$$



Yang *et al.* [YAG94] ont développé un calcul analytique permettant de calculer de façon complète et exacte l'état de déformation d'une couche 2D en épitaxie cohérente sur un substrat d'orientation quelconque [hkl]. Ce calcul basé sur la minimisation de l'énergie élastique s'applique aux cristaux cubiques.

L'épitaxie de la couche sur le substrat nécessite une contrainte biaxiale de la couche et parfois une rotation du réseau. Les cas étudiés ici d'orientation de croissance [001], [110] et [111] ne présentent pas de rotation du réseau.

Soient n_1, n_2 et n_3 les composantes du vecteur $\vec{n}$ normal à la surface :

$$n_1 = \frac{h}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad n_2 = \frac{k}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad n_3 = \frac{l}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

La minimisation de l'énergie élastique, qui s'écrit

$$E_{élas} = \tfrac{1}{2}c_{11}(\varepsilon_{11}^2+\varepsilon_{22}^2+\varepsilon_{33}^2) + c_{12}(\varepsilon_{22}\varepsilon_{33}+\varepsilon_{33}\varepsilon_{11}+\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}) + 2c_{44}(\varepsilon_{12}^2+\varepsilon_{23}^2+\varepsilon_{31}^2)$$

donne pour un désaccord paramétrique f' :

$$\varepsilon_{ij} = (\delta_{ij} + n_i n_j \frac{A + \frac{1}{2}B(n_i^2+n_j^2) + \frac{1}{2}C(n_1n_2n_3)^2(\frac{1}{n_i^2}+\frac{1}{n_j^2})}{D + E(n_1^4+n_2^4+n_3^4) + F(n_1n_2n_3)^2}) f'$$

avec $A = c_{44}(c_{11}+2c_{12})(-c_{11}+c_{12}+c_{44})$

$B = c_{44}(c_{11}+2c_{12})(c_{11}-c_{12}-2c_{44})$

$C = -(c_{11}+2c_{12})(c_{11}-c_{12}-2c_{44})^2$

$D = \tfrac{1}{2}c_{44}(c_{11}^2-c_{12}^2-2c_{12}c_{44})$

$E = -\tfrac{1}{2}c_{44}(c_{11}+c_{12})(c_{11}-c_{12}-2c_{44})$

$F = (c_{11}-c_{12}-2c_{44})^2(c_{11}+2c_{12}+c_{44})$

I.2.1. Calculs pour une orientation de croissance [001]

Pour cette orientation, $n_1=n_2=0$, $n_3=1$ et $\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}= f'$.De plus, le cisaillement est nul et $\sigma_{ij}=0$ si i≠j. L'expression de ε_{33} se simplifie :

$$\varepsilon_{33} = (1 + \frac{A + B}{D + E}) f'$$

$$\varepsilon_{33} = \left(1 + \frac{c_{44}(c_{11} + 2c_{12})(-c_{11} + c_{12} + c_{44}) + c_{44}(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12} - 2c_{44})}{½c_{44}(c_{11}^2 - c_{12}^2 - 2c_{12}c_{44}) - ½c_{44}(c_{11} + c_{12})(c_{11} - c_{12} - 2c_{44})}\right) f'$$

$$\varepsilon_{33} = -\frac{2c_{12}}{c_{11}} f'$$

I.2.2. Calculs pour une orientation de croissance [110]

Ici, $n_1 = n_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ et $n_3 = 0$. Les calculs de ε_{11}, ε_{22} et ε_{33} donnent alors :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = (1 + \frac{1}{2}\frac{A + \frac{1}{2}B}{D + \frac{1}{2}E}) f = (1 + \frac{A + \frac{1}{2}B}{2D + E}) f = (1 + \frac{A + \frac{1}{2}B}{Z}) f'$$

avec $Z = 2D + E$. En remplaçant A, B et Z par leurs valeurs :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \frac{-c_{11} + 2c_{44}}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}} f'$$

$$\varepsilon_{33} = f'$$

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = (\frac{A + \frac{1}{2}B}{Z}) f = \frac{-c_{11} - 2c_{12}}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}} f'$$

$$\varepsilon_{13} = \varepsilon_{31} = \varepsilon_{23} = \varepsilon_{32} = 0$$

Les déformations sont calculées le long des axes <100>, pour ramener ces déformations le long des axes [001], $[\bar{1}10]$ et [110], il faut effectuer un changement de repère, la matrice de passage s'écrit :

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix}$$

La nouvelle matrice ε' est constituée des composantes de la déformation suivant les trois axes définis plus hauts :

$$\varepsilon' = \begin{bmatrix} f' & 0 & 0 \\ 0 & f' & 0 \\ 0 & 0 & \left(1+\frac{2A+B}{Z}\right)f' \end{bmatrix}$$

La déformation le long de la direction de croissance $\varepsilon_{\perp}$ peut être définie comme une fonction de la déformation dans le plan $\varepsilon_{//}$:

$$\varepsilon_{\perp} = \left(1+\frac{2A+B}{Z}\right)\varepsilon_{//}$$

I.2.3. Calculs pour une orientation de croissance [111]

Dans ce cas, $n_1=n_2=n_3=\frac{1}{\sqrt{3}}$. ε_{11}, ε_{22} et ε_{33} s'expriment par :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = (1+\frac{1}{3}\frac{A+\frac{1}{3}B+\frac{1}{9}C}{D+\frac{1}{3}E+\frac{1}{27}F})f' = (1+\frac{A+\frac{1}{3}B+\frac{1}{9}C}{3D+E+\frac{1}{9}F})f' = (1+\frac{A+\frac{1}{3}B+\frac{1}{9}C}{Z})f'$$

avec $Z= 3D+E+\frac{1}{9}F$. En remplaçant A, B et Z par leurs valeurs, les déformations le long des axes de type <100> et <110> sont calculées :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = (\frac{4c_{44}}{c_{11}+2c_{12}+2c_{44}})f'$$

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = \varepsilon_{13} = \varepsilon_{31} = \varepsilon_{23} = \varepsilon_{32} = \frac{A+\frac{1}{3}B+\frac{1}{9}C}{Z}f' = (\frac{-c_{11}-2c_{12}}{c_{11}+2c_{12}+2c_{44}})f'$$

Comme dans le cas précédent, il faut calculer les déformations suivant des axes plus naturels. Les axes choisis sont [110], [$11\bar{2}$] et [111]. La matrice de passage s'écrit :

$$A = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{-2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix} \text{ et}$$

$$\varepsilon' = \begin{bmatrix} f' & 0 & 0 \\ 0 & f' & 0 \\ 0 & 0 & \left(1+3\dfrac{A+\frac{1}{3}B+\frac{1}{9}C}{Z}\right)f' \end{bmatrix}$$

La déformation le long de la direction de croissance peut être définie comme une fonction de la déformation dans le plan :

$$\varepsilon_{\perp} = \left(1+3\frac{A+\frac{1}{3}B+\frac{1}{9}C}{Z}\right)\varepsilon_{//}$$

I.2.4. Calculs de la contrainte

Nous avons vu que l'énergie élastique emmagasinée dans une couche 2D suivant les trois orientations s'exprime par :

$$E_{élas} = \tfrac{1}{2}c_{11}(\varepsilon_{11}^2+\varepsilon_{22}^2+\varepsilon_{33}^2)+c_{12}(\varepsilon_{22}\varepsilon_{33}+\varepsilon_{33}\varepsilon_{11}+\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})+2c_{44}(\varepsilon_{12}^2+\varepsilon_{23}^2+\varepsilon_{31}^2).$$

Une expression plus simple de cette énergie fait intervenir uniquement le module d'Young Y et f' : $E_{elas} = Y f'^2$. Il est alors possible de déterminer l'expression du module d'Young du matériau avec les expressions établies auparavant. Par exemple, pour l'orientation [100], le module d'Young s'écrit assez simplement :

$$Y_{100} = c_{11} + c_{12} - \frac{2c_{12}^2}{c_{11}}$$

Les contraintes σ_{ij} peuvent se calculer soit à partir de l'expression tensorielle présentée précédemment, soit à partir de l'expression $\sigma_{ij} = Y\varepsilon_{ij}$.

I.3. Déformation plastique

L'énergie élastique étant proportionnelle à l'épaisseur du film, une épaisseur critique à partir de laquelle la relaxation plastique intervient peut être définie. L'introduction de dislocations permet de relaxer la couche qui retrouve son paramètre de maille d'origine (figure I.1(b)). La relaxation de la couche n'est pas forcément totale, une contrainte résiduelle pouvant subsister. De nombreux calculs permettent de connaître

l'épaisseur critique d'un dépôt sur un substrat connaissant les constantes élastiques des matériaux et le désaccord paramétrique [MAT70, PEO85, MAR87, VDM88, HU91]. Ces calculs qui ont surtout été développés pour les matériaux semiconducteurs, supposent que le cristal est parfait et qu'il n'y a pas de déformation dans le substrat.

La déformation plastique est due au glissement d'une partie du cristal par rapport à une partie adjacente. La surface de glissement est appelée plan de glissement. L'amplitude du déplacement est un nombre entier de périodes du réseau cristallin qui permet de conserver la continuité cristalline. Comme les plans de grande densité atomique sont éloignés les uns des autres, le glissement aura lieu préférentiellement dans ces plans. Par exemple, dans un matériau cfc, le glissement aura préférentiellement lieu dans les plans {111}. La direction de glissement est généralement la direction d'empilement la plus dense du cristal (<110> pour les matériaux cfc) (figure I.2). Le glissement du cristal est réalisé à l'aide de dislocations. Ce sont des défauts linéaires caractérisés par le vecteur de Burgers, noté $\vec{b}$, qui matérialise le déplacement entre les bords d'une coupure dans le cristal. Le vecteur de Burgers d'une dislocation doit être égal à un vecteur du réseau pour que la périodicité du cristal soit respectée. Si le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation, il s'agit une dislocation coin, si le vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de dislocation, c'est une dislocation vis. Dans les métaux cfc, les dislocations les plus courantes ont un vecteur de Burgers de type ½ [110] (figure I.2), mais il est également possible d'en observer avec un vecteur de Burgers de type 1/6 $[11\bar{2}]$ [MIN97 - 1]. La relaxation plastique de la couche A entraînera la création d'un réseau de dislocations de misfit à l'interface avec un pas *D* égal à :

$$D = \frac{d_A^2}{|d_A - d_B|}$$

où d_A et d_B sont respectivement les distances interréticulaires des plans perpendiculaires à l'interface de A et de B.

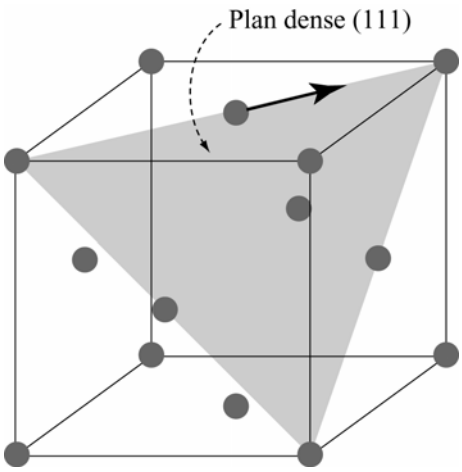


Fig.I.2 : Schéma d'une maille cfc. En gris clair est représenté un plan dense de type {111}. La flèche noire indique une des directions de type <110> du plan dense. La direction de glissement des dislocations aura lieu préférentiellement selon ces directions.

II. PROPRIETES MAGNETIQUES DES COUCHES MINCES

II.1. Introduction

Dans ce paragraphe, les caractéristiques des cycles d'hystérésis d'un matériau ferro- ou ferrimagnétique sont présentées. Nous détaillerons également les principales contributions aux propriétés magnétiques des couches minces telles que les énergies d'anisotropie et les parois de domaines. Le système d'unités que nous utiliserons pour ce mémoire est le système *cgs* et les énergies seront exprimées par unité de volume. Le tableau I.1 détaille la conversion des unités *mksa* en unités *cgs* ainsi que quelques constantes universelles utiles pour la suite.

Grandeur ou constante	*mksa (S.I.)*	*cgsS*
Induction magnétique B	1 T	10^4 G
Champ magnétique H	1 A.m^{-1}	$4\pi.10^{-3}$ Oe ou $4\pi.10^{-7}$ T
Aimantation volumique M	1 A.m^{-1}	10^{-3} uem.cm^{-3}
Densité d'énergie E	1 J.m^{-3}	10 erg.cm^{-3}
Moment magnétique m	1 A.m^2	10^3 uem
Perméabilité du vide μ_0	$4\pi * 10^{-7}$ T.m.A^{-1}	1 (sans dimension)
Magnéton de Bohr μ_B	9,274015 * 10^{-24} A.m²	9,274015 * 10^{-21} uem
Constante de Boltzmann k_B	1,3807 * 10^{-23} J.K^{-1}	1,3807 * 10^{-16} erg.K^{-1}
Relation fondamentale	$B = \mu_0(H + M)$	$B = H + 4\pi M$
Longueur (mètre) : 1m = 10^2cm = 10^9nm		
Energie (joule) : 1 J = 10^7 erg = 0,7243 * 10^{23} K = 0,6241 * 10^{19} eV		
Constante de Planck : h = 6,6261 * 10^{-34} J.s^{-1}		
Charge de l'électron : e = 1,6022 * 10^{-19} C		
Masse au repos de l'électron : m = 9,1094 * 10^{-31} kg		

Tab.I.1 : Tableau de conversion des principales unités magnétiques du système mksa au système cgs et quelques constantes universelles. T : tesla, G : gauss, m : mètre, Oe : oersted, A : ampère, uem : unité électromagnétique, J : joule et K : kelvin.

II.1.1. Généralités

Un corps ferromagnétique (F) se caractérise par un alignement magnétique permanent de ses moments qui s'orientent parallèlement les uns aux autres par une interaction mutuelle dite couplage ferromagnétique (intégrale d'échange $J>0$). Les matériaux ferromagnétiques présentent donc une aimantation (ou polarisation) spontanée M en l'absence de champ magnétique externe H. Ils possèdent une

température de Curie (T_C) au-dessus de laquelle ils deviennent paramagnétiques (l'aimantation spontanée disparaît).

Dans un corps antiferromagnétique (AF), les atomes portent un moment magnétique permanent fortement lié aux autres par un couplage antiferromagnétique (intégrale d'échange $J<0$) caractérisé par un arrangement antiparallèle. Le moment résultant est nul aux températures inférieures à la température de Néel T_N. En effet, lorsque la température augmente, cet arrangement se dégrade. La diminution des forces d'alignement rend plus sensible l'action d'un champ extérieur et donne au dessus de T_N un comportement paramagnétique.

Le ferrimagnétisme apparaît en particulier pour une classe d'oxydes appelés ferrites. Dans la structure cristalline de ceux-ci, on distingue des familles de sites A (tétraédriques) et B (octaédriques) que nous détaillerons au chapitre II. Ces sites sont occupés par des ions possédant des moments magnétiques respectifs μ_A et μ_B. Le nombre de sites A diffère de celui de sites B et le plus souvent $\mu_A \neq \mu_B$. Le fort couplage antiferromagnétique entre les sites A et B provoque une aimantation existant en l'absence de champ magnétique. Cette polarisation spontanée diminue quand la température augmente par suite d'une plus grande distribution aléatoire des moments μ_A et μ_B et disparaît à la température de Curie.

II.1.2. Cycles d'hystérésis

Lorsqu'un matériau ferro- ou ferrimagnétique (F) est soumis à un champ magnétique extérieur, son aimantation n'a pas un comportement réversible avec le champ. L'état magnétique d'une couche mince ferro- ou ferrimagnétique dépend de sa nature chimique, de sa structure cristallographique, de sa géométrie, du champ magnétique extérieur, des contraintes épitaxiales éventuelles, de son histoire magnétique... Le cycle d'hystérésis $M=f(H)$ (figure I.3(a)) après une première aimantation à saturation se caractérise par :

- sa valeur à saturation : à ce point, l'aimantation atteint sa valeur maximale et $M=M_S$. M_S permettra de calculer le moment magnétique à saturation par formule unité qui s'exprime en μ_B.
- sa demi-largeur ou coercitivité : à ce point, $M=0$ pour $H=\pm H_C$. H_C est appelé champ coercitif d'aimantation.
- sa demi-hauteur ou rémanence : au point $H=0$ (pas de champ externe), $M=M_R$. M_R est l'aimantation rémanente.
- sa surface.
- sa forme.

Le rapport M_R/M_S permet de différencier les directions dites de facile et difficile aimantation due aux anisotropies magnétiques. Dans le cas d'une direction facile (cas où le cycle tend à être « parfaitement carré »), le rapport M_R/M_S tend vers 1(ou 100%). Pour une direction difficile, H_C et le rapport M_R/M_S tendent vers 0 (figure I.3(b)).

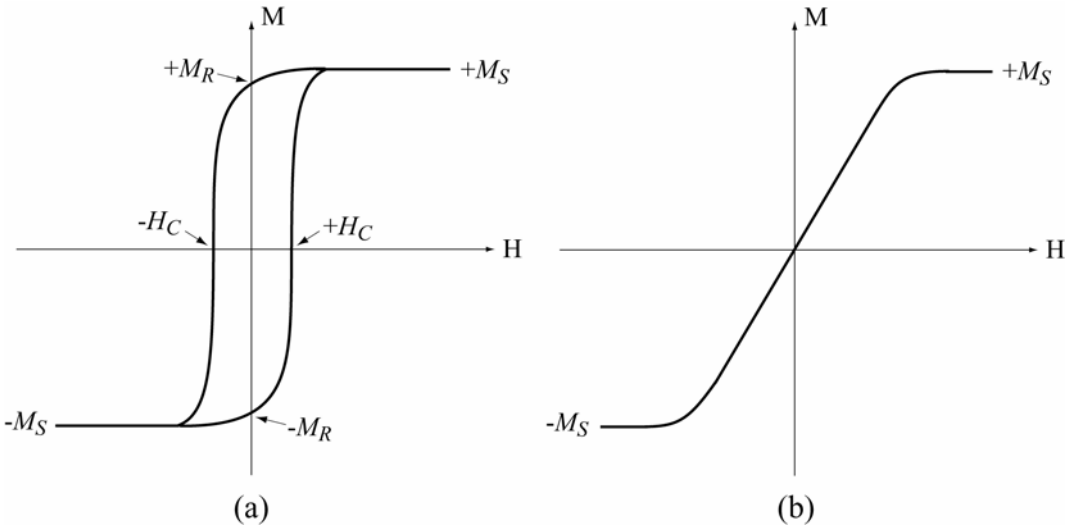


Fig.I.3 : Cycles d'hystérésis réalisés suivant une direction facile (a) et une direction difficile (b).

La susceptibilité magnétique χ se définit comme le rapport $\chi = \frac{M}{H} = f(H)$ et renseigne sur la plus ou moins grande facilité pour le matériau à s'aimanter sous l'effet de *H*. C'est une loi complexe qui prend des valeurs élevées pour les ferro- et ferrimagnétiques. Le cycle d'hystérésis, normalement centré par rapport à l'axe des aimantations, donne ainsi les caractéristiques magnétiques du matériau.

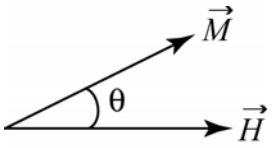
II.2. Contributions à l'énergie libre d'une couche mince magnétique

II.2.1. Energie d'interaction Zeeman

Cette énergie est également appelée énergie potentielle magnétique. Pour un corps ferro- ou ferrimagnétique placé dans un champ $\vec{H}$, elle tend à aligner l'aimantation $\vec{M}$ dans la direction du champ appliqué. Elle s'écrit :

$$E_Z = -\vec{M}.\vec{H} = -MH\cos\theta$$

où θ représente l'angle entre l'aimantation $\vec{M}$ et le champ externe $\vec{H}$.



II.2.2. Energie de champ démagnétisant

On la trouve aussi sous le nom d'énergie magnétostatique propre. Lorsqu'un corps ferro- ou ferrimagnétique est placé dans un champ magnétique $\vec{H}$, un champ démagnétisant $\vec{H}_D$ est induit à l'intérieur du matériau pour s'opposer à la formation de pôles ou charges magnétiques apparaissant en surface et favoriser la création de

domaines de fermeture (figure I.4). Le champ $\vec{H}'$ qui agit réellement dans la matière s'écrit alors :

$$\vec{H}' = \vec{H} + \vec{H}_D$$

Ce champ démagnétisant prend une direction opposée à $\vec{M}$ et s'exprime d'une manière générale par : $\vec{H}_D = -N_D \vec{M}$

Le facteur démagnétisant N_D est un tenseur (3x3) qui dépend de la forme de l'objet étudié. L'énergie magnétostatique propre E_D rend compte alors de l'interaction de l'aimantation du matériau avec le champ H_D créé par cette même aimantation :

$$E_D = -\frac{1}{2}\vec{M}.\vec{H}_D$$

Dans le cas particulier des couches minces où l'épaisseur est négligeable devant la longueur et la largeur, ce champ ne peut avoir qu'une composante normale au plan des couches. $\vec{H}_D$ s'écrit alors : $\vec{H}_D = -4\pi M_S \cos\phi.\vec{n}$

où M_S est l'aimantation à saturation, ϕ l'angle entre l'aimantation $\vec{M}$ et la normale $\vec{n}$ au plan de la couche ; ce qui implique :

$$E_D = 2\pi M_S^2 \cos^2\phi$$

On remarque ainsi que dans le cas des couches minces, si l'aimantation reste dans le plan, $\vec{H}_D$ et E_D sont nuls.

Une conséquence remarquable de l'énergie magnétostatique est la création d'une anisotropie de forme : sous la seule action du champ démagnétisant et afin de minimiser cette énergie magnétostatique, l'aimantation s'orientera préférentiellement suivant la ou les plus grandes dimensions de l'échantillon. Dans les couches minces, l'aimantation tendra à se coucher dans le plan. Le cas où l'aimantation reste malgré tout perpendiculaire au plan provient d'une anisotropie magnétocristalline suffisante avec un axe facile perpendiculaire au plan de la couche et aussi d'une anisotropie de surface permettant une rupture de symétrie (multicouches Co/Pt…).

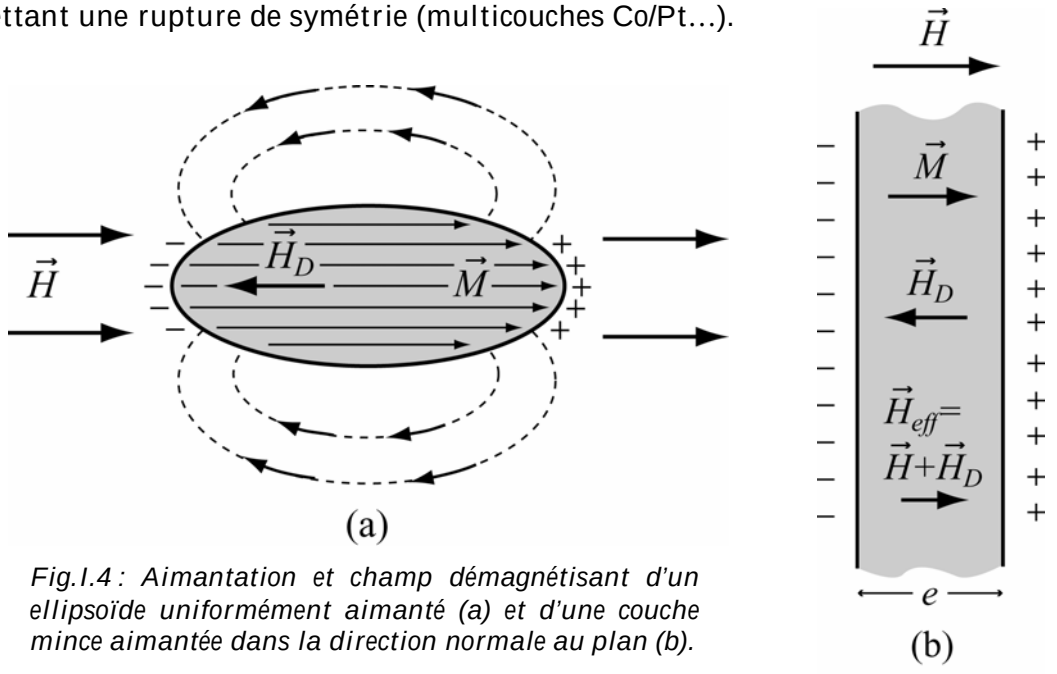


Fig.I.4 : Aimantation et champ démagnétisant d'un ellipsoïde uniformément aimanté (a) et d'une couche mince aimantée dans la direction normale au plan (b).

II.2.3. Energie magnétocristalline

L'aimantation d'un matériau ferro- ou ferrimagnétique passe plus rapidement d'un état saturé à l'autre selon certaines directions cristallographiques appelées axes ou directions de facile aimantation dont l'existence est due à l'anisotropie magnétocristalline. Les autres directions cristallographiques où le retournement de l'aimantation se fait beaucoup plus lentement sont ainsi des axes de difficile aimantation (figure I.3(b)). En pratique, cet effet se caractérise par l'amplitude d'un champ d'anisotropie, égale à la différence des champs nécessaires pour aimanter le cristal à saturation suivant la direction difficile et suivant la direction facile. Le rapport M_R/M_S permet également de définir les axes de facile et difficile aimantation. L'origine de cette anisotropie s'explique par le couplage spin - orbite : la symétrie de l'environnement local des atomes magnétiques impose une ou des directions privilégiées pour le moment magnétique. Elle se résume à l'influence de la structure cristallographique sur le magnétisme des couches.

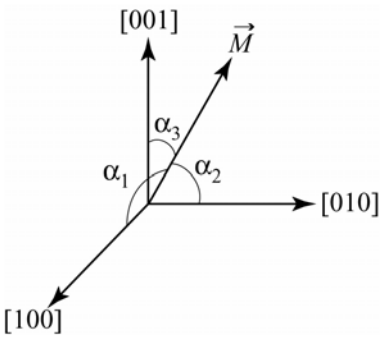
L'énergie magnétocristalline E_{mc} s'exprime phénoménologiquement par un développement en série des fonctions trigonométriques des angles entre le vecteur d'aimantation et les axes du cristal. Ces expressions sont établies ici en tenant compte des conditions de symétrie.

II.2.3.a. Cas d'un cristal cubique

Pour un cristal cubique, si α_1, α_2 et α_3 désignent les cosinus directeurs de l'aimantation avec les axes du cristal, le développement de l'énergie d'anisotropie s'écrit :

$$E_{mc} = K_1\left(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2\right) + K_2\left(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2\right) + \ldots$$

où K_1 et K_2 sont les constantes magnétocristallines et dépendent du matériau étudié. En première approximation, on peut négliger K_2 ($K_2 < K_1$) et K_1 suffit pour représenter les résultats expérimentaux. Cette expression décrit très bien le comportement de couches minces de Fe (avec $K_1>0$ et donc une direction de facile aimantation parallèle aux directions <001>) et du Ni (avec $K_1<0$ et donc une direction de facile aimantation parallèle aux directions <111>).



De plus, si l'on suppose que l'aimantation reste dans le plan de la couche, l'expression de cette énergie magnétocristalline se simplifie :

$$E_{mc} = K_1 \cos^2\theta \sin^2\theta = \frac{K_1}{4}\sin^2(2\theta)$$

où θ est l'angle entre l'aimantation de la couche et la direction [100] dans le plan de la couche. Pour les matériaux cubiques, le champ d'anisotropie H_{mc} est égal à :

$$H_{mc} = -\frac{4}{3M_S}\left(K_1 + \frac{1}{3}K_2\right)$$

II.2.3.b. Cas d'un cristal uniaxe

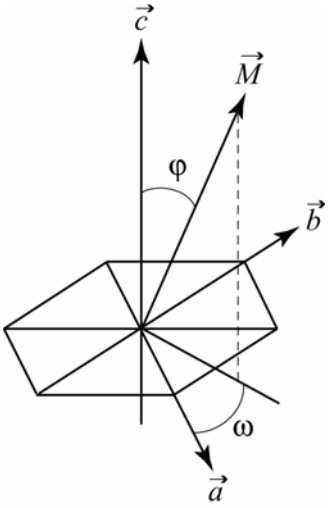
Pour un cristal uniaxe (ou hexagonal), si φ et ω désignent l'angle polaire et l'azimut du vecteur d'aimantation, l'énergie d'anisotropie s'exprime par :

$$E_{mc} = K_1 sin^2\varphi + K_2 sin^4\varphi + (K_3 + K_4 cos(6\omega))sin^6\varphi$$

En général, les constantes K_3 et K_4 sont négligeables et l'expression simplifiée :

$$E_{mc} = K_1 sin^2\varphi + K_2 sin^4\varphi$$

s'applique bien au cas du Co et à celui de la plupart des matériaux hexagonaux, quadratiques et rhomboédriques qui présentent une anisotropie uniaxiale.



Prenons le cas des cristaux hexagonaux illustrant le cas typique de l'anisotropie uniaxiale. K_2 peut encore être négligée d'après les résultats expérimentaux. E_{mc} s'écrit ainsi $E_{mc} = K_1 sin^2\varphi$. E_A présente des valeurs extrêmes égales à 0 ou à K_1 : pour K_1>0 (cas du Co), E_{mc} est minimale (direction facile) à φ =0, c'est - à - dire lorsque l'aimantation est parallèle à la direction [0001] (axe **c**). Pour K_1<0, E_{mc} est minimale à $\varphi = \pi/2$ et les directions faciles sont l'une des directions parallèles au plan basal.

Le champ d'anisotropie H_{mc} ainsi créé dans les cristaux uniaxes est $H_{mc} = \frac{2K_1}{M_S}$.

II.2.3.c. Dépendance en température

Les constantes d'anisotropie diminuent lorsque la température T augmente pour devenir nulles à la température de Curie en suivant une loi de la forme :

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} = \left(\frac{M_S(T)}{M_S(0)}\right)^n \qquad \text{(Théorie d'Akulov - Zener)}$$

où n est une constante ajustable.

II.2.4. Energie magnétoélastique

L'énergie magnétoélastique provient de la magnétostriction. La magnétostriction est la propriété que présentent quelques matériaux ferro- ou ferrimagnétiques à se déformer sous l'action d'un champ magnétique externe. La magnétostriction linéaire λ dont l'expression s'écrit $\lambda = \frac{\Delta l}{l}$ est définie comme la variation relative de la longueur l, lorsque le matériau est aimanté à saturation à partir d'un état désaimanté. Le matériau peut s'allonger (magnétostriction >0, cas du Fe) ou se contracter (magnétostriction <0, cas du Ni).

Il existe l'effet inverse : de même qu'un champ magnétique peut déformer le cristal, une contrainte mécanique (de tension ou de compression) comme une croissance pseudomorphe peut faire évoluer l'état d'aimantation du matériau en modifiant la direction de l'aimantation $\vec{M}$. Si le désaccord de maille est homogène tout le long de l'axe de croissance, la déformation ajoutera un terme d'anisotropie de volume. Dans le cas d'un fort désaccord paramétrique imposant une relaxation du matériau vers sa structure du massif, la contribution sera une anisotropie de surface, négligeable pour de fortes épaisseurs.

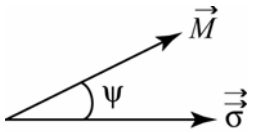
Dans le cas d'une structure cubique, on définira λ_{100} et λ_{111} comme étant respectivement les coefficients de magnétostriction linéaire suivant les directions <100> et <111>. Le cristal peut présenter une magnétostriction isotrope λ_S et, dans ce cas, $\lambda_{100}=\lambda_{111}=\lambda_S$. Soit σ la contrainte supportée par le cristal (positive ou négative) et λ le coefficient de magnétostriction linéaire de la direction suivant laquelle est appliquée la contrainte. L'anisotropie induite K_σ par cette contrainte est égale à :

$$K_\sigma = \frac{3}{2}\lambda\sigma$$

L'énergie magnétoélastique due à la contrainte s'écrit alors :

$$E_\sigma = -\frac{3}{2}\lambda\sigma \cos^2\psi$$

où ψ représente l'angle entre la direction de la contrainte et l'aimantation $\vec{M}$. Notons que pour ψ=0, $K_\sigma=E_\sigma$. Par exemple, dans le cas d'une contrainte σ appliquée parallèlement à l'axe [100] d'un cristal cubique, l'énergie magnétoélastique associée est égale à :



$$E_\sigma^{100} = -\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma \cos^2\psi$$

et est équivalente à une énergie d'anisotropie uniaxiale induite par σ qui tend soit à favoriser l'aimantation dans l'axe [100] si λ_{100}>0, soit à la défavoriser si λ_{100}<0. Dans le cas d'un matériau avec une magnétostriction isotrope (λ_S), la direction d'application de la contrainte peut devenir une direction privilégiée de l'aimantation si λ_S>0 ou défavorisée si λ_S<0. On parlera d'anisotropie magnétoélastique.

II.2.5. Champ d'anisotropie H_A

Pour de nombreux matériaux (ferrites, films minces, aimants permanents…), il peut être utile de caractériser l'anisotropie magnétique – cristalline ou bien « induite » par une autre forme d'anisotropie (de forme, magnétoélastique…) - en terme d'un champ d'anisotropie H_A supplémentaire. Généralement, l'anisotropie est uniaxiale et s'exprime par :

$$H_A = \frac{2K}{M_S}$$

où K est la constante d'anisotropie associée et M_S l'aimantation à saturation de la couche.

A partir d'un cycle d'hystérésis réalisé selon un axe de difficile aimantation, il est possible de mesurer approximativement le champ d'anisotropie H_A. Il est égal au champ nécessaire pour saturer l'aimantation suivant la direction difficile (i.e. le champ nécessaire pour vaincre l'anisotropie) (figure I.5). Nous voyons, par les mesures de H_A et de M_S sur le cycle, que la constante d'anisotropie correspondante peut se calculer facilement.

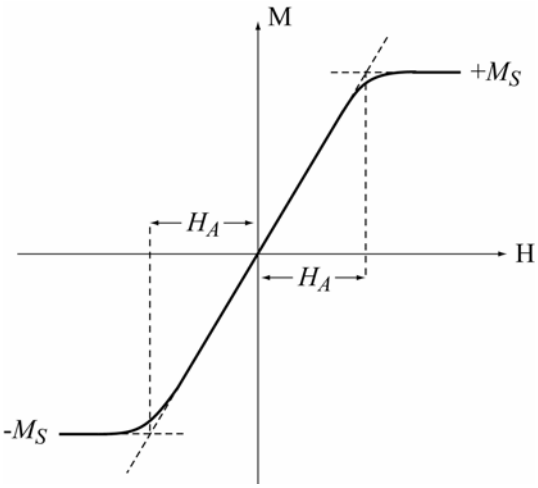


Fig.I.5 : Calcul du champ d'anisotropie H_A à partir d'un cycle réalisé selon une direction difficile.

II.2.6. Autres contributions

D'autres termes interviennent dans l'expression de l'énergie totale comme les anisotropies de surface. Les atomes à la surface se retrouvent dans un environnement local qui ne respecte plus la symétrie du massif. Dans les couches ultraminces, le nombre de ces atomes par rapport aux atomes en volume n'est plus négligeable et induit ces anisotropies supplémentaires. Elles sont responsables par exemple de l'apparition d'une anisotropie perpendiculaire au plan du film dans les multicouches Co/Pt, Co/Au et Co/Pd. Des interactions aux interfaces avec d'autres matériaux peuvent également s'exprimer en terme d'anisotropie de surface. C'est le cas du couplage d'échange que nous détaillerons par la suite (cf Chapitre III). Notons pour finir qu'il existe des anisotropies induites par des traitements thermiques sous champ (la plupart des alliages binaires tels que Fe_xCo_y ou Fe_xNi_y) et des anisotropies propres à des procédés de fabrication (laminage…).

II.2.7. Expressions de l'énergie totale

Imaginons maintenant un système où l'aimantation reste dans le plan de la couche (à cause de l'anisotropie de forme et de la direction du champ externe). L'énergie totale E_T du système ne dépendra que de la direction de l'aimantation dans le plan de la couche, c'est - à - dire de son angle θ par rapport à une origine arbitraire dans le plan :

$$E_T(\theta) = E_Z(\theta) + E_{mc}(\theta) + \sum_i E_i(\theta)$$

E_Z représente l'énergie Zeeman, E_{mc} l'énergie magnétocristalline et E_i l'énergie apportée par d'autres contributions (champ démagnétisant, magnétostriction…). Cette énergie totale représente les contributions de toutes les formes possibles d'énergie et sera l'énergie à minimiser pour déterminer l'état d'équilibre.

II.3. Retournement de l'aimantation dans le modèle de Stoner - Wohlfarth

En raison de sa simplicité, le modèle de Stoner - Wohlfarth [STO48] sert en général de référence aux autres descriptions théoriques possibles du renversement de l'aimantation d'une couche anisotrope uniformément aimantée. Il suppose donc sous un champ externe H une aimantation M uniforme (de même intensité, sens et direction) en tout point du matériau étudié et une rotation cohérente des moments magnétiques.

La simulation du renversement de l'aimantation dans le modèle de Stoner - Wolfarth s'obtient en respectant deux conditions :

- une condition d'équilibre :

$$\frac{\delta E_T}{\delta \theta} = 0$$

- une condition de stabilité :

$$\frac{\delta^2 E_T}{\delta \theta^2} > 0$$

Il est alors possible de déterminer le minimum d'énergie en fonction de l'orientation et la valeur du champ H. Lorsque le champ est faible, il peut exister deux minima énergétiques (un minimum local et un minimum absolu) séparés par une barrière. La direction de l'aimantation est alors déterminée par son histoire magnétique. Les cycles d'hystérésis tels que celui présenté figure I.3(a) sont obtenus en faisant varier le champ magnétique extérieur de H_{max} à $-H_{max}$ puis de $-H_{max}$ à H_{max} et en minimisant à chaque incrément l'énergie totale.

II.4. Domaines magnétiques

II.4.1. Description

Dans les faits, le retournement de l'aimantation se fait rarement de manière cohérente comme le suppose le modèle de Stoner - Wolfarth mais plutôt par nucléation et propagation de domaines magnétiques.

La notion de domaines magnétiques a été introduite la première fois en 1907 par P. Weiss pour expliquer l'aimantation globale nulle d'un matériau ferromagnétique préalablement désaimanté. Il émet l'hypothèse d'une décomposition de l'échantillon en volumes élémentaires appelés domaines de Weiss, dans lesquels les aimantations spontanées de tous les atomes sont orientées dans la même direction. Cette direction varie d'un domaine à l'autre de sorte qu'en absence d'un champ externe, l'aimantation moyenne devient nulle. L'application d'un champ magnétique engendre de nouveaux domaines par nucléation et/ou fait croître leurs tailles relatives selon la direction du champ. Cette division a pour effet de diminuer les valeurs des champs de retournement de l'aimantation par rapport à celles prévues par dans le modèle de Stoner - Wolfarth. L'idée de Weiss à laquelle personne ne crut sera précisée progressivement et vérifiée expérimentalement en 1919 par l'expérience de Barkhausen, en 1931 par celle de Sixtus et Tonks et en 1932 par l'observation des domaines par Bitter.

II.4.2. Parois de domaines

En 1932, F. Bloch découvre que la frontière entre deux domaines magnétiques n'est pas une transition brutale à l'échelle atomique mais s'étend au contraire sur une certaine épaisseur constituant ainsi les parois de domaine. Ces parois sont principalement de deux types : les parois de Bloch et les parois de Néel. Imaginons une couche magnétique présentant deux domaines à 180° l'un de l'autre (figure I.6). Les moments magnétiques tournent progressivement d'une aimantation $\vec{M}_{S1}$ vers une autre aimantation $\vec{M}_{S2}$ de direction opposée. La largeur de la paroi dans laquelle s'effectue la rotation est égale à δ. Si le passage entre ces deux orientations s'opère par une rotation « perpendiculaire » des moments magnétiques, il s'agit d'une paroi de Bloch. Mais si la rotation est contenue dans le plan des aimantations, nous avons affaire à une paroi de Néel. Ces rotations créent des charges magnétiques qui augmentent l'énergie du système. La paroi de Bloch, plus favorable dans le matériau massif, voit son énergie magnétostatique augmenter lorsque l'épaisseur de la couche diminue. Ainsi, à faible épaisseur, on trouvera essentiellement des parois de Néel. A des épaisseurs plus importantes, les parois de Bloch seront prédominantes. Pour des épaisseurs intermédiaires apparaît une structure « cross - tie », mélange des deux structures de parois combinant des segments Bloch et Néel.

Les longueurs et l'énergie des parois sont déterminées par l'équilibre entre l'énergie d'échange qui oriente les spins d'un matériau ferro - ou ferrimagnétique dans la même direction et l'énergie magnétocristalline. L'énergie d'échange E_E contribue à aligner les moments magnétiques voisins et s'exprime en faisant intervenir la constante d'échange *A* et l'angle α entre les orientations de ces moments quand on se déplace selon l'axe (Ox) (figure I.7) :

$$E_E = A\left(\frac{\delta\alpha}{\delta z}\right)^2$$

Elle est nulle à l'intérieur de domaines uniformes (α=0) et non nulle à l'intérieur des parois ($\alpha \neq 0$). Cette énergie sera plus faible si la paroi est large, i.e. l'angle entre deux moments consécutifs est petit. Au contraire, l'énergie magnétocristalline est minimale lorsque la désorientation de spins avec les directions faciles est faible, donc pour des parois étroites. Le compromis entre ces deux énergies est obtenu pour des largeurs de parois δ égale à $\delta = \pi\sqrt{\frac{A}{K}}$ où *K* est la constante d'anisotropie.

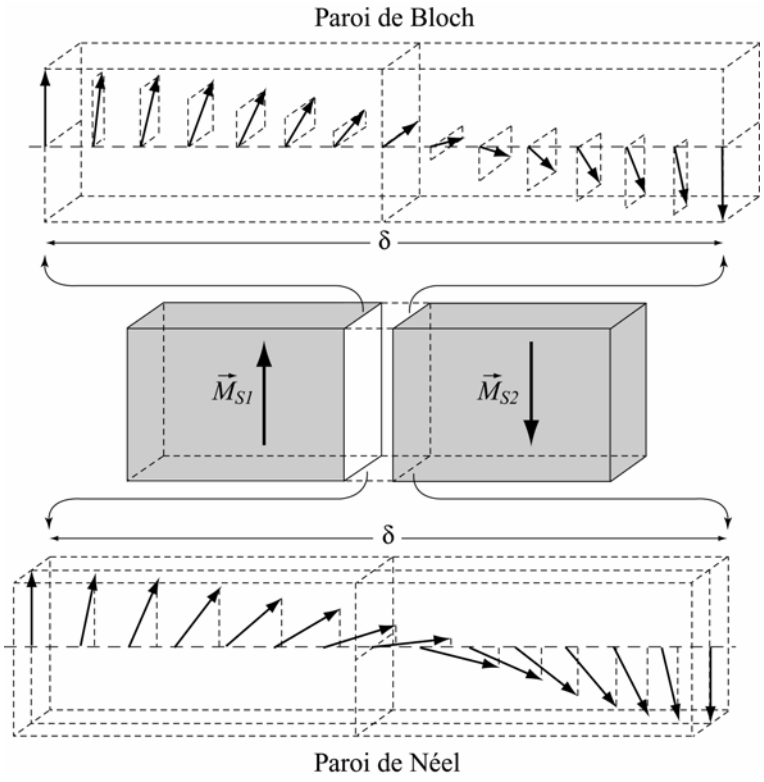


Fig.I.6 : Rotation des moments magnétiques à l'intérieur d'une paroi de Bloch et d'une paroi de Néel. Ces parois séparent deux domaines magnétiques à 180°.

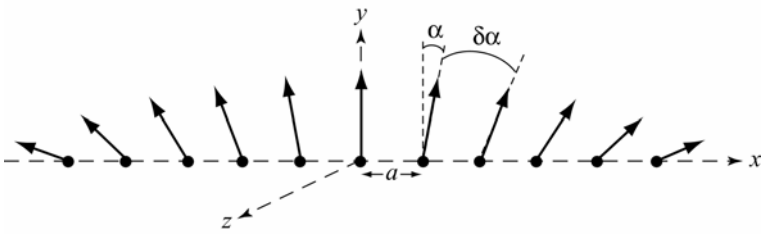


Fig.I.7 : Rotation des moments magnétiques le long de l'axe x.

Les parois s'orientent différemment selon les anisotropies magnétocristallines du matériau étudié. Elles sont en général très raides dans la direction parallèle à *M* car toute déviation fait apparaître une énergie magnétostatique importante par la création de « pôles » magnétiques sur une paroi courbée (figure I.8). A l'opposé, elles sont relativement souples dans les directions perpendiculaires à **M**, la courbure ne créant aucun « pôle » magnétique (figure I.9).

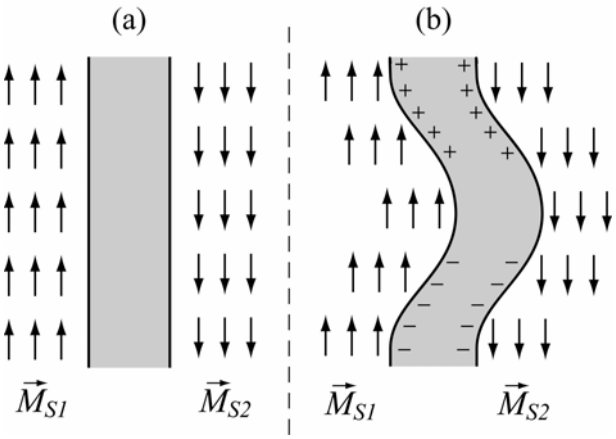


Fig.I.8 : Paroi à 180° plane (a) ou courbée (b). Apparition des pôles magnétiques le long de la paroi courbée.

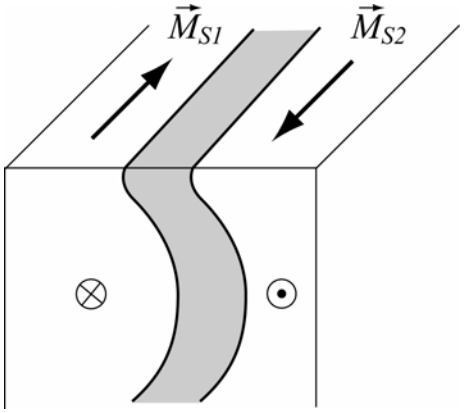


Fig.I.9 : Courbure d'une paroi à 180° sans création de pôles magnétiques.

Chapitre II :
Couches minces d'oxydes magnétiques

Ce chapitre présente les différents oxydes que nous utiliserons pour réaliser le système décrit au chapitre introductif. Nous commencerons par quelques rappels sur la classification et les modifications des surfaces d'oxyde. Nous présenterons ensuite les caractéristiques structurales des substrats de MgO(001) et de Al_2O_3(0001) utilisés respectivement pour permettre une croissance [001] et une croissance [111]. Le paragraphe suivant est consacré aux propriétés structurales et magnétiques de NiO et donne quelques résultats obtenus par B. Warot [WAR01-1, WAR01-2, WAR02] sur la croissance épitaxiale (001) et (111) de NiO. Les deux dernières parties de ce chapitre concernent les études structurales et magnétiques que nous avons menées sur Fe_3O_4 et $CoFe_2O_4$. Pour Fe_3O_4, les couches sont déposées sur MgO(001) et sur Al_2O_3(0001). Pour $CoFe_2O_4$, après avoir mis au point les conditions d'élaboration, nous avons étudié les caractéristiques structurales et magnétiques des couches déposées sur Al_2O_3(0001).

I. SURFACE D'OXYDE

I.1. Classification des surfaces

Les surfaces de cristaux ioniques se classent en trois catégories [TAS79]:

- type 1 : surfaces neutres avec la même composition en anions et en cations dans chaque plan.
- type 2 : surface chargée sans moment dipolaire perpendiculaire.
- type 3 : surface chargée avec moment dipolaire perpendiculaire.

Une surface de type 1 est non polaire et est la coupure la plus stable du matériau massif. Au contraire, une surface de type 3, surface chargée avec un moment dipolaire perpendiculaire, a une énergie infinie en théorie et produit un champ électrique polarisant dans le matériau massif. En considérant l'énergie électrostatique, ces surfaces ne peuvent donc pas exister [TAS79]. Elles sont cependant stabilisées par la modification de la charge de surface (redistribution électronique interne, impuretés ou adsorbats chargés, modification de la stoechiométrie par introduction de lacunes) ou par un dépôt métallique [GON99].

I.2. Modifications de la surface

Les positions des atomes de surface sont modifiées par rapport aux positions atomiques dans le volume car leur coordinence change. Trois phénomènes peuvent exister à la surface libre d'un matériau massif [NGU96] :

- La relaxation : les atomes de surface se déplacent globalement par rapport à leur position dans le matériau massif. Ce déplacement peut se répercuter sur les plans inférieurs mais la distorsion principale a lieu sur le premier plan et atteint parfois de plusieurs dizaines de % (au moins 60% pour Al_2O_3(0001)). Pour les cristaux ioniques, une diminution de la distance interplanaire est attendue par les mécanismes contrôlant les liaisons électrostatique et covalente qui déterminent la distance interatomique d'équilibre pour des atomes de surface n'ayant plus la même coordinence que celle des atomes de volume [NGU96]. Une forte relaxation a été observée expérimentalement sur Cr_2O_3(0001), Al_2O_3(0001), Fe_3O_4(001), Fe_3O_4(111) [MAN93, AHN97, GAI97 - 1, GAI97 - 2, ROH97, KIM98, AHD99, RUS99...] et théoriquement prédite pour α - Fe_2O_3(0001) [WAN98] et Al_2O_3(0001) [MAN93, AHN97].

- L'ondulation : si la surface est composée de plusieurs espèces chimiques A et B, la relaxation des atomes A est différente de celle des atomes B donc il existe un déplacement relatif entre les deux espèces.

- La reconstruction : les atomes se réarrangent pour minimiser les liaisons pendantes et l'énergie de surface. Comme les atomes de la surface restent liés aux atomes de l'intérieur du matériau, la reconstruction reste toujours commensurable avec la structure initiale. Ainsi, si $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont les vecteurs de la maille du réseau initial de surface, et N * $\vec{a}_1$ et M * $\vec{a}_2$ la maille du réseau reconstruit, la reconstruction est notée N * M (par exemple, la surface (111) du silicium est reconstruite 7 * 7).

II. SUBSTRATS

Les deux substrats que nous avons utilisés pour l'élaboration des différentes couches sont l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde d'aluminium ou saphir (α - Al_2O_3). Ils se présentent sous la forme d'une plaquette de 1 cm^2 de surface et 1 mm d'épaisseur. Bien que le substrat vendu par le fournisseur soit propre, sa surface est nettoyée par un recuit à 800°C sous vide à l'intérieur du bâti (montée de la température ambiante à 800°C en 1 heure et attente de 20 minutes à 800°C) avant l'élaboration des couches

permettant de désorber les impuretés et de diminuer la rugosité. L'état de surface de chaque échantillon est ensuite vérifié par RHEED.

Nous ferons ici une présentation très générale de MgO et α - Al_2O_3. Ils sont utilisés dans la croissance de très nombreux matériaux et il est donc impossible d'énumérer toutes les études où ils sont présents. Dans les paragraphes concernés, seuls seront cités les travaux dans lesquels ils interviennent pour la croissance des matériaux que nous étudions.

II.1. MgO

L'oxyde de magnésium est sans conteste le substrat le plus utilisé dans la croissance épitaxiale des couches minces. C'est un oxyde de structure cfc (type NaCl) (figure II.1) formé d'un arrangement d'ions Mg^{2+} et O^{2-} avec un paramètre de maille de 0,421nm. Les énergies de surface de MgO calculées sont égales selon différents auteurs à 1.17J/m² [GON94] ou 1.25J/m² [DEL95] pour les plans {100} et 2.92J/m² [TAS84] ou 3.02J/m² [DEL95] pour les plans {110}. Les plans {111} sont des surfaces de type 3 d'énergie théoriquement infinie. MgO est un très bon isolant, mais sensible à l'eau et plusieurs études mettent en évidence une diffusion du magnésium dans les couches déposées à des températures supérieures à 400°C [PHI94, BRA98, GAO98, RUB99, HAN01]. Cependant, il a l'avantage d'avoir la même symétrie et un faible désaccord paramétrique avec les matériaux que nous étudierons. Nous utiliserons sa surface (001) pour obtenir une croissance épitaxiale de direction [001]. Les clichés RHEED pris selon les azimuts correspondants aux directions [100] et [110] après le recuit sont présentés figure II.2.

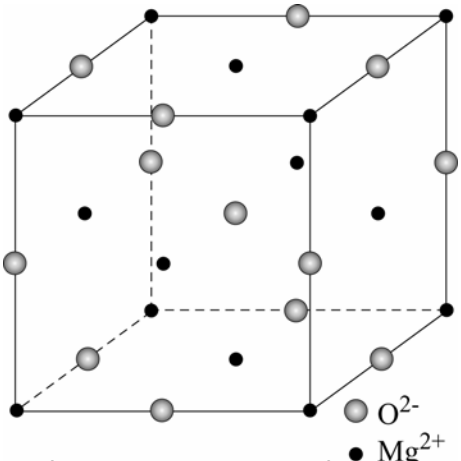


Fig.II.1 : Structure NaCl de MgO.

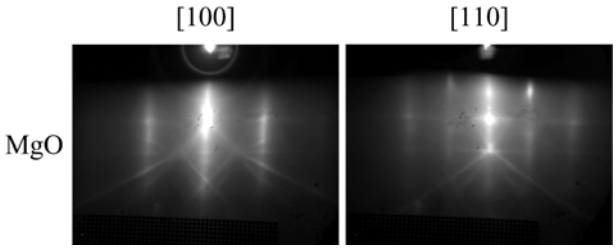


Fig.II.2 : Clichés RHEED obtenus sur la surface (001) de MgO.

II.2. Al_2O_3

L'oxyde d'aluminium se présente sous la forme d'une structure corindon dont le paramètre de maille vaut *a* = 0,476nm et *c* = 1,299nm. Dans cette phase, il est appelé α - Al_2O_3 ou saphir. C'est un oxyde aussi très isolant et particulièrement dur, très employé dans la croissance épitaxiale des films minces pour sa stabilité chimique. Au contraire de MgO, il a l'avantage d'éviter une interdiffusion avec les ions de la couche déposée jusqu'à des températures très élevées. Nous utiliserons sa surface (0001) de symétrie hexagonale pour obtenir une croissance épitaxiale de direction [111]. Les clichés RHEED correspondant aux directions $[\bar{1}100]$ et $[11\bar{2}0]$ sont présentés figure II.3.

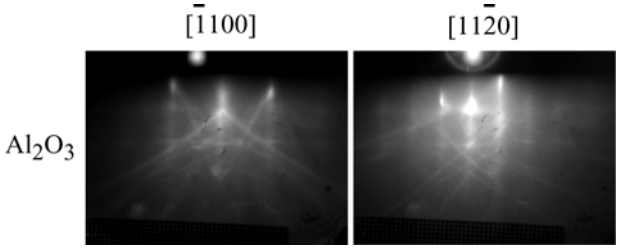


Fig.II.3 : Clichés RHEED obtenus sur la surface (0001) de Al_2O_3.

III. NiO

III.1 Structure et croissance

L'oxyde de nickel (NiO) est un oxyde antiferromagnétique de structure cfc (type NaCl) avec un paramètre de maille de 0,4186nm [WYC65]. La structure peut être vue simplement comme un empilement successif de plans de nickel et d'oxygène selon les directions <111>. Les valeurs des énergies de surface entre NiO et MgO sont très proches car ces oxydes ont la même structure, des paramètres voisins et une ionicité similaire. Dans le cas de NiO, elles sont égales à 1.15J/m² [TAS84] pour les plans {100} et 2.5J/m² [OLI95] ou 2.77J/m² [TAS84] pour les plans {110}. Les plans {111} sont des surfaces de type 3 d'énergie théoriquement infinie et se reconstruisent. Les reconstructions possibles varient selon les auteurs : Oliver [OLI95] montre que le dipôle de la surface (111) de NiO est annulé en transférant 50% de la charge de surface dans le plan inférieur pour une surface terminale d'atomes de nickel alors que Wolf [WOL92] suggère de considérer une molécule de base sans moment dipolaire et assimiler NiO à un réseau cubique simple avec un motif de type $(NaCl)_4$. La polarisation à longue distance est ainsi évitée et l'énergie coulombienne est calculée sans craindre la divergence. Cette approximation est basée sur le fait que l'interaction entre des molécules complètement octopolaires décroît en r^{-7}. Expérimentalement, une reconstruction telle que la surface ne présente plus que des molécules $(NaCl)_4$ complètes devrait être observée, ce qui

revient à une reconstruction p(2*2). Pojani [POJ97] propose elle aussi différentes reconstructions : une reconstruction (2*1) avec des facettes {100} et {110}, une reconstruction 2*2 avec des facettes {100} ou une reconstruction 2n*2n avec les mêmes facettes {100}.

La croissance épitaxiale de NiO selon les directions [001] et [111] a été étudiée et contrôlée par B. Warot [WAR01-1, WAR01-2, WAR02]. Les dépôts sont effectués à partir de cibles stoechiométriques de NiO avec une pression partielle de 10% d'oxygène dans le plasma à des températures comprises entre 700°C et 800°C. Avec une puissance de 200W, la vitesse de dépôt est égale à $1{,}83.10^{-2}$nm.s^{-1}. Les couches sont parfaitement épitaxiées sur MgO(001) et (111) avec une très bonne qualité structurale quelle que soit l'orientation de croissance. L'état de surface est cependant différent d'une orientation à l'autre. Pour une direction de croissance [001], les clichés RHEED indiquent une surface plane, sans rugosité apparente (figure II.4). Avec une direction de croissance [111], la surface devient très rugueuse (figure II.5). D'après les observations MEHR, cette surface se compose de tétraèdres délimités par des plans {111} (figures II.6 et II.7).

B. Warot montre que ces structurations de surface proviennent d'une minimisation de l'énergie de surface. Le facteur prédominant est l'énergie de surface. La surface (111) est moins stable énergétiquement que la surface (001) et la minimisation de l'énergie de surface explique la structuration en tétraèdres obtenue pour la direction de croissance [111].

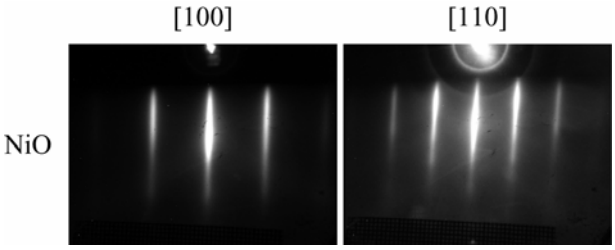


Fig.II.4 : Clichés RHEED obtenus sur la surface (001) de NiO.

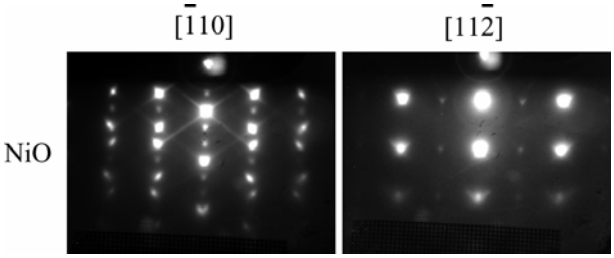


Fig.II.5 : Clichés RHEED obtenus sur la surface (111) de NiO.

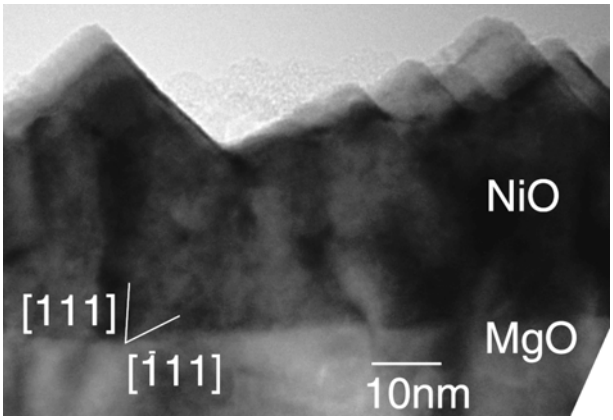


Fig.II.6 : Cliché MEHR en section transverse d'une couche de NiO déposée sur MgO(111).

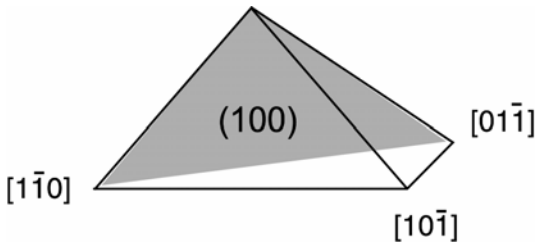


Fig.II.7 : Schéma des pyramides apparaissant sur la surface (111) de NiO.

III.2 Propriétés magnétiques

Au-dessus de 521K, appelée température de Néel (T_N), les ions Ni^{2+} porteurs d'un moment magnétique de $2\mu_B$ confèrent à NiO un comportement magnétique. En-dessous de T_N, les moments magnétiques s'ordonnent en deux sous-réseaux antiparallèles de même aimantation donnant une aimantation totale nulle. Une légère distorsion du paramètre de maille selon les directions <111> [SLA60] induit une forte anisotropie $K_\perp$ ($3{,}3.10^6$ erg.cm^{-3} à 300K [HUT72]) confinant les moments à l'intérieur de la famille de plans {111} où les spins du Ni sont couplés ferromagnétiquement et sont soumis à une faible anisotropie magnétocristalline $K_{//}$ (330 erg.cm^{-3} à 300K [KUR80]) d'ordre 3. Chaque plan {111} est couplé antiferromagnétiquement avec son voisin (figure II.8). Ainsi, les plans NiO(001) sont compensés avec autant de spins dans une direction que dans l'autre (figure II.9(a)) tandis que les plans NiO(111) sont non compensés avec un moment résultant non nul (figure II.9(b)).

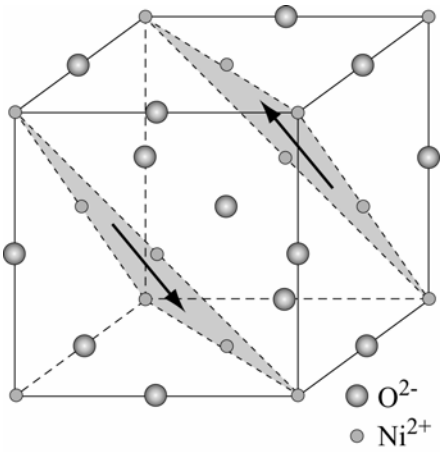


Fig.II.8 : Maille de NiO : les plans (111) sont couplés antiferromagnétiquement (ici selon la direction [$11\bar{2}$]).

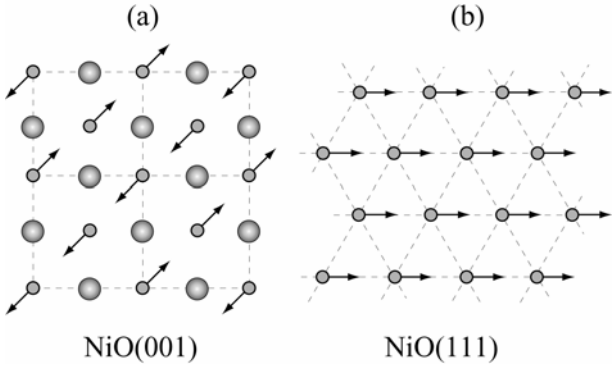


Fig.II.9 : Schémas des surfaces (001) et (111) de NiO : la surface (001) est compensée en spin alors que la surface (111) (b) est non compensée.

Les valeurs absolues des constantes d'échange valent $A_1=1{,}6.10^{-7}$ erg.cm^{-1} entre plus proches voisins et $A_2=6{,}7.10^{-7}$ erg.cm^{-1} entre deuxièmes plus proches voisins [FRA00]. Dans un domaine magnétique orienté selon une direction [111] formé de plans de spins couplés ferromagnétiquement parallèles au plan (111), chaque moment est soumis à l'anisotropie $K_{//}$ d'ordre 3 selon les directions [$\bar{2}11$], [$1\bar{2}1$] et [$11\bar{2}$] (figure II.10). Mais à cause de la symétrie cubique de NiO, il existe quatre orientations de domaines possibles ([111], [$\bar{1}11$], [$1\bar{1}1$] et [$11\bar{1}$]) capables de se coupler antiferromagnétiquement et de donner un domaine magnétiquement cohérent. Comme à l'intérieur de chaque domaine il existe trois directions de facile aimantation, NiO présente douze configurations de domaines magnétiques distinctes. Pour des parois de domaine formées par une rotation successive des spins à l'intérieur de leur plan (111) le long de la direction [111], en négligeant A_1, la faible valeur de $K_{//}$ induit une largeur de parois $\delta_{//}$ relativement grande et égale à :

$$\delta_{//} = \pi\sqrt{\frac{A_2}{K_{//}}} = 1{,}4\mu m$$

Néanmoins, à cause de la forte valeur de $K_\perp$, la création de parois de domaine où les moments magnétiques seraient forcés de sortir des plans {111} réduirait fortement la largeur des parois à

$$\delta_\perp = \pi\sqrt{\frac{A_2}{K_\perp}} = 14nm$$

Comme les constantes d'anisotropie, les parois de domaines sont très sensibles aux variations thermiques et leur largeur diminue fortement avec la température.

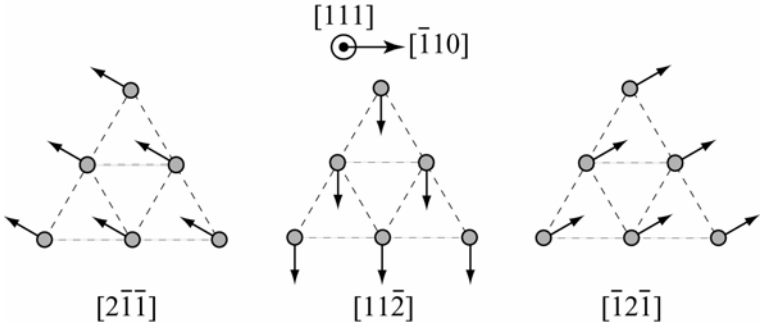


Fig.II.10 : Moments magnétiques couplés ferromagnétiquement à l'intérieur du plan (111) selon les trois directions faciles [$\bar{2}$11], [11$\bar{2}$] et [1$\bar{2}$1].

Les AF sont par nature peu sensibles aux champs magnétiques extérieurs. Les douze configurations possibles de domaines magnétiques du NiO sont équivalentes. Cependant, l'application d'un champ magnétique peut rendre l'une d'entre elles plus favorable énergétiquement. Saïto *et al.* [SAI80] ont montré qu'un champ de 2 kOe parallèle à la direction [10$\bar{1}$] alignait tous les moments selon la direction [1$\bar{2}$1]. De plus, selon toutes les directions d'application, un champ magnétique de 16 kOe dans le plan (111) rend le cristal de NiO monodomaine. La direction des moments est quasi-perpendiculaire au champ appliqué et donne une configuration dite « cantée » ou « spin-flop ».

IV. Fe_3O_4

Les oxydes de fer sont parmi les oxydes les plus présents dans notre environnement. A l'état naturel, il en existe quatre différents : la wustite (FeO), la maghémite (γ - Fe_2O_3), l'hématite (α - Fe_2O_3) et enfin la magnétite (Fe_3O_4). Il y a plus de 5000 ans, les Sumériens et les Egyptiens, vraisemblablement séduits par l'éclat métallique de la magnétite et de l'hématite bien cristallisées, les avaient taillées et ciselées : des poids, des cylindres décorés et des baguettes de maquillage en témoignent. Un texte du Fayoum datant de 3500 Av. J.C. atteste de l'extraction de minerai de fer par

les Egyptiens. Très récemment, la détection d'une forte concentration d'hématite dans la région de Terra Meridiani sur Mars est l'une des découvertes clefs de la sonde Mars Global Surveyor en 1997 et fut à l'origine du choix de cette région comme site d'atterrissage pour la mission Mars Odissey en 2004. En soi, la présence d'hématite sur Mars n'a rien d'étonnant car ce minéral, qui peut exister sous une forme pulvérulente rouge, abonde à sa surface, et donne à la planète sa couleur sanguine caractéristique. Mais la découverte d'une autre forme d'hématite dite « hématite grise » sur Mars par le robot Opportunity en 2004 est déterminante, étant donné que ce minéral se forme souvent en présence d'eau.

Dans un premier temps, nous nous attacherons à décrire les propriétés structurales, magnétiques et de transport de Fe_3O_4. Nous en profiterons pour donner une large revue bibliographique de cet oxyde. Ensuite, nous présenterons les résultats structuraux et magnétiques obtenus sur des couches minces épitaxiales [001] et [111] de Fe_3O_4.

IV.1. Présentation

IV.1.1. Structure

IV.1.1.a. Généralités

La pierre des carrières de Magnésie, ou magnétite, est sûrement le plus ancien élément magnétique connu. Elle est à l'origine du mot « magnétisme » dans notre langage et de tous ses dérivés. Sa découverte est attribuée à Thalès de Milet (625 - 547 avant J.C.), il y a plus de 2500 ans. La magnétite sera prise comme modèle pour la description du ferrimagnétisme par Néel en 1948 [NEE48]. Plus récemment, son étude connaît un fort engouement depuis la mise en évidence de nouvelles propriétés que nous détaillerons. Dans la nature, elle se présente le plus souvent sous la forme de titanomagnétites : $Ti_xFe_{3-x}O_4$.

La magnétite appartient à la famille plus large des ferrites ($CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$…). Elle cristallise dans une structure spinelle inverse avec une distribution de cations du type $(Fe^{3+})[Fe^{2+},Fe^{3+}]O_4$ et comporte 56 ions (8 molécules Fe_3O_4) (figure II.11). Dans cette formule, les parenthèses représentent les cations en sites A (tétraédriques) et les crochets les cations en sites B (octaédriques). Cette appellation correspond en fait à l'environnement en oxygène des différents cations de la spinelle originelle $MgAl_2O_4$. Les sites A ne sont occupés que par des cations Fe^{3+}, alors que les sites B contiennent des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} en quantités égales. L'adjectif « inverse » est employé pour différencier cette structure de celle de la spinelle originelle $MgAl_2O_4$ où les sites A contiennent seulement des cations divalents (Mg^{2+}). Fe_3O_4 appartient au groupe de symétrie $Fd\bar{3}m$ [INT38]. En considérant soit le réseau des oxygènes, soit le réseau des cations Fe^{3+} en sites A, sa structure est assimilée à un cfc avec un paramètre de maille

de 0,8397nm [WYC82, VOO98-1]. Les sites B sont alignés suivant les directions <110>. La magnétite a une symétrie cubique. Les trois constantes élastiques c_{11}, c_{12} et c_{44} nécessaires pour décrire son comportement élastiques valent respectivement 273 GPa, 106 GPa et 97 GPa [MAG99].

D'après la figure II.11, nous voyons que la maille de Fe_3O_4 est relativement complexe. Il est possible d'en avoir une représentation plus simple en étudiant l'empilement selon les directions [001] et [111]. A partir de la figure II.12(a), nous pouvons décrire facilement l'empilement selon la direction [001] : à un plan de Fe^{3+} en sites A succède un plan mélangeant les oxygènes et les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} en sites B suivi de nouveau par un plan de Fe^{3+} en sites A à égale distance etc. Dans cette direction de croissance, la couche de Fe_3O_4 offrira seulement deux types de plans terminaux que nous appellerons plan A pour le plan contenant seulement les ions Fe^{3+} en sites A, et plan B pour le plan d'oxygènes et d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en sites B. Si l'on considère cette fois la direction [111], la séquence d'empilement est un peu plus compliquée (figure II.12(b)) : un plan d'oxygène pur est suivi par un plan de cations en sites B. On retrouve ensuite un plan d'oxygène pur avant une succession de plans d'ions Fe^{3+} en sites A, puis d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en sites B et enfin d'ions Fe^{3+} en sites A. Dans la direction de croissance [111], il existe alors six plans terminaux possibles. Les énergies de surface des plans {111}, {100} et {110} de Fe_3O_4 valent respectivement 0,223 $J.m^{-2}$, 1,451 $J.m^{-2}$ et 2,164 $J.m^{-2}$ [MIS77].

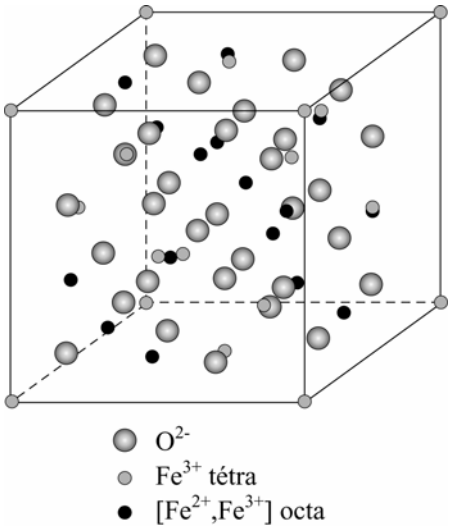


Fig.II.11 : Structure spinelle inverse de Fe_3O_4.

La magnétite présente une transition appelée transition de Verwey en dessous de T_V=120K qui se traduit au niveau structural par le passage de la structure spinelle à une structure monoclinique de groupe d'espace *Cc*. Nous décrirons dans les paragraphes suivants les autres modifications des propriétés de Fe_3O_4 et l'origine de cette transition.

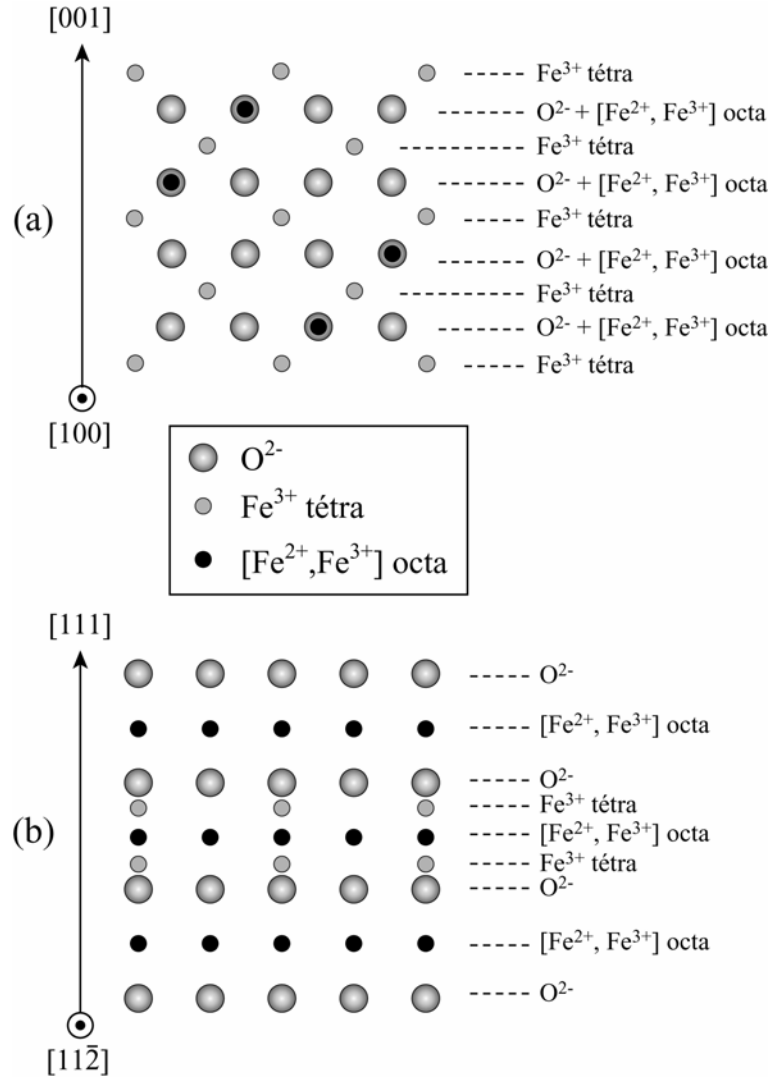


Fig.II.12 : Schémas des empilements selon les directions [001] (a) et [111] (b).

IV.1.1.b. Croissance

Dans le but d'intégrer la magnétite dans des dispositifs dédiés à l'électronique de spin, l'étude de sa croissance épitaxiale en couches minces a donné lieu à de nombreuses publications. Il est très difficile, voire impossible, de présenter une liste exhaustive de tous les travaux publiés sur l'élaboration de Fe_3O_4. Nous ferons donc un résumé très général sur les méthodes et les substrats employés.

La qualité des couches de Fe_3O_4 est très dépendante de la technique d'élaboration et du substrat. L'interprétation des résultats obtenus doit prendre en compte ces paramètres. La méthode d'élaboration la plus rencontrée est la MBE (Molecular Beam Epitaxy) [HEI96, GAI97 - 1, GAI97 - 2, GAO97, KIM97, KIM98, HIB99, GOT00, MIJ00, GOT01, HAN01 MIJ01 SHA02, HOR04, MOU04] où le fer est évaporé à partir d'une cellule de Knudsen sous une pression partielle d'oxygène monoatomique. D'autres techniques sont également utilisées comme l'ablation laser ou PLD (Pulsed Laser Deposition) [KLE95,

SEN97, KAL01, KRA04], l'évaporation sous atmosphère oxydante [RIT97, WEI97, RIT99, RUB99, ROD01] ou la pulvérisation cathodique (sputtering) [MAR96, BOB01, PEN03, CHE04]. L'épitaxie est obtenue pour des températures de croissance allant de 200°C à 500°C en fonction de la méthode d'élaboration (plus faible pour la MBE ou l'ablation laser que pour la pulvérisation cathodique).

Les différents travaux sur la croissance épitaxiale sont généralement réalisés pour les directions de croissance [001] et [111]. Les substrats les plus utilisés sont MgO(001) [KLE95, HEI96, MAR96, MAR97, GAI97 - 1, GAI97 - 2, GAO97, KIM97, SEN97, LI98, HIB99, RUB99, MIJ00, BOB01, EER01, HAN01, MIJ01, SHA02, CHE04, HOR04, KRA04] pour obtenir une croissance [001] et Pt(111) ou Al_2O_3(0001) [KLE95, MAR96, SEN97, RIT99, GOT00, GOT01, ROD01, SHA02, MOU04, SCH04 - 1, SCH04 - 2] pour une croissance [111]. Il existe d'autres substrats plus rarement employés : MgO(110) [MAR96], $MgAl_2O_4$(001) [MAR96, KAL01, EER03 - 2, KRA04], $SrTiO_3$(001) [LI98, KAL01], Si [MAR96, PEN03], Pt(001) [RIT97], Cu(001) et (111) [RUB96, KUR99], Fe(001) et (110) [SME90, LEI91]…

i. Croissance épitaxiale [001]

L'avantage de MgO(001) dans la croissance de la magnétite est le très faible désaccord paramétrique entre les deux oxydes ($f \approx -f' = -0{,}3$ %). Les atomes d'oxygène de Fe_3O_4 et de MgO cristallisent dans un sous - réseau cfc, dont les rangées sont séparées respectivement de 0,209nm et 0,2106nm le long des directions <100>. Cependant, pour des températures supérieures à 400°C, il est apparu une interdiffusion du magnésium et du fer [PHI94, GAO98, RUB99, HAN01]. Cette interdiffusion modifie sensiblement les propriétés de la couche de magnétite, le magnésium jouant le rôle de substituant divalent [BRA98].

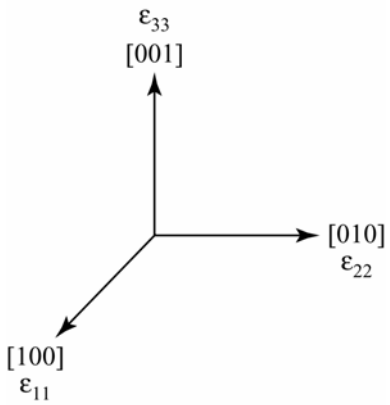
Quelques auteurs se sont penchés sur une éventuelle contrainte épitaxiale exercée par MgO sur Fe_3O_4 due au faible désaccord paramétrique [KLE95, MAR96, MAR97, SEN97 CHE04, HOR04]. Les avis divergent : beaucoup mesurent cette contrainte en démontrant la croissance pseudomorphe de la magnétite sur MgO. Ils expliquent ensuite son influence sur les propriétés magnétiques [MAR96, MAR97, HOR04] et sur la transition de Verwey (T_V diminue dans une couche contrainte) [SEN97]. D'autres auteurs constatent une relaxation de la couche de magnétite par un réseau de dislocations à l'interface mais admettent une contrainte due à ces dislocations [CHE04]. Enfin, quelques travaux concluent sur l'absence totale de contrainte [KLE95].

Prenons le cas d'une croissance pseudomorphe sur MgO (001) : la couche de Fe_3O_4 subit une contrainte biaxiale dans le plan de l'interface. On définit ε_{11} et ε_{22} comme les déformations dans le plan selon les directions [100] et [010]. ε_{33} est la déformation hors - plan selon la direction de croissance [001]. La contrainte biaxiale entraîne $\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}= f'$, soit 0,3 %. Comme Fe_3O_4 est de symétrie cubique (cf Chapitre I) :

$$\varepsilon_{33} = -\frac{2c_{12}}{c_{11}} f'$$

En utilisant les constantes élastiques de la magnétite (c_{11}=273 GPa et c_{12}=106 GPa), ε_{33}= - 0,23 %.

Les contraintes σ_{11} et σ_{22} correspondant à ces déformations se calculent à l'aide du module d'Young $Y_{100} = c_{11} + c_{12} - \frac{2c_{12}^2}{c_{11}}$. Pour Fe_3O_4, Y_{100}= 296,7 Gpa. Comme $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = f'$, la contrainte biaxiale est égale à $\sigma_{11} = \sigma_{22} = Y_{100} f' = 890{,}1$ MPa.



ii. Croissance épitaxiale [111]

Il est possible d'obtenir une croissance pseudomorphe pour de très fines couches de Fe_3O_4(111) sur Pt(111). On obtient alors selon la direction [111] la superposition de deux réseaux hexagonaux pour Fe_3O_4 et Pt, de paramètres respectifs de 0,297nm et 0,277nm. Il existe donc une compression de 7,2% de la maille de la magnétite dans le plan dû au désaccord paramétrique.

L'autre substrat couramment employé pour obtenir une direction de croissance [111] de Fe_3O_4 est α - Al_2O_3(0001). Le désaccord paramétrique entre les deux oxydes est ici de 8%. Le saphir possède un net avantage sur MgO lors de la croissance de la magnétite en température. En effet, l'interdiffusion, principalement la diffusion des cations ferreux dans Al_2O_3, n'apparaît qu'à des températures supérieures à la température de croissance (au dessus de 650°C) [COL90].

Les forts désaccords paramétriques entre d'une part Pt et Al_2O_3 et d'autre part Fe_3O_4 donnent des déformations de la maille et des contraintes très importantes. La couche de magnétite se relaxe ainsi dès les faibles épaisseurs. Cependant, Roddattis *et al.* ont mesuré une déformation résiduelle de 2% dans la couche de magnétite proche de l'interface lorsqu'elle est épitaxiée sur Pt(111) [ROD01]. Ils déterminent aussi que le plan à l'interface avec le Pt est un plan de Fe en sites AB (octaédriques).

La direction de croissance [111] est souvent utilisée pour étudier les premiers stades de croissance de Fe_3O_4. Weiss *et al.* [WEI93 - 1, WEI93 - 2, RIT97, WEI99, RIT99] se sont focalisés sur la croissance de couches ultraminces sur Pt(111). Leur étude a consisté à élaborer des monocouches de fer oxydées l'une après l'autre sous une pression d'oxygène moléculaire à des températures supérieures à 600°C. Cette technique a aussi été employée par Kim *et al.* [KIM98]. De même que pour l'oxydation de monocouches de fer sur substrat de cuivre, il apparaît que les premières monocouches de fer oxydées ont une structure proche de FeO(111) avant d'adopter la structure de Fe_3O_4(111). Des résultats similaires ont été obtenus pour des couches élaborées sur Al_2O_3(0001) par MBE sous une pression partielle d'oxygène monoatomique [GOT00, GOT01]. Ainsi, cette « anomalie » de la croissance de Fe_3O_4 ne semble pas être liée à la technique de dépôt, ni au substrat de départ.

IV.1.1.c. Reconstruction et relaxation de surface

Les surfaces naturelles présentées par la magnétite lors de sa croissance [001] et [111] sont les familles de plans {001} et {111} d'énergie respective 0,223J.m^{-2} et 1,451 J.m^{-2} [MIS77]. Différentes techniques expérimentales et théoriques ont été utilisées pour déterminer les reconstructions des surfaces (001) et (111) de Fe_3O_4 : RHEED (Reflection of High Energy Electron Diffraction), STM (Scanning Tunneling Microscopy), LEED (Low Energy Electron Diffraction), LEIS (Low Energy Ion Scattering), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), XPD (X-ray Photoelectron Diffraction), calculs ab-initio, dynamique moléculaire...

Les différentes reconstructions et relaxations de surface que nous détaillerons nécessitent une préparation préalable de la surface et dépendent fortement de la technique employée (recuit thermique avec ou sans oxygène, bombardement d'argon...). La forme d'équilibre adoptée par la surface demande généralement une énergie plus importante et apparaît ainsi pour des températures de recuit assez conséquentes (≈750°C).

i. Surface (001)

La majorité des études porte sur la surface (001) [GAI97-1, GAI97-2, GAO97, KIM97, RUS99, SEO99, MIJ00, HAN01, MIJ01] et s'accorde, quelque soit la méthode d'investigation, sur une reconstruction (√2x√2)R45° due à la charge électrostatique portée par la surface. Pour compenser cette charge, plusieurs explications ont été présentées. Stanka *et al.* [STA00] déterminent pour une croissance en MBE une surface terminale constituée d'un plan B (oxygènes et cations Fe^{2+} et Fe^{3+} en sites B). Ils observent la reconstruction (√2x√2)R45° où la neutralité de la charge surfacique est assurée par des lacunes en oxygène. Cependant, sur la base d'images STM, Gaines *et al.* [GAI97-1, GAI97-2] suggèrent plutôt que la surface terminale est le plan A (contenant seulement des cations Fe^{3+} en sites A). Chaque atome de Fe est décalé sur des sites tétraédriques adjacents selon une des directions <110> dans le plan, formant ainsi des dimères de Fe avec les ions Fe en sites B du plan sous-jacent (plan B). Le nombre d'ions total par cellule unité ne change pas et le problème de la neutralité de la charge n'est encore pas résolu. Mais en plaçant des atomes d'oxygène supplémentaires dans certaines positions de la surface, il est possible de compenser totalement la charge d'origine. Un autre modèle a été proposé par Rustad *et al.* [RUS99] par des calculs en dynamique moléculaire. Il prédit une surface terminale toujours constituée du plan A mais avec de nombreuses lacunes de Fe^{3+}. Les ions Fe restants sont décalés selon les directions <110> dans le plan sur des sites octaédriques voisins du plan sous-jacent (plan B). De plus, l'autre plan A (ions Fe^{3+} en sites A) sous ce plan B est lui aussi décalé de la même manière sur les sites octaédriques du plan B. De cette façon, des dimères de Fe sont formés sur ces sites octaédriques et annulent la charge surfacique. Enfin, le modèle le plus communément admis considère une surface terminale constituée par un plan A avec

de nombreuses lacunes de Fe alignées suivant les directions <110> dans le plan. Ce modèle proche de celui de Rustad présente une relaxation plus complexe. Les quatre premières distances interplanaires varient respectivement de -14%, -57%, -19% et +29% de celle du volume (le signe négatif désigne une contraction de la distance). Les auteurs expliquent la compensation totale de la charge surfacique en comptant les électrons et en utilisant le principe d'autocompensation de surface introduit par Pashley [PAS89]. En modifiant la densité d'états électroniques, cette relaxation contribue, avec la reconstruction de surface, à compenser la charge.

ii. Surface (111)

Dans la direction de croissance [111], Fe_3O_4 présente six plans terminaux possibles et chaque plan est chargé. La surface (111) du Fe_3O_4 est donc une surface polaire de type 3 qui devrait être instable si l'on considérait l'énergie électrostatique dans un modèle simple de système purement ionique. Plusieurs travaux se sont intéressés à la stabilisation de cette surface [WEI93-2, BAR94, CON94, LEN96, KIM98, AHD99, RIT99, RUS99, SEO99, KIM04]. Les conclusions diffèrent selon les auteurs et sont liées à la technique d'analyse et à la méthode de préparation de la surface. Pour des films élaborés par oxydation d'une forte épaisseur d'une couche de fer pur, les mesures par XPD montrent un plan terminal d'oxygènes seuls. Ahdjoudj *et al.* [AHD99] ont effectué des calculs ab-initio afin de simuler la reconstruction de la surface (111) de la magnétite. Ils concluent que la terminaison la plus stable pour une surface propre consiste en deux monocouches de Fe fortement relaxées avec une permutation possible entre la seconde monocouche et la couche d'oxygène enterrée la plus proche. Sans permutation, ce résultat confirme ce qui a été observé par STM [KIM98] sur des couches de Fe_3O_4 élaborées par MBE. Il concorde aussi avec des travaux précédents sur les surfaces de structures spinelles comme $MgAl_2O_4$ [DAV94]. Ritter *et al.* ont mené des études très fines par LEED de couches de magnétite élaborées par dépôts et oxydations successifs d'une monocouche de Fe [RIT99]. La surface de magnétite a ensuite été traitée sous une atmosphère oxydante à une température de 750°C. Les auteurs pensent que la surface est constituée d'un quart d'une monocouche d'ions Fe en sites A au-dessus d'une couche compact d'oxygènes. Ils constatent comme Ahdjoudj *et al.* une très forte relaxation entre les quatre premiers plans de la surface (près de -41% entre le premier plan et le deuxième). Les différentes études ne montrent pas une forte reconstruction de la surface (111) et divergent sur la nature des derniers plans. Néanmoins, elles indiquent une forte relaxation entre ces plans. La surface (111) de Fe_3O_4 étant polaire et instable, le caractère ionique des liaisons à la surface est réduit et devient plus covalent. Les fortes relaxations des plans proches de la surface modifient la densité d'états électroniques et permettent de diminuer, voire complètement annuler, la charge surfacique.

IV.1.1.d. Parois d'antiphase (APB)

La paroi d'antiphase (Anti Phase Boundary ou APB) est un défaut très courant dans les ferrites [FIT74, FIT76]. La structure des APBs a surtout été étudiée sur Fe_3O_4 déposé sur MgO(001) [MAR96, VOO98 - 2, HIB99, EER01, EER03 - 2, EER03 - 3] même si les APBs sont également présentes pour les couches de magnétite élaborées sur d'autres substrats (Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, $SrTiO_3$…) [ROD01, MOU04]. Dans tous les cas, l'APB est due à un décalage d'un ou de plusieurs vecteurs ¼<110> par rapport à la maille de Fe_3O_4. Le déplacement correspondant à ce décalage est alors égal à 0,297nm. Il existe donc six vecteurs de décalage initiaux, sans compter certaines combinaisons possibles entre eux.

Dans les premiers stades de croissance, des îlots de Fe_3O_4 sont déposés sur la surface (001) de MgO (figure II.13, A). A cause de la différence de paramètre de maille et de la symétrie cristalline, ces différents îlots sont reliés par un vecteur qui n'est pas forcément un vecteur de translation du réseau. Les APBs sont la conséquence de deux formes distinctes de rupture de la symétrie avec Fe_3O_4. La première est due au paramètre de maille du MgO (0,42112nm) qui est égal à la moitié de celui du Fe_3O_4 (0,8397nm). Ainsi deux îlots de Fe_3O_4 peuvent être décalés par des vecteurs ¼[110], ¼[$\bar{1}$10] par rapport à la maille de Fe_3O_4 ou une combinaison des deux (figure II.13, B et C). Ces décalages restent dans le plan de la couche. Les autres vecteurs de décalage d'APBs proviennent d'une plus faible symétrie de la monocouche de Fe_3O_4 (2m) par rapport à la surface (001) de MgO (4m). Il est alors possible d'avoir deux îlots désorientés de 90° l'un de l'autre (figure II.13, D). En combinant ces désorientations avec la symétrie de la structure spinelle, on obtient les vecteurs de décalage ¼[101], ¼[$\bar{1}$01], ¼[011] et ¼[0$\bar{1}$1] qui sont ici des décalages hors du plan de croissance. Ils sont favorisés lors de l'élaboration de Fe_3O_4 sur des régions de MgO séparées par une marche atomique ½ a_{MgO}=0,2106nm (¼ a_{Fe3O4}). Les APBs se forment alors à la coalescence des îlots.

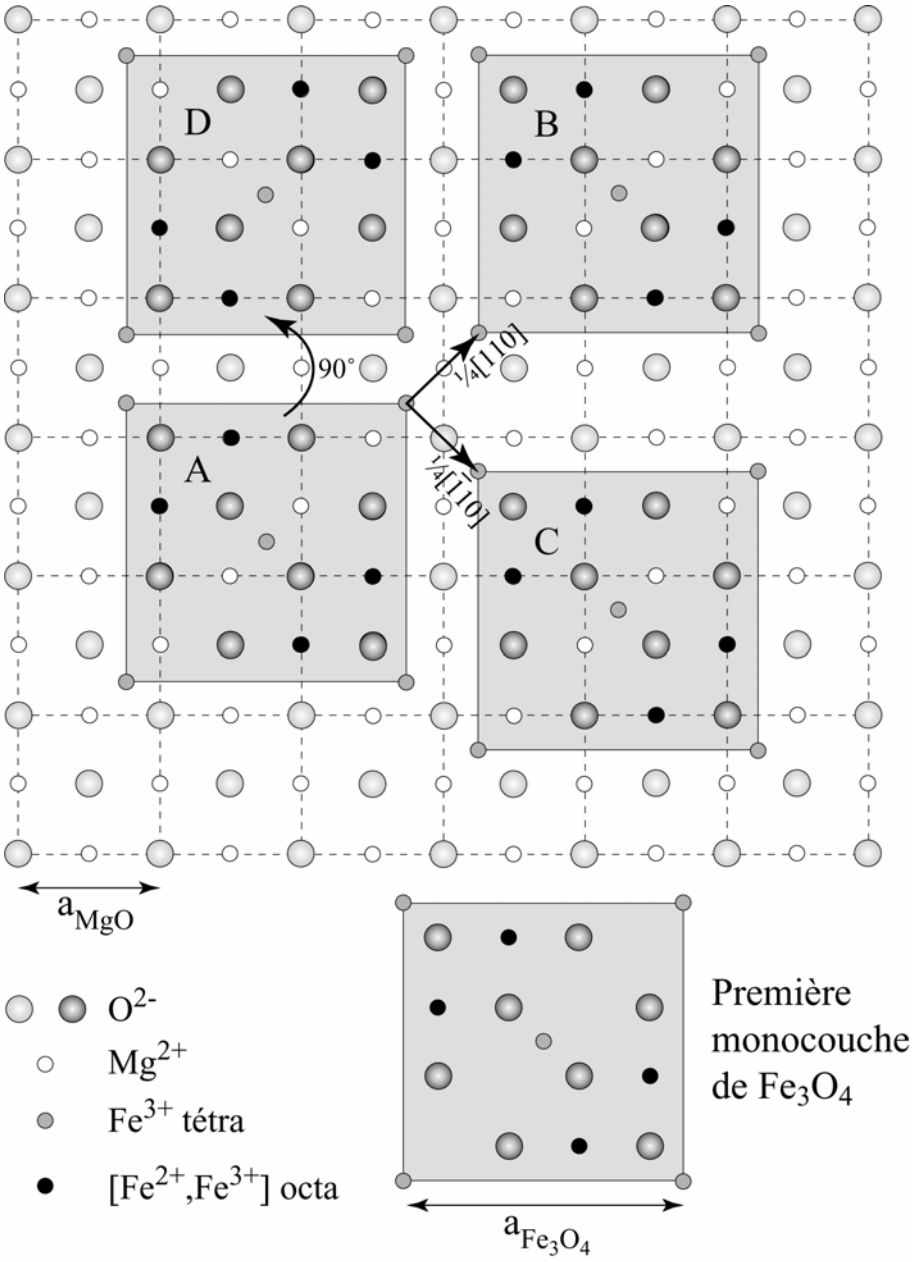


Fig.II.13 : Formation des APBs lors de la croissance de la première monocouche de Fe_3O_4 sur la surface (001) de MgO : la monocouche de référence (A) peut être translatée dans le plan par les vecteurs ¼[110] (B) ou ¼[$\bar{1}$10] (C). La plus faible symétrie de la structure de Fe_3O_4 par rapport à celle de MgO peut donner des îlots désorientés de 90° (D).

Il est important de constater que le sous - réseau d'oxygène reste inchangé à travers l'APB, seul existe un décalage du sous - réseau des ions Fe. La structure reste donc monocristalline. La structure de la paroi d'antiphase est déterminée par son vecteur de décalage et par la direction du décalage par rapport au plan de la paroi (parallèle ou perpendiculaire). Les figures II.14 à II.17 en présentent quelques exemples.

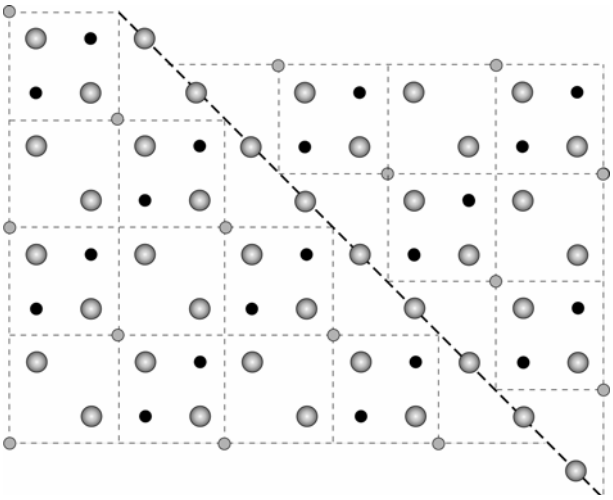


Fig.II.14 : Décalage ¼[110] parallèle au plan de la paroi. Paroi contenue dans le plan ($\bar{1}10$).

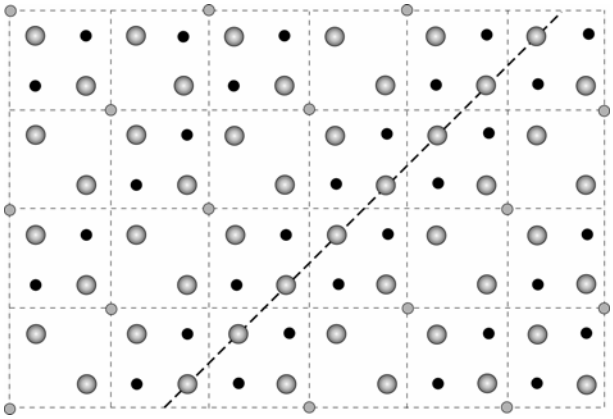
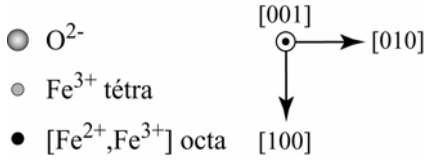


Fig.II.15 : Décalage ¼[110] perpendiculaire au plan de la paroi. Paroi contenue dans le plan (110).



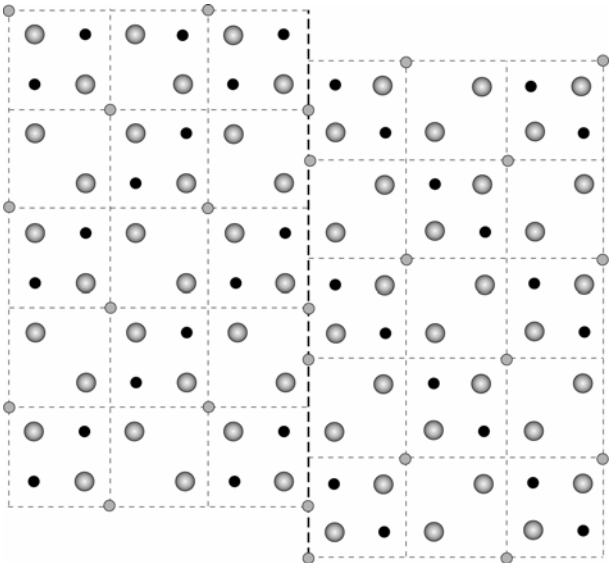


Fig.II.16 : Décalage ¼[101] qui, projeté, apparaît comme un décalage ¼[100] parallèle au plan de la paroi. Paroi contenue dans le plan (010).

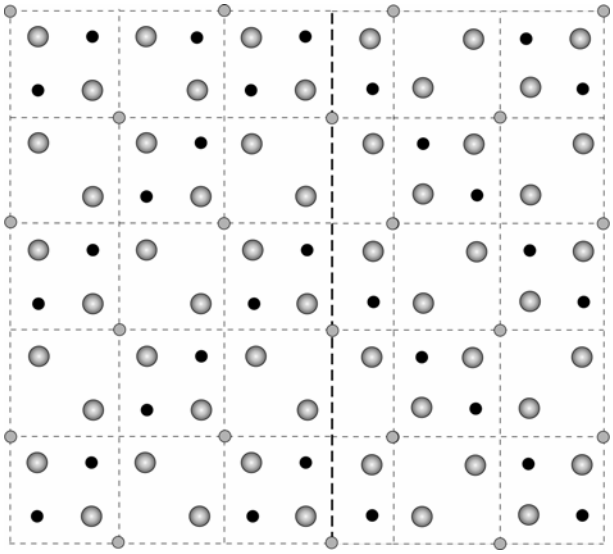


Fig.II.17 : Décalage ¼[011] qui, projeté, apparaît comme un décalage ¼[010] perpendiculaire au plan de la paroi. Paroi contenue dans le plan (010).

Comme nous le verrons par la suite, l'étude des APBs est très importante car ces dernières ont une influence sur les propriétés de la magnétite : magnétisme, transport… Plusieurs paramètres semblent jouer un rôle sur la densité d'APBs. Par exemple, le nombre d'APBs pour une couche élaborée sur un substrat identique et de même épaisseur varie suivant la méthode d'élaboration (croissance hors ou proche de l'équilibre thermodynamique, vitesse de dépôt, température…). De plus, si les APBs sont principalement étudiées pour des couches de magnétite épitaxiées sur MgO(001), elles existent aussi sur beaucoup d'autres substrats. Quelques travaux montrent ainsi que le

substrat n'est pas sans influence sur la valeur de la densité d'APBs. En utilisant $MgAl_2O_4$(001) de structure spinelle comme Fe_3O_4, la densité d'APBs diminue nettement [MAR96, KAL01, EER03 - 1, EER03 - 3] par rapport aux couches élaborées sur MgO(001).

Des études précédentes admettaient que l'APB se formait à la première monocouche et se propageait à travers la couche au cours de son élaboration. La taille moyenne des domaines délimités par les APBs était indépendante de l'épaisseur déposée sur un même substrat [VOO98 - 2]. Plus récemment, d'autres travaux prouvent au contraire que la taille des domaines varie avec l'épaisseur du film quel que soit le substrat (MgO [MAR96, EER01, EER03 - 2, EER03 - 3], Al_2O_3 [MOU04]...). La densité d'APBs décroît avec l'augmentation de l'épaisseur du film avant d'atteindre une valeur de saturation.

En déposant des couches de Fe_3O_4 à des températures différentes, Eerenstein *et al.* [EER03 - 2, EER03 - 3] montrent également que l'accroissement de la taille des domaines provient d'une migration thermiquement activée des APBs. Cette énergie d'activation dans les films de Fe_3O_4 est relativement faible. Le sous - réseau d'oxygène étant continu à travers l'APB, la migration de la paroi requiert juste la diffusion des espèces cationiques sur des sites interstitiels inoccupés ou un léger déplacement atomique. La densité des parois d'antiphase et donc la taille des domaines dépendent ainsi fortement de la température de croissance. Eerenstein *et al.* ont également étudié la direction et l'inclinaison des APBs pour déterminer la proportion de ces parois selon les différents vecteurs de décalage. Ils observent une proportion plus importante des vecteurs de décalage dans le plan qu'hors plan qu'ils expliquent par la différence d'énergie relative entre les APBs.

IV.1.2. Magnétisme

IV.1.2.a. Généralités

Fe_3O_4 est un ferrimagnétique avec une forte température de Curie (858K). Il est à l'origine de la description du ferrimagnétisme par Néel en 1948 [NEE48].

L'interaction magnétique d'échange entre deux spins voisins est décrite par l'Hamiltonien d'échange d'Heisenberg $H = -\sum_{i,j} J_{ij} S_i . S_j$, où S_i et S_j sont respectivement les spins des atomes voisins *i* et *j*. Le signe et la valeur de l'intégrale d'échange effective $J_{i,j}$ dépendent de la distance, de l'angle, du spin et de la configuration électronique des atomes voisins. $J_{i,j}$ peut provenir d'interactions cations - cations ou d'interactions cations - anions - cations. Ces dernières sont rattachées au interactions par super - échange. Une bonne description des différentes interactions d'échange existantes a été donnée par Goodenough [GOO63].

L'ordre magnétique de Fe_3O_4 provient de plusieurs interactions magnétiques : trois interactions par super - échange et une par double échange. Le signe et la valeur de

l'interaction par super - échange dépendent de l'angle entre les ions et du nombre d'orbitales occupées. L'échange entre deux ions fer via un ion oxygène requiert un chevauchement des orbitales ayant la même symétrie. Les ions oxygènes présentent trois orbitales *p*, deux de symétrie π et une de symétrie σ [GOO63, ATK94]. Sur les cinq orbitales *d* du fer, trois possèdent une symétrie π (orbitales de type t_{2g} (d_{zy}, d_{xz}, d_{yz})) et deux une symétrie σ (orbitales e_g (d_z^2, $d_{x^2-y^2}$)). Les orbitales e_g du fer se recouvrent ainsi avec les orbitales *p* de l'oxygène ayant la symétrie σ et les orbitales t_{2g} avec les orbitales *p* de l'oxygène ayant la symétrie π. Le recouvrement des orbitales de symétrie σ étant plus important que celui des orbitales de symétrie π, l'échange par les liaisons σ sera prépondérant. Les trois interactions par super - échange de la magnétite sont dues à :

- une interaction des triplets Fe(A) - O - Fe(B) faisant chacun un angle de 125°. Elle donne un fort couplage antiferromagnétique entre les sites A et B (J_{AB} = - 3,04.10^{-15} erg) entre un cation Fe en site A et un cation Fe en site B [SRI79, UHL95, BER97].
- une interaction des triplets Fe(A) - O - Fe(A) qui induit un couplage antiferromagnétique entre les sites A (J_{AA} = - 1,52.10^{-15} erg). Ce couplage est masqué par les interactions entre sites A et B [GRA03].
- - une interaction des triplets Fe(B) - O - Fe(B). Elle donne un très petit couplage ferromagnétique entre les sites (B). Cette interaction par super - échange est difficile à séparer de l'interaction par double échange car le recouvrement des orbitales t_{2g} du fer et *p* de l'oxygène est assez faible.

La magnétite présente enfin un faible double échange ferromagnétique entre les cations fer des sites B (J_{BB}=4,14.10^{-16} erg) [GOO63, COX95], qui est l'interaction magnétique principale entre les sites octaédriques. Le double échange est basé sur un transfert d'électron entre Fe^{2+} et Fe^{3+}. Le spin de l'électron supplémentaire du cation Fe^{2+} étant directement opposé à ceux des électrons du cation Fe^{3+}, le transfert ne sera possible que si les deux cations sont alignés ferromagnétiquement (figure II.18).

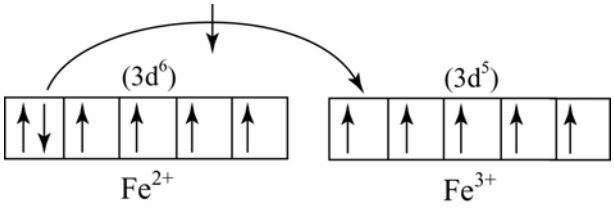


Fig.II.18 : Mécanisme du double échange entre Fe^{2+} et Fe^{3+} : le transfert d'électron est largement favorisé par un alignement ferromagnétique des cations.

Les cations Fe^{3+}(resp. Fe^{2+}) ont un moment de spin de 5 μ_B (resp. 4 μ_B) correspondant à *S*= 5/2 (resp. *S*=2). Ainsi, pour une maille, 8 cations Fe^{3+} ont leurs moments opposés à 8 cations Fe^{2+} et 8 cations Fe^{3+}. On obtient donc un moment net par formule unité de 4 μ_B qui est très proche des valeurs couramment observées de 4,1 μ_B (≈480 emu.cm^{-3} à 300K). En fait, une certaine proportion du moment magnétique est portée par les anions oxygènes, le moment moyen porté par les cations ferreux étant ainsi d'environ 3,4 μ_B ±0,2 μ_B [RAK78, ZHA91].

L'anisotropie magnétocristalline de Fe_3O_4 est relativement faible : la constante K_1 vaut $-1{,}3.10^5$ erg.cm^{-3} et comme elle est négative, les axes de facile aimantation sont parallèles aux directions <111>. Le champ coercitif est d'environ 310 Oe à 300K [MAR96] et compris entre 1000 et 1200 Oe en dessous de T_V, indiquant clairement un changement de l'anisotropie magnétique et donc de la structure cristallographique décrite précédemment. Fe_3O_4 possède également une faible magnétostriction dont les coefficients λ_{100} et λ_{111} sont respectivement égaux à $-19{,}5.10^{-6}$ et 78.10^{-6} à température ambiante.

Des mesures de résonance ferromagnétique [BIC49] ont permis de constater que l'axe de facile aimantation changeait au voisinage de la transition de Verwey. Parallèle à une direction <111> au-dessus de T_V, il devient parallèle à une direction <100> en dessous. Cette transition s'accompagne également d'une légère chute de l'aimantation à saturation [ARA92, MAR96, MAR97, DIM98, OGA98] et de la susceptibilité magnétique.

IV.1.2.b. Anomalies magnétiques

Les propriétés magnétiques des couches minces de Fe_3O_4 diffèrent de celles du cristal massif. L'étude pionnière sur ce phénomène a été réalisée par Margulies *et al.* pour des couches de Fe_3O_4 épitaxiées sur MgO(001). Plusieurs études [MAR96, MAR97, HOR04, MOU04] rapportent une forte chute du moment magnétique et de la rémanence lorsque l'épaisseur du film diminue quel que soit le substrat et la méthode d'élaboration utilisés. La saturation n'est pas atteinte même pour des champs externes dépassant plusieurs teslas. Certains résultats montrent que pour des épaisseurs inférieures à 5nm, les couches de magnétite deviennent superparamagnétiques. De plus, la valeur du champ coercitif des couches épitaxiées sur MgO ($\approx$ 200 Oe) est généralement plus faible que celle du volume (310 Oe). Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer ce comportement.

i. Couche « morte »

La première hypothèse consiste à imaginer une couche magnétiquement « morte » à l'interface. Cette fine couche existerait quelle que soit l'épaisseur totale et expliquerait le comportement magnétique des faibles épaisseurs de Fe_3O_4. Schedin *et al.* [SCH04-1, SCH04-2] concluent par exemple à l'existence d'une couche paramagnétique de FeO à l'interface avec le substrat. Cependant, des mesures Mössbauer ont montré que la structure magnétique à l'interface est identique à celle à l'intérieure de la couche [VOO98-2], résultat confirmé par Strijkers *et al.* [STR99].

ii. Contrainte épitaxiale

Une deuxième hypothèse considère la contrainte exercée par le substrat sur Fe_3O_4 [KLE95, MAR96, SEN97 CHE04, HOR04]. Cette contrainte apporte une anisotropie magnétoélastique supplémentaire et modifie donc ses caractéristiques magnétiques. Deux options sont envisageables : soit la couche de magnétite se relaxe avec l'augmentation de l'épaisseur déposée, soit le film est essentiellement contraint à l'interface et cette contribution interfaciale diminue aux fortes épaisseurs. Notons aussi que certains travaux indiquent une couche toujours contrainte sur MgO(001) pour une épaisseur supérieure à 400nm [MAR96]. Calculons l'énergie magnétoélastique E_σ due à une croissance pseudomorphe de Fe_3O_4 sur MgO(001). Nous avons vu au paragraphe IV.1.1.b que $\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}=f'=0{,}3$ % et $\varepsilon_{33}=-0{,}23$ %. La contrainte biaxiale σ est de 890,1 MPa. Pour $\lambda_{100}=-19{,}5.10^{-6}$ et $\psi=0$, l'énergie magnétoélastique selon les directions [100] et [010] valent :

$$E_\sigma^{100}=E_\sigma^{010}=-\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma\cos^2\psi=2{,}6.10^4\ \text{J.m}^{-3}=2{,}6.10^5\ \text{erg.cm}^{-3}$$

Les effets magnétoélastiques favorisent une aimantation perpendiculaire au plan de la couche (direction [001]). Ces deux termes sont du même ordre de grandeur (l'anisotropie magnétocristalline K_1 étant égale à $-1{,}3.10^5$ erg.cm^{-3}), se compensent et participent chacun aux propriétés magnétiques de Fe_3O_4 dans le cas d'une croissance pseudomorphe. Mais si la couche se relaxe, seule participera l'anisotropie magnétocristalline. La contribution de ces énergies d'anisotropie reste faible et n'explique pas totalement les anomalies magnétiques constatées.

iii. Effets des APBs

Enfin la dernière hypothèse est celle avancée par Margulies *et al.* [MAR96, MAR97] et partagée par la majorité des études traitant de ce phénomène. Ils détaillent le comportement magnétique anormal (approche très difficile de la saturation, dépendance de l'épaisseur…) de couches de magnétite épitaxiées sur MgO(001) et (110) et l'attribuent à des défauts structuraux intrinsèques de Fe_3O_4 comme les parois d'antiphase. Des études plus récentes [EER03-2, EER03-3, MOU04] ont constaté sur différents substrats une diminution de la densité d'APBs avec l'augmentation de l'épaisseur des couches. La chute de l'aimantation à saturation semble proportionnelle à la densité d'APBs. En effet, deux domaines structuraux séparés par une paroi d'antiphase peuvent être couplés ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement en fonction des liaisons établies à travers la paroi. Eerenstein [EER03-3] a résumé toutes les interactions magnétiques possibles à travers une APB tableau II.1.Certaines parois forment par exemple de nouvelles liaisons Fe(B)-O-Fe(B) à 180° permettant une très forte interaction antiferromagnétique par super-échange. Des domaines magnétiques se créent et les parois de domaines sont piégées sur les APBs « antiferromagnétiques ». La saturation de la couche de Fe_3O_4 est ainsi rendue très difficile. Bobo *et al.* [BOB01]

montrent une corrélation entre l'évolution de la taille des domaines magnétiques et la densité d'APBs. La taille moyenne des domaines magnétiques est d'un ordre de grandeur supérieure à celle des domaines délimités par les APBs. Ce résultat suggère que les APBs ne participent pas toutes à un couplage antiferromagnétique.

Interaction	Type et angle	Nature et force
Fe(B) - O - Fe(B)	super - échange, 180°	AF, fort
Fe(A) - O - Fe(A)	super - échange, ~140°	AF, fort
Fe(B) - O - Fe(A)	super - échange, ~120°	AF, fort
Fe(B) - O - Fe(B)	super - échange, 90°	F, faible
Fe(A) - O - Fe(A)	super - échange, ~70°	AF, faible
Fe(B) - Fe(B)	double - échange	F, faible
Fe(A) - Fe(A)	double - échange	AF, faible
Fe(B) - Fe(A)	double - échange	F, faible

Tab.II.1 : Liste des différentes interactions d'échange possibles à travers une APB. Cette liste précise la nature et la force de l'interaction.

Un modèle simple développé par B. Diény [DIE91 - 1] permet de déterminer la réduction du moment magnétique avec la densité d'APBs. La réduction du moment magnétique s'exprime par :

$$\Delta M = \frac{\rho_W \gamma}{H}$$

où ρ_W désigne la densité d'APBs, H le champ magnétique externe. Dans ce modèle, l'énergie de paroi de domaine magnétique par unité de surface γ est calculée en supposant un couplage antiferromagnétique à travers les parois et en négligeant l'anisotropie magnétocristalline. En développant, nous arrivons à l'expression :

$$\Delta M = C\rho_W \left(\frac{AM_S}{H} \right)^{1/2} \equiv M_S b H^{-1/2}$$

où A est la constante d'échange de Fe_3O_4, M_S est l'aimantation à saturation, C une constante et b un paramètre fonction de la densité d'APBs. Cette équation relie directement la densité d'APBs à la chute de l'aimantation à saturation. Moussy *et al.* [MOU04] ont validé expérimentalement ce modèle en comparant leur densité d'APBs et leur aimantation à saturation en fonction de l'épaisseur de couches de Fe_3O_4 épitaxiées sur Al_2O_3(0001). Néanmoins, la nature actuelle du couplage magnétique entre deux domaines séparés par une paroi d'antiphase est certainement beaucoup plus compliquée que ce qui est suggéré par le modèle.

Une autre anomalie a été rapportée par plusieurs études sur des couches de Fe_3O_4 refroidies sous champ [PEA60, HOR04] : les cycles d'hystérésis mesurés à faible température sont décalés le long de l'axe du champ. Ce décalage se fait toujours dans la direction opposée à celle du champ appliqué pendant la descente en température et

correspond à une anisotropie magnétique unidirectionnelle supplémentaire. Différents travaux décrivent un comportement identique pour des échantillons de Co - Zn ou de $NiFe_2O_4$ refroidis sous champ [BOO62, KOR96, VEN96]. Par exemple, Venzke *et al.* [VEN96] mesurent un décalage du cycle d'hystérésis pour des films de $NiFe_2O_4$ élaborés à 600°C, qui disparaît complètement après un recuit des couches à 1000°C. Plusieurs explications existent : certains auteurs pensent à des interactions d'échange antiferromagnétiques ou d'autres propriétés magnétiques dues à un effet d'interface avec le substrat. D'autres suggèrent plutôt des interactions entre les moments magnétiques de la phase cristalline ferrimagnétique avec une phase amorphe. Dans le cas des couches épitaxiées de Fe_3O_4, où cette phase amorphe n'existe pas, le décalage du cycle peut être causé par le changement de structure cristallographique à T_V. En partant d'une faible température ($T<T_V$), Horng *et al.* [HOR04] montrent qu'il augmente avec elle avant de disparaître à T_V. Chambers *et al.* [CH02] supposent que des moments magnétiques sont bloqués sur les APBs pendant le refroidissement sous champ. Un fort champ magnétique (même de 5 T) ne suffit pas à les renverser et ils participent ainsi à l'apparition d'une anisotropie supplémentaire. Les cycles d'hystérésis mesurés sont en fait des cycles mineurs.

iv. Conclusion

Nous avons vu que plusieurs hypothèses se confrontent sur le comportement magnétique anormal des couches minces de Fe_3O_4. Si les APBs semblent contribuer principalement à ce phénomène, les contraintes épitaxiales exercées par le substrat ne sont certainement pas à exclure, ces deux hypothèses pouvant coexister.

IV.1.3. Transport

IV.1.3.a. Demi - métallicité

Bien que les propriétés des ferrites aient été largement étudiées [BRA95], la structure électronique de Fe_3O_4 reste encore largement débattue [ZHA91, CHA95, ANI96, PAR97]. A température ambiante, la magnétite possède une faible conductivité $\sigma_{Fe3O4}=2.10^2\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ [MOT90] et devient isolante en dessous de T_V. L'engouement actuel pour l'étude de la magnétite provient de son caractère demi - métallique lorsqu'elle est conductrice : le courant n'est porté que par une seule population de spin, i.e. un courant polarisé à 100%. Son intégration dans des jonctions tunnel permettrait théoriquement d'obtenir une TMR infinie !

Dans les oxydes de métaux de transition, la bande de valence à caractère *2p* de l'oxygène est séparée de la bande vide *4s* du métal par une énergie de 4 - 6 eV [CAM72, ZAA85]. L'image la plus couramment utilisée pour représenter leur structure électronique est celle où les interactions chimiques sont principalement décrites par les

liaisons entre états *4s* et *3d* du métal et états ligands *2p* de l'oxygène. Les orbitales moléculaires se combinent alors en orbitales liantes et antiliantes qui constituent respectivement la bande pleine de valence et la bande vide de conduction. C'est la symétrie de l'environnement en oxygène du cation métallique qui détermine les différentes possibilités de liaisons, la description se fait alors couramment en utilisant la terminaison des orbitales moléculaires. En environnement octaédrique, les orbitales e_g (d_z^2, $d_{x^2-y^2}$) du métal sont dirigées vers les anions oxygène et ont un fort recouvrement avec les orbitales *2p* de ceux-ci, formant une liaison σ. Les liaisons t_{2g} (d_{zy}, d_{xz}, d_{yz}) du métal ne sont pas dirigées vers les anions oxygène et forment ainsi une liaison π, moins hybridée que la liaison σ des orbitales e_g, avec les orbitales *2p* de l'oxygène. Il s'opère une levée de dégénérescence des niveaux *3d* du fer par le champ cristallin (ou champ ligand), les orbitales t_{2g} ayant une énergie plus basse que les orbitales e_g. Ceci s'inverse dans le cas d'un environnement tétraédrique. De plus, un terme d'échange entre électrons *3d*, issu de la répulsion coulombienne et du principe de Pauli, lève aussi la dégénérescence. Cette énergie d'échange, lorsqu'elle est supérieure au champ cristallin, sépare les bandes t_{2g} et e_g en quatre sous-bandes d'énergie croissante $t_{2g}\uparrow$, $e_g\uparrow$, $t_{2g}\downarrow$ et $e_g\downarrow$.

Cette propriété demi-métallique de Fe_3O_4 peut être vérifiée en observant le diagramme de bande à $T>T_V$ tiré des calculs de structure de bande électronique d'après Zhang *et al.* [ZHA91]. Ce diagramme est représenté sur la figure II.19. On voit que seuls les électrons de spin $\downarrow$ en sites octaédriques sont présents au niveau de Fermi. On remarque aussi que la bande $t_{2g}\downarrow$ des cations en sites tétraédriques est proche du niveau de Fermi. C'est pourquoi des défauts ou des impuretés peuvent rapidement étendre ces bandes jusqu'au niveau de Fermi et diminuer la polarisation de spin [GRA93]. L'obtention d'une forte polarisation impose des qualités chimiques et structurales particulièrement rigoureuses.

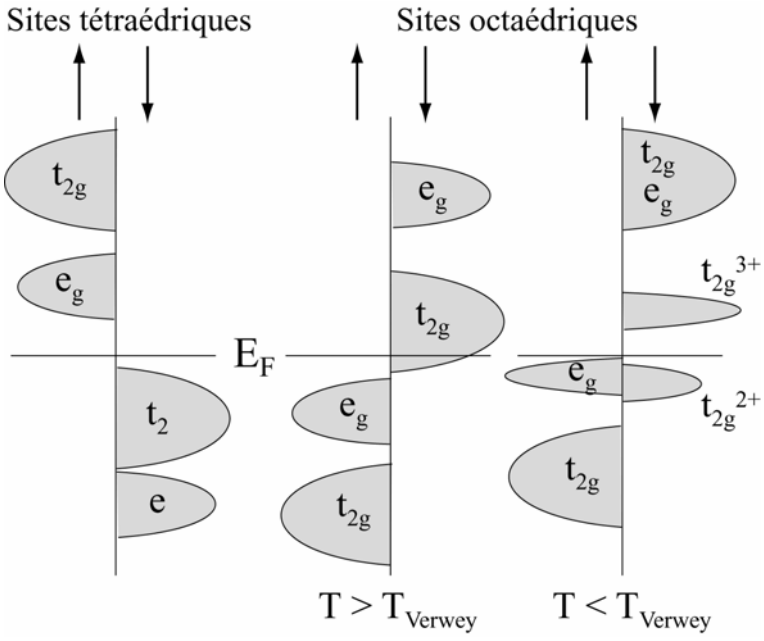


Fig.II.19 : Densité d'états de Fe_3O_4. Pour les cations en sites octaédriques sont donnés les diagrammes de bandes à $T<T_V$ et à $T>T_V$.

Comme pour les propriétés magnétiques, les couches minces de magnétite révèlent un comportement anormal dans les mesures de transport, notamment une augmentation de la résistivité avec une diminution de l'épaisseur des couches. Eerenstein *et al.* [EER02-1, EER02-2] ont établi une corrélation directe entre la densité d'APBs et l'accroissement de la résistivité. Ils ont ainsi pu développer un modèle permettant de relier la variation de résistivité à la taille des domaines et à la largeur des parois de domaines. D'autres auteurs montrent également une forte sensibilité des propriétés électriques à la stoechiométrie de Fe_3O_4 [ARA86, ARA 92].

IV.1.3.b. Oxydes à valence mixte

Beaucoup d'oxydes métalliques « à valence mixte » contiennent un élément de transition auquel on ne peut assigner un degré d'oxydation entier. Généralement ces oxydes présentent un ordre de charge. Cette catégorie comprend non seulement des composés non stoechiométriques ou dopés comme certaines manganites, mais aussi des composés stoechiométriques comme Ti_4O_7 ou Fe_3O_4. On peut alors soit associer un degré d'oxydation entier aux éléments concernés (Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le cas de la magnétite), soit donner un degré d'oxydation global et donc fractionnaire ($Fe^{2,67+}$ pour Fe_3O_4). En fait, trois catégories d'ordre de charge peuvent être définies dans les oxydes de métaux de transition [COX95] :

- Les oxydes ayant des éléments métalliques avec des degrés d'oxydation bien distincts, dans lesquels aucun phénomène électronique lié à un transfert de charge n'a lieu.
- Les oxydes dans lesquels des états d'oxydation différents pour les atomes métalliques peuvent être observés, mais dont les énergies sont suffisamment faibles pour permettre un état semiconducteur.
- Les oxydes dont les éléments métalliques ont un degré d'oxydation égal et fractionnaire avec une bonne conductivité.

La conductivité de ces oxydes est mal comprise. La localisation des électrons émerge d'une combinaison complexe du champ de potentiel des défauts, du désordre structurel et des interactions avec le réseau cristallin (environnements atomiques de géométries distinctes dues à la différence du degré d'oxydation, polarons...). Fe_3O_4 se situe entre les deux derniers types d'oxyde. Il est difficile de décrire le comportement électronique des cas intermédiaires entre métaux et isolants. Les états *3d* partiellement occupés ont un caractère différent, selon qu'ils sont dans un oxyde ou dans un métal magnétique : dans le premier ils semblent plutôt localisés, alors que dans le second ils paraissent délocalisés. Il faut donc s'interroger sur la validité du choix d'un modèle, que ce soit le modèle ionique (localisation), ou la théorie des bandes (délocalisation).

IV.1.3.c. Modèles proposés pour le transport électronique de Fe_3O_4

i. Modèle de Mott - Hubbard

Dans les modèles des bandes, le traitement de corrélations électroniques est très complexe. Une approximation, basée sur les idées de Mott [MOT49, MOT61] et de Hubbard [HUB64-1, HUB64-2], consiste à ne considérer les interactions électrons-électrons que lorsque ceux-ci sont sur le même atome. Dans ce modèle, la bande interdite provient de la répulsion entre électrons de la bande *d* partiellement occupée. Cette répulsion crée des transitions vers la bande de valence. L'évolution vers un état métallique se fera si l'énergie qui lui est associée est comparable à la largeur de bande des états liés aux transitions.

ii. Modèle du transfert de charge

Le modèle de transfert de charge est généralement utilisé dans le cadre de la présence d'impuretés [COX95]. Il correspond à la situation où un électron est excité de la bande de valence vers une impureté (lacune par exemple), ou d'une impureté vers la bande de conduction. L'observation dans certains oxydes magnétiques d'une bande de valence avec un caractère plus ligand *p* que métal *d* a conduit à les considérer comme isolants à transfert de charge au lieu d'isolants de Mott - Hubbard [ZAW84, ZAA85].

iii. Modèle des polarons

Dans certaines conditions, un porteur peut polariser le réseau environnant. Cette polarisation est répartie selon deux contributions : une première due à des effets purement électroniques, et une seconde provenant du déplacement des ions. Les deux effets se distinguent par leur fréquence, la première étant supérieure à la seconde de plusieurs ordres de grandeur. A une charge *e* localisée dans une sphère dont le rayon vaut quelques distances interatomiques correspond une certaine énergie de polarisation (≈1 - 2 eV dans les oxydes). Lorsqu'un électron se déplace dans une bande, la polarisation ionique est trop lente pour le suivre directement et cette énergie ne peut le stabiliser. Mais comme l'énergie gagnée par une délocalisation dans une bande est de l'ordre de la demi-largeur de celle-ci, si l'énergie du polaron devient plus grande que cette demi-largeur, la localisation du porteur sera favorisée. On parlera alors de « small polaron » issu du modèle de Ihle-Lorenz [IHL84, IHL85, IHL86]. Une forte interaction électrons-phonons est nécessaire à l'apparition de ces polarons. Celle-ci se traduit par une bande de conduction relativement étroite. Le plus souvent, les déplacements de ces « small polarons » ont lieu via des sauts activés thermiquement. Notons que dans le cas où la mince bande polaronique est corrélée au caractère magnétique des porteurs (« spin polaron »), il peut s'en suivre un élargissement de la bande de conduction sous l'application d'un champ magnétique et donc une augmentation de la conductivité. Il

existe aussi un autre type de polarons, appelé « large polarons ». Ces derniers sont bien plus étendus que les « small polarons » et bien qu'ils ne localisent pas les porteurs, ils influencent fortement leurs masses et leurs mobilités [MOT95].

iv. Valence mixte et double - échange

La valence mixte dans les oxydes est souvent associée à un état métallique. Ce n'est pas toujours le cas car des défauts ou des polarons peuvent induire une localisation des charges. Fe_3O_4 (comme certaines manganites) est un exemple intéressant d'oxyde métallique à valence mixte. La conduction est liée à l'ordre ferromagnétique des cations. Le mécanisme de double - échange à l'origine d'un couplage ferromagnétique entre les sites B décrit précédemment permet un échange électronique simultané de deux cations avec un anion oxygène. Dans Fe_3O_4, les cations Fe sont trop éloignés pour interagir directement et créer une bande de conduction. L'interaction doit se faire via les atomes d'oxygène. Mais les orbitales *2p* de ces derniers sont pleines, interdisant un transfert électronique avec un cation voisin. Le transfert s'effectue en fait par la mise en commun d'un électron délocalisé entre deux cations Fe^{3+} et un anion O^{2-} vers un cation Fe^{3+}. L'apparition du couplage ferromagnétique, issu du gain d'énergie créé par la délocalisation, provient de deux effets :

- un fort couplage d'échange (règles de Hund) qui fixe la direction du spin de l'électron ajouté au cation Fe^{3+}
- le fait que les orbitales *2p* de l'oxygène soient pleines implique la conservation du spin lors de l'échange.

Le double - échange est donc à l'origine des propriétés de conduction des oxydes à valence mixte. Mais le gain d'énergie apporté par une telle délocalisation est faible. Des distorsions du réseau plus favorables énergiquement interviennent et réduisent son amplitude.

v. Confrontation des modèles dans le cas des oxydes de fer

Les modèles décrits précédemment définissent deux catégories d'oxydes : isolants de Mott - Hubbard ou isolants à transfert de charge. Les oxydes du début de la série des métaux de transition sont des isolants de Mott - Hubbard alors que ceux de la fin (Ni, Cu) sont des isolants à transfert de charge. Les oxydes de fer sont à l'interface entre les deux catégories. Des études de photoémission montrent que α - Fe_2O_3 doit être considéré comme un isolant à transfert de charge [FUJ86, LAD89, DRA92, MA93]. Pour Fe_3O_4, différents travaux, pourtant en accord du point de vue expérimental, concluent de manière opposée à un isolant de Mott - Hubbard [MA93] ou à un isolant à transfert de charge [LAD89]. Cependant, la présence de « small polarons » a pu être mise en évidence dans la magnétite [DEG87]. En utilisant ce modèle, on constate que la répulsion coulombienne inter - site produit une importante interaction entre « small - polarons » donnant naissance à une faible bande de conduction à $T < T_V$. Mais à $T > T_V$, la conduction

par « small polarons » activés thermiquement devient prédominante et la conductivité augmente.

vi. Modification des propriétés de transport

Dans les couches minces de magnétite, comme les propriétés magnétiques, les mesures de transport révèlent un comportement anormal, notamment une augmentation de la résistivité avec une diminution de l'épaisseur des couches. Eerenstein *et al.* [EER02 - 2] ont établi une corrélation directe entre la densité d'APBs et l'accroissement de la résistivité. Ils ont ainsi pu développer un modèle permettant de relier la variation de résistivité à la taille des domaines et à la largeur des parois de domaines. D'autres auteurs montrent également une forte sensibilité des propriétés électriques avec la stoechiométrie de Fe_3O_4 [ARA86, ARA92].

IV.1.4. Transition de Verwey

La transition de Verwey est une caractéristique intéressante du Fe_3O_4. Son origine est encore âprement débattue à l'heure actuelle. Les premiers articles relatant un comportement anormal de la magnétite à basse température datent de près d'un siècle. Pendant les quatre décennies qui ont suivi, l'ensemble des phénomènes macroscopiques caractérisant la transition ont été découverts. Verwey fut le premier à en donner une interprétation en 1939 [VER39, VER47] : la phase basse température du Fe_3O_4 présenterait un ordre de charge et la transition, qui par la suite prit son nom, serait due à la destruction de cet ordre. Cette interprétation est assez largement acceptée mais reste toujours sujette à controverse. On retiendra plutôt une définition non polémique du phénomène : la transition de Verwey est caractérisée par un changement spontané et corrélé de la symétrie du réseau et de la conductivité électrique.

IV.1.4.a. Signatures expérimentales

L'observation des premières anomalies liées à la transition de Verwey aux alentours de T_V=120K date du début du XX^{ème} siècle. Elles ont en commun leur caractère macroscopique et sont observables pour des cristaux de magnétite naturelle. Quatre modifications des propriétés de Fe_3O_4 coexistent au passage de la température de Verwey :

- Magnétisme : c'est historiquement la première manifestation rapportée de la transition [WEI29]. Au passage de la transition, l'aimantation et la susceptibilité magnétique connaissent un faible saut discontinu (quelques %) à saturation. Ce saut est plus important à champ faible (≈1000 Oe) ou pour

une aimantation rémanente. De plus, l'axe facile d'aimantation passe d'une direction <111> pour $T > T_V$ à une direction <100> pour $T < T_V$ [LI32].

- Résistivité : il s'agit de la manifestation la plus spectaculaire. Lors de la transition, la résistivité augmente brusquement de deux ordres de grandeur [VER39, VER41, VER47] (transition métal - isolant) pour des couches épaisses. Cet accroissement sera moins abrupt pour des films minces.
- Chaleur spécifique : l'apparition d'un pic de chaleur spécifique à la transition a été observé très tôt [PAR26]. Cet effet est extrêmement sensible aux défauts dans les échantillons.
- Dilatation thermique : la transition de Verwey s'accompagne également d'une contraction discontinue (mais de faible amplitude) du matériau [BIC53]. Celle - ci est anisotrope, ce qui indique sans ambiguïté que la transition s'accompagne d'un changement de structure. De structure spinelle inverse à $T > T_V$, la structure devient monoclinique de groupe d'espace *Cc* à $T < T_V$ [IIZ82].

IV.1.4.b. Origines de la transition de Verwey

Nous ne ferons pas une description exhaustive des différents modèles pouvant expliquer la transition de Verwey et il est difficile de conclure tant les avis divergent. Il ressort cependant un avis consensuel entre les études pour une destruction à haute température d'un ordre de charge de la magnétite.

L'ordre de charge dans Fe_3O_4 est lié aux interactions coulombiennes avec une énergie d'ordre totale de quelques eV ($>10^4$K) alors que la transition de Verwey est observée à 120K. Anderson fut le premier à lever cette contradiction apparente en tenant compte de la géométrie particulière de la structure spinelle et enrichit l'idée d'ordre de charge développée par Verwey [AND56]. En utilisant un modèle d'Ising appliqué aux cations des sites B, il propose l'existence de deux échelles d'ordre, à courte portée (noté SRO pour Short Range Order) et à longue portée (Long Range Order, LRO). La transition de Verwey serait due à la destruction du LRO, tandis que le SRO serait peu affecté. Ce dernier s'atténuerait cependant progressivement avec l'augmentation de la température, et sa disparition complète expliquerait le comportement métallique de Fe_3O_4 à haute température.

Les sites B octaédriques de la structure spinelle sont rangés en tétraèdres, chaque site appartenant à deux tétraèdres adjacents (figure II.20). Dans cet arrangement, il est nécessaire de maximiser le nombre de paires + - . Ceci est obtenu en appliquant la condition dite d'Anderson d'avoir deux Fe^{2+} et deux Fe^{3+} par tétraèdre. Si l'on restreint les interactions aux plus proches voisins, des énergies identiques sont obtenues pour toutes les configurations remplissant les conditions énoncées ci - dessus et il n'y a plus de transition de Verwey possible. L'existence même d'une telle transition prouve donc que l'interaction électronique doit être considérée au moins jusqu'aux seconds voisins. Ce

serait la disparition de cette interaction, et donc de l'ordre à longue portée LRO, qui serait à l'origine de la transition. Des études complémentaires [SHE85, CHA95, ANI96, PAR97, RUD99] montrent que l'ordre de charge ne peut disparaître complètement au-dessus de 120K et subsiste à température ambiante.

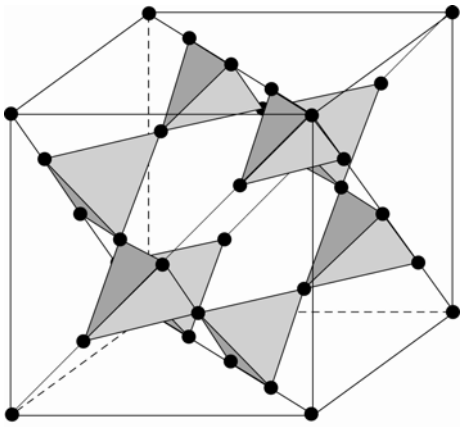


Fig.II.20 : Structure des sites B dans la maille de Fe_3O_4. Les tétraèdres formés par les sites B sont reliés par leurs coins.

De nombreux modèles, de plus en plus raffinés, ont été développés pour expliquer l'ordre de charge à basse température de Fe_3O_4, ainsi que la transition de Verwey. Des mesures réalisées par Résonance Magnétique Nucléaire [MIZ78] et par Mössbauer [HAR71] ont permis d'identifier plusieurs sites octaédriques de Fe^{2+} et Fe^{3+}, là où Verwey ne voyait qu'un type unique de site pour chaque cation. Ainsi Mizoguchi [MIZ78] identifie cinq sites B différents de Fe^{3+}. Plus récemment, Zuo *et al.* [ZUO90] ont mis en évidence l'importance des interactions électrons-phonons dans la stabilisation de la structure en confrontant plusieurs modèles.

Citons pour finir deux modèles phénoménologiques qui donnent une autre description de la transition de Verwey : la théorie de Strässler-Kittel des transitions de phase [STR65] (ce papier est plus général et ne précise pas le système choisi) et le modèle de Brabers-Walz-Kronmüller sur les interactions coulombiennes traitées dans une approche de type Madelung. [BRA99-1, BRA99-2, BRA00].

La transition de Verwey est très sensible à la composition [ARA86, ARA92] et à la qualité structurale de la magnétite, en particulier lorsqu'elle est élaborée en couches minces. Dans le cas d'un matériau de « mauvaise qualité » (non stoechiométrie, impuretés, défauts structuraux...), T_V est décalée assez rapidement vers les basses températures (<120K) et la transition finit par disparaître. Une transition de Verwey proche de 120K obtenue sur nos couches servira à déterminer si elles sont de « bonne qualité » ou non. Plusieurs travaux [MAR97, EER03-2, EER03-3, MOU04] établissent un lien direct entre la variation de T_V et la densité d'APBs. Pour une forte densité, la taille des domaines délimités par les parois peut devenir suffisamment faible pour inhiber en partie ou totalement l'ordre à longue portée (LRO) et la transition.

IV.1.5. Magnétorésistance de Fe_3O_4

Les premières études de magnétorésistance sur Fe_3O_4 datent de 1941 [MAS41]. Des magnétorésistances à fort champ (>10 kOe) et à bas champ avaient déjà été observées à l'époque. La magnétorésistance à bas champ pour $T>T_V$ est inférieure au % et est attribuée à l'effet tunnel inter-grains [MAS41, COE98]. Eerenstein *et al.* se sont

intéressés au transport électrique à travers des APBs [EER01, EER02-2, EER03-1, EER03-3]. Ils expliquent que les APBs à l'origine d'un couplage antiferromagnétique entre deux domaines jouent un rôle important dans la magnétorésistance pour les couches épitaxiées. La forte polarisation en spin du courant augmente la résistivité lorsque les électrons traversent une APB séparant deux domaines couplés antiferromagnétiquement. Un champ magnétique permet de diminuer le nombre de domaines magnétiques et donc la probabilité que le courant traverse une zone d'aimantation antiparallèle. L'absence de magnétorésistance à température ambiante pour un monocristal a été confirmée par Coey *et al.* [COE98] après un premier résultat dans ce sens obtenu par Gridin *et al.* [GRI96].

Les couches de Fe_3O_4 épitaxiées sur MgO(001) et $SrTiO_3$(001) présentent pour $T>T_V$ une magnétorésistance à fort champ légèrement supérieure au %. Mais les films de magnétite élaborés sur Al_2O_3(0001) ont un comportement qui diverge des films d'orientation [001], y compris ceux déposés dans les mêmes conditions sur $SrTiO_3$(001), avec une magnétorésistance de plus de 5% à fort champ. Quelques hypothèses existent pour expliquer cette différence. La magnétostriction de Fe_3O_4 est anisotrope, avec un signe opposé pour les directions <100> et <111> ($\lambda_{100}= -19{,}5.10^{-6}$ et $\lambda_{111}=78.10^{-6}$). Un champ appliqué selon une direction <100> ou <111> induit respectivement une contraction ou une expansion de la maille dans la direction d'application. L'influence créée par le champ magnétique sur la variation de longueur de la maille modifie l'ensemble des spectres de phonons et de magnons dans la magnétite. L'application du champ selon les directions <100> ou <111> change les distances interatomiques de manière sensiblement différente. Les propriétés de transport de Fe_3O_4 sont ainsi modifiées en fonction de la direction du champ magnétique et de sa valeur.

IV.1.6. Autres oxydes de fer

IV.1.6.a. Description

i. FeO (Wustite)

La wustite possède une structure cfc de type NaCl avec un paramètre de maille de 0,431nm. On peut représenter cette structure par deux sous-réseaux cfc de cations Fe^{2+} et d'anions O^{2-}. Les cations Fe^{2+} occupent seulement des sites octaédriques. FeO est très fortement métastable à température ambiante, et est souvent obtenu sous une forme sous-stoechiométrique $Fe_{1-x}O$. Le paramètre de maille diminue lorsque que x augmente. Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'une sous-stoechiométrie induit la création de cations Fe^{3+} (afin d'assurer la neutralité électrique) qui peuvent migrer en sites interstitiels d'environnement tétraédrique. Les défauts de structure ainsi obtenus ressemblent à une fraction de maille de Fe_3O_4 [COX95, DIM99].

Dans le cas stoechiométrique, la wustite est un isolant antiferromagnétique de bande interdite de 2,4 eV avec une température de Néel T_N=198K. Sa structure magnétique est identique à celle décrite précédemment pour NiO.

ii. γ - Fe_2O_3 (Maghémite)

La maghémite se trouve en moindre quantité dans la nature, loin derrière l'hématite ou la magnétite. Sa structure est une spinelle inverse assimilée à un cfc avec un paramètre de maille de 0,834nm, très proche de celle de Fe_3O_4. La formule de la maghémite s'écrit simplement $(Fe^{3+})[Fe_{5/3}{}^{3+},\square_{1/3}]O_4$ où $\square$ représente une lacune. Les parenthèses désignent les cations en sites tétraédriques et les crochets les cations en sites octaédriques de la structure spinelle définie par l'environnement en oxygène des différents cations. La cellule unité de la maghémite se compose de 32 anions O^{2-}, de 21,33 cations Fe^{3+} dont 8 sont en sites tétraédriques et 13,33 en sites octaédriques.

γ - Fe_2O_3 est un isolant ferrimagnétique dont la bande d'énergie interdite est égale à 2,5 eV. L'ensemble de ses propriétés magnétiques est gouverné par un super - échange antiferromagnétique entre sites tétraédriques et sites octaédriques. Les cations Fe^{3+}, avec S=5/2 ont un moment de spin de 5 μ_B. On obtient alors par maille 8 x 5 μ_B en sites tétraédriques et 13,33 x 5 μ_B en sites octaédriques. Le moment net par formule unité est ainsi de 3,33 μ_B.

iii. α - Fe_2O_3 (Hématite)

Si l'on considère seulement sa forme binaire (pure), l'hématite est l'oxyde de fer le plus présent dans la nature. Généralement de couleur sang (d'où son nom) en fines couches ou en éclats, l'hématite peut être aussi grise ou bleu sombre sous forme de cristaux.

L'hématite est de structure corindon similaire celle de α - Al_2O_3. Le réseau des atomes d'oxygène forme pratiquement un assemblage hexagonal compact (hcp), les cations Fe^{3+} occupant deux sites octaédriques sur trois. Les paramètres de maille sont a=0,504nm et c=1,377nm. L'hématite est un isolant avec une bande interdite de l'ordre de 1,9 - 2,2 eV.

Dans la structure hcp de l'hématite, le couplage entre les plans successifs selon la direction [0001] est antiferromagnétique par super - échange via l'oxygène entre ces plans. L'hématite possède une température de Néel T_N égale à 955K. A 260K, l'hématite subit une transition dite de Morin T_M. Cette transition est le produit d'une compétition entre anisotropies magnétocristalline et dipolaire, de signe opposé. Il en résulte, au - dessus de T_M, une rotation de 90° de l'ensemble des spins qui s'alignent dans les plans (0001). De plus, il apparaît un léger « canting » créant un alignement antiparallèle imparfait des deux sous - réseaux et un ferrimagnétisme très faible (de l'ordre du millième de chaque sous - réseau).

IV.1.6.b. Transformation inter - oxydes

Le processus d'oxydation du fer se fait plutôt par migration des cations de fer que par diffusion de l'oxygène. Il existe quasiment toutes les transitions possibles entre les oxydes de fer. Cependant, à température ambiante et à pression atmosphérique, les relations allant dans le sens de l'oxydation sont les plus favorisées par la thermodynamique.

i. $FeO \rightarrow Fe_3O_4$

Le FeO massif est fortement métastable à température et pression ambiantes, et s'oxyde facilement en Fe_3O_4. La création d'une lacune dans FeO implique, afin de conserver l'électroneutralité, la mise en commun de deux électrons provenant de deux cations Fe^{2+}. Il se crée ainsi deux cations Fe^{3+}. La réduction de l'énergie électrostatique, issue de la présence de cette lacune et des deux cations Fe^{3+} environnants, peut être réduite par la migration d'un cation Fe^{3+} vers un site interstitiel d'environnement tétraédrique en oxygène. Il se crée alors un complexe, dit « unité », comprenant un cation Fe^{3+} entouré de quatre lacunes. Au travers du passage d'une lacune, le regroupement de quatre complexes de ce type, autour du premier, crée un complexe plus gros ayant une structure proche de la spinelle de Fe_3O_4. Une telle structure possède 16 lacunes en sites B et 5 cations Fe^{3+} en sites A. Il existe un fort excès d'électrons dans cette structure (17 électrons), rapidement écranté par la présence, en sites B, des 27 cations Fe^{3+} restant nécessaires à l'électroneutralité. Catlow [CAT75] a montré qu'à basse température, cette structure à quatre « unités » est plus favorable que d'autres structures plus compactes, comme un empilement de trois complexes « unités », ou bien même un complexe « unité » seul.

ii. $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma - Fe_2O_3$

Le Fe_3O_4 et le $\gamma - Fe_2O_3$ ont une structure très proche de type de spinelle inverse. La différence stoechiométrique entre les deux composés peut se résumer à la substitution des cations Fe^{2+} de Fe_3O_4 par deux - tiers de Fe^{3+} et un tiers de lacunes dans le cas de $\gamma - Fe_2O_3$. On passe respectivement de $(Fe^{3+})[Fe^{2+},Fe^{3+}]O_4$ à $(Fe^{3+})[Fe_{5/3}{}^{3+},\square_{1/3}]O_4$. Cette substitution de cations par des lacunes réduit alors progressivement la température de Verwey (T_V=120K) de Fe_3O_4. D'après Leibbrandt *et al.* [LEI92], la migration des cations ferreux est très majoritairement responsable du processus d'oxydation dans les oxydes de fer et suit le modèle de courants couplés (cationique et électronique) de Fromhold et Cook [FRO66]. Elle favorise la création de lacunes dans la magnétite et forme ainsi de petites parties de maghémite. Cette oxydation favorisée par la thermodynamique est à l'origine de la difficulté d'obtention d'une phase pure de Fe_3O_4. Il est facile d'obtenir une phase intermédiaire entre Fe_3O_4 et $\gamma - Fe_2O_3$ avec une déficience cationique, ou bien des cations en sites interstitiels. La magnétite s'oxyde par exemple

en maghémite en effectuant un simple recuit à l'air à 500K [TAG81, SAT90]. Cette réaction subsiste à l'air et à température ambiante, mais avec une cinétique beaucoup plus lente. La réduction de la maghémite en la magnétite s'effectue au moyen d'un recuit à faible température et à une pression partielle d'oxygène minime.

iii. γ - $Fe_2O_3 \rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3

La maghémite a le même degré d'oxydation que l'hématite, la transition qui s'effectue est donc d'ordre structural. Cette transition irréversible, d'une structure cfc vers une structure hexagonale compacte, s'opère en recuisant la maghémite au - dessus de 700K [TRO90].

IV.2. Résultats expérimentaux

IV.2.1. Introduction

L'intégration de la magnétite dans le dispositif que nous souhaitons réaliser (cf Introduction) nécessite d'élaborer des films minces de très bonne qualité structurale et de contrôler leurs propriétés magnétiques. Les couches doivent être parfaitement continues, monocristallines et de très faible rugosité. Elles doivent de plus posséder des caractéristiques magnétiques proches de celles décrites précédemment. Nous présentons ici les résultats structuraux et magnétiques obtenus sur des couches simples épitaxiées de Fe_3O_4 sur MgO(001) et Al_2O_3(0001) de direction de croissance respective [001] et [111]. Les épaisseurs des films sont comprises entre 20nm et 50nm.

IV.2.1.a. Conditions d'élaboration

Les couches de Fe_3O_4 sont déposées par pulvérisation cathodique à partir de cibles de Fe_2O_3 en face à face. Les conditions d'élaboration ont été mises au point par D. Basso lors de son stage de DEA. Les cibles sont pulvérisées sous plasma pur d'argon par radio fréquence (RF). Fe_2O_3 se réduit naturellement pendant l'élaboration en l'absence d'oxygène dans le plasma. La température de croissance optimale à laquelle nous travaillons est 400°C. Pour une puissance de 100W et une pression du plasma de Ar de 5.10^{-3} mbar, la vitesse de dépôt est de $1{,}1.10^{-2}$nm.s^{-1}.

IV.2.1.b. Analyses spectroscopiques

Avant d'entamer des études structurales et magnétiques, nous avons vérifié par EELS et Mössbauer la qualité chimique des couches. Sur le spectre EELS d'une couche

de Fe_3O_4 observée en vue plane (figure II.21), seules apparaissent la raie K de l'oxygène et les raies L_2 et L_3 du fer. Après avoir retiré le fond continu et divisé le signal restant par la section efficace de chaque élément, nous obtenons un rapport Fe/O égal à 0,75 correspondant à la stoechiométrie exacte de Fe_3O_4.

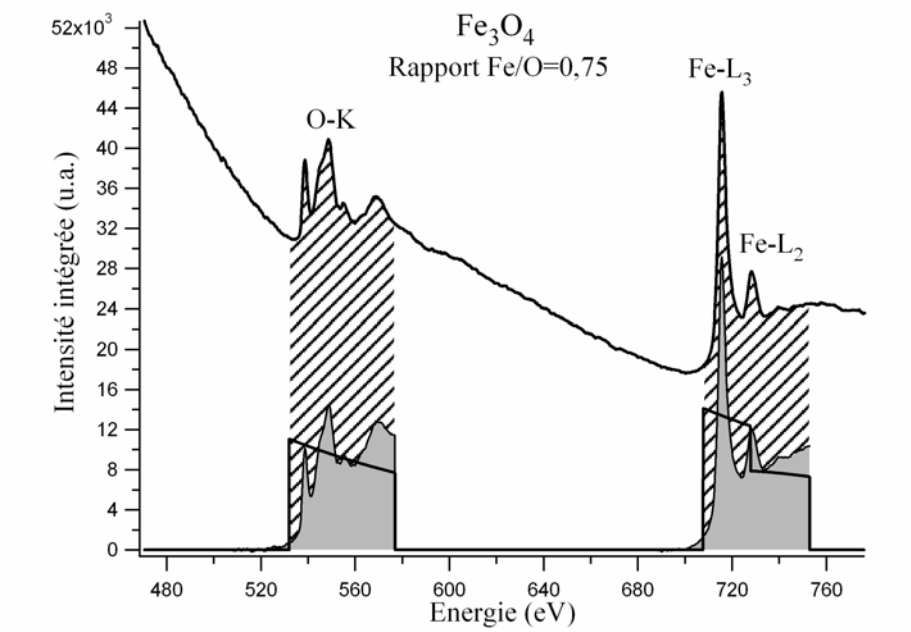


Fig.II.21 : Spectre EELS d'une couche de 50nm de Fe_3O_4. La raie K de l'oxygène et les raies L_2 et L_3 du fer sont indiquées.

Le spectre Mössbauer présenté figure II.22 a été réalisé à 300K sans champ magnétique sur un film épais de Fe_3O_4. Les résultats issus de la simulation de ce spectre sont reportés dans le tableau II.2. 36 % des Fe sont localisés sur les sites A et 64 % sur les sites B. De plus, seuls les cations Fe^{3+} sont présents sur les sites A. Rappelons que normalement les sites A contiennent uniquement des cations Fe^{3+} et les sites B des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} en quantité égale. Ainsi 33 % des Fe sont en sites A et 66 % en sites B. Les valeurs mesurées sont donc très proches de ce qui est prévu théoriquement.

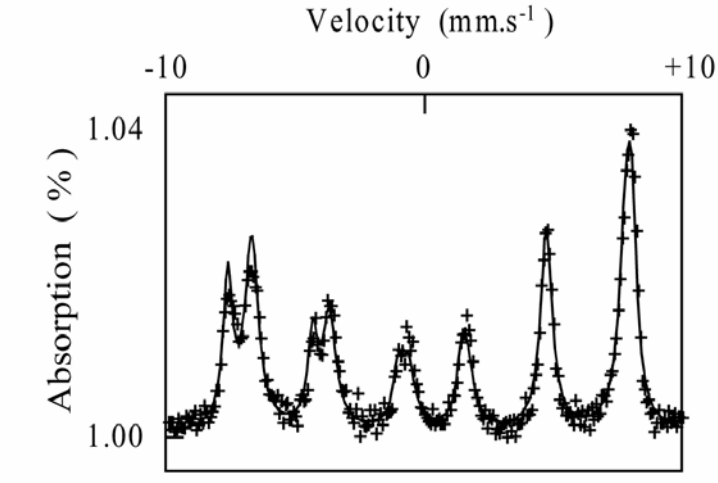


Fig.II.22 : Spectre Mössbauer sans champ et à 300K d'une couche de 187,5nm de Fe_3O_4. Les croix correspondent à la courbe expérimentale et le trait plein à la simulation dont les paramètres hyperfins sont donnés au tableau II.2.

	IS ($mm.s^{-1}$)	2ε ($mm.s^{-1}$)	B_{hf}(T)	Quantité
Sites A	0,3 ±0,01	0,004 ±0,004	49,1 ±0,2	36 %
Sites B	0,63 ±0,01	0,038 ±0,004	45,6 ±0,2	64 %

Tab.II.2 : Paramètres hyperfins à 300K déterminés à partir de la simulation du spectre Mössbauer.
IS : Décalage relatif de l'isomère par rapport au fer α
B_{hf} : Champ hyperfin
2ε : Décalage quadrupolaire

Ces deux techniques (EELS et Mössbauer) indiquent clairement que nos couches sont de très bonne qualité chimique car elles possèdent une stoechiométrie et une répartition des cations de Fe sur les sites A et B identiques à celles d'un cristal pur de Fe_3O_4.

IV.2.2. Etudes structurales

IV.2.2.a. Couches élaborées avec un axe de croissance [001]

i. Croissance

Les images MET réalisées en section transverse montrent que les couches de Fe_3O_4 déposées sur MgO(001) sont continues, homogènes et peu rugueuses à cette échelle (figure II.23). En accord avec les études précédentes [KLE95, MAR96, MAR97, SEN97 CHE04, HOR04], le mode de croissance de la magnétite est parfaitement 2D. L'épitaxie de Fe_3O_4 sur MgO(001) ne pose pas de problème particulier. La structure propre de MgO et la faible différence paramétrique (f = - 0,3 %) entre les deux oxydes favorisent une croissance « cube sur cube ». La figure II.24 présente un cliché de diffraction électronique en vue plane d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 déposée sur MgO(001). Comme le paramètre de maille de la magnétite est le double de celui de MgO, les réflexions de type 400 (resp. 440) de Fe_3O_4 sont confondues avec les réflexions de type 200 (resp. 220) de MgO. La relation d'épitaxie déterminée à partir de la diffraction électronique s'écrit Fe_3O_4 (001) [100] // MgO (001) [100]. Les clichés RHEED (figure II.25) obtenus selon les azimuts correspondant aux directions [100] et [110] confirment également cette très bonne qualité épitaxiale et la faible rugosité de la surface de Fe_3O_4. La mesure de cette rugosité par réflectivité X (figure II.26) donne une valeur moyenne aux alentours de 0,5nm quelle que soit l'épaisseur de la couche. D'après les clichés RHEED, il ne semble pas y avoir de reconstruction ($\sqrt{2}x\sqrt{2}$)R45° de la surface (001) de Fe_3O_4 (cf paragraphe IV.1.1.c). La température de croissance (400°C) n'apporte certainement pas l'énergie nécessaire à la surface pour se reconstruire.

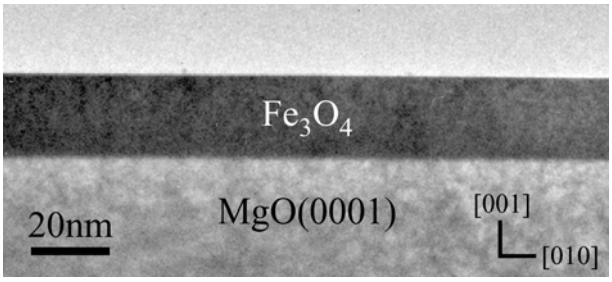


Fig.II.23 : Cliché MET en section transverse d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 déposée sur MgO(001).

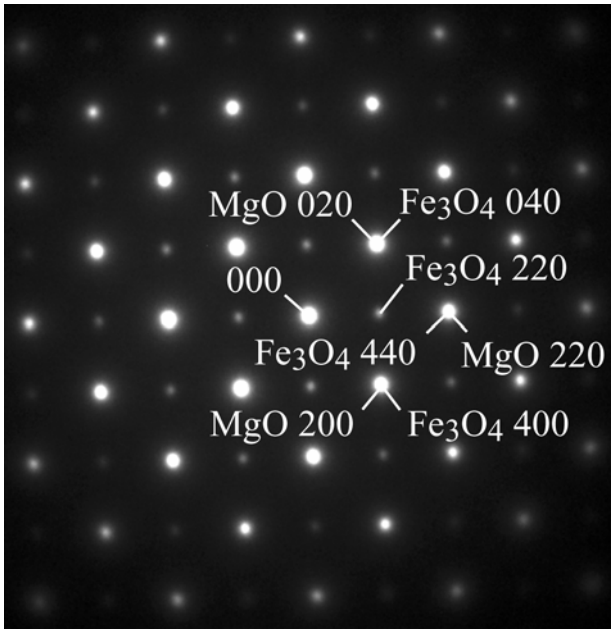


Fig.II.24 : Diffraction électronique en vue plane d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001).

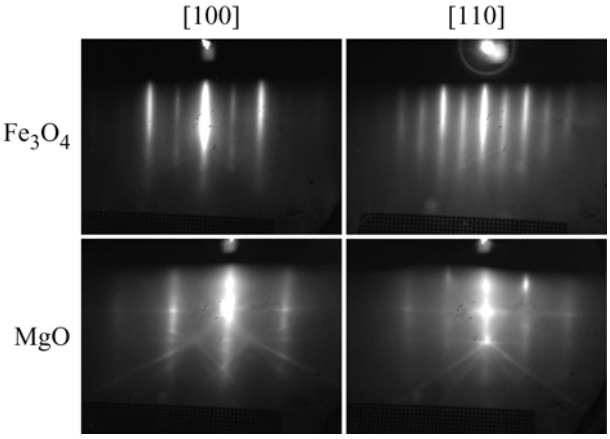


Fig.II.25 : Clichés RHEED d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001).

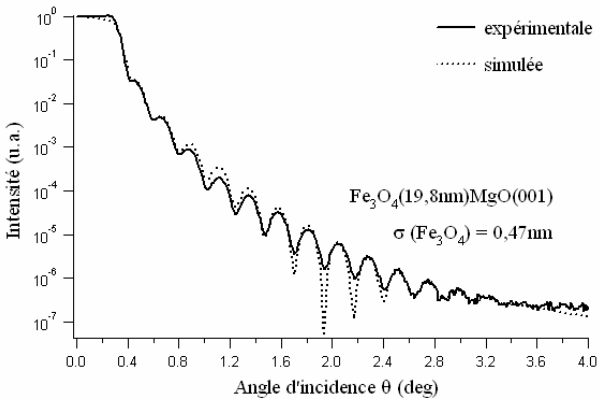


Fig.II.26 : Réflectivité X d'une couche de Fe_3O_4 (19,8nm) épitaxiée sur MgO(001).

Plusieurs observations MEHR ont été réalisées sur les films de Fe_3O_4. Les images montrent systématiquement une couche monocristalline et homogène. Il n'y apparaît pas de phase étrangère et l'interface Fe_3O_4/MgO est abrupte, sans rugosité apparente (figure II.27). La rugosité moyenne de cette interface mesurée par réflectivité X est égale à 0,3nm. La figure II.28 présente un agrandissement d'un cliché MEHR et une simulation de l'image obtenue à partir de la structure de Fe_3O_4. Cette simulation a été réalisée à l'aide du logiciel JEMS et correspond parfaitement à l'image que nous obtenons.

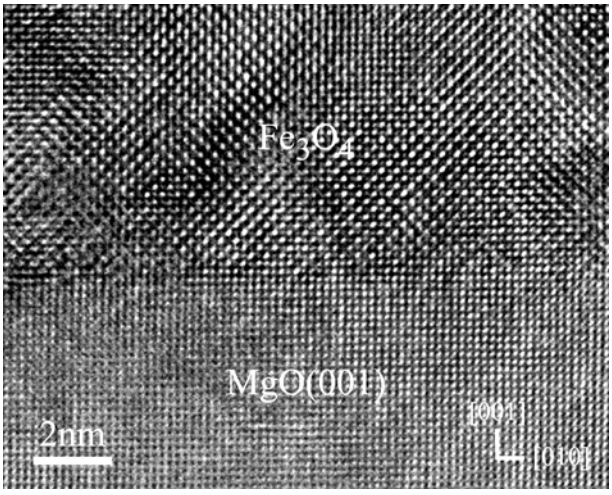
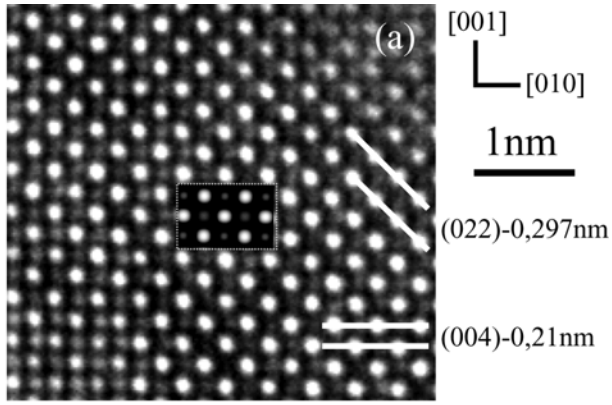


Fig.II.27 : Cliché MEHR en section transverse de l'interface Fe_3O_4/MgO(001).



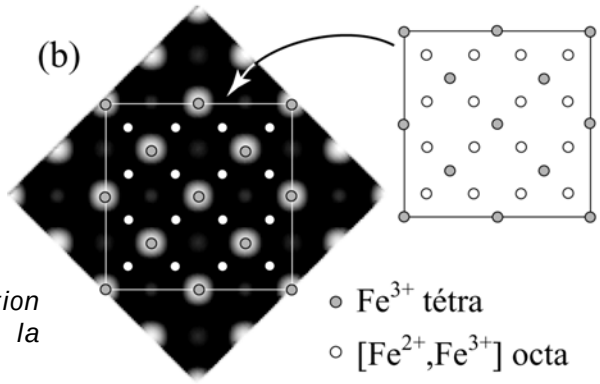


Fig.II.28 : Cliché MEHR en section transverse (a) et simulation (b) de la structure de Fe_3O_4 en axe de zone [100].

Nous avons mesuré le paramètre moyen hors-plan des couches de Fe_3O_4 par la diffraction X $\theta/2\theta$. Indépendamment de l'épaisseur déposée, le pic 400 de la magnétite se situe à 21,565° et correspond à une distance interréticulaire de 0,2095nm, soit un paramètre de maille hors-plan de 8,383nm. La maille de Fe_3O_4 est ainsi déformée tétragonalement avec une déformation ε_{33} résultante de -0,17 %. Nous avons vu que dans le cas d'une croissance pseudomorphe sur MgO(001) (paragraphe IV.1.1.b), la théorie de l'élasticité prévoit ε_{33}= -0,23 %, ce qui est proche de ce que nous obtenons. Fe_3O_4 est donc partiellement contraint sur MgO, avec une déformation moyenne $\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}=0,22$ % après calculs, donnant un paramètre dans le plan égal à 0,8415nm ($2xa_{MgO}$=0,84224 nm et a_{Fe3O4}=0,8397nm). La contrainte σ associée est de 652,7 MPa. La relaxation partielle de la couche de magnétite intervient certainement par l'intermédiaire de quelques dislocations de misfit à l'interface Fe_3O_4/MgO, comme le montrent certaines images MEHR (figure II.29).

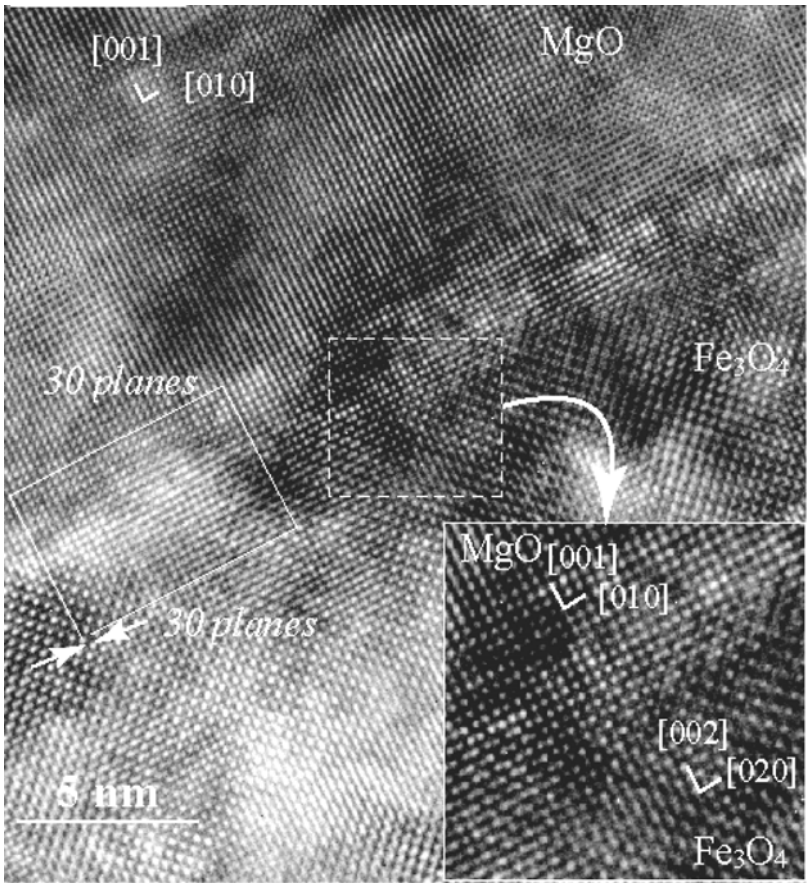


Fig.II.29 : Mise en évidence par MEHR de dislocations à l'interface Fe_3O_4/MgO(001).

ii. Parois d'antiphase

A l'instar de la plupart des études similaires sur les films minces de Fe_3O_4 [MAR96, MAR97, EER01, EER03 - 2, EER03 - 3], nous avons constaté une forte densité de parois d'antiphase (APB). En choisissant l'une des réflexions de type 220 de Fe_3O_4, il est possible de les mettre en contraste. Cependant, la densité d'APBs observée ne correspond pas à la densité réelle. Les APBs proviennent d'un décalage d'un des six vecteurs ¼<110> ou d'une combinaison entre eux. Il faudrait ainsi être capable de sélectionner toutes les réflexions de type 220 pour faire apparaître toutes les APBs. Les figures II.30 et II.31 présentent des champs sombres réalisés à partir d'une des réflexions de type 220 sur un échantillon étudié respectivement en vue plane et en section transverse. Sachant que l'on ne voit qu'une partie des parois, la densité d'APBs est très importante. Il ne semble pas y avoir de direction privilégiée due à un vecteur de décalage dominant. Les parois sont reliées entre elles et forment des domaines fermés dans la couche. La plupart des contrastes que les APBs génèrent sont relativement épais et indiquent que les parois sont rarement perpendiculaires à la couche mais plutôt inclinées par rapport à celle - ci. Il est impossible de déterminer leur vecteur de décalage à partir d'une seule observation en axe de zone, même en sélectionnant l'une après l'autre les réflexions de type 220 accessibles. Eerenstein résout ce problème en choisissant d'autres axes de zone ([116] et

[114]) et en réalisant des champs sombres à partir de nouvelles réflexions (151, 311 et 131) [EER03-3]. Selon les réflexions sélectionnées, les APBs seront visibles ou non. La comparaison des images permet alors de remonter directement à leur vecteur de décalage.

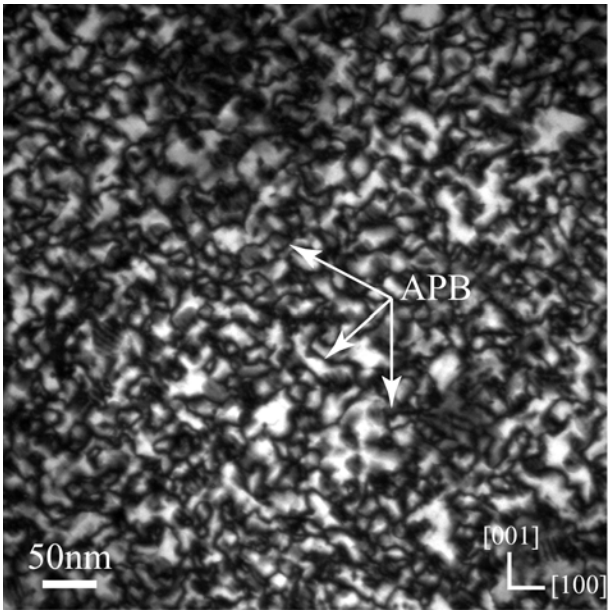


Fig.II.30 : Champ sombre (g=220 de Fe_3O_4) en vue plane d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001). Les contrastes noirs sont dus aux APBs.

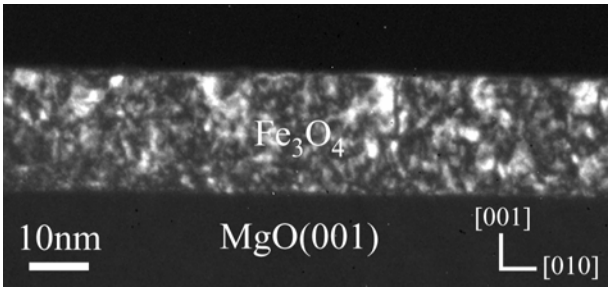


Fig.II.31 : Champ sombre (g=022 de Fe_3O_4) en section transverse d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001).

La figure II.32 montre un cliché MEHR en section transverse d'une APB. Le traitement de cette image par la méthode des phases [HYT97, HYT98, HYT03] (cf Annexe D) permet de déterminer les vecteurs de décalage possibles de l'APB. En sélectionnant sur la TF de l'image la réflexion 022 (figure II.33), nous obtenons après traitement un déphasage de π entre les plans (022) et $(0\bar{2}2)$ des deux domaines séparés par la paroi. Ce déphasage correspond à un vecteur de décalage égal à ¼[011] de la maille de Fe_3O_4. De la même façon, si on sélectionne une autre réflexion de type 220 à 90° de la précédente ($(02\bar{2})$ ou $(0\bar{2}2)$), le déphasage vaut toujours π et donne un vecteur de décalage respectivement de ¼$[01\bar{1}]$ ou ¼$[0\bar{1}1]$. Le vecteur de décalage apparent de l'APB est la somme des vecteurs obtenus pour deux réflexions à 90° l'une de l'autre. Il y a ainsi deux vecteurs de décalage possibles pour l'APB : ¼[010] (pour les réflexions 022 et $02\bar{2}$) ou ¼[001] (pour les réflexions 022 et $0\bar{2}2$).

Cependant, n'oublions pas que l'image observée est la structure de Fe_3O_4 projetée sur un plan. Les vecteurs que nous venons de déterminer sont donc une projection des vecteurs à l'origine des APBs. Puisque nous savons que ces dernières sont dues à l'origine à un décalage d'un vecteur ¼<110>, il est possible de remonter en partie au vecteur initial : le vecteur ¼[010] peut être une projection du vecteur ¼[110] ou du vecteur ¼ $[1\bar{1}0]$ et le vecteur ¼ [001] une projection du vecteur ¼[101] ou du vecteur ¼ $[\bar{1}01]$ (figure II.34). La paroi peut être contenue dans le plan (010) ou dans les plans

(110) et ($\bar{1}$10). Ainsi, pour chaque image haute résolution d'APB réalisée selon un axe de zone de type <100>, les vecteurs de décalage possibles sont les quatre vecteurs ¼<110> hors du plan de l'image (plan (100)). D'après les exemples d'APBs présentés au paragraphe IV.1.1.d (figures II.14 à II.17), nous voyons qu'il est difficile de préciser si le décalage intervient ou non dans le plan de la couche (plan (001)) et s'il est parallèle ou perpendiculaire au plan de la paroi. Si le vecteur de décalage est ¼[101] ou ¼[$\bar{1}$01], il est forcément parallèle à la paroi qui est contenue dans le plan (010) (figure II.34). Mais si ce vecteur est ¼[110] ou ¼[1$\bar{1}$0], il peut être parallèle ou perpendiculaire à la paroi. Le plan de l'APB sera soit le plan (110), soit le plan (1$\bar{1}$0). Dans ces deux cas, le plan de la paroi sera incliné de ±45° par rapport au plan de l'image. Cependant, les contrastes sont nets de part et d'autre de l'APB sur la figure II.32. Il est donc probable que le plan de la paroi ne soit pas incliné par rapport au plan de l'image et soit contenu dans le plan (010). Dans ce cas, l'APB est issue d'un des deux vecteurs ¼[101] ou ¼[$\bar{1}$01].

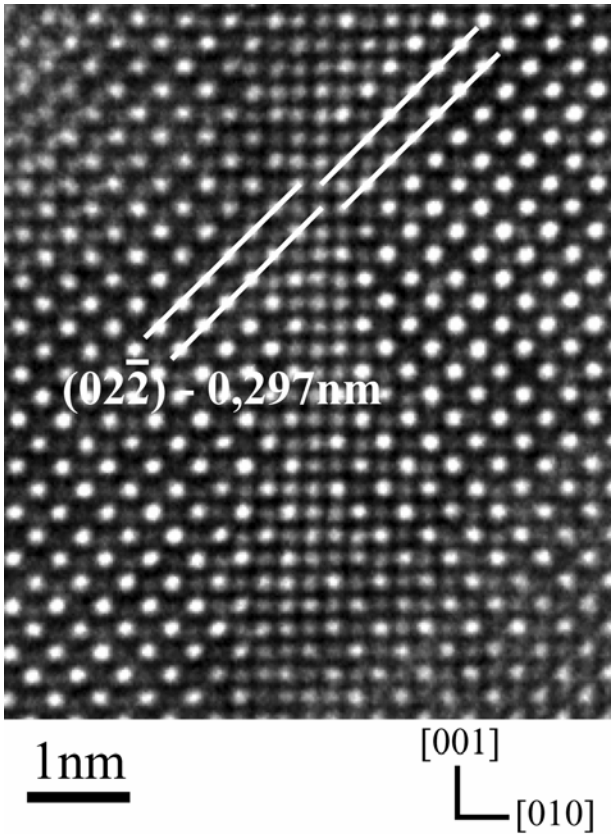


Fig.II.32 : Cliché MEHR en section transverse d'une APB perpendiculaire à la couche de Fe_3O_4.

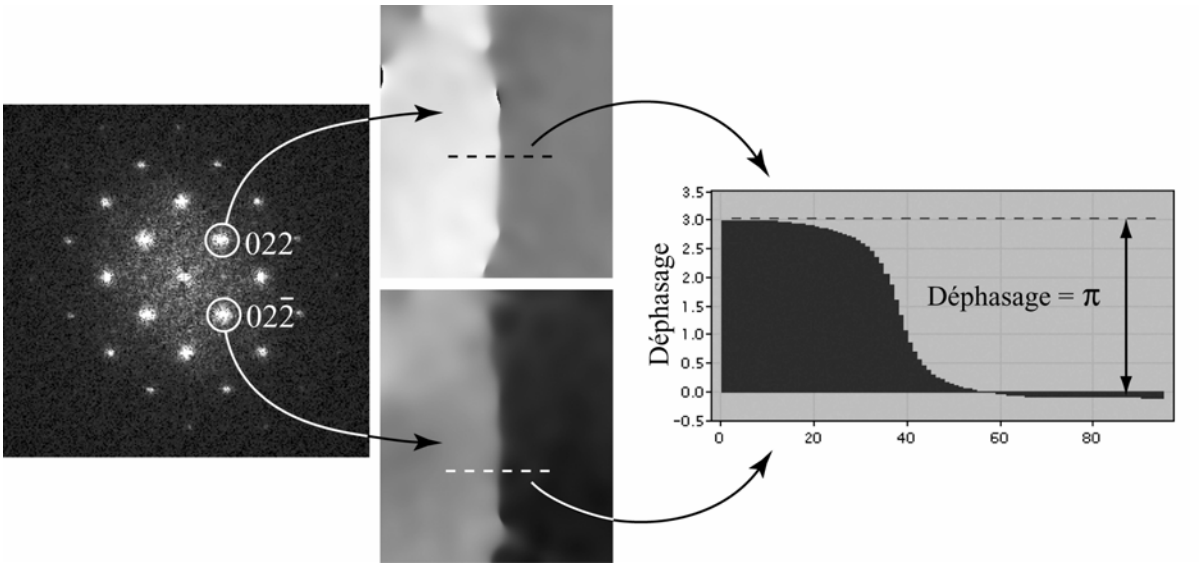


Fig.II.33 : Images de phase du cliché MEHR de la figure II.32. Le déphasage correspondant à la paroi est égal à π et permet de remonter aux vecteurs de décalage apparents.

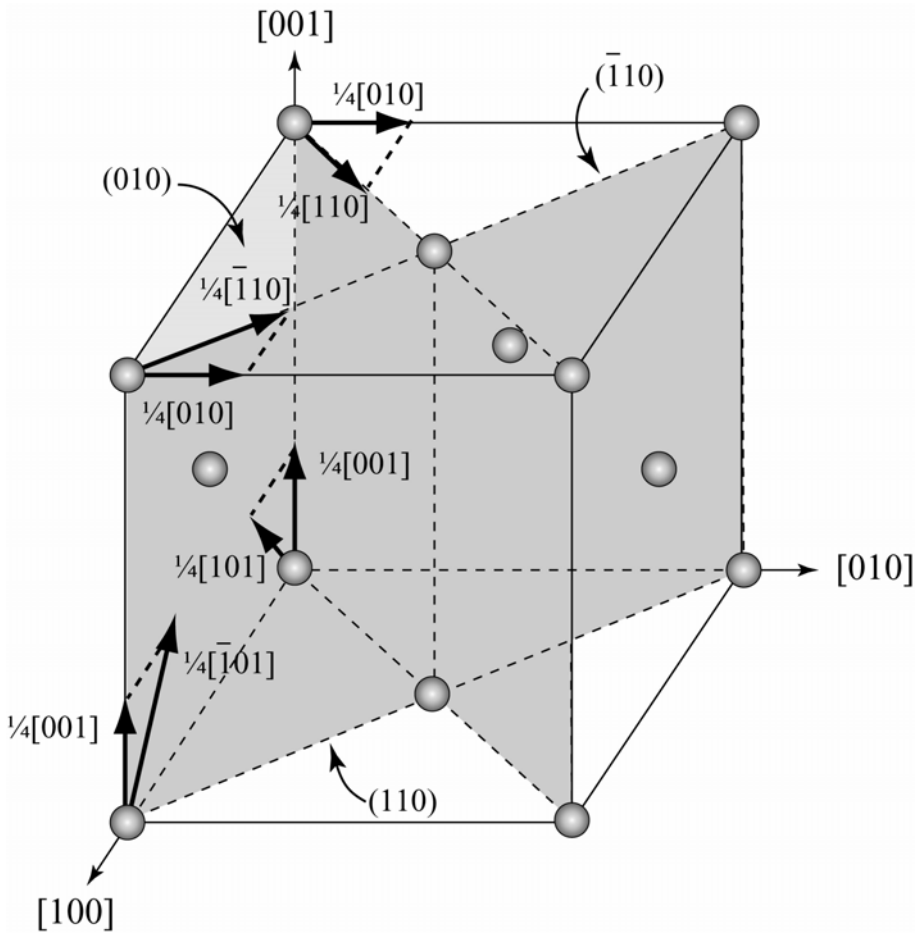


Fig.II.34 : Schéma représentant les différents vecteurs de décalage possibles pour l'APB de la figure II.32. La projection de ces vecteurs sur le plan de l'image (ici (100)) donne des vecteurs apparents de type ¼<100>.

En résumé, pour des observations selon un axe de zone <100> :

- en section transverse, les décalages dans le plan de la couche et deux des quatre décalages hors-plan apparaissent alors que les autres décalages hors-plan sont invisibles.
- en vue plane, seuls les quatre décalages hors-plan sont visibles.

Nous avons étudié de nombreuses APBs comme celle présentée figure II.32 due à un vecteur unique ¼<110>. Cependant, nous n'avons pas vu d'APB issue d'une combinaison de ces vecteurs.

iii. Conclusion

Les couches de Fe_3O_4 déposées sur MgO(001) sont parfaitement épitaxiées et de faible rugosité. La magnétite est contrainte, quelques dislocations de misfit permettant toutefois une relaxation partielle. L'interface Fe_3O_4/MgO est abrupte mais la couche présente de très nombreuses APBs.

IV.2.2.b. Couches élaborées avec un axe de croissance [111]

i. Croissance

La croissance de Fe_3O_4 sur Al_2O_3(0001) présente beaucoup de similitudes avec celle sur MgO(001). Le mode de croissance est toujours du type Frank-Van Der Merwe (cf Chapitre IV) avec une couche continue, homogène et peu rugueuse (figure II.35).

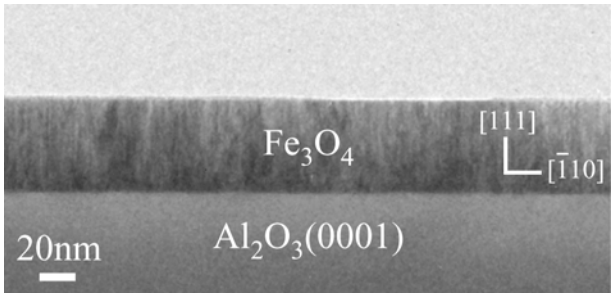


Fig.II.35 : Cliché MET en section transverse d'une couche de 50nm de Fe_3O_4 déposée sur Al_2O_3(0001).

En dépit du fort désaccord paramétrique entre les deux oxydes (8 %), la diffraction électronique de la figure II.36 montre la parfaite épitaxie de Fe_3O_4 par les réflexions multiples autour des réflexions principales. La relation d'épitaxie s'écrit ici : Fe_3O_4 (111) [$\bar{1}$10] // Al_2O_3 (0001) [$\bar{1}$100]. Les clichés RHEED obtenus selon les azimuts correspondant aux directions [$\bar{1}$10] et [11$\bar{2}$] de la couche témoignent également de la qualité épitaxiale et de la très faible rugosité de la couche (figure II.37). Les franges de diffraction sont fines et allongées. La mesure de la rugosité moyenne en surface par réflectivité X détermine une valeur aux alentours de 0,4nm indépendamment de l'épaisseur déposée.

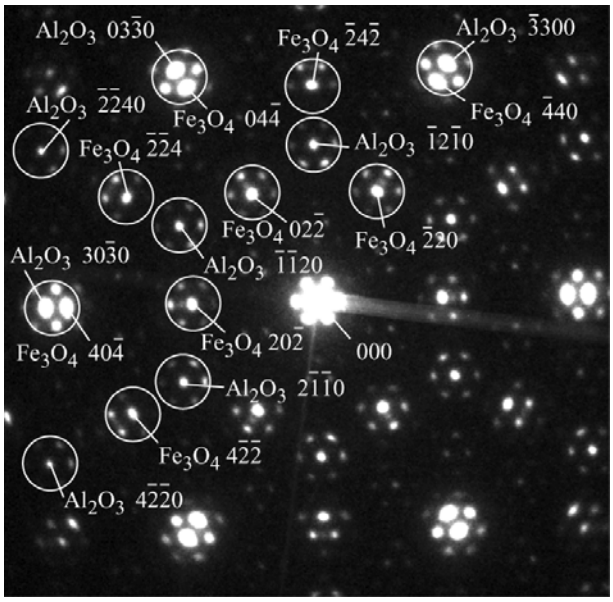


Fig.II.36 : Diffraction électronique en vue plane d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur $Al_2O_3(0001)$.

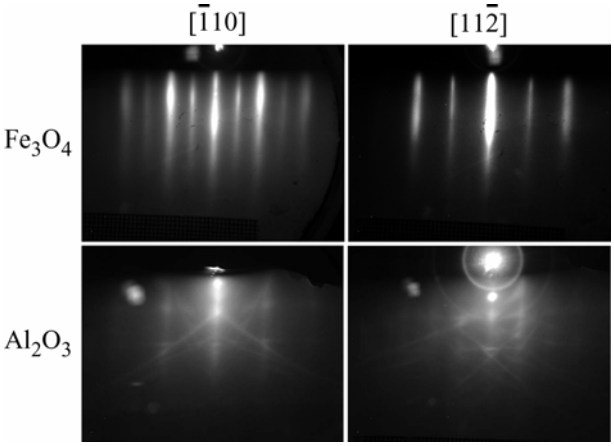


Fig.II.37 : Clichés RHEED d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur $Al_2O_3(0001)$.

La figures II.38 propose une vue MEHR en section transverse obtenue selon l'axe de zone $[11\bar{2}]$ d'une couche de Fe_3O_4 épitaxiée sur $Al_2O_3(0001)$. La couche est monocristalline, avec une interface Fe_3O_4/Al_2O_3 très propre. La valeur moyenne de la rugosité interfaciale déterminée par réflectivité X se situe autour de 0,5nm. A l'aide du logiciel JEMS, nous avons simulé l'image obtenue à partir de la structure de Fe_3O_4. La simulation coïncide avec le réseau que nous observons (figure II.39). L'imagerie haute résolution avec un correcteur d'aberration sphérique permet d'affiner les détails de cette structure (figure II.40).

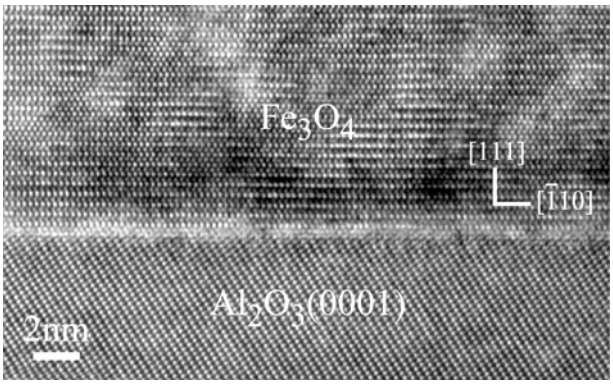


Fig.II.38 : Cliché MEHR en section transverse de l'interface $Fe_3O_4/Al_2O_3(0001)$.

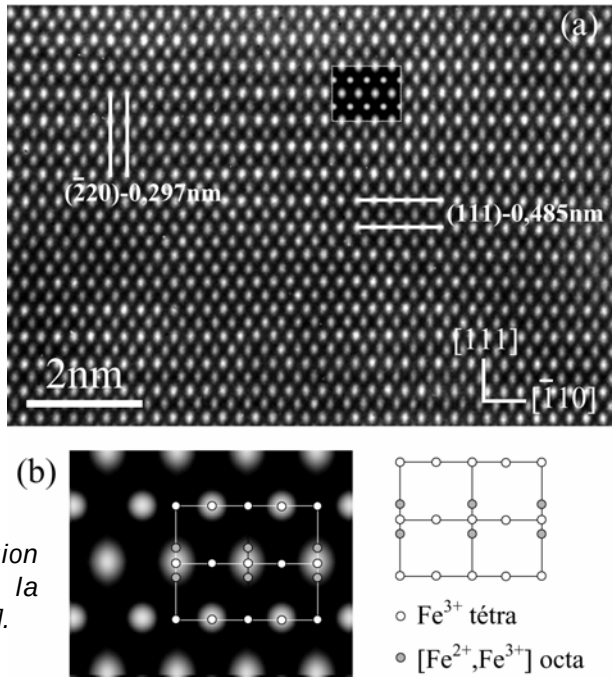


Fig.II.39 : Cliché MEHR en section transverse (a) et simulation (b) de la structure de Fe_3O_4 en axe de zone [111].

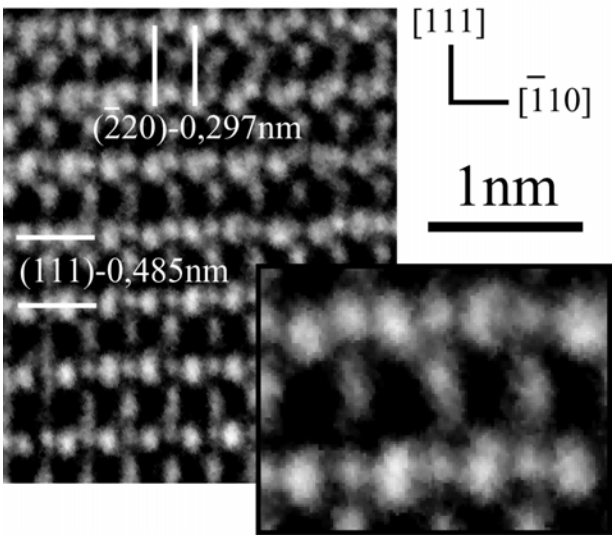


Fig.II.40 : Cliché MEHR avec un correcteur d'aberration sphérique de la structure de Fe_3O_4.

Quelle que soit l'épaisseur de la couche, les spectres de diffraction $\theta/2\theta$ situent le pic 222 de Fe_3O_4 à 18,53°. La distance interréticulaire correspondante est égale à la valeur théorique de 0,2424nm. En accord avec plusieurs études antérieures [KLE95, GOT00, GOT01, MOU04, SCH04 - 2], le fort désaccord paramétrique entre Fe_3O_4 et Al_2O_3 (8 %) semble ainsi favoriser une relaxation totale de la magnétite.

ii. Parois d'antiphase

Comme pour les couches élaborées sur MgO, les observations en champ sombre montrent la présence de très nombreuses APBs.

En vue plane, le champ sombre est obtenu en sélectionnant une des trois réflexions de type 220 dans le plan (en axe de zone [111], ces trois réflexions sont $\bar{2}20$, $\bar{2}02$ et $0\bar{2}2$). Les clichés de la figure II.41 ont été pris sur une même zone après avoir choisi chacune des réflexions de type 220 dans le plan. Les contrastes visibles dus aux APBs se divisent en deux catégories. La première catégorie correspond aux contrastes les plus nombreux sous la forme de lignes fines, orientées suivant les trois directions <112> dans le plan (α). Les contrastes de la seconde catégorie montrent des lignes plus épaisses, moins longues et parallèles aux trois directions <110> dans le plan (β). La zone diffuse autour de ces lignes indique que les APBs sont inclinées par rapport à l'axe de croissance au contraire des autres qui semblent être perpendiculaires à la couche. Pour les APBs dues aux lignes les plus fines (α), seules apparaissent deux des trois parois existantes. Par exemple, en sélectionnant la réflexion $\bar{2}20$, les parois parallèles à la direction [$\bar{1}$10] seront invisibles sur l'image correspondante. Elles deviendront visibles pour les champs sombres issus des deux autres réflexions du même type. Ces APBs sont parfaitement rectilignes et se rejoignent à certains endroits. La totalité des parois forme plusieurs domaines fermés.

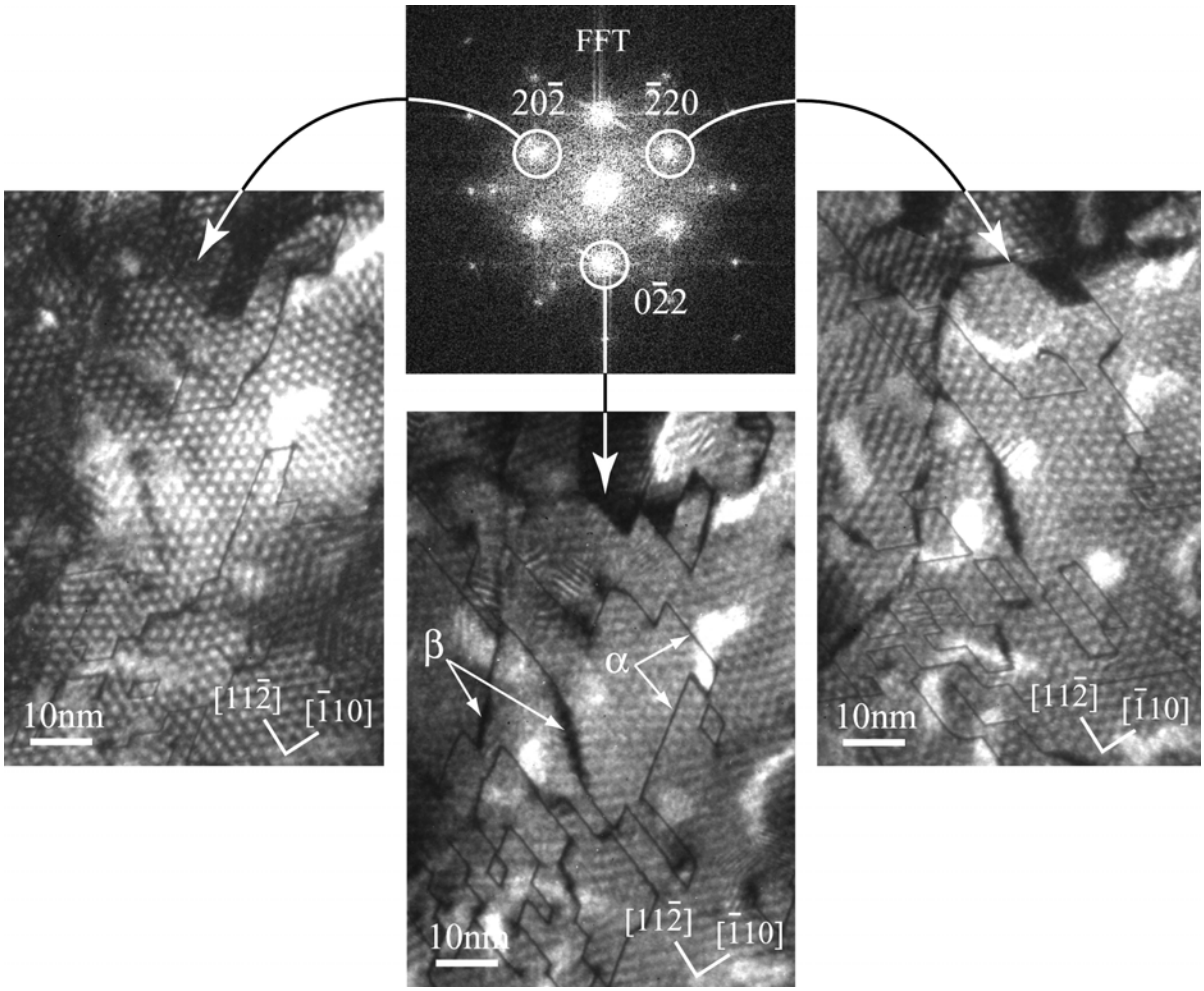


Fig.II.41 : Champs sombres en vue plane d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur $Al_2O_3(0001)$. Chaque image correspond à une réflexion de type 220 sélectionnée à partir de la diffraction électronique.

Les observations en MEHR mettent parfaitement en évidence le décalage cationique. La figure II.42 est un cliché obtenu en vue plane sur un dépôt de 20nm de Fe_3O_4 recouvert par une fine couche épitaxiée (2nm) de platine. La relaxation de Pt sur la magnétite est à l'origine des moirés présents sur l'image (cf Chapitre IV). Le cliché est traversé de parois orientées parallèles aux directions <112> dans le plan, et génèrent les contrastes les plus fins observés sur les champs sombres. A partir de la figure II.42, nous pouvons associer deux vecteurs de décalages à chaque APB. Par exemple, la paroi γ est parallèle à la direction $[11\bar{2}]$. Ses vecteurs de décalage sur l'image sont soit $1/12[11\bar{2}]$ (vecteur parallèle à la paroi avec un déplacement équivalent de 0,1714nm), soit $¼[\bar{1}10]$ (vecteur perpendiculaire à la paroi avec un déplacement égal à 0,297nm). Le vecteur $1/12[11\bar{2}]$ correspond en fait au vecteur de décalage ¼[110] projeté sur le plan de l'image. L'angle entre les directions $[11\bar{2}]$ et [110] vaut 54,74°. Le déplacement associé à ¼[110] est égal à 0,297nm. Une fois projeté sur l'image (plan 111), le déplacement devient égal à 0,1714nm, soit $1/12[11\bar{2}]$ (figure II.43). A partir des clichés en vue plane, il est ainsi difficile, pour chaque paroi parallèle aux directions <112>, de déterminer le vecteur de décalage d'origine, deux possibilités s'offrant à chaque fois.

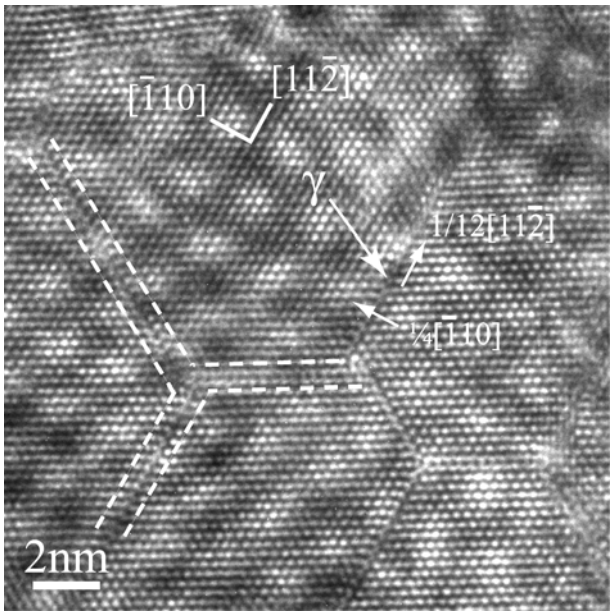


Fig.II.42 : Cliché MEHR en vue plane d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001). Les APBs visibles sont parallèles aux directions <112> dans le plan. Les moirés sont dus à une fine couche de 2nm de Pt qui recouvre Fe_3O_4.

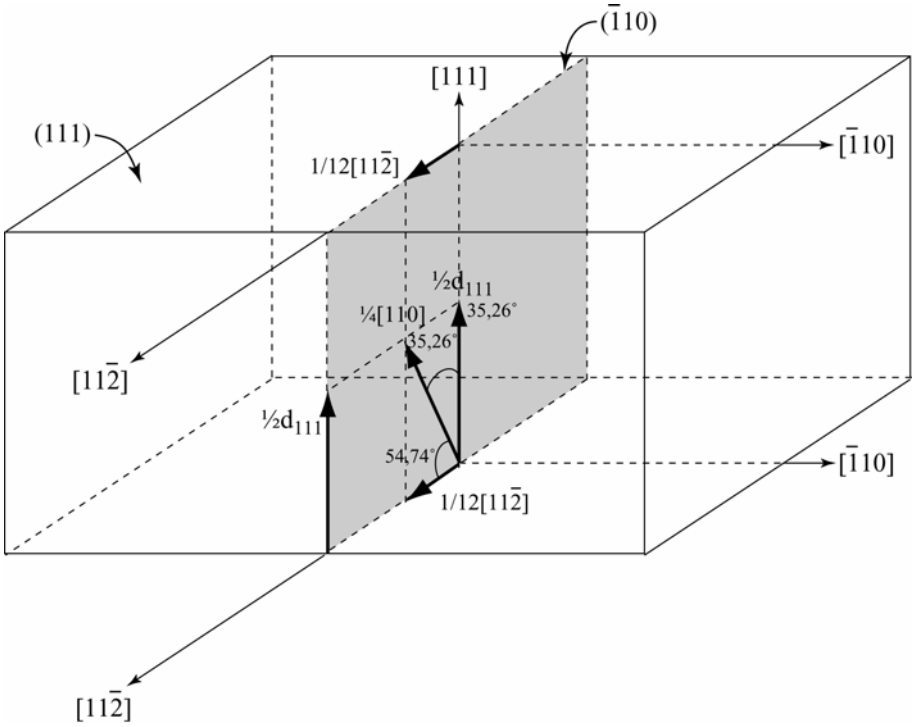
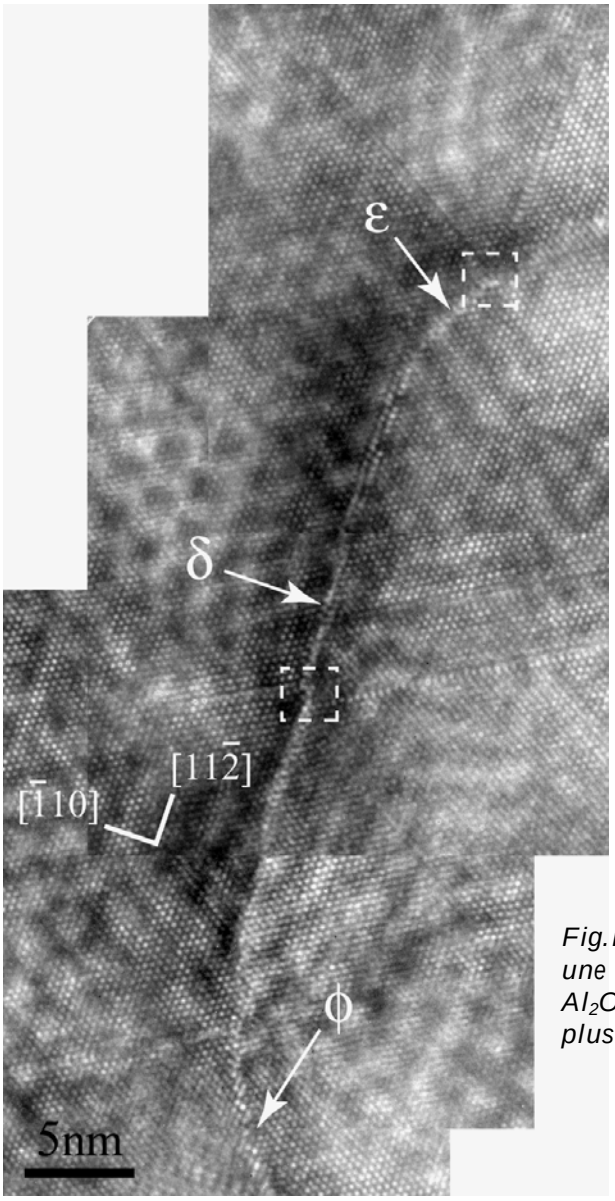


Fig.II.43 : Schéma d'une paroi perpendiculaire dans une couche d'orientation [111] due au vecteur de décalage ¼[110]. Les projections de ce vecteur sur les plans des images obtenues en vue plane (plan (111)) et en section transverse (pour un axe de zone [11$\bar{2}$], plan ($\bar{1}$10)) sont indiquées.

Nous avons observé en haute résolution très peu d'APBs parallèles aux directions <110> du plan. La figure II.44 présente la jonction de plusieurs APBs différentes. La paroi la plus longue (δ) est parallèle à une direction de type <112> ([11$\bar{2}$] dans notre repère) et ses deux extrémités sont jointes par des parois plus courtes (ε et ϕ), parallèles

à des directions de type <110> ([$0\bar{1}1$] pour ε et [$10\bar{1}$] pour ϕ). L'agrandissement de la paroi ε (figure II.45) montre qu'on peut lui associer aussi les deux vecteurs de déplacement 1/12[$\bar{2}11$] et ¼[$0\bar{1}1$] dans le plan. Mais cette fois - ci, le vecteur 1/12[$\bar{2}11$] est perpendiculaire à la ligne de la paroi et le vecteur ¼[$0\bar{1}1$] y est parallèle. Beaucoup d'autres APBs rejoignent les parois δ, ε et ϕ de la figure II.44. Comme pour les observations en champ sombre, il est intéressant de constater que certaines zones sont l'intersection de trois à quatre parois et semblent être des sites de nucléation d'APBs. Des défauts cristallins du substrat ou des impuretés sur la surface pourraient expliquer l'apparition de ces sites.



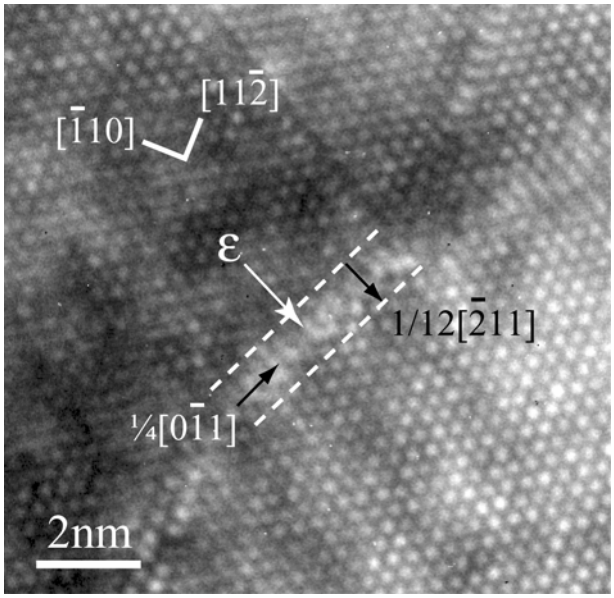


Fig.II.45 : Cliché MEHR de la paroi ε de la figure II.44. Cette APB est parallèle à la direction [$0\bar{1}1$].

Fig.II.44 : Cliché MEHR en vue plane d'APBs dans une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001). En encadré sont indiquées les zones où plusieurs APBs se rejoignent.

L'indétermination des vecteurs de décalage étudiés en vue plane peut être résolue par des observations en section transverse. Dans ce cas, les champs sombres sont réalisés en sélectionnant la réflexion 111 de la diffraction électronique. D'après la figure II.46, on constate que la couche est traversée de plusieurs APBs. Certains contrastes

indiquent qu'il existe des parois perpendiculaires au film, alors que d'autres sont inclinées par rapport à l'axe de croissance [111]. Les images MEHR apportent plus de précisions sur ces parois. La figure II.47 présente une APB perpendiculaire au plan du film étudiée selon un axe de zone $[11\bar{2}]$. En choisissant la réflexion 111 sur la TF de l'image, le traitement par la méthode des phases [HYT97, HYT98, HYT03] (cf Annexe D) montre un déphasage de π entre les plans (111) séparés par la paroi (figure II.48). Le déplacement correspondant à ce déphasage est égal à ½ d_{111}, soit 0,2424nm. Ce déplacement est une projection sur le plan de l'image du vecteur à l'origine de la paroi. En considérant l'angle de la paroi avec la surface (90° ici) et sachant que le décalage est dû à un vecteur de type ¼<110>, trois vecteurs de décalage sont possibles. Le plus évident est le vecteur ¼[110] : il est parallèle au plan $(\bar{1}10)$ et donne une paroi contenue dans ce plan (figure II.49). L'angle entre les directions [110] et [111] vaut 35,26°. Si on projette le déplacement associé au vecteur ¼[110] (0,297nm) sur l'axe [111], il devient égal au déplacement observé, soit ½ d_{111} (0,2424nm). De plus, l'orientation de la couche présente une symétrie d'ordre 3. En raisonnant de la même manière, le vecteur de décalage d'origine peut aussi être égal à ¼[101] ou à ¼[011], et la projection de ces vecteurs sur l'axe [111] donnera le même résultat (figure II.49). Les APBs résultantes sont contenues dans les trois plans {110} perpendiculaires à la couche. En vue plane, elles seront bien parallèles aux directions de type <112> dans le plan.

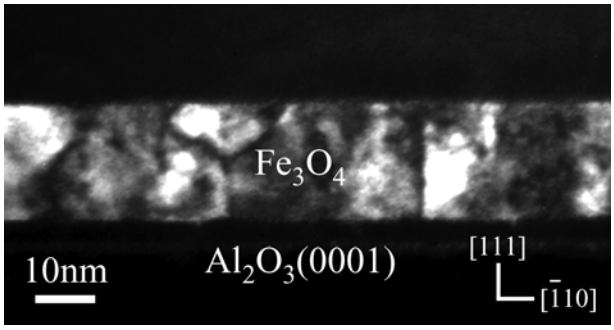


Fig.II.46 : Champ sombre (g=111 de Fe_3O_4) en section transverse d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur $Al_2O_3(0001)$.

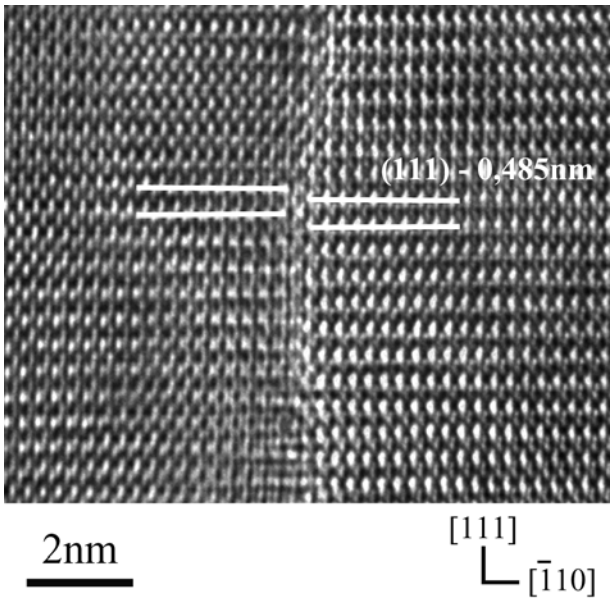


Fig.II.47 : Cliché MEHR en section transverse d'une APB perpendiculaire à la couche de Fe_3O_4.

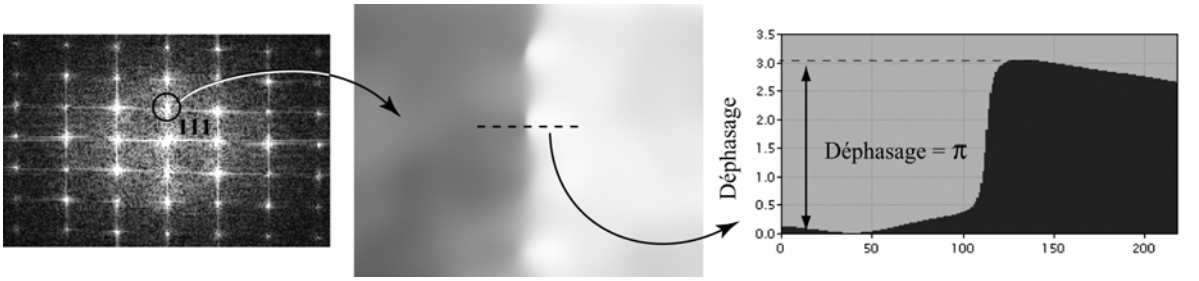


Fig.II.48 : Images de phase du cliché MEHR de la figure II.47. Le déphasage dû à la paroi est égal à π et correspond à un déplacement équivalent à ½ d_{111}.

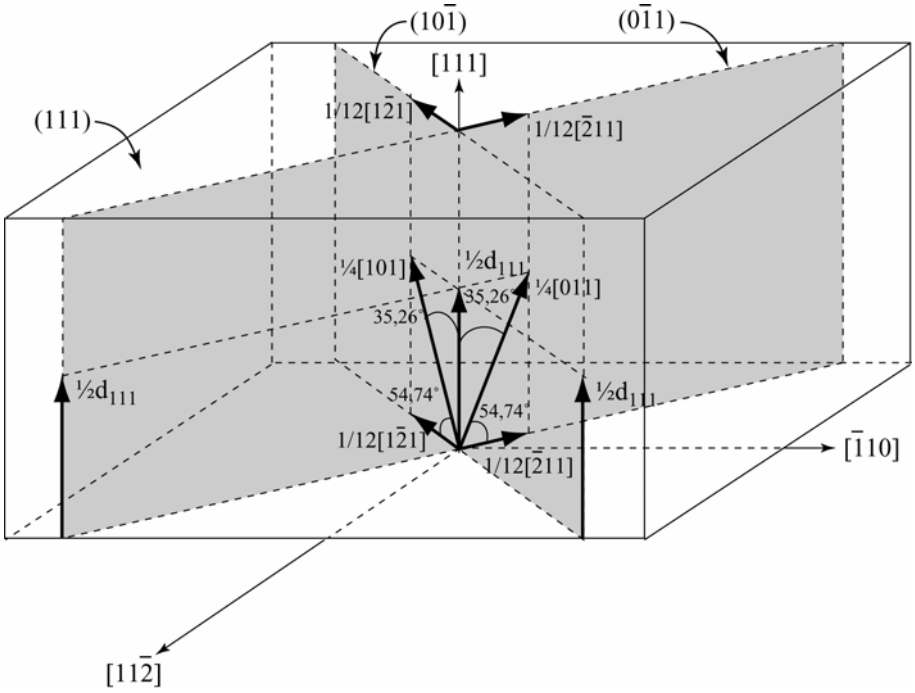


Fig.II.49 : Schéma représentant les parois perpendiculaires dans une couche d'orientation [111] dues aux vecteurs ¼[101] et ¼[011]. Les projections de ces vecteurs sur les plans des images obtenues en vue plane (plan (111)) et en section transverse (pour un axe de zone [11$\bar{2}$], plan ($\bar{1}$10)) sont indiquées.

A l'aide de la structure simulée précédemment, ces APBs perpendiculaires à la couche peuvent être schématisées assez simplement (figure II.50). Ces parois sont susceptibles de créer des liaisons par super - échange Fe(B) - O - Fe(B) à 180° donnant un fort couplage antiferromagnétique. Elles sépareront alors deux domaines d'aimantation antiparallèle.

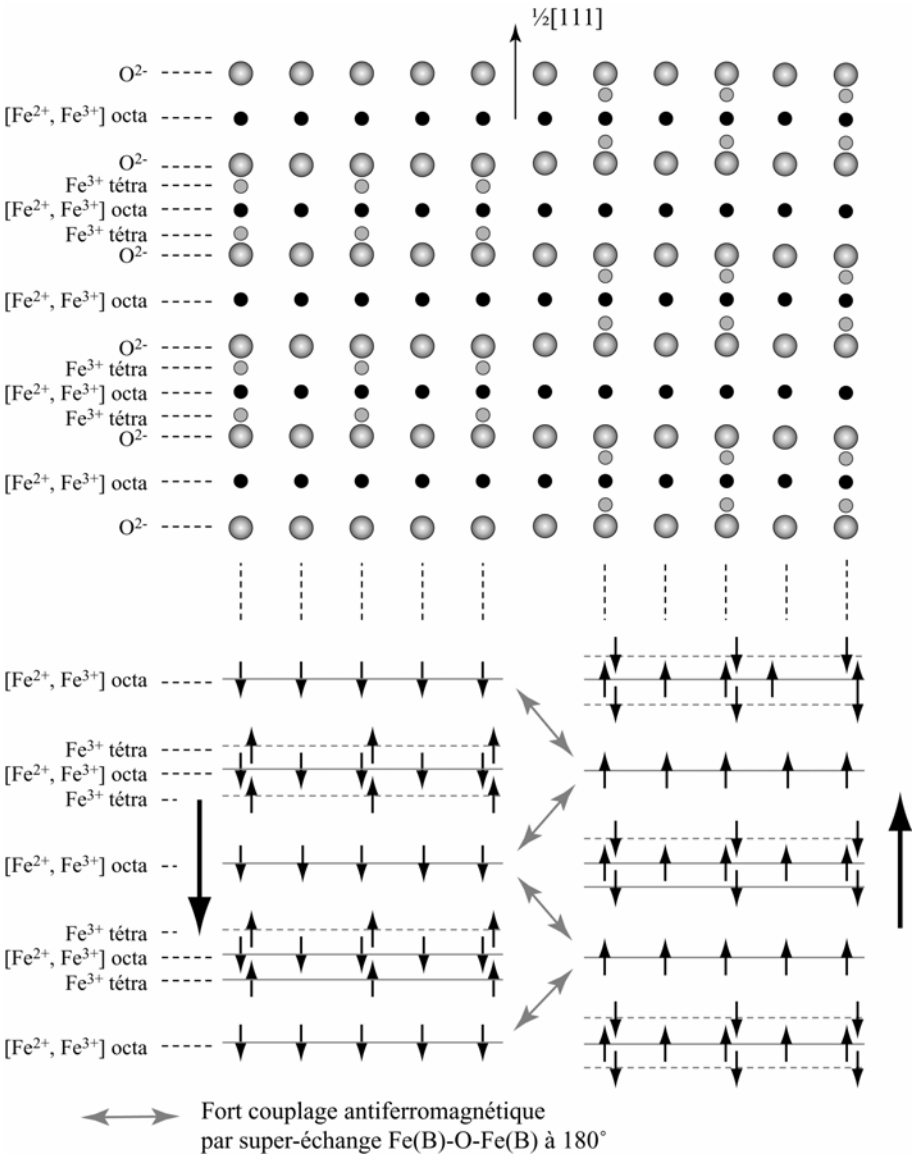


Fig.II.50 : Schéma de la paroi observée sur la figure II.47. Le décalage cationique crée un fort couplage antiferromagnétique entre les deux domaines séparés par la paroi.

D'autres clichés HREM présentent des parois inclinées d'environ ±30° par rapport à l'axe de croissance [111] (figure II.51). Le déplacement sur l'image est toujours équivalent à ½ d_{111}. Les vecteurs de décalage associés à ces APBs sont aussi les vecteurs ¼[110], ¼[101] et ¼[011] mais les plans qui les contiennent sont maintenant les plans {100} qui sont inclinés de 35,26° par rapport à l'axe [111]. Par exemple, pour le vecteur de décalage ¼[011], le plan de l'APB sera le plan (100). La projection de cette paroi sur le plan de l'image (plan $(11\bar{2})$) donnera un angle d'environ 30° (figure II.52). En vue plane, l'APB est bien parallèle à la direction $[01\bar{1}]$. Son vecteur de décalage ¼[011] est parallèle au plan la contenant (i.e. au plan (100)) mais lorsqu'il est projeté sur la surface, il apparaît en vue plane comme le vecteur 1/12$[\bar{2}11]$. Ce dernier est perpendiculaire au contraste généré comme nous l'avons vu sur la figure II.45.

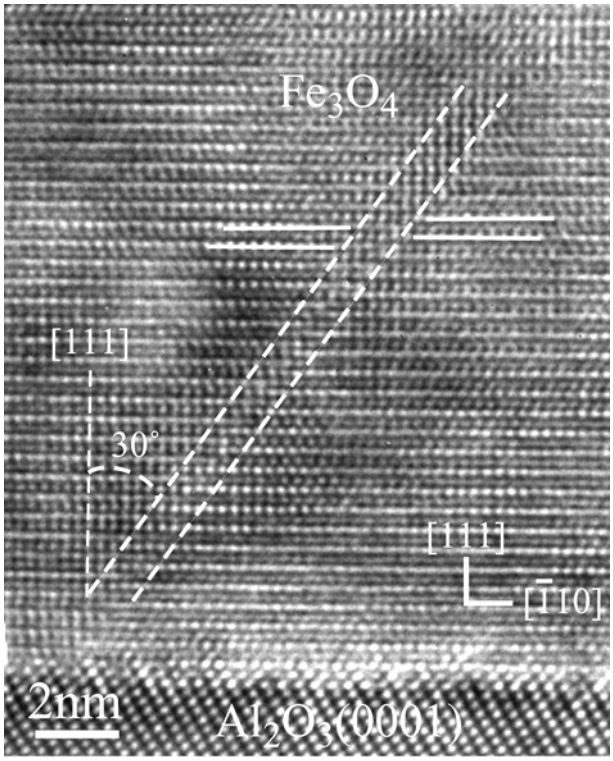


Fig.II.51 : Cliché MEHR en section transverse d'une APB inclinée de 30° par rapport à l'axe de croissance [111].

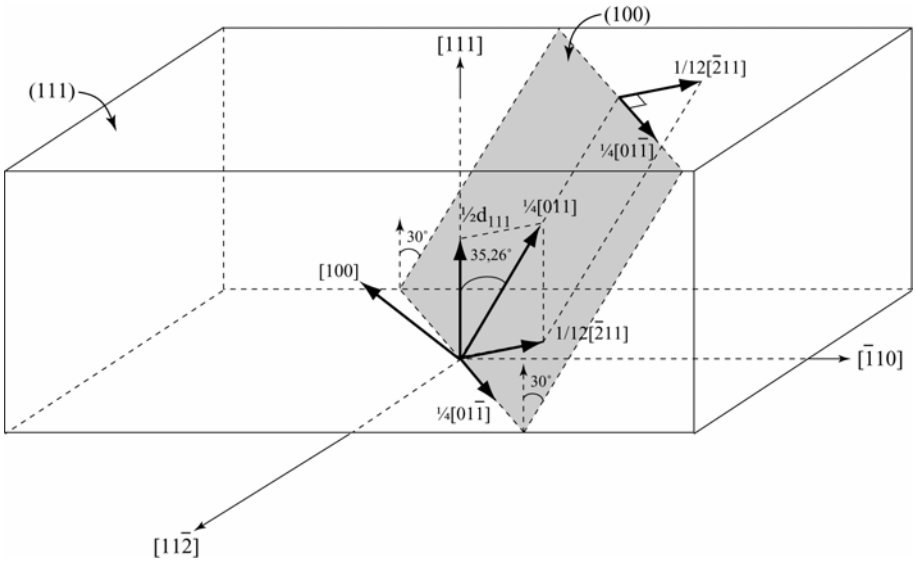


Fig.II.52 : Schéma représentant une paroi inclinée dans une couche d'orientation [111] due au vecteur ¼[011]. La projection de ce vecteur sur le plan (111) est indiquée.

Pour les clichés en section transverse avec un axe de zone de type <112>, par exemple [11$\bar{2}$], seules les parois issues des vecteurs de décalage hors du plan de croissance (¼[110], ¼[101] et ¼[011]) sont visibles. Pour les trois autres vecteurs (¼[$\bar{1}$10], ¼[$\bar{1}$01] et ¼[0$\bar{1}$1]), le décalage se fait dans le plan de la couche. Il est alors très difficile d'observer les parois associées et de déterminer leur vecteur de déplacement car le décalage cationique n'apparaît pas. Ces vecteurs de décalage dans le plan de la couche sont perpendiculaires aux parois donnant les contrastes les plus fins et parallèles aux parois les plus épaisses. Néanmoins, les contrastes de certaines images telles que celle de la figure II.53 laissent supposer la présence d'une APB due à un de ces vecteurs. Une meilleure résolution de l'image et des observations selon un autre axe de zone permettraient de réaliser une étude plus approfondie.

Précisons pour finir que les APBs ne traversent pas toujours entièrement la couche : d'après la figure II.54, elles changent parfois de direction ou sont interrompues.

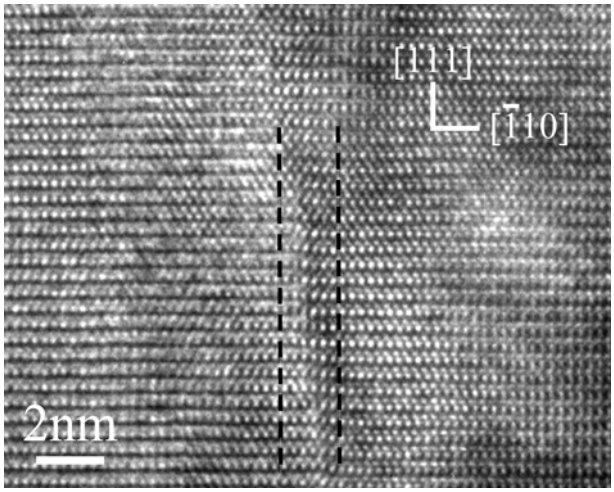


Fig.II.53 : Cliché MEHR en section transverse d'une couche de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001). Le contraste au milieu de l'image pourrait correspondre à une APB due à un vecteur de décalage dans le plan de la couche (¼[$\bar{1}$10], ¼[$\bar{1}$01] ou ¼[0$\bar{1}$1]).

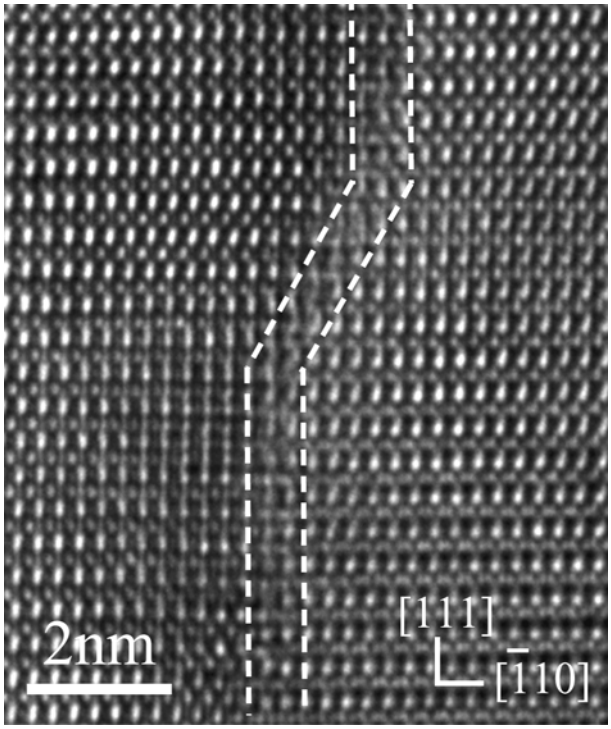


Fig.II.54 : Cliché MEHR en section transverse d'une couche de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001) traversée de plusieurs APBs.

iii. Conclusion

La croissance de Fe_3O_4 sur Al_2O_3(0001) est parfaitement maîtrisée. Les couches sont épitaxiées et complètement relaxées. La surface présente une très faible rugosité et l'interface Fe_3O_4/Al_2O_3 est abrupte. Les couches sont parcourues de nombreuses APBs dont il est possible dans certains cas de déterminer pour certaines le vecteur de décalage.

IV.2.3. Etudes magnétiques

IV.2.3.a. Protocole expérimental

Deux techniques différentes ont été utilisées pour les mesures magnétiques des films de Fe_3O_4 : le SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) et le VSM (Vibrating Sample Magnetometry). Avec le SQUID, un premier cycle est réalisé à 300K ($T > T_V$) à partir d'un champ magnétique de 10 kOe puis l'échantillon est refroidi à 20K ($T < T_V$) sous un champ de 10 kOe avant de mesurer un second cycle d'hystérésis à cette température. Les mesures de l'aimantation sont réalisées dans le plan de la couche. Les cycles d'hystérésis obtenus par VSM ont été effectués par J. - B. Moussy et A. Bataille du CEA de Saclay. Toutes les mesures sont faites à 300K selon plusieurs directions cristallographiques. Deux cycles sont réalisés dans le plan du film ([100] et [110] pour les couches élaborées sur MgO, $[\bar{1}10]$ et $[11\bar{2}]$ pour les couches déposées sur Al_2O_3) afin de déterminer s'il y a ou non une anisotropie dans le plan. Un dernier cycle est mesuré hors - plan, parallèlement à l'axe de croissance ([001] avec MgO comme substrat et [111] avec Al_2O_3) et rend compte de l'anisotropie hors - plan.

IV.2.3.b. Couches élaborées avec un axe de croissance [001]

La figure II.55 présente les cycles SQUID à 300K et 20K d'une couche de Fe_3O_4 de 30nm d'épaisseur après soustraction de la contribution diamagnétique du substrat. Les mesures ont été réalisées selon l'une des directions <100> dans le plan ([100] ou [010] pour un axe de croissance [001]).

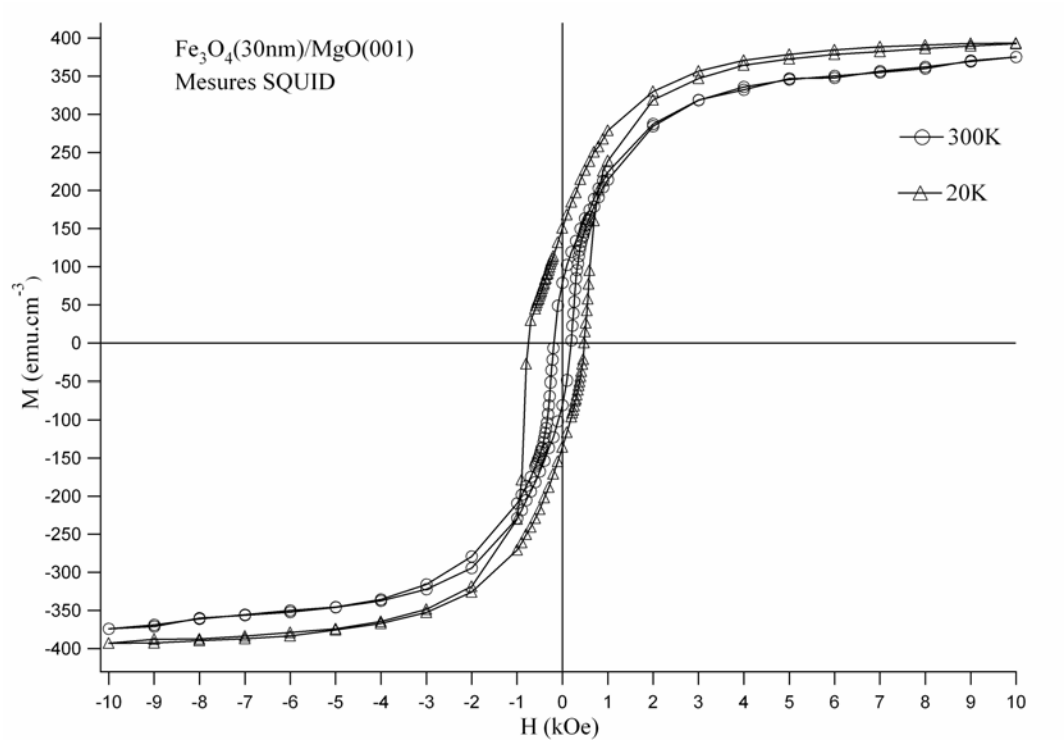


Fig.II.55 : Cycles d'hystérésis à 300K et à 20K mesurés par SQUID d'une couche de 30nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001).

Nous observons la même anomalie que Margulies *et al.* sur des films identiques [MAR96, MAR97] : la saturation n'est toujours pas atteinte pour un champ magnétique égal à 10 kOe. D'après les cycles d'hystérésis de la figure II.55, l'aimantation au champ maximal (que nous appellerons par défaut M_S) vaut 375 emu.cm^{-3} à 300K et correspond à un moment magnétique de 3μ_B inférieur au moment théorique (4,1 μ_B). A 20K (i.e. pour $T<T_V$), il est de 3,2μ_B. Nous avons aussi constaté que ce moment augmentait avec l'épaisseur : pour des couches de 20nm et 50nm, le moment à 300K est respectivement égal à 2,5μ_B et à 3,5μ_B. L'évolution de l'aimantation avec l'épaisseur de la couche de Fe_3O_4 correspond à ce qui a été observé dans des études précédentes [MOU04]. Nous avons observé de nombreuses APBs dans les couches de magnétite épitaxiées sur MgO(001). L'augmentation de M_S est certainement due à la baisse de la densité des parois avec l'épaisseur.

Si on considère l'aimantation rémanente M_R (i.e. l'aimantation de la couche à champ nul), le rapport M_R/M_S vaut 25 % à 300K et 35 % à 20K. Dans le cas idéal d'un cycle parfaitement « carré », ce rapport est égal à 1 (100%). Deux raisons expliquent la faible valeur de M_R/M_S : d'une part, nous avons vu qu'une forte densité d'APBs était sûrement responsable d'une chute de la rémanence dans les couches minces de Fe_3O_4. D'autre part, la constante d'anisotropie magnétocristalline de Fe_3O_4 à 300K, bien qu'elle soit faible ($-1{,}3.10^{-5}$erg.cm^{-3}), est négative. Les axes de facile aimantation sont donc les directions <111>, alors que les axes difficiles sont les directions <100> selon lesquelles les cycles ont été réalisés. Cependant, cette hypothèse n'explique pas pourquoi la rémanence reste faible à 20K, température inférieure à T_V, pour laquelle les axes de facile aimantation sont les directions <100>.

Le champ coercitif H_C se situe à 200 Oe à température ambiante et aux alentours de 600 Oe à 20K quelle que soit l'épaisseur de la couche. Il est un peu plus faible que celui d'un monocristal (300 Oe à 300K et 1000 à 1200 Oe pour $T<T_V$). De plus, tous les cycles d'hystérésis réalisés à 20K (i.e. en dessous de T_V) sont décalés d'environ 100 Oe le long de l'axe du champ. Ce comportement a déjà été décrit au paragraphe IV.1.2.b et est attribué à un blocage de moments magnétiques (sur les APBs par exemple) généré par le fort champ appliqué (10 kOe) pendant le refroidissement.

La figure II.56 présente les cycles d'hystérésis d'une couche de 30nm de Fe_3O_4 par VSM à 300K. Trois mesures ont été réalisées : deux dans le plan (parallèlement aux directions [100] et [110]) et une dernière hors-plan (parallèlement à la direction de croissance [001]). Les conditions de la mesure effectuée selon la direction [100] sont similaires à celles de la figure II.55 à 300K (même axe, même échantillon, même température). Le champ coercitif H_C et l'aimantation au champ maximal M_S sont toujours respectivement égaux à 200 Oe et 375 emu.cm^{-3} mais le rapport M_R/M_S est supérieur (40 %) à celui déterminé par le SQUID (25 %). Nous n'avons pas d'explication sur cette différence puisque seule la technique de mesure a changé. Les cycles d'hystérésis obtenus suivant les directions [100] et [110] sont identiques : il n'y a donc aucune anisotropie dans le plan. Ce résultat s'explique par la faible constante d'anisotropie magnétocristalline de Fe_3O_4.

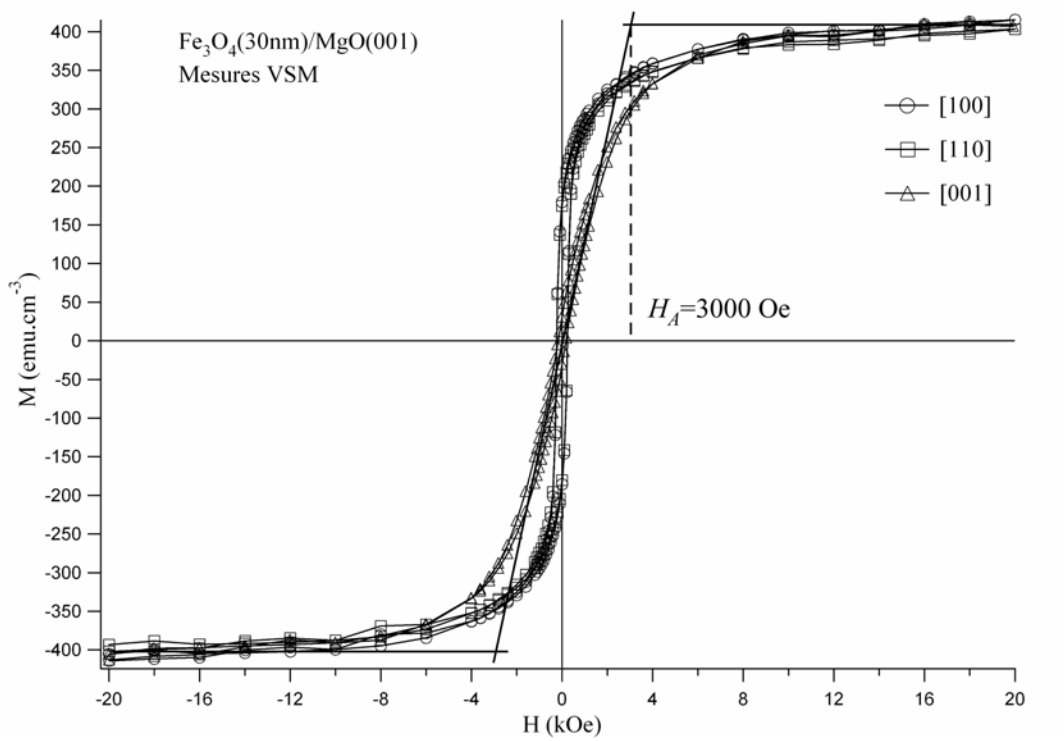


Fig.II.56 : Cycles d'hystérésis à 300K mesurés par VSM selon les directions [100], [110] et [001] d'une couche de 30nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001).

En comparant la forme des cycles plan et hors - plan, on remarque qu'une forte anisotropie magnétique apparaît. Il est possible de calculer le champ d'anisotropie H_A du cycle hors - plan qui correspond au champ nécessaire pour saturer le cycle. Dans le cas des couches minces de Fe_3O_4 où la saturation n'est pas complètement atteinte, les lignes servent de guide visuel et donnent une valeur approximative de H_A égale à 3000 Oe.

Deux hypothèses pourraient expliquer l'apparition de cette anisotropie entre deux directions cristallographiques équivalentes. Tout d'abord, la contrainte épitaxiale exercée par MgO sur Fe_3O_4 engendre des effets magnétostrictifs. Nous avons calculé au paragraphe IV.1.1.b une contrainte égale à 652,7 MPa. Connaissant la magnétostriction linéaire λ_{100} de Fe_3O_4 selon la direction de la contrainte (λ_{100}= - 19,5.10^{-6}), nous pouvons en déduire les énergies magnétoélastiques E_σ^{100} et E_σ^{010} induites selon les directions respectives [100] et [010] (dans ce cas, ψ=0) :

$$E_\sigma^{100} = E_\sigma^{010} = -\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma\cos^2\psi \;=\; 1{,}9.10^4 \text{ J.m}^{-3} = 1{,}9.10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$$

L'énergie magnétoélastique créée par la déformation de la couche est positive et favorise une aimantation hors - plan. L'hypothèse considérant les effets magnétostrictifs ne peut pas être à l'origine de l'anisotropie observée puisqu'elle s'y oppose.

La seconde hypothèse concerne l'anisotropie de forme. Dans le cas des couches minces, l'énergie E_D et le champ d'anisotropie H_D induits s'écrivent $|H_D| = |4\pi M_S \cos\phi|$ et $E_D = 2\pi M_S^2 \cos^2\phi$. ϕ représente l'angle entre l'aimantation et la

normale au plan de la couche. Pour une mesure selon la direction de croissance [001] (cycle hors-plan), ϕ=0. Ainsi $|H_D|$=4700 Oe et E_D=8,83.10^5 J.m^{-3}=8,83.10^6 erg.cm^{-3}. E_D est plus de 40 fois supérieure à E_σ. Ces valeurs de E_D et H_D indiquent que c'est bien l'anisotropie de forme qui est responsable de l'anisotropie observée. La valeur expérimentale du champ d'anisotropie H_A (3000 Oe) est un peu plus faible que celle de H_D (4700 Oe). Elle peut être expliquée par une contribution de l'anisotropie magnétoélastique qui favorise une aimantation hors-plan et compense faiblement l'anisotropie de forme.

En conclusion, les couches minces de Fe_3O_4 épitaxiées sur MgO(001) présentent les mêmes comportements magnétiques que ceux décrits dans plusieurs travaux antérieurs [MAR96, MAR97, BOB01, HOR04] : saturation très difficile, chute du moment magnétique... Ces effets peuvent être reliés à la forte densité d'APBs existant dans les couches. Nous avons relevé une forte anisotropie de forme qui couche l'aimantation dans le plan du film. L'absence d'anisotropie dans le plan du film s'explique par l'anisotropie de forme et la faible anisotropie magnétocristalline de Fe_3O_4. Les effets magnétoélastiques tendent au contraire à favoriser une aimantation hors-plan et semblent compenser très faiblement l'anisotropie de forme.

IV.2.3.c. Couches élaborées avec un axe de croissance [111]

Nous avons mesuré par SQUID les cycles d'hystérésis à 300K et à 20K d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001) (figure II.57). La contribution diamagnétique du substrat a été retirée des cycles. Les mesures ont été réalisées selon une des directions <110> dans le plan ([$\bar{1}$10], [$\bar{1}$01] ou [0$\bar{1}$1] pour un axe de croissance [111]).

Comme pour les films élaborés sur MgO, la saturation de la couche n'est pas atteinte pour un champ de 10 kOe. L'aimantation au champ maximal vaut 260 emu.cm^{-3} à 300K et 290 emu.cm^{-3} à 20K. Les moments magnétiques correspondants sont respectivement de 2μ_B et 2,3μ_B, et sont donc bien inférieurs à celui du massif (4,1μ_B). D'après les mesures que nous avons réalisées à 300K, le moment magnétique augmente aussi avec l'épaisseur : il vaut 2,6μ_B pour 30nm de Fe_3O_4 et 3,3μ_B pour 50nm. L'évolution de M_S avec l'épaisseur est à relier avec ce qui a été observé pour les films épitaxiés sur MgO et aux nombreuses APBs présentes dans les films.

Le rapport M_R/M_S est égal à 45% à 300K et 75% à 20K. Ces valeurs relativement faibles s'expliquent par la forte densité d'APBs observée lors de l'étude structurale. Nous avons vu que les parois étaient susceptibles de créer des domaines antiferromagnétiques qui se retournent très difficilement.

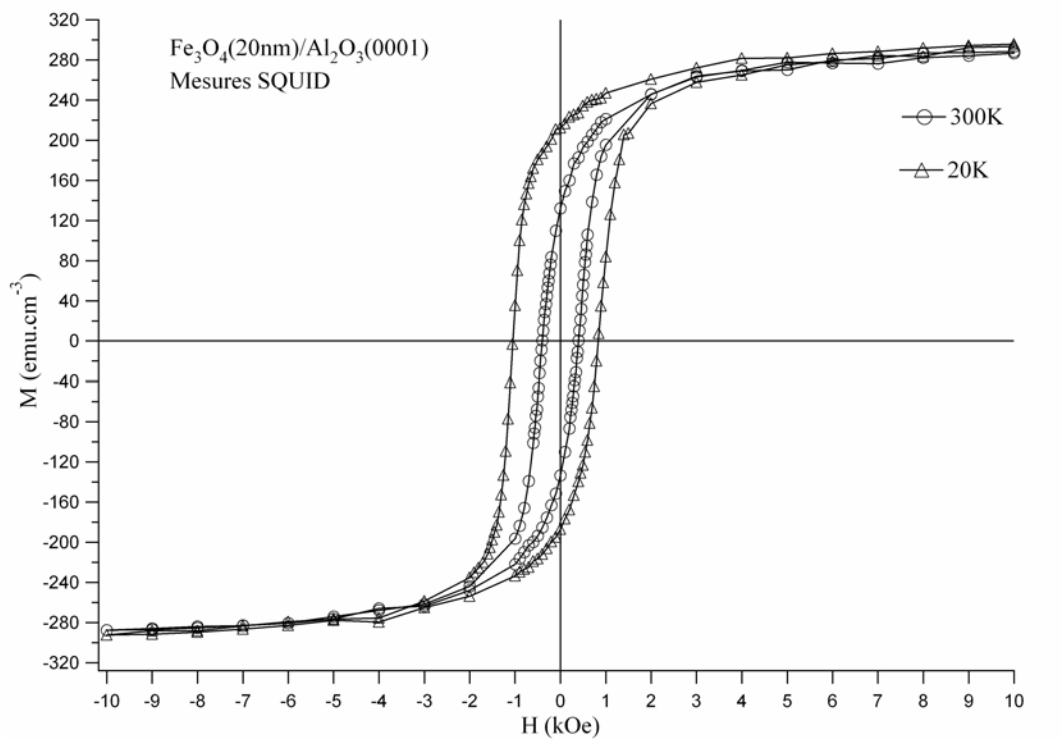


Fig.II.57 : Cycles d'hystérésis à 300K et à 20K mesurés par SQUID d'une couche de 30nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur $Al_2O_3(0001)$.

Le champ coercitif H_C vaut 400 Oe à 300K et environ 1000 Oe à 20K quelle que soit l'épaisseur de la couche. Il est comparable à celui du monocristal. De même que pour les couches élaborées sur MgO, tous les cycles d'hystérésis à 20K (i.e. en dessous de T_V) sont décalés d'environ 100 Oe le long de l'axe du champ.

La figure II.58 présente plusieurs cycles d'hystérésis obtenus à 300K par VSM selon plusieurs axes cristallographiques d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3. Le cycle réalisé selon la direction $[\bar{1}10]$ dans le plan de la couche est identique à celui de la figure II.57 mesuré dans les mêmes conditions en SQUID. Sur la figure II.58, on remarque que les cycles correspondants aux directions $[\bar{1}10]$ et $[11\bar{2}]$ dans le plan se superposent parfaitement. La faible valeur de la constante magnétocristalline K_1 de Fe_3O_4 ne permet pas l'apparition d'une anisotropie magnétique dans le plan.

Néanmoins, les cycles mesurés dans le plan et hors-plan (parallèlement à la direction de croissance [111]) ont des formes très différentes : le cycle hors-plan indique que la direction de croissance est un axe de difficile aimantation au contraire des directions $[\bar{1}10]$ et $[11\bar{2}]$ dans le plan. La constante d'anisotropie magnétocristalline K_1 favorise pourtant une aimantation parallèle aux axes <111>, c'est-à-dire selon la direction de croissance. D'après la figure II.58, le champ d'anisotropie H_A est approximativement égal à 5200 Oe.

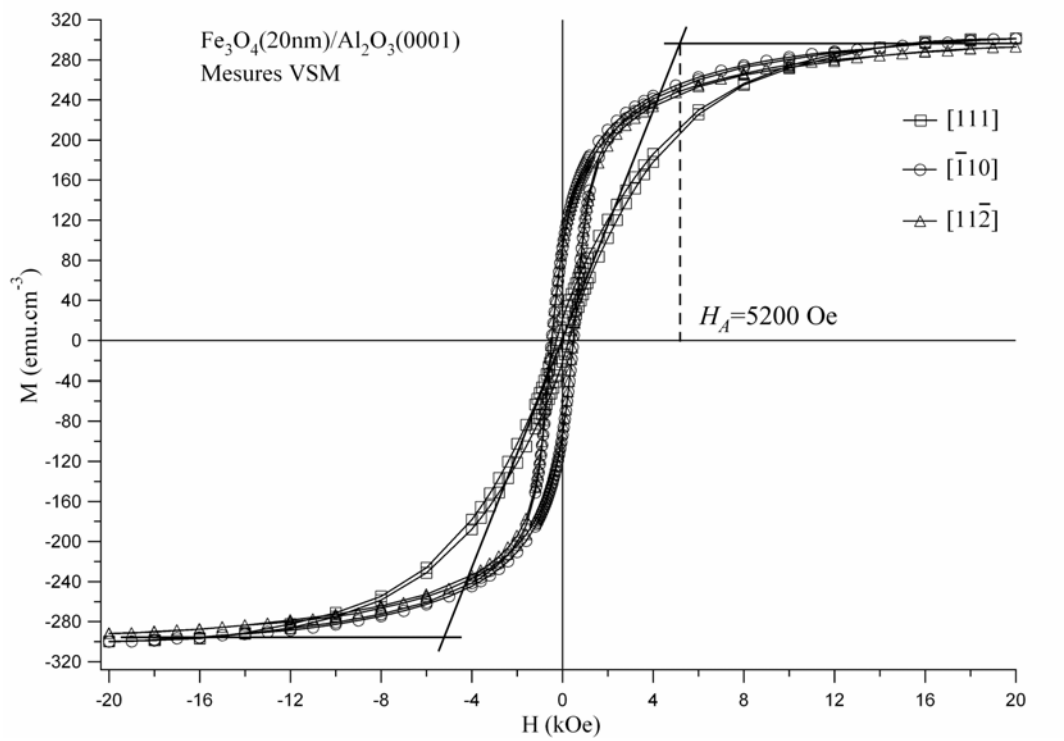


Fig.II.58 : Cycles d'hystérésis à 300K mesurés par VSM selon les directions [111], [$\bar{1}$10] et [11$\bar{2}$] d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Nous avons vu que les couches de Fe_3O_4 déposées sur Al_2O_3(0001) étaient complètement relaxées. Il n'y a donc aucune contribution magnétique due à des effets magnétostrictifs. L'anisotropie observée provient exclusivement de l'anisotropie de forme. En reprenant les calculs précédents, nous trouvons E_D=4,25.10^6 erg.cm^{-3} et H_D=3300 Oe. L'énergie associée à l'anisotropie de forme est ainsi 30 fois supérieure à K_1 (-1,3.10^5 erg.cm^{-3}) et la contrebalance totalement en couchant l'aimantation dans le plan du film.

Les propriétés magnétiques des couches minces de Fe_3O_4 épitaxiées sur Al_2O_3(0001) révèlent un comportement similaire à celles des couches déposées sur MgO : difficulté à atteindre la saturation, évolution du moment magnétique avec l'épaisseur… Elles s'expliquent aussi par la forte densité d'APBs qui créent des domaines magnétiques couplés antiferromagnétiquement à travers les parois (cf paragraphe IV.1.2.b). Les caractéristiques magnétiques sont très proches de celles obtenues sur des couches identiques élaborées par MBE [HOR04, MOU04] et conforment à ce qui est attendu.

IV.2.3.d. Mesures de la susceptibilité magnétique

Pour vérifier les qualités chimique et structurale de nos couches de Fe_3O_4, nous avons recherché à quelle température la transition de Verwey se produisait. Les différentes études montrent généralement une forte diminution de T_V dans les couches

minces due aux APBs et/ou à des variations de compositions chimiques. Nous avons réalisé une mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température sur un film de Fe_3O_4 de 50nm d'épaisseur épitaxié sur Al_2O_3(0001) (figure II.59). La transition de Verwey est accompagnée d'une chute de la susceptibilité magnétique (paragraphe IV.1.4.a). Cette méthode a l'avantage d'être plus sensible à la transition qu'une mesure de résistivité en température. Nous voyons clairement pour nos couches une chute de la susceptibilité à partir de 110K pour une température de Verwey de 103K. Cette dernière est donc légèrement inférieure à celle du cristal massif (120K) mais témoigne d'une très bonne qualité générale.

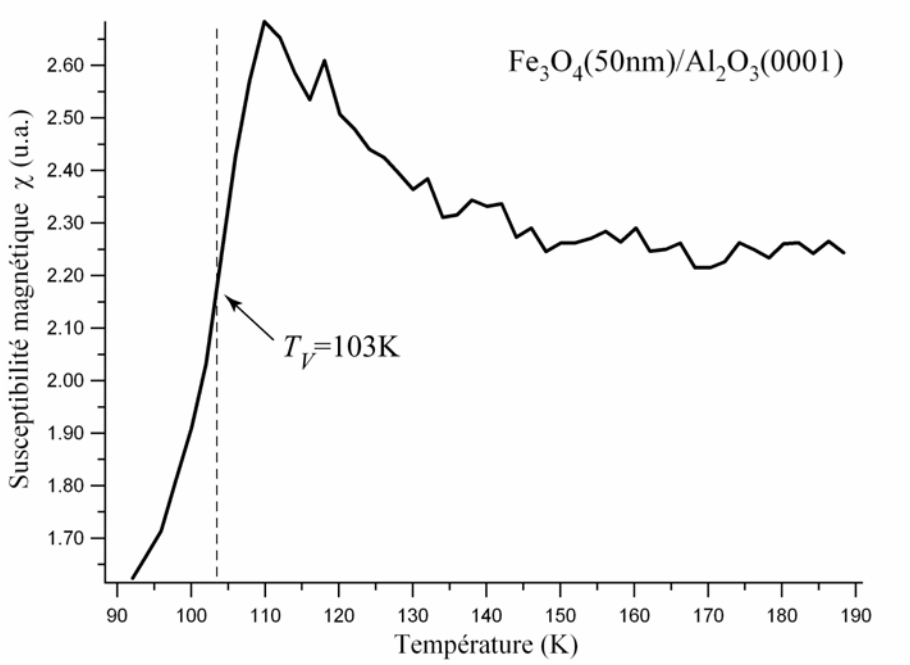


Fig.II.59 : Mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température d'une couche de 50nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001) : la transition de Verwey apparaît pour une température de 103K.

IV.2.4. Mesures de transport

Nous avons réalisé des mesures de la résistivité d'une couche de 50nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001) en fonction de la température sous un champ de 60kOe et en fonction du champ pour différentes température. Nous voulions d'une part connaître la résistivité des films et leur comportement à faible température. D'autre part, nous voulions mesurer la magnétorésistance à fort champ.

IV.2.4.a. Comportement en température

La figure II.60 présente la variation de la résistivité d'une couche de 50nm de Fe_3O_4 déposée sur Al_2O_3(0001) en fonction de la température sous un champ magnétique statique de 6OkOe. Le champ magnétique et le courant sont parallèles à une direction de type <110> dans le plan. La résistivité ρ à 300K est égale à $7{,}1.10^{-3}$ Ω.cm, soit une

conductivité σ=1,4.10^2 Ω^{-1}.cm^{-1} légèrement inférieure à celle du massif (2.10^2 Ω^{-1}.cm^{-1}). Cette diminution de la conductivité est certainement due aux APBs responsables d'augmenter la résistance des couches [EER02-2] (cf paragraphe IV.1.3.c). La résistivité a été mesurée entre 300K et 60K : elle est multipliée par quatre ordres de grandeur entre ces deux températures. Elle augmente assez lentement jusqu'à environ 110K avant de montrer un léger décrochement correspondant à la transition de Verwey. L'accroissement de la résistivité devient alors beaucoup plus important jusqu'à 60K où elle atteint une valeur finale de 87,5 Ω.cm. La couche de Fe_3O_4 à cette température n'est pas totalement isolante et permettra de réaliser des mesures de magnétorésistance. Nous mesurons donc une faible transition de Verwey aux alentours de 105K contre 120K théoriquement. Cette réduction de T_V n'est pas étonnante. Beaucoup d'études [MAR97, EER03-2, EER03-3, MOU04] décrivent une diminution de T_V avec l'épaisseur des couches. Ce comportement est attribué à l'augmentation de la densité d'APBs qui détruit l'ordre à longue portée LRO (cf paragraphe IV.1.4.b). Nous avons obtenu les mêmes résultats pour les films épitaxiés sur MgO(001).

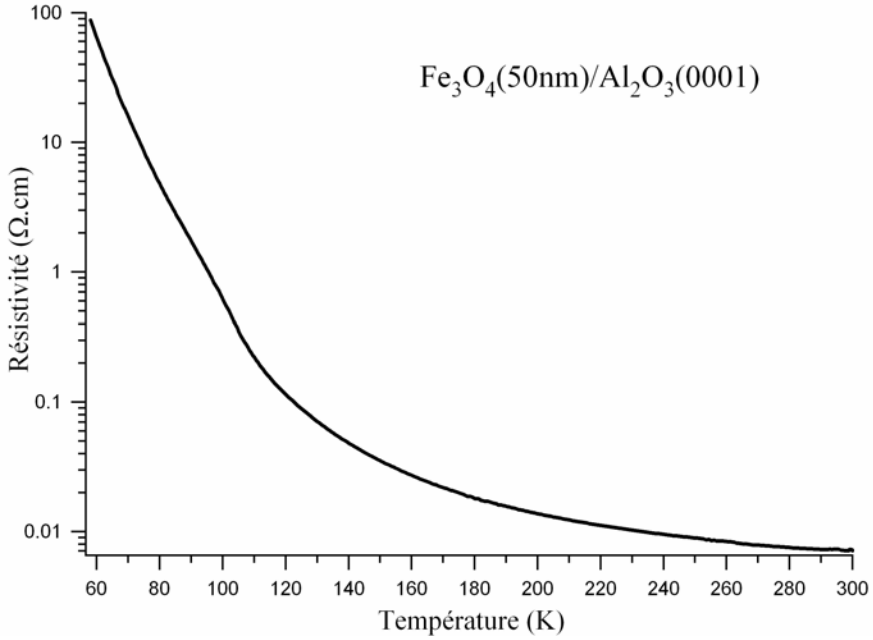


Fig.II.60 : Mesure de la résistivité en fonction de la température sous un champ de 60 kOe d'une couche de 50nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

IV.2.4.b. Comportement sous champ

Plusieurs mesures de magnétorésistance à fort champ ont été réalisées à différentes températures sur une couche de 50nm de Fe_3O_4 élaborée sur Al_2O_3(0001) (figure II.61). Pour chaque mesure, un champ de 60 kOe est appliqué au départ, parallèlement à une direction <110> dans le plan du film, puis diminue jusqu'à - 60 kOe avant de remonter à sa valeur initiale. La température est alors abaissée sous ce même champ avant de recommencer une nouvelle mesure. Le courant électrique est parallèle

au champ magnétique. Les courbes de la figure II.61 sont tracées en fonction du champ et du pourcentage de magnétorésistance *MR* défini comme :

$$MR = \frac{R(H) - R_{max}}{R_{min}} \times 100$$

On constate que l'amplitude de la magnétorésistance augmente quand la température diminue : égale à 7% à 210K, elle est de 12% à 90K. La résistivité diminue avec l'augmentation du champ et n'atteint pas une valeur de saturation.

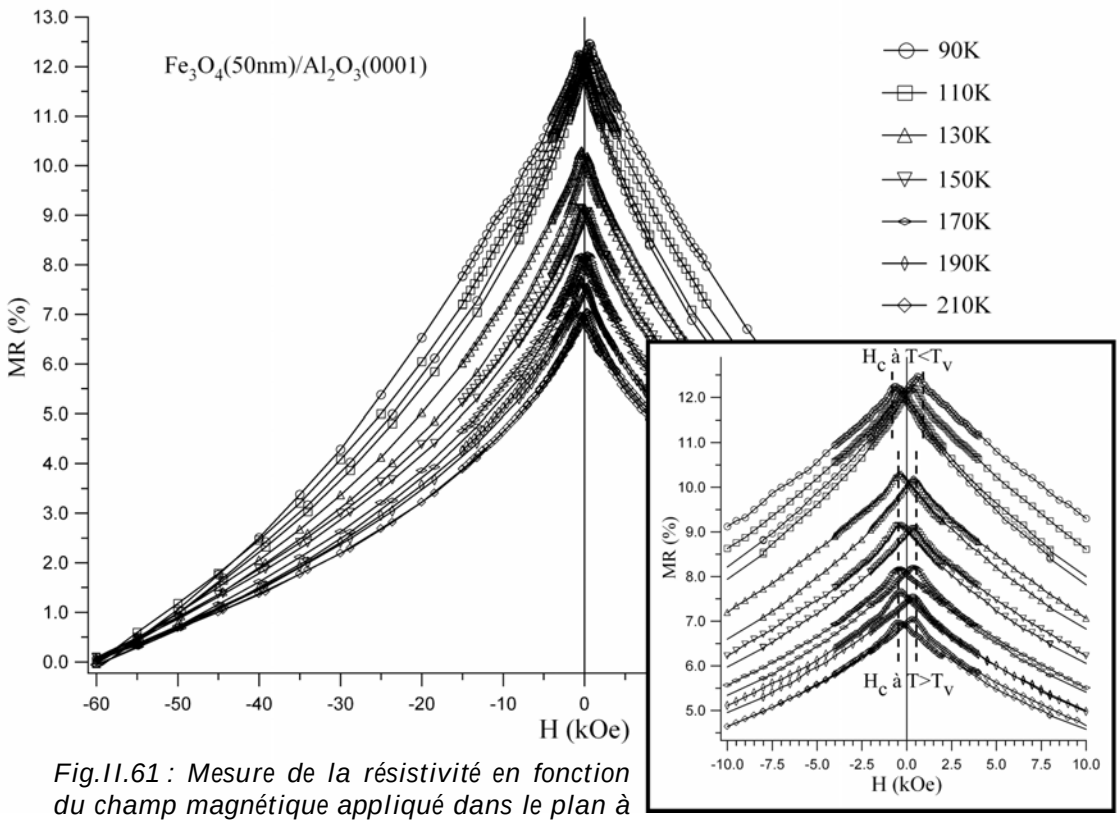


Fig.II.61 : Mesure de la résistivité en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan à différentes températures d'une couche de 50nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

L'évolution des courbes à faible champ montre deux pics de résistivité pour chaque température. Les pics se situent à des valeurs voisines de celles des champs coercitifs correspondant à chaque température : vers 400 Oe pour les mesures effectuées entre 300K et 110K, vers 800 Oe pour la mesure à 90K, i.e. pour $T < T_V$. Nous savons que le retournement de l'aimantation ne s'effectue pas par une rotation cohérente de l'ensemble des moments magnétiques mais par la propagation de domaines. Au champ coercitif de la couche, son aimantation est nulle : il n'y a pas de domaine magnétique majoritaire et la probabilité que les électrons soient diffusés lors de la traversée d'une paroi séparant deux domaines d'aimantation opposée est maximale et favorise une résistivité plus élevée.

Des mesures identiques ont également été réalisées sur des couches de Fe_3O_4 élaborées sur MgO(001). Le champ est appliqué selon une direction <100> dans le plan du film parallèlement au courant électrique. Les courbes ont une allure similaire, avec

des pics de résistivité pour des valeurs du champ proches de celle du champ coercitif de la couche à la même température. L'amplitude de magnétorésistance est néanmoins plus faible : pour un champ maximal de 2000 Oe, elle est égale à 0,2 % dans la couche déposée sur MgO contre environ 1 % pour la couche épitaxiée sur Al_2O_3.

Les courbes de résistivité en fonction du champ pour chaque orientation de croissance sont comparables à ce qui a été obtenus dans plusieurs travaux [EER03-1, EER03-3]. Ces mesures confirment la bonne qualité des couches que nous élaborons.

IV.2.5. Conclusion

Nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et de transport de couches épitaxiales (001) et (111) de Fe_3O_4 déposées par pulvérisation cathodique respectivement sur des substrats de MgO(001) et Al_2O_3(001).

Dans chaque cas, les observations en microscopie électronique mettent en évidence des couches continues, planes et monocristallines. Cependant, les champs sombres montrent que les couches sont parcourues de nombreuses APBs. Nous avons montré pour différentes APBs comment il était possible, à partir d'une image haute résolution, de remonter en partie au vecteur de décalage et au plan de la paroi.

Les caractéristiques magnétiques des couches présentent les mêmes anomalies que celles détaillées dans la littérature : chute de l'aimantation à saturation, difficulté à atteindre la saturation, décalage du cycle à faible température... Ce comportement s'explique par la forte densité d'APBs dans les films. Néanmoins, les valeurs que nous avons relevées sont similaires à celles publiées dans d'autres travaux.

Enfin, les mesures de transport ont indiqué une forte augmentation de la résistivité avec la diminution de la température. De plus, nous avons vu que les couches présentaient une transition de Verwey à 103K et étaient parfaitement stoechiométriques. Ces résultats confirment l'excellente qualité des couches que nous élaborons par pulvérisation cathodique.

La maîtrise de la croissance épitaxiale des couches de Fe_3O_4 et leurs propriétés magnétiques et de transport montrent que nous pourrons nous servir de ces films comme couche magnétique douce.

V. $CoFe_2O_4$

La ferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$) appartient à la famille des ferrites spinelles comme la magnétite. Son étude est très récente et dérive de l'engouement suscité par les propriétés très particulières de Fe_3O_4. En substituant progressivement des cations de Fe par du Co, plusieurs études sur le composé $Co_xFe_{3-x}O_4$ [BOZ55, TAC60] ont montré une forte augmentation de l'anisotropie magnétocristalline et de la magnétostriction avec la

valeur de *x*. $CoFe_2O_4$ est un matériau stable avec des caractéristiques magnétiques très différentes de Fe_3O_4. Son intégration en couches minces la rend intéressante pour l'industrie de l'enregistrement magnétique ou magnéto-optique, mais aussi dans les dispositifs dédiés à l'électronique de spin.

Jusqu'à maintenant, cet oxyde a été beaucoup moins étudié que la magnétite. Sa structure et les origines de ses caractéristiques magnétiques sont identiques à celles de la magnétite mais il est isolant dès la température ambiante et ne présente pas de transition de Verwey. Nous ferons donc une description et un résumé assez brefs des travaux sur $CoFe_2O_4$.

V.1. Présentation

V.1.1. Structure

V.1.1.a. Généralités

$CoFe_2O_4$ cristallise dans une structure spinelle inverse (cf figure II.11), avec une distribution de cations du type $(Fe^{3+})[Co^{2+},Fe^{3+}]O_4$, similaire à celle de la magnétite. Les cations Fe^{2+} en sites B (octaédriques) de Fe_3O_4 ont été substitués par les cations Co^{2+}. Ainsi, dans $CoFe_2O_4$, les sites A (tétraédriques) ne contiennent que des cations Fe^{3+} et sur les sites B se répartissent équitablement des cations Co^{2+} et Fe^{3+}. La structure est aussi assimilée à un cfc et le groupe de symétrie est toujours $Fd\bar{3}m$. Les références que nous possédons donnent un paramètre de maille compris entre 0,838 nm et 0,84 nm [SUZ99, KIM00, JEN02, HOR04, TER04]. Néanmoins, la majorité d'entre elles s'accorde sur une valeur égale à 0,8392 nm, valeur que nous utiliserons par la suite. Les constantes élastiques c_{11}, c_{12} et c_{44} valent respectivement 273 GPa, 106 GPa et 97 GPa [SUZ99, CHA02].

La maille de $CoFe_2O_4$ est aussi complexe que celle de Fe_3O_4, avec 56 ions au total et ses sous-réseaux de cations et d'oxygène. De la même manière que pour la magnétite, il est possible d'avoir une représentation plus simple de la structure. Selon la direction d'empilement [001] (figure II.62), $CoFe_2O_4$ présente une succession de plans de Fe^{3+} en sites A (plan A) suivis de plans mélangeant oxygène et (Co^{2+}, Fe^{3+}) en sites B (plan B). Comme pour Fe_3O_4, deux plans terminaux différents peuvent être en surface pour cette direction de croissance : plan A ou plan B. Selon une direction d'empilement [111], la séquence est aussi identique à celle de la magnétite (cf figure II.12), avec ses six plans terminaux possibles. Seuls les plans de cations en sites B diffèrent de ceux de la magnétite par la substitution du Fe^{2+} par le Co^{2+}.

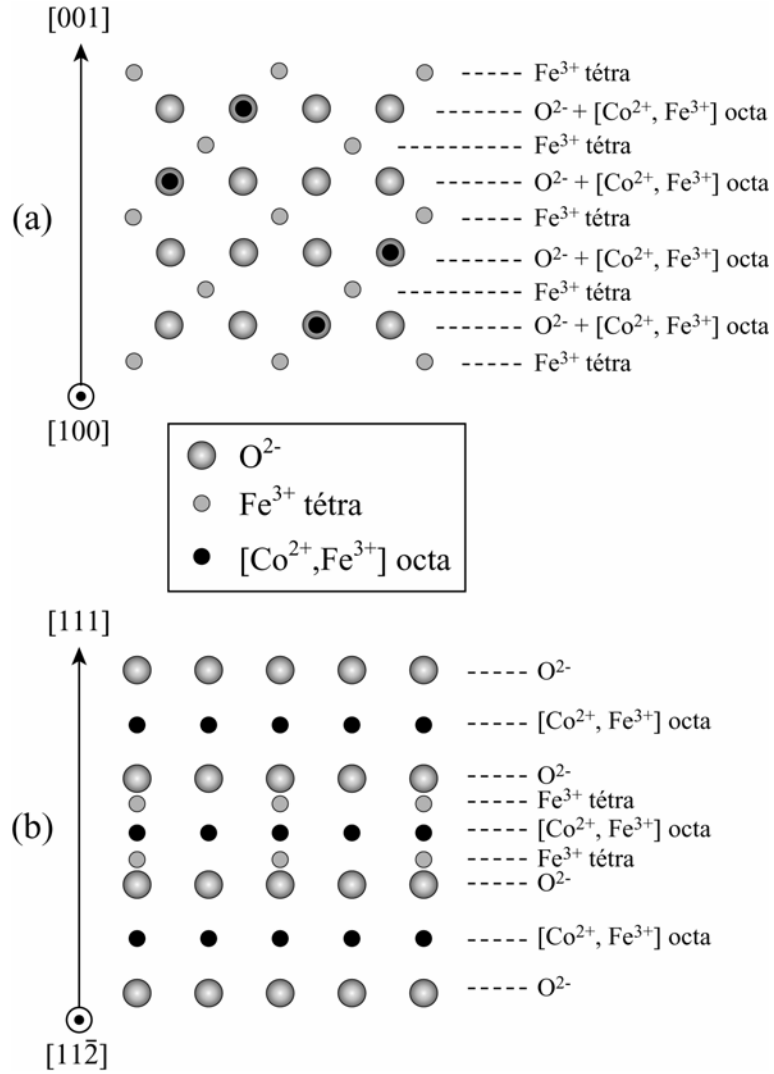


Fig.II.62 : Schémas des empilements selon les directions [001] (a) et [111] (b).

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature les énergies de surface du $CoFe_2O_4$. Cependant, nous savons que les énergies de surfaces de Fe_3O_4 pour les plans {111}, {100} et {110} valent respectivement 0,223 $J.m^{-2}$, 1,451 $J.m^{-2}$ et 2,164 $J.m^{-2}$. Dans le cas de la ferrite de Ni ($NiFe_2O_4$), elles sont égales à 0,207 $J.m^{-2}$, 1,161 $J.m^{-2}$ et 1,837 $J.m^{-2}$ pour ces mêmes plans [MIS77]. Il est probable que les énergies de surface pour chaque plan de $CoFe_2O_4$ soient comprises entre les valeurs données pour Fe_3O_4 et $NiFe_2O_4$.

V.1.1.b. Croissance

Les techniques d'élaboration les plus courantes de couches épitaxiales de $CoFe_2O_4$ sont la PLD (Pulsed Laser Deposition) et la MBE (Molecular Beam Epitaxy) [DOR96, SUZ99, HU00, CHA02, HOR04, TER04]. Ces procédés permettent de réaliser des couches de très bonnes propriétés structurales et chimiques. Quelques travaux font état de films déposés par pulvérisation cathodique [MAT92, KOU94, ZHA95, GU97, LEE03, WAN04] ou

par méthode chimique [SCH95, DUQ01]. Les couches sont alors polycristallines ou amorphes, et peu d'indications sont données sur leur qualité structurale.

Le principal problème d'ordre chimique posé lors de la croissance de $CoFe_2O_4$ concerne les sites d'occupation du cobalt. Suzuki *et al.* [SUZ99] élaborent leurs couches par PLD sur MgO(001) à des températures peu élevées (200°C à 300°C) sur différents substrats. Ils montrent que seulement 25% des atomes de cobalt occupe des sites A (tétraédriques) alors que la totalité devrait se trouver en sites B (octaédriques). Hu *et al.* [HU00] ont constaté que cette anomalie modifie les propriétés magnétiques de l'oxyde. Un recuit à haute température favorise la diffusion du cobalt vers les sites B et rétablit la structure d'origine. Cette diffusion des cations des sites A vers les sites B a aussi été observée expérimentalement par Mössbauer [KIM00]. Une solution à ce problème serait de déposer les couches à des températures plus élevées. Cependant, les hautes températures de croissance provoquent l'interdiffusion des cations à l'interface MgO/ferrite [PHI94]. Chambers *et al.* [CHA02] élaborent leurs couches de $CoFe_2O_4$ par MBE aux mêmes températures que Suzuki *et al.*. Après des analyses spectroscopiques poussées, ils observent un seul degré d'oxydation du cobalt (Co^{2+}) et montrent que l'ensemble de ces cations a un environnement octaédrique sans avoir eu besoin d'effectuer un recuit. Ils supposent ainsi que le désordre des sites d'occupation du cobalt observé par Suzuki est dû à leur technique de dépôt. La croissance par PLD se fait hors-équilibre dans le cas de Suzuki alors que la MBE permet une croissance proche de l'équilibre thermodynamique.

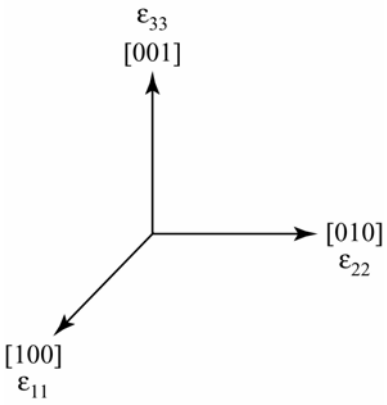
La majorité des études sur la ferrite de cobalt traite de sa croissance épitaxiale [001] et des variations paramétriques liées aux contraintes. Les épaisseurs des couches sont à chaque fois relativement importantes (>70 nm). Nous n'avons pas trouvé de travaux sur les premiers stades de croissance. Le substrat le plus employé pour épitaxier $CoFe_2O_4$ est MgO(001) [DOR96, CHA02, HOR04, TER04]. Certains auteurs ont également utilisé des substrats de $CoCr_2O_4$(001) [SUZ99], $CoCr_2O_4$(001) et $MgAl_2O_4$(110) [HU00], Si(001) [TER04], SiO_2 [LEE03, WAN04]…

L'avantage de MgO est son très faible désaccord paramétrique avec $CoFe_2O_4$ ($f \approx f' = -0{,}36$ %), son paramètre de maille étant pratiquement égal à la moitié de $CoFe_2O_4$ (comme pour Fe_3O_4). Plusieurs études indiquent une croissance pseudomorphe qui permet une légère tension dans le plan de la maille de $CoFe_2O_4$ ($a_{MgO} > a_{CoFe2O4}$) et une diminution du paramètre hors-plan [DOR96, CHA02, HOR04, TER04]. La couche de $CoFe_2O_4$ reste contrainte jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 100 nm à 400 nm selon les auteurs.

Cherchons à calculer de la même manière que pour Fe_3O_4 les déformations et contraintes subies par la couche de $CoFe_2O_4$ déposée sur MgO : on définit ε_{11} et ε_{22} comme la déformation dans le plan selon les directions [100] et [010]. ε_{33} est la déformation hors-plan selon la direction de croissance [001]. Lors d'une croissance

pseudomorphe avec une contrainte biaxiale, $\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}= f'$, f' représentant le désaccord paramétrique par rapport à la couche. Comme $CoFe_2O_4$ est de symétrie cubique :

$$\varepsilon_{33} = -\frac{2c_{12}}{c_{11}} f'$$



En utilisant les constantes élastiques de $CoFe_2O_4$, pour $f'=0{,}36$ % (cas sur MgO(001)), nous trouvons $\varepsilon_{33}= -0{,}28$ %. Les contraintes σ_{11} et σ_{22} correspondantes à ces déformations se calculent à l'aide du module d'Young (Y_{100}= 296,7 GPa pour $CoFe_2O_4$) : comme $\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}= f'$, $\sigma_{11}=\sigma_{22}= - Y_{100} f' =1{,}068$ GPa.

Avant d'élaborer leurs couches de $CoFe_2O_4$, Suzuki *et al.* [SUZ99] ont préalablement déposé une couche tampon de $CoCr_2O_4$ sur $SrTiO_3$. La faible différence paramétrique entre $CoFe_2O_4$ et $CoCr_2O_4$ (f=0,6 %) favorise la croissance d'une couche parfaitement contrainte jusqu'à 400 nm d'épaisseur, bien que les auteurs calculent une épaisseur critique d'environ 80 nm. Mais contrairement aux films élaborés sur MgO(001), la maille est légèrement comprimée dans le plan de l'interface ($a_{CoCr2O4}<a_{CoFe2O4}$) et dilatée hors-plan de 0,4 % en reprenant les calculs précédents. La contrainte est quant à elle égale à 1,78 GPa. Suzuki *et al.* ont aussi épitaxié ces couches de $CoFe_2O_4$ suivant une direction de croissance [110].

En général, les autres substrats employés ne permettent pas d'obtenir une croissance épitaxiale de $CoFe_2O_4$: Si(001) et SiO_2 [LEE03, TER04, WAN04] favorisent le plus souvent une couche texturée [111]. La ferrite de cobalt a également été incorporée dans des multicouches polycristallines $Co/CoFe_2O_4$ [GU97] et $CoFe_2/CoFe_2O_4$ [JUR03] élaborées par pulvérisation cathodique. Signalons enfin que nous n'avons pas trouvé à ce jour de travaux sur des couches de $CoFe_2O_4$ épitaxiées selon une direction de croissance [111].

A notre connaissance, aucune étude structurale approfondie en couches minces n'existe sur cette ferrite contrairement à la magnétite. Les couches de $CoFe_2O_4$ sont exclusivement épitaxiées selon une direction [001]. Chambers *et al.* [CHA02] évoquent une absence de reconstruction de surface pour des couches élaborées sur MgO(001) par MBE, contrairement à Fe_3O_4. La surface (001) de la magnétite se reconstruisait en $(\sqrt{2}x\sqrt{2})R45°$ par autocompensation des charges (voir paragraphe IV.1.1.c). Il est surprenant que la surface (001) de $CoFe_2O_4$ ne soit pas modifiée de la même manière. La substitution des cations Fe^{2+} par les cations Co^{2+} ne change pas les conditions requises pour compenser la surface. Le fait que cette surface ne soit pas reconstruite suggère qu'un autre phénomène intervient dans la morphologie de surface.

De même, il n'existe pas de travaux sur les APBs dans $CoFe_2O_4$ comme pour Fe_3O_4 alors que leurs structures sont identiques. Il est fort probable que la nucléation et la diffusion des APBs suivent les mêmes mécanismes dans les deux ferrites.

Il n'existe pas de transformations inter-oxydes pour $CoFe_2O_4$ qui possède l'avantage de mieux résister aux écarts thermiques sous atmosphère oxydante ou réductrice que la magnétite. C'est donc un matériau stable dans le temps, peu sensible aux conditions externes.

V.1.2. Magnétisme

V.1.2.a. Généralités

$CoFe_2O_4$ est un ferrimagnétique avec une température de Curie T_C de 793K. Son ordre magnétique provient des mêmes interactions d'échange que celles de la magnétite [KIM00] :

- une interaction par super-échange des triplets cations(A)-O-cations(B). Elle fait intervenir un cation Fe^{3+} en site A et un cation Co^{2+} ou Fe^{3+} en site B et engendre un fort couplage antiferromagnétique ($-3{,}3.10^{-15}$ erg) entre les sites A et B.
- une interaction par super-échange des triplets Fe(A)-O-Fe(A). Elle donne un couplage antiferromagnétique ($-2{,}48.10^{-15}$ erg) entre les sites A masqué par les interactions entre les sites A et B.
- une interaction par super-échange des triplets Fe(B)-O-Fe(B). Ce très faible couplage ($5{,}38.10^{-16}$ erg) entre les sites B est ferromagnétique.
- un double-échange ferromagnétique entre les cations des sites B (Co^{2+} et Fe^{3+}).

Les cations Co^{2+} (respec. Fe^{3+}) ont un moment de spin de 3 μ_B (respec. 5 μ_B). Dans une maille de $CoFe_2O_4$, 8 cations Fe^{3+} en site A ont leurs moments opposés à 8 cations Co^{2+} et 8 cations Fe^{3+} en site B. Le moment net par formule unité devrait ainsi être de 3 μ_B, soit 75 % de celui de Fe_3O_4. Néanmoins, les valeurs expérimentales situent ce moment magnétique aux alentours de 3,7 μ_B à 300K [JEN02, HOR04]. Il augmente assez fortement quand la température diminue.

$CoFe_2O_4$ se distingue par certaines caractéristiques magnétiques qui le rendent unique dans la famille des ferrites : il présente une très forte anisotropie magnétocristalline et la plus importante magnétostriction. Sa constante d'anisotropie K_1 est comprise selon les auteurs entre 1.10^6 erg.cm^{-3} [SUZ99] et $3{,}9.10^6$ erg.cm^{-3} [CHA02]. Elle est plus de dix fois supérieure à celle des autres ferrites en valeur absolue ($K_1 = -1{,}3.10^5$ erg.cm^{-3} pour Fe_3O_4). L'origine de ce phénomène est assez complexe. Lorsque des ions métalliques de transition avec des états de surface dégénérés (comme Co^{2+} ($3d^7$) ou Fe^{2+} ($3d^6$)) sont incorporés dans la maille spinelle, la dégénérescence est levée par le champ cristallin local, les interactions d'échange et le couplage spin-orbite. Les niveaux d'énergie révélés dépendent de la direction d'aimantation et tendent à augmenter l'anisotropie magnétocristalline et la magnétostriction dans certaines ferrites.

Slonczewski a utilisé un modèle « d'ion simple » pour expliquer l'évolution de l'anisotropie magnétique de Fe_3O_4 légèrement dopé en Co [SLO58]. Dans ce modèle, l'énergie libre d'un ion magnétique varie en fonction de l'amplitude du champ moléculaire et des axes cristallographiques. Cette variation découle du couplage spin-orbite, privilégiant certaines directions par rapport à d'autres. Dans le cas d'une impureté isolée (un ion Co par exemple), les déviations locales du champ moléculaire par rapport à la direction moyenne d'aimantation sont négligeables. Les calculs théoriques issus de ce modèle [TAC60] indiquent un fort accroissement de l'anisotropie magnétique pour $Co_xFe_{3-x}O_4$ quand x augmente.

Comme K_1 est positive, les axes de facile aimantation sont parallèles aux directions <100> et les plus difficiles parallèles aux directions [111] (au contraire de Fe_3O_4). K_1 est très dépendante de la température [SLO61] : sa valeur augmente rapidement avec la diminution de la température. Cette forte anisotropie magnétocristalline entraîne l'apparition d'un champ coercitif H_C important qui atteint 3000 Oe à 300K (soit dix fois plus que Fe_3O_4) et plus de 10 kOe en-dessous de 150K [CHA02].

De même, les coefficients de magnétostriction de $CoFe_2O_4$ sont de plus d'un ordre de grandeur supérieurs à ceux des autres ferrites : $\lambda_{100} = -590.10^{-6}$ et $\lambda_{111} = 120.10^{-6}$ [BOZ55, STU69] (pour Fe_3O_4, $\lambda_{100} = -19{,}5.10^{-6}$ et $\lambda_{111} = 78.10^{-6}$). Les propriétés magnétiques, et notamment les constantes d'anisotropie, sont ainsi très sensibles aux déformations de sa structure. Elles expliquent pourquoi beaucoup d'auteurs se sont intéressés au magnétisme de couches épitaxiées contraintes sur un substrat.

V.1.2.b. Résultats bibliographiques

Les couches épitaxiées de $CoFe_2O_4$ sur MgO(001) [DOR96, CHA02, HOR04, TER04] présentent un axe facile d'aimantation perpendiculairement à la couche (direction [001]) et des axes difficiles dans le plan (directions [100] et [010]). Pourtant, dans un cristal isolé où seulement agit l'anisotropie magnétocristalline, toutes les directions <100> sont des directions faciles. Plusieurs auteurs attribuent cette forte anisotropie perpendiculaire à la magnétostriction [DOR96, CHA02, HOR04]. Cette dernière naît de la croissance pseudomorphe des couches de $CoFe_2O_4$ sur MgO. L'anisotropie de forme des couches minces due au champ démagnétisant devrait au contraire défavoriser une aimantation hors-plan mais devient négligeable face à la magnétostriction, même pour un désaccord paramétrique aussi faible.

Avec une contrainte de 1,068 GPa (voir paragraphe V.1.1.b), $\lambda_{100} = -590.10^{-6}$ et $\psi = 0$, l'énergie magnétoélastique est égale à :

$$E_C^{100} = E_C^{010} = -\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma \cos^2\psi = 9{,}45.10^5 \text{J.m}^{-3} = 9{,}45.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$$

L'énergie associée à l'anisotropie de forme pour les couches minces s'écrit quant à elle :

$$E_D = 2\pi M_S^2 \cos^2\phi .$$

Pour une aimantation perpendiculaire à la couche, ϕ=0. En prenant une valeur de M_S correspondant à celle d'un cristal massif, soit à peu près 400 emu.cm^{-3} (valeur rarement atteinte lorsque $CoFe_2O_4$ est élaboré en couches minces), E_D=1.10^6 erg.cm^{-3}.

Les effets magnétoélastiques dominent ainsi l'anisotropie des films minces épitaxiés de $CoFe_2O_4$ sur MgO. De plus, Dorsey *et al.* [DOR96] ne constatent aucune anisotropie dans le plan : l'aimantation est identique pour les directions [100] et [110], renforçant l'idée que l'anisotropie magnétocristalline ne contrôle plus les propriétés magnétiques. Horng *et al.* [HOR04] justifient le rôle de la magnétostriction par leurs cycles d'hystérésis dans le plan et hors - plan similaires malgré le champ démagnétisant. Ils n'observent pas vraiment de directions difficiles dans le plan. Chambers *et al.* [CHA02] montrent bien l'effet de la relaxation sur l'anisotropie magnétique : pour une couche contrainte de 85nm d'épaisseur, le cycle d'hystérésis dans le plan est fermé, et la saturation n'est toujours pas atteinte pour un champ externe de 20 kOe à 300K. L'aimantation est normale au plan du film. Pour une couche relaxée de 110nm, le cycle est ouvert avec un fort H_C (3500 Oe), indiquant que pour cette épaisseur, l'aimantation est contenue dans le plan de la couche. Ils expliquent cet effet en calculant les contributions magnétoélastiques.

Suzuki *et al.* [SUZ99] ont élaboré des couches épitaxiées de $CoFe_2O_4$ sur $CoCr_2O_4$. Ils comparent leurs résultats à ceux obtenus sur des couches de $CoFe_2O_4$ déposées sur MgO(001) par Dorsey *et al.* [DOR96]. La maille est maintenant légèrement comprimée dans le plan ($\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}=f$ ' = - 0,6 %) et dilatée hors - plan (ε_{33}=0,4 %). Les axes d'anisotropie sont inversés par rapport aux couches déposées sur MgO(001) : la direction [001] normale au film est un axe de difficile aimantation et les directions dans le plan [100] et [010] sont des axes faciles. La direction [110] dans le plan est également une direction difficile, comme pour un cristal libre. Suzuki *et al.* expliquent que les deux contributions principales de l'anisotropie sont dues aux effets magnétocristallins et magnétoélastiques. En minimisant l'énergie totale du système, ils constatent que l'anisotropie magnétoélastique prédomine sur l'anisotropie magnétocristalline. Avec une contrainte de 1,78 GPa (voir paragraphe V.1.1.b), l'énergie associée aux effets magnétoélastiques vaut 1,575.10^7 erg.cm^{-3}. Or la valeur de K_1 est aux alentours de 10^6 erg.cm^{-3}, soit inférieure d'un ordre de grandeur. Tous leurs résultats sont donc explicables par les propriétés magnétoélastiques. Ils affirment aussi que le signe de la constante d'anisotropie selon la direction [001] créée par la magnétostriction change suivant la déformation de la maille : pour un film sous tension (cas sur MgO), elle est positive et la direction [001] devient alors une direction facile. Au contraire, pour un film sous compression (cas de $CoCr_2O_4$), elle est négative et la direction [001] devient un axe de difficile aimantation. Des simulations par DFT sur cette anisotropie perpendiculaire ont été réalisées récemment [JEN02]. Les auteurs ont tracé l'évolution de K en fonction de la déformation du paramètre de maille dans le plan et confirment les conclusions de Suzuki.

D'autres études sur $CoFe_2O_4$ indiquent de forts champs coercitifs pour les couches minces déposées sur SiO_2(001) [WAN04]. Les propriétés magnétiques de ces couches

dépendent fortement des températures de croissance et de recuit ainsi que de l'épaisseur des films.

Comme dans le cas des couches minces de magnétite, Chambers *et al.* [CHA02] constatent à faible température un décalage du cycle d'hystérésis le long de l'axe du champ après avoir refroidi l'échantillon sous champ. Ce décalage augmente quand la température diminue. Ils expliquent ce comportement par des moments magnétiques bloqués sur les APBs qui génèrent une anisotropie uniaxiale. Plusieurs travaux constatent d'autres anomalies magnétiques : cycle d'hystérésis « biphasé » [HOR04], valeur du moment à saturation pour les couches minces inférieure à celle du massif [CHA02]… Cependant, à part une contribution inhomogène de la contrainte épitaxiale, aucune hypothèse sérieuse n'est avancée pour expliquer ce comportement, contrairement aux études publiées sur Fe_3O_4. Les APBs, ou un « désordre » chimique seraient pourtant susceptibles d'influencer les propriétés magnétiques comme dans les films de magnétite.

V.1.3. Conclusion

Nous voyons que l'anisotropie des films minces de $CoFe_2O_4$ est dominée par les effets magnétoélastiques. Il est possible de choisir les axes de facile aimantation en fonction du substrat. Ces effets disparaissent dès que la couche est relaxée. Cette très forte anisotropie extrêmement sensible à la contrainte rend ce matériau particulièrement intéressant dans les médias d'enregistrement magnétique. Il est également pressenti dans les systèmes pour l'électronique de spin. En effet, quelques études montrent l'existence d'une anisotropie d'échange (cf Chapitre III) dans des bicouches épitaxiales $Fe_3O_4/Co_xFe_{3-x}O_4$ [KLE98] et $(Mn,Zn)Fe_2O_4/CoFe_2O_4$ [SUZ96]. La ferrite de cobalt joue le rôle de couche « durcissante » et pourrait remplacer les matériaux antiferromagnétiques utilisés jusqu'ici.

La maîtrise de la croissance et des propriétés magnétiques de $CoFe_2O_4$ est donc un enjeu autant technologique que fondamental.

V.2. Résultats expérimentaux

V.2.1. Introduction

Dans la perspective d'intégrer la ferrite de cobalt au système décrit dans l'introduction, nous avons étudié sa croissance par pulvérisation cathodique. La littérature ne donne aucun exemple de couches minces épitaxiées par cette technique. Plus étonnant encore, nous n'avons pas trouvé d'articles traitant de la croissance épitaxiale de $CoFe_2O_4$ dans une direction [111], par exemple à partir d'un substrat de Al_2O_3(0001), quelle que soit la technique de dépôt. Pourtant, en comparant les études sur

la croissance de Fe_3O_4 et de $CoFe_2O_4$ sur MgO, nous avons constaté que ces matériaux avaient des comportements très similaires. Il devrait donc être possible d'obtenir des couches de $CoFe_2O_4$ épitaxiées sur Al_2O_3(0001) de bonne qualité (couche monocristalline, continue, de faible rugosité…). De plus, il serait intéressant d'étudier les caractéristiques structurales et magnétiques de couches orientées [111], étude qui n'est pas présente dans la littérature mais indispensable pour le système que nous proposons d'élaborer.

Nous avons réalisé en collaboration avec P. Millet et J. Galy au CEMES des cibles stoechiométriques de $CoFe_2O_4$ par frittage flash. Les conditions de dépôt ont dû être ensuite établies pour obtenir des couches monocristallines. En particulier, nous avons étudié les influences de la présence d'oxygène dans le plasma et de la température de croissance.

En effet, pour l'élaboration de Fe_3O_4, les cibles d'origine sont constituées de Fe_2O_3. La croissance est réalisée sans oxygène dans le plasma à 400°C et Fe_2O_3 se réduit naturellement pendant le dépôt. Pour la croissance de NiO où les cibles sont à la bonne stoechiométrie, il faut établir une pression partielle de 10% d'oxygène dans le plasma si l'on veut éviter une sous-oxydation et l'apparition de clusters de nickel au sein de la couche. Il est donc fort probable que l'élaboration de $CoFe_2O_4$ à partir de cibles de même stoechiométrie nécessite un plasma réactif (i.e. avec oxygène).

De plus, nous avons vu au paragraphe V.1.1.b que la ferrite de cobalt peut présenter des défauts liés aux sites d'occupation du Co lors de sa croissance par PLD [DOR96, SUZ99]. Une partie des cations Co occupent des sites A (tétraédriques) alors que la totalité devrait se trouver en sites B (octaédriques). Cependant, un recuit ou des dépôts à plus haute température permettent une diffusion des cations vers les sites B. C'est pourquoi deux températures différentes (400°C et 600°C) ont été testées afin de déterminer si ce facteur a une influence sur la chimie.

Deux séries d'échantillons ont été élaborées sur Al_2O_3(0001) à 400°C et 600°C. Une première série a été réalisée avec un plasma pur d'Ar et une seconde série sous une pression partielle de 10% d'oxygène. Toutes les couches ont une épaisseur égale à 120nm. Pour la première et la seconde série, les vitesses de dépôts respectives sont $4{,}76.10^{-3}$nm.s^{-1} et $2{,}38.10^{-3}$nm.s^{-1} avec une puissance de 100W et une pression du plasma de 5.10^{-3}mbar.

Nous présenterons tout d'abord la mise au point des conditions d'élaboration par l'étude de la structure de chaque série élaborée sur Al_2O_3(0001) avant de présenter les propriétés magnétiques de la série possédant les meilleures qualités structurales.

V.2.2. Etudes structurales

V.2.2.a. Couches élaborées sans oxygène

La figure II.63 présente les clichés RHEED obtenus sur une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée sur Al_2O_3(0001) sans oxygène à 600°C selon les azimuts correspondants

aux directions $[\bar{1}100]$ et $[11\bar{2}0]$ du substrat. Les clichés sont identiques pour les couches élaborées à 400°C. Ils montrent qu'il existe une relation d'orientation entre la couche et le substrat, mais les nombreuses tâches qui apparaissent révèlent également une forte rugosité en surface. Les observations MET en section transverse confirment que l'état de surface de la ferrite est fortement perturbé, mais de manière différente selon la température de croissance (figures II.64 et II.65). A 600°C (figure II.65), la surface est plus « accidentée » qu'à 400°C (figure II.64), avec des « fissures » à certains endroits. De plus, la couche élaborée à haute température semble beaucoup moins homogène.

Les spectres de diffraction X $\theta/2\theta$ sont identiques pour toutes les températures. La figure II.66 montre le spectre de la couche élaborée à 400°C où plusieurs pics apparaissent aux alentours de 18,5°. Différentes phases semblent ainsi coexister au sein de la couche. Le pic principal se situe à 18,52° et correspond à une distance interréticulaire de 0,2424nm, égale à la d_{222} de Fe_3O_4. Il est difficile de déterminer s'il y a un seul ou plusieurs autres pics et leur position respective.

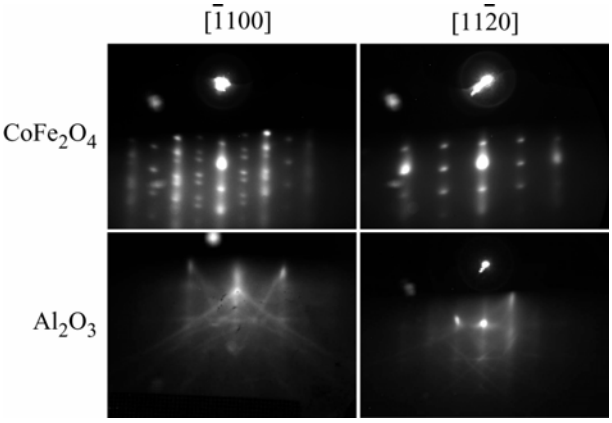


Fig.II.63 : Clichés RHEED d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée sans O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001).

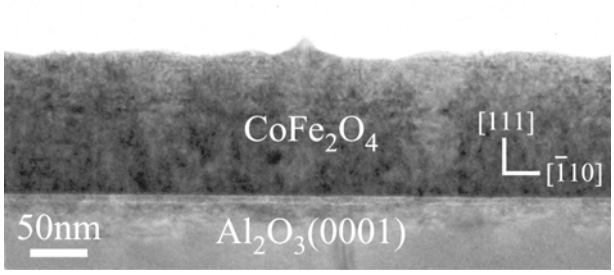


Fig.II.64 : Cliché MET en section transverse d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée sans O_2 à 400°C sur Al_2O_3(0001).

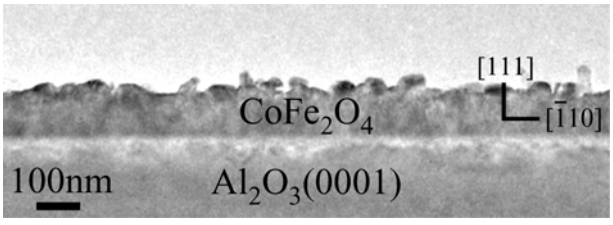


Fig.II.65 : Cliché MET en section transverse d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée sans O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001).

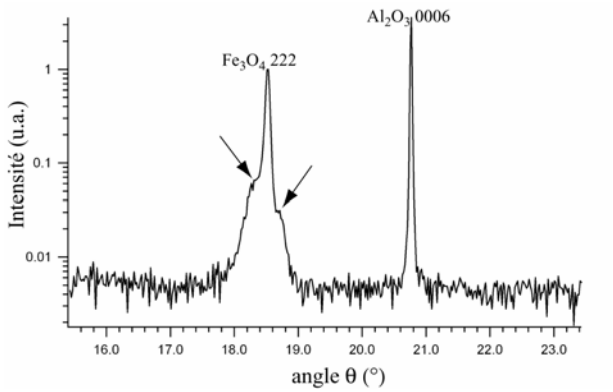


Fig.II.66 : Spectre de diffraction X $\theta/2\theta$ en configuration symétrique de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée sans O_2 à 400°C sur Al_2O_3(0001). Les flèches signalent la présence de pics adjacents au pic principal.

Les clichés MEHR en section transverse mettent en évidence l'hétérogénéité des films aux deux températures. Les couches présentent une structure spinelle monocristalline épitaxiée selon une direction [111] sur Al_2O_3 contenant beaucoup d'inclusions. Une très forte majorité des grains sont en surface pour les films déposés à

600°C. Leur taille dépasse souvent 50nm et leur morphologie varie d'un grain à l'autre. Quelques clichés MEHR tels que celui de la figure II.67 montrent que les grains ont une structure monocristalline, avec un empilement de type ABABAB... caractéristique d'un système hexagonal. Le paramètre hors - plan calculé à partir des clichés est environ égal à 0,2nm. Les franges de Moiré indiquent que le grain possède une relation d'orientation avec la matrice spinelle. Il existe également quelques inclusions de plus petite taille (10nm) et de forme plus homogène proches de l'interface avec le substrat (figure II.68). Pour les dépôts effectués à 400°C, les inclusions sont de dimensions réduites et restent enfouies dans la couche. De plus, certains clichés MEHR révèlent pour chaque température une fine couche cristalline de mêmes paramètres structuraux que ceux des grains (figure II.69). Cette couche a une épaisseur moyenne égale à 2,5nm et n'est pas continue.

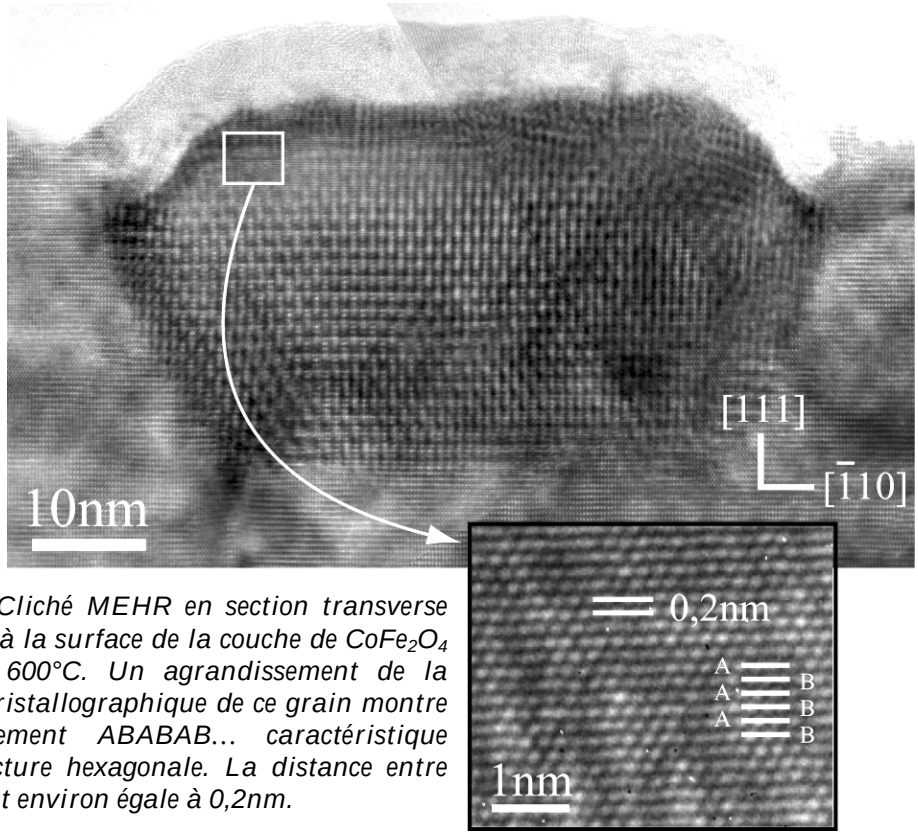


Fig.II.67 : Cliché MEHR en section transverse d'un grain à la surface de la couche de $CoFe_2O_4$ déposée à 600°C. Un agrandissement de la structure cristallographique de ce grain montre un empilement ABABAB... caractéristique d'une structure hexagonale. La distance entre les plans est environ égale à 0,2nm.

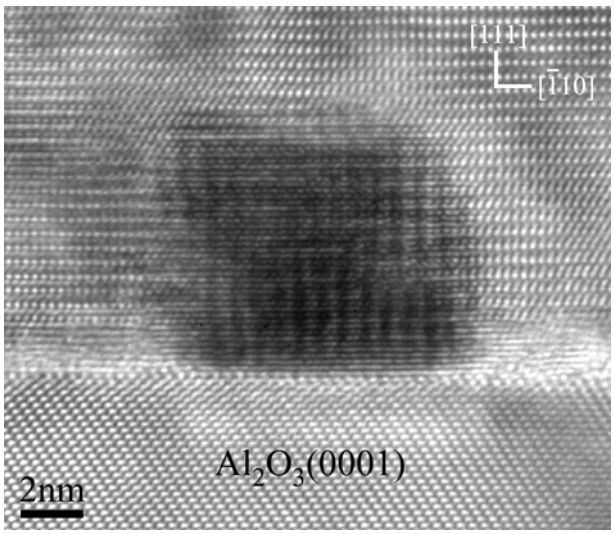


Fig.II.68 : Cliché MEHR en section transverse d'une inclusion à l'interface $CoFe_2O_4/Al_2O_3(0001)$.

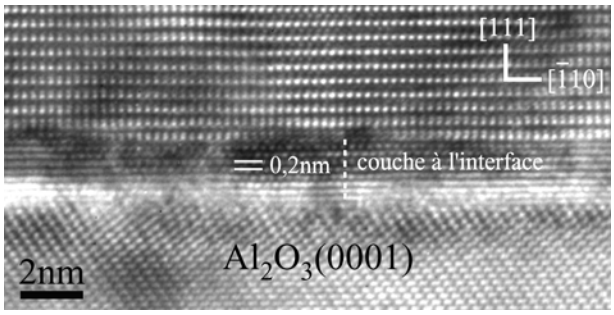


Fig.II.69 : Cliché MEHR en section transverse mettant en évidence la présence d'une couche monocristalline de structure hexagonale à l'interface $CoFe_2O_4/Al_2O_3(0001)$.

Des spectres EELS ont été réalisés en faisant des « lines scan » perpendiculairement aux couches afin de déterminer la composition chimique de la matrice et des inclusions. Pour faciliter les mesures, nous avons choisi une zone sans la fine couche à l'interface avec le substrat, ni d'inclusions « noyées » dans la matrice. Seul un grain est isolé à la surface (figure II.70(a)). Les résultats en pourcentage atomique des différents éléments sont présentés figure II.70(b). Nous voyons que la matrice contient un peu plus de 50% d'oxygène, 40% de fer et environ 5 à 10% de cobalt. Cette composition est proche de celle de la magnétite, dopée légèrement en cobalt. Sachant que le pic principal de la diffraction X $\theta/2\theta$ (figure II.66) correspond à la distance interréticulaire d_{222} de Fe_3O_4, nous pensons que l'oxyde de structure spinelle observé est essentiellement Fe_3O_4 dopée en cobalt. La figure II.70(b) montre de plus que les grains (ici en surface) sont composés très majoritairement de cobalt. Le recouvrement des profils d'oxygène, du fer et du cobalt à l'interface oxyde/grain ne permet pas de préciser s'il s'agit d'un composé de type $(Co,Fe)_3O_4$ à l'interface, ou bien si nous mesurons à la fois le grain et une partie de la matrice. Néanmoins, d'après les spectres EELS, le reste de l'inclusion contient seulement du cobalt. Nous avons précédemment établi que la structure cristalline des grains est hexagonale, comme celle du cobalt hcp. De plus, la distance interréticulaire hors-plan calculée précédemment pour les grains est égale à la d_{0002} du cobalt. Ces résultats confirment les analyses EELS. La remontée du profil de l'oxygène en dernier est due à l'oxydation du cobalt lors de la mise à l'air libre de l'échantillon et de sa préparation.

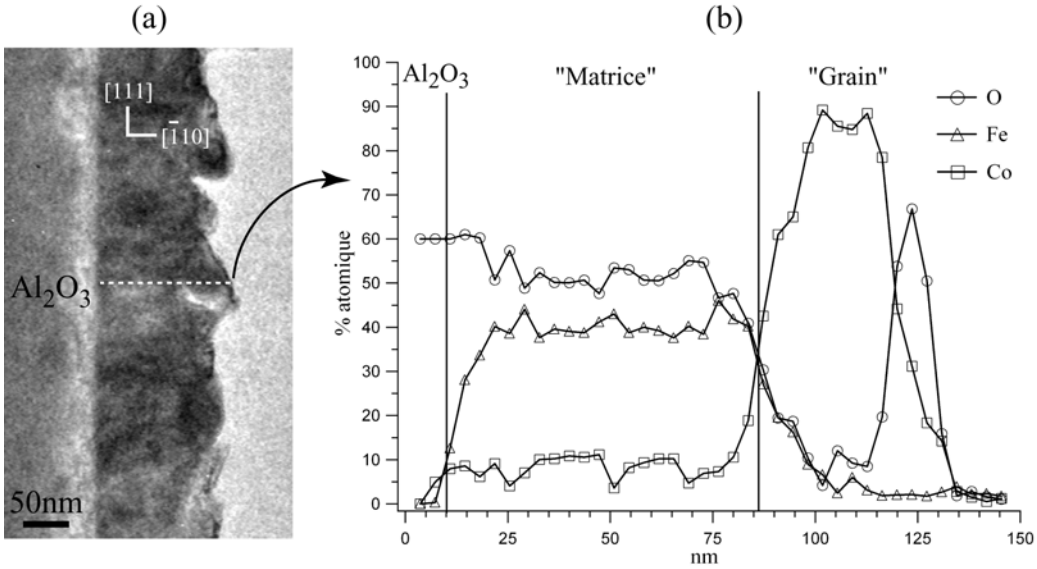


Fig.II.70 : Cliché MEHR en section transverse et profil chimique en % atomique déduit des spectres EELS réalisés parallèlement à l'axe de croissance de la couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée sans O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001).

V.2.2.b. Couches élaborées avec plasma réactif (10% d'oxygène)

Les clichés RHEED de la figure II.71 ont été obtenus sur une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ élaborée à 600°C avec 10% d'O_2 dans le plasma selon les azimuts correspondant aux directions [$\bar{1}$100] et [11$\bar{2}$0] de Al_2O_3. Ils montrent que la couche possède une symétrie d'ordre 3 dans le plan comme le substrat. Pour les deux températures de croissance, la finesse et la longueur des réflexions indiquent une faible rugosité de la surface. Les simulations des spectres de réflectivité X ont permis de calculer une valeur de rugosité aux alentours de 0,5nm pour des couches de 120nm d'épaisseur. Les observations MET en section transverse révèlent une couche homogène avec un état de surface très propre (figure II.72). Les champs sombres de ces images mettent en évidence de nombreuses APBs, le plus souvent perpendiculaires au plan du film. Aucune différence concernant les APBs n'a été constatée entre les couches élaborées à 400°C et celles à 600°C.

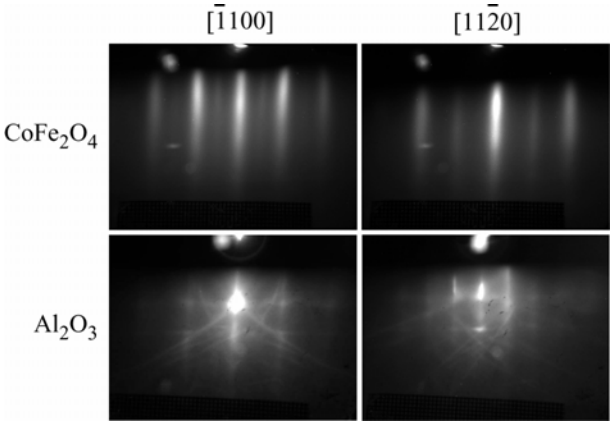


Fig.II.71 : Clichés RHEED d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001).

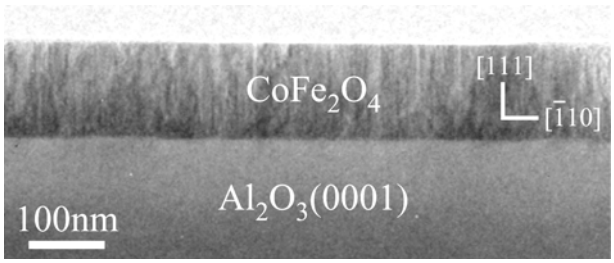


Fig.II.72 : Cliché MET en section transverse d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001).

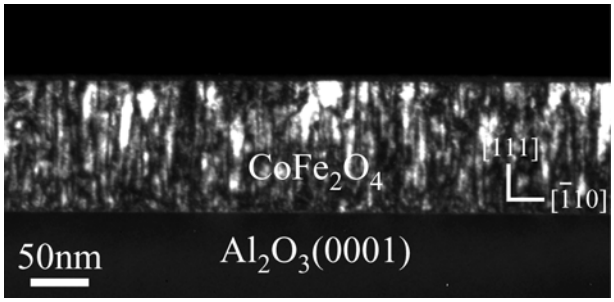


Fig.II.73 : Champ sombre (g=111 de $CoFe_2O_4$) en section transverse d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001).

Un seul pic symétrique apparaît sur les spectres de diffraction X θ/2θ. La figure II.74 présente le spectre mesuré sur la couche déposée à 600°C. La position du pic varie suivant la température de croissance. Pour les couches déposées à 400°C, il se situe à 18,56° et correspond à une distance interréticulaire hors - plan égale à 0,242nm. Pour les dépôts à 600°C, le pic est à 18,535° et donne une distance interréticulaire de 0,2423nm. Les paramètres de maille associés à une croissance épitaxiale [111] de la ferrite sont alors de 0,838nm à 400°C et 0,8394nm à 600°C.

Les observations MEHR en section transverse présentent une couche monocristalline parfaitement épitaxiée sur Al_2O_3(0001) (figure II.75) pour les deux températures de croissance. L'interface avec le substrat est abrupte, sans couche intermédiaire comme dans le cas précédent. En reprenant les résultats du RHEED et de la diffraction X, on peut déterminer la relation d'épitaxie qui s'écrit : $CoFe_2O_4$ (111) [$\bar{1}$10] // Al_2O_3 (0001) [$\bar{1}$100]. Comme pour Fe_3O_4, nous avons observé de nombreuses APBs. Leurs caractéristiques sont identiques à celles de la magnétite (cf paragrapheIV.2.2.b).

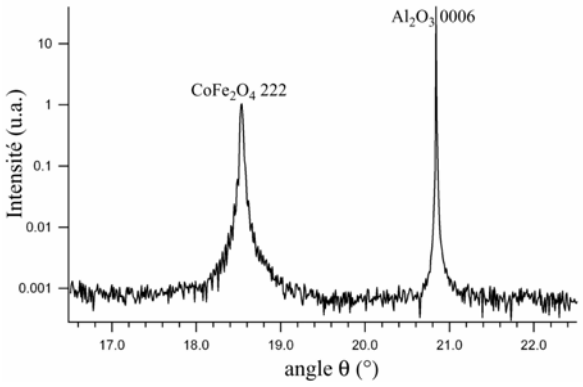


Fig.II.74 : Spectre de diffraction X θ/2θ en configuration symétrique de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001).

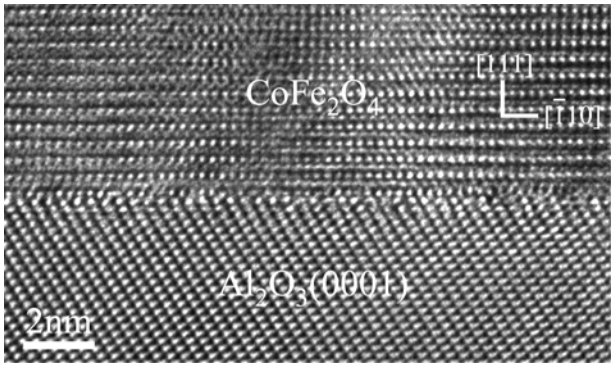


Fig.II.75 : Cliché MEHR en section transverse de l'interface entre une couche de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C et Al_2O_3(0001).

Les études structurales ne montrent pas une forte différence de structure pour les couches élaborées aux deux températures excepté un paramètre de maille légèrement différent. Nous avons alors déterminé par EELS la stoechiométrie exacte, la valence et les sites d'occupation du cobalt. A partir d'un spectre EELS réalisé sur un film de $CoFe_2O_4$ élaboré à 600°C (figure II.76), nous avons retiré le fond continu et divisé le

signal restant par la section efficace de chaque élément. Nous avons pu établir la stoechiométrie exacte de la couche : $Co_{0,9}Fe_{2,1}O_4$. L'étude des spectres EELS des couches déposées à 400°C donne une stoechiométrie identique. Quelques cations de cobalt sont ainsi remplacés par des cations de fer.

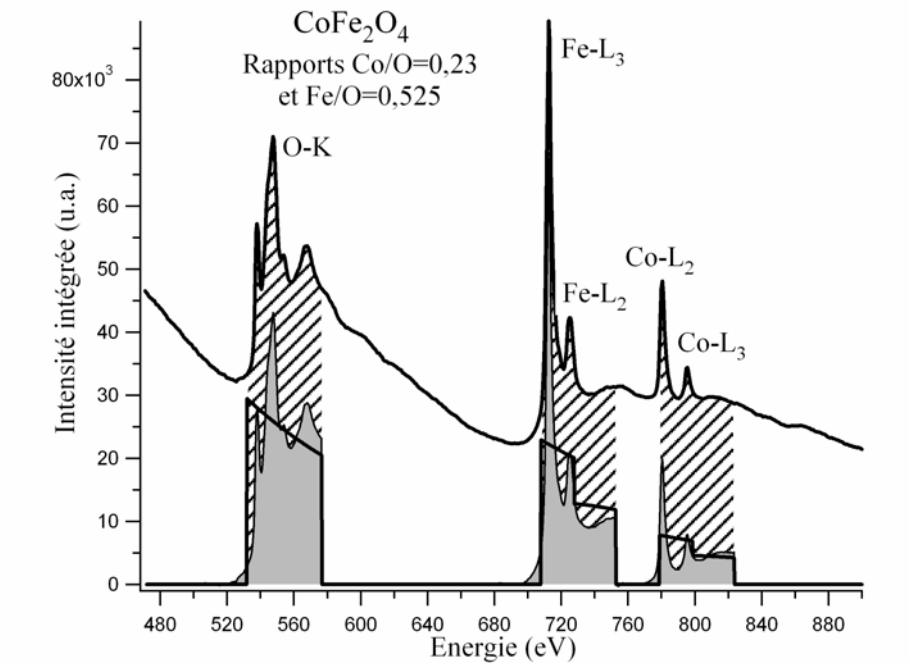


Fig.II.76 : Spectre EELS d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001). La raie K de l'oxygène et les raies L_2 et L_3 du fer et du cobalt sont indiquées.

La figure II.77 présente les raies L_2 et L_3 du cobalt pour les deux températures de croissance, ainsi que celles d'échantillons de référence de CoO et de Co_3O_4. Dans CoO, seuls sont présents des cations Co^{2+} en sites B (octaédrique). Dans Co_3O_4, les cations Co^{2+} occupent les sites A (tétraédriques) et les cations Co^{3+} les sites B. Les raies L_3 de CoO (où il n'y a que du Co^{2+}) et de Co_3O_4 (contenant Co^{2+} et Co^{3+}) sont décalées en énergie. On remarque que les raies L_3 des échantillons que nous avons élaborés diffèrent complètement de la raie L_3 de Co_3O_4 mais ont un aspect proche de la raie L_3 de CoO et sont alignées en énergie avec elle. Ainsi nos couches de $CoFe_2O_4$ contiennent une très grande majorité de cations Co^{2+}.

Les raies L_2 des couches de $CoFe_2O_4$ sont légèrement différentes entres les deux températures de croissance. Les raies L_2 de la couche déposée à 600°C et de CoO sont alignées en énergie. De plus, elles possèdent une forme et une largeur identiques. Les cations Co^{2+} pour la couche réalisée à 600°C ont donc un environnement préférentiellement octaédrique. La raie L_2 de la couche élaborée à 400°C est plus large, avec un décalage en énergie par rapport à celle de CoO. On constate qu'elle est alignée avec la raie L_2 de Co_3O_4. La différence des raies L_2 du cobalt entre les couches de $CoFe_2O_4$ ne peut s'expliquer que par une variation de l'environnement en oxygène des cations. Elle est due à une diffusion plus large du cobalt des sites A vers les sites B quand la température augmente.

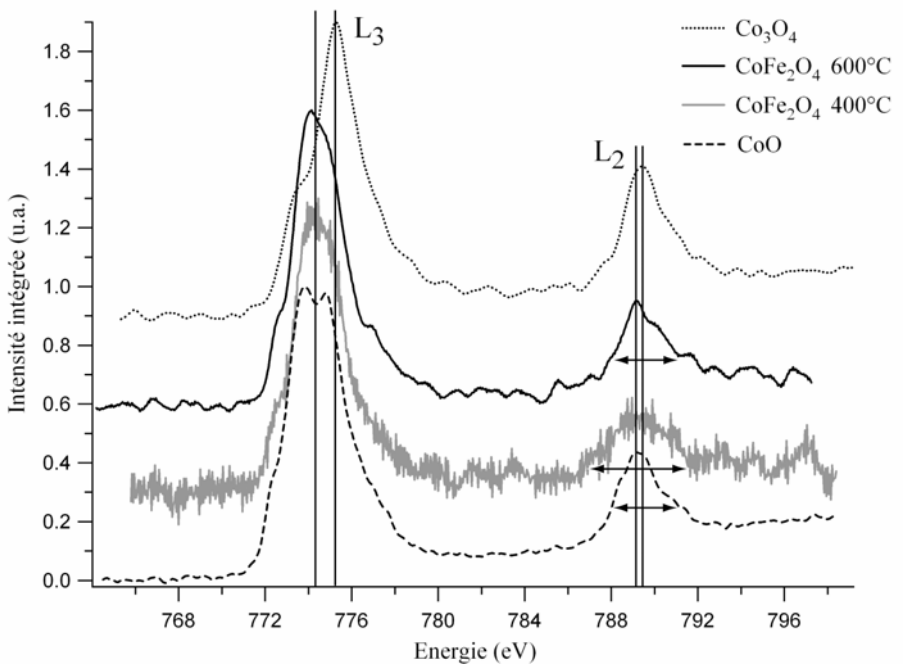


Fig.II.77 : Comparaison des structures fines des raies L_2 et L_3 entre CoO, Co_3O_4 et les couches de 120nm épitaxiées sur Al_2O_3(0001) à 400°C et 600°C.

V.2.2.c. Conclusion sur les conditions de croissance

Nous avons vu que l'ajout d'oxygène dans le plasma était d'une importance capitale pour élaborer des couches stoechiométriques de $CoFe_2O_4$. En l'absence d'oxygène, le cobalt n'est pas incorporé à la ferrite pendant la croissance. Les films sont ainsi constitués d'une couche de Fe_3O_4, dopée légèrement en cobalt, épitaxiée sur Al_2O_3 et contenant de nombreuses inclusions de Co pur. Ces inclusions sont principalement en surface mais apparaissent quelques fois à l'interface avec le substrat. Nous supposons que la ségrégation du Co en surface est thermiquement activée : en effet, pour une température de croissance égale à 400°C, nous avons constaté plus de grains de petite taille proches de l'interface et moins en surface, contrairement à ce que l'on observe pour les couches déposées à 600°C.

Avec un plasma réactif, les couches sont homogènes, monocristallines et parfaitement épitaxiées sur Al_2O_3. La rugosité de surface est très faible. La stoechiométrie déterminée par EELS ($Co_{0,9}Fe_{2,1}O_4$) est identique pour les deux températures de croissance. Le paramètre de maille calculé à partir des spectres de diffraction X vaut 0,838nm pour les couches élaborées à 400°C et 0,8394nm pour celles déposées à 600°C. Ces dernières ont un paramètre quasiment identique à celui du $CoFe_2O_4$ massif (0,8392nm). L'analyse par EELS des structures fines du cobalt montre que les couches de $CoFe_2O_4$ contiennent une très forte majorité de cations Co^{2+}. Ces cations occupent plus facilement les sites B avec l'augmentation de la température de croissance. Il est difficile de préciser si une contrainte épitaxiale est exercée sur les couches. Pour celles élaborées à 600°C, il ne semble pas que ce soit le cas, le paramètre

de maille est quasiment identique à celui du $CoFe_2O_4$ massif, la différence pouvant provenir de la légère variation de stoechiométrie. Pour les films déposés à 400°C, la répartition plus aléatoire des cations Co^{2+} ne permet pas de dire si la différence entre les paramètres de maille mesuré et théorique provient d'une contrainte épitaxiale.

Nous avons réalisé la même étude sur les conditions d'élaboration de $CoFe_2O_4$ lorsqu'il est élaboré sur MgO pour obtenir une orientation de croissance [001]. Sans oxygène dans le plasma, le cobalt n'est pas inclus dans la structure spinelle et se ségrège en surface lorsque la température de dépôt augmente. Avec un plasma réactif, les couches sont planes, monocristallines et épitaxiées sur MgO(001) avec une direction de croissance [001] (figures II.78 et II.79). Les propriétés structurales sont identiques à celles détaillées pour une croissance orientée [111]. Néanmoins, nous n'avons malheureusement pas pu poursuivre l'étude des propriétés magnétiques de ces couches épitaxiées sur MgO. Donc nous ne présenterons pas dans ce manuscrit la suite de l'étude des couches de $CoFe_2O_4$ épitaxiées sur MgO(001).

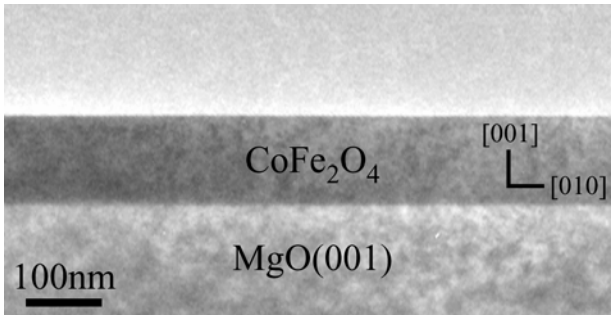


Fig.II.78 : Cliché MET en section transverse d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C sur MgO(001).

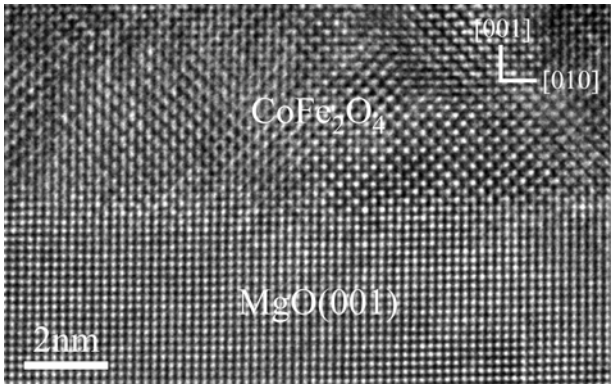


Fig.II.79 : Cliché MEHR en section transverse de l'interface entre une couche de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C et MgO(001).

D'après les résultats structuraux, nous voyons que les couches devront être obligatoirement élaborées sous plasma réactif si l'on souhaite les intégrer dans le système décrit à l'introduction.

V.2.3. Etudes magnétiques

V.2.3.a. Propriétés magnétiques des couches élaborées à 400°C et 600°C avec plasma réactif

Nous avons étudié les propriétés magnétiques des couches de $CoFe_2O_4$ déposées sur Al_2O_3(0001) possédant les meilleures qualités structurales (i.e. couches déposées sous une pression partielle d'oxygène). Les mesures ont été réalisées par VSM à différentes

températures (de 300K à 150K) sur des films de 120nm d'épaisseur. A chaque diminution de température, un champ magnétique externe de 20 kOe est appliqué.

Les cycles d'hystérésis à 300K pour chaque température de croissance (400°C et 600°C) sont présentés sur la figure II.80. La contribution du substrat a été retirée des cycles. Les mesures ont été réalisées selon l'une des directions <110> dans le plan ($[\bar{1}10]$, $[\bar{1}01]$ ou $[0\bar{1}1]$ pour un axe de croissance [111]). Le tableau II.3 récapitule les principaux résultats. Pour les couches élaborées à 400°C, l'aimantation à saturation M_S vaut 190 emu.cm^{-3}, le moment magnétique par formule unité correspondant est de 1,5μ_B et le rapport M_R/M_S est aux alentours de 27%. Pour les dépôts effectués à 600°C, M_S est égal à 220 emu.cm^{-3} et donne un moment magnétique égal à 1,75μ_B, le rapport M_R/M_S se situe vers 30%. Les champs coercitifs valent respectivement 900 Oe et 1250 Oe pour des températures de croissance de 400°C et 600°C.

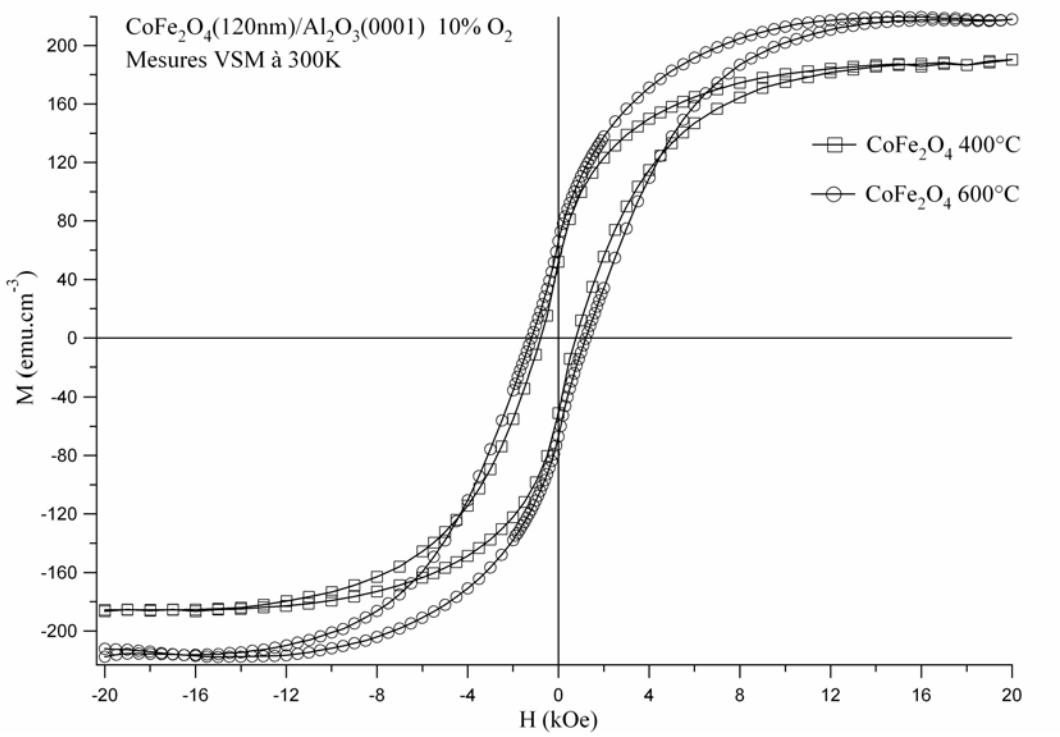


Fig.II.80 : Cycles d'hystérésis mesurés par VSM des couches épitaxiées de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposées sur Al_2O_3(0001) à 400°C et 600°C.

	400°C	600°C	Théorique
M_S	190 emu.cm^{-3}	220 emu.cm^{-3}	470 emu.cm^{-3}
μ	1,5 μ_B	1,75 μ_B	3,7 μ_B
M_R/M_S	27%	30%	Non défini
H_C	900 Oe	1250 Oe	3000 Oe

Tab.II.3 : Tableau récapitulatif des différents résultats magnétiques obtenus sur les couches épitaxiées de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposées sur Al_2O_3(0001) à 400°C et 600°C.

Ces premiers résultats magnétiques sur les couches de $CoFe_2O_4$ sont assez éloignés des valeurs que nous avons données lors de la présentation de ce matériau. Nous obtenons des moments magnétiques inférieurs à celui du matériau massif ($3,7\mu_B$) pour 120nm d'épaisseur et des rapports M_R/M_S relativement faibles. De plus, les champs coercitifs dépassent difficilement 1000 Oe à 300K au lieu des 3000 Oe prévus. Cependant, bien que les films soient de même qualité épitaxiale, les résultats obtenus sur la couche élaborée à 600°C sont plus proches des caractéristiques magnétiques du matériau massif que ceux mesurés sur la couche déposée à 400°C. L'analyse des structures fines du cobalt par EELS a montré une diffusion des cations Co^{2+} vers les sites B avec l'augmentation de la température de croissance. Cette diffusion améliore les propriétés magnétiques en permettant de s'approcher de la structure décrite théoriquement. Suzuki *et al.* [SUZ99] ont constaté le même phénomène sur des films élaborés par PLD contrairement à Chambers *et al.* [CHA02] qui déposent leur couche par MBE. Le problème des sites d'occupation du cobalt que nous observons pour une croissance par pulvérisation cathodique conforte l'idée de Chambers. Selon lui, une technique favorisant une croissance loin de l'équilibre thermodynamique ne permet pas d'obtenir directement la structure parfaite.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer des caractéristiques magnétiques si différentes de celles du matériau massif. Tout d'abord, quelques travaux montrent que les propriétés magnétiques de la ferrite de cobalt sont très sensibles à la stoechiométrie [BOZ55, TAC60, CHA02]. Nous avons déterminé que la composition chimique de nos couches était $Co_{0,9}Fe_{2,1}O_4$. Le rapport Co/Fe est donc égal à 0,43 et non à 0,5 comme pour $CoFe_2O_4$. De plus, bien que les études par EELS indiquent une présence très majoritaire des cations Co^{2+}, nous ne devons pas exclure la possibilité d'avoir des cations Co^{3+} au sein des couches. De même, rien ne prouve que la diffusion du cobalt vers les sites B soit complètement achevée pour la plus haute température de croissance testée (600°C). Il est fort probable qu'une partie des cations Co^{2+} soit encore dans un environnement tétraédrique. Ces idées pourraient justifier en partie la faible valeur de H_C.

La chute de l'aimantation à saturation est certainement due aux nombreuses APBs que nous avons observées comme pour Fe_3O_4. Enfin, rappelons que $CoFe_2O_4$ possède une très forte anisotropie magnétocristalline où les directions <100> sont les axes de facile aimantation. Les mesures ont été réalisées selon une direction plus difficile <110>. Ceci explique la valeur du rapport M_R/M_S et la forme des cycles.

Signalons que ces caractéristiques magnétiques sont assez proches de celles obtenues par Chambers *et al.* [CHA02] sur des films d'épaisseur équivalente alors que les auteurs ne constatent pas de problème lié aux sites d'occupation du cobalt. Les couches élaborées sous une pression partielle d'oxygène présentent des qualités structurales et des propriétés magnétiques comparables à celles déposées par MBE de Chambers *et al.*.

V.2.3.b. Evolution des propriétés magnétiques en fonction de la température pour les couches élaborées à 600°C

Nous avons comparé les cycles d'hystérésis mesurés selon les directions de type <110> et <112> dans le plan pour chaque échantillon. Aucune différence n'est apparue entre les cycles, il n'y a donc pas d'anisotropie dans le plan. Ceci est facilement explicable en calculant l'énergie magnétocristalline pour deux directions dans le plan (par exemple $[\bar{1}10]$ et $[11\bar{2}]$). Dans un cristal de symétrie cubique comme $CoFe_2O_4$, l'énergie magnétocristalline E_A s'exprime en première approximation (cf Chapitre I) :

$$E_A = K_1\left(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2\right)$$

où α_1, α_2 et α_3 désignent les cosinus directeurs de l'aimantation avec les directions <100> du cristal. Pour la direction $[\bar{1}10]$, on trouve $E_A = K_1/4$, et pour la direction $[11\bar{2}]$, $E_A \approx K_1/3{,}87$. Ces deux valeurs sont très proches et ne créent pas d'anisotropie selon une direction du plan.

Nous avons étudié le comportement magnétique de la couche élaborée à 600°C en fonction de la température (figure II.81). Les mesures ont été réalisées parallèlement à une direction <110> dans le plan. Comme cela a été décrit par Chambers *et al.* pour des films épitaxiés sur MgO(001) [CHA02], un champ de décalage apparaît aux faibles températures (à partir de 190K). Il est légèrement inférieur à 100 Oe à 150K. Les évolutions du champ coercitif et de l'aimantation à saturation sont présentées figures II.82 et II.83. H_C et M_S augmentent avec la diminution de la température, tout d'abord faiblement puis de manière plus prononcée à partir de 190K. Il est multiplié par deux entre 300K et 150K. L'accroissement de H_C provient de la forte dépendance de K_1 en température [SLO61] et devrait ainsi atteindre des valeurs très importantes aux basses températures.

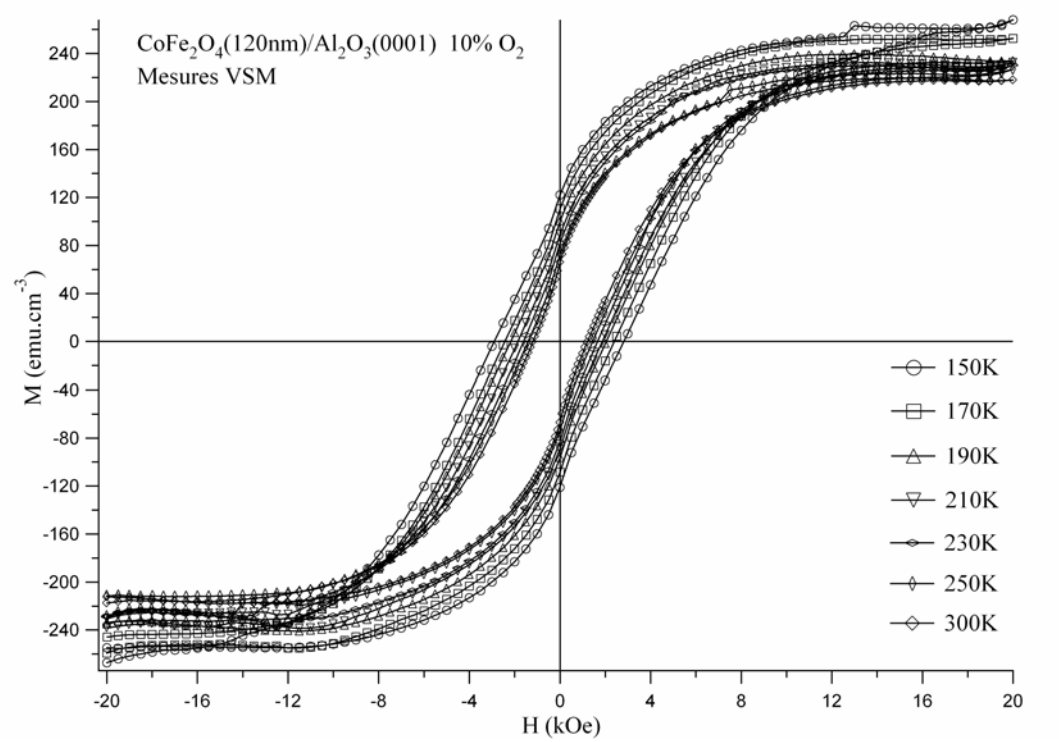


Fig.II.81 : Cycles d'hystérésis mesurés par VSM d'une couche de 120nm épitaxiée sur Al_2O_3(0001) à différentes températures.

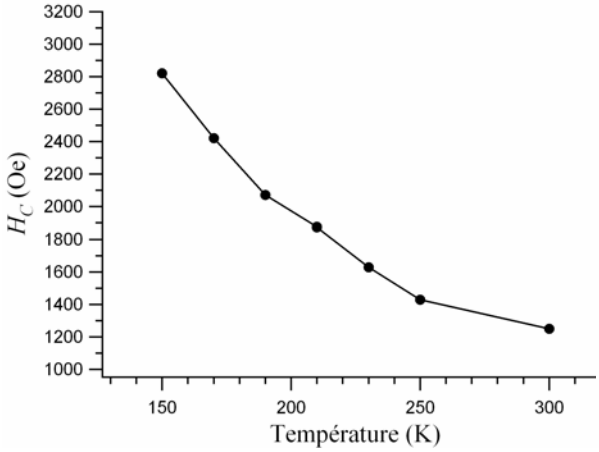


Fig.II.82 : Evolution du champ coercitif en fonction de la température pour une couche de 120nm épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

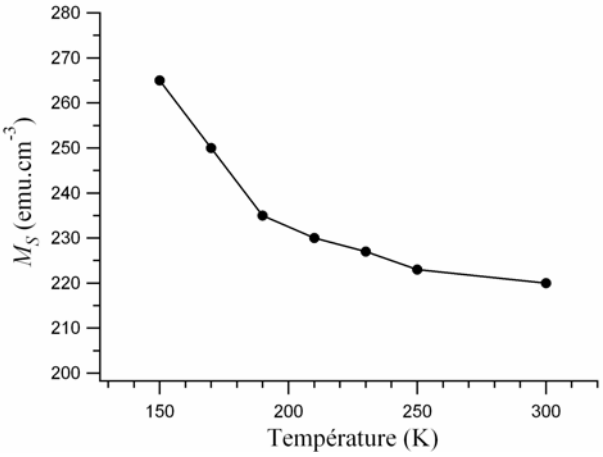


Fig.II.83 : Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la température pour une couche de 120nm épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

V.2.3.c. Conclusion sur les propriétés magnétiques

En conclusion, les propriétés magnétiques des couches de $CoFe_2O_4$ épitaxiées sur Al_2O_3(0001) et élaborées avec un plasma réactif par pulvérisation cathodique diffèrent de celles du matériau massif. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce comportement : légère différence de composition ($Co_{0,9}Fe_{2,1}O_4$), APBs, présence de Co^{2+} en sites tétraédriques... Néanmoins, nos résultats sont proches de ceux obtenus par

Chambers sur des couches déposées sur MgO par MBE [CHA02]. Par ailleurs, nous n'avons pas constaté d'anisotropie magnétique dans le plan.

L'évolution des caractéristiques magnétiques avec la diminution de la température montre une forte augmentation du champ coercitif. De 1250 Oe à 300K, il atteint 2800 Oe à 150K. Il devrait ainsi présenter des valeurs relativement importantes à plus basse température et permettra d'obtenir les configurations parallèle et antiparallèle avec Fe_3O_4 lorsqu'il sera intégré au dispositif détaillé dans au chapitre introductif.

VI. Conclusion

Nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et de transport de couches minces de Fe_3O_4 et $CoFe_2O_4$.

Fe_3O_4 est épitaxié selon les orientations de croissance [001] et [111]. Les couches obtenues sont monocristallines et sans rugosité. Elles possèdent une forte densité d'APBs pour les deux directions de croissance. Leur étude par microscopie électronique à haute résolution permet de déterminer en partie le vecteur de décalage d'origine. Les caractéristiques magnétiques de Fe_3O_4 présentent les mêmes anomalies que celles publiées dans la littérature et s'expliquent par une contribution des APBs. Nous avons vu que les couches de Fe_3O_4 déposées par pulvérisation cathodique sont de très bonne « qualité » (transition de Verwey à 103K).

$CoFe_2O_4$ a été déposé sur Al_2O_3(0001) pour obtenir une direction de croissance [111]. Nous avons trouvé les conditions d'élaboration des couches de $CoFe_2O_4$ et corrélé leurs propriétés structurales et magnétiques. Nous avons mis en évidence une ségrégation du Co lorsque les couches sont élaborées sans oxygène ainsi que l'influence de la température sur cette ségrégation. Avec un plasma réactif, les couches sont homogènes et monocristallines. Les études EELS montrent l'effet de l'activation thermique sur l'environnement du Co (en site tétraédrique ou en site octaédrique) dans la structure spinelle pour des couches de $CoFe_2O_4$ réalisées à différentes températures. Par ailleurs, nous avons constaté que l'environnement des atomes de cobalt modifiait les propriétés magnétiques.

Cette étude montre qu'il est possible de maîtriser par pulvérisation cathodique la croissance épitaxiale et les caractéristiques magnétiques de Fe_3O_4 et $CoFe_2O_4$. Nous voyons que ces ferrites peuvent être utilisées dans le système oxyde magnétique/métal non magnétique/oxyde magnétique et présenter les configurations magnétiques parallèle et antiparallèle.

Chapitre III :
Croissance et anisotropie d'échange de bicouches épitaxiées NiO/Fe_3O_4 sur $MgO(001)$ et $Al_2O_3(0001)$

La croissance de systèmes en couches mince incluant des matériaux ferro- ou ferrimagnétiques (F) et antiferromagnétiques (AF) est motivée par la maîtrise de l'anisotropie d'échange (ou couplage d'échange) entre ces couches. La découverte de la GMR [BAI88] est à l'origine de nombreuses études menées depuis sur ce couplage AF/F. Nous avons vu dans l'introduction qu'il était en effet nécessaire d'obtenir une configuration antiparallèle des couches F dans les dispositifs dédiés à l'électronique de spin. Beaucoup de travaux se sont alors focalisés sur ce phénomène de l'anisotropie d'échange AF/F permettant de décaler le cycle et/ou d'augmenter le champ coercitif d'une des couches F. Nous avons réalisé cette étude de la croissance épitaxiale et des propriétés magnétiques de bicouches NiO/Fe_3O_4 élaborées sur Al_2O_3(0001) et MgO(001) pour deux raisons. D'une part, nous voulions essayer de « durcir » suffisamment une couche de Fe_3O_4 de notre système par couplage d'échange avec NiO dans le but d'obtenir une configuration magnétique antiparallèle nécessaire à une mesure de GMR (cf Introduction). D'autre part, il nous a semblé intéressant d'étudier les comportements magnétiques entre des bicouches NiO/Fe_3O_4 épitaxiées selon deux orientations de croissance différentes et de les comparer aux modèles existants. A notre connaissance, aucune étude magnétique comparative n'a été menée sur des systèmes Fe_3O_4/NiO épitaxiés selon différentes orientations.

Nous commencerons par une présentation générale de l'anisotropie d'échange, tout d'abord par une approche phénoménologique avant de décrire les différentes théories avancées pour la modéliser. Après avoir résumé rapidement quelques travaux détaillant l'influence de la microstructure sur l'anisotropie d'échange dans les systèmes épitaxiés, nous présenterons les résultats obtenus sur les bicouches NiO/Fe_3O_4 élaborées sur Al_2O_3(0001) et MgO(001) pour lesquelles nous avons fait varier l'épaisseur de Fe_3O_4 tout en conservant une épaisseur constante de NiO.

I. PRESENTATION DE L'ANISOTROPIE D'ECHANGE

I.1. Introduction

I.1.1. Description phénoménologique

La maîtrise de l'anisotropie d'échange est relativement complexe. Elle dépend principalement des différentes caractéristiques morphologiques et structurales de

l'interface entre les couches ainsi que de la distribution des spins. L'anisotropie d'échange a été observée la première fois par Meiklejohn et Bean en 1956 [MEI56, MEI57,MEI58] sur des particules de cobalt oxydées en surface. Cette interaction magnétique sera par la suite étudiée principalement dans des couches minces AF/F dans le but de réaliser et de développer des dispositifs pour l'électronique de spin. L'expression « anisotropie d'échange » est utilisée par extension pour les couplages apparaissant dans des systèmes F/ferrimagnétique [ZAA00] et AF/ferrimagnétique. Nous nous intéresserons dans ce chapitre au système en couche mince AF/ferrimagnétique où la description et l'interprétation du couplage sont identiques à celles du système AF/F. Le terme « couche F » décrira indistinctement une couche ferromagnétique et une couche ferrimagnétique.

L'anisotropie d'échange se caractérise par deux effets principaux (figure III.1) :

- L'apparition d'un champ de décalage H_D, suite à une mise en ordre magnétique. L'anisotropie est unidirectionnelle car elle dissymétrise les valeurs des champs de retournement de l'aimantation et le cycle d'hystérésis n'est plus centré sur l'axe des aimantations.
- Une augmentation de la valeur du champ coercitif de H_C à H'_C souvent maximale le long de la direction de l'anisotropie d'échange [QIA98].

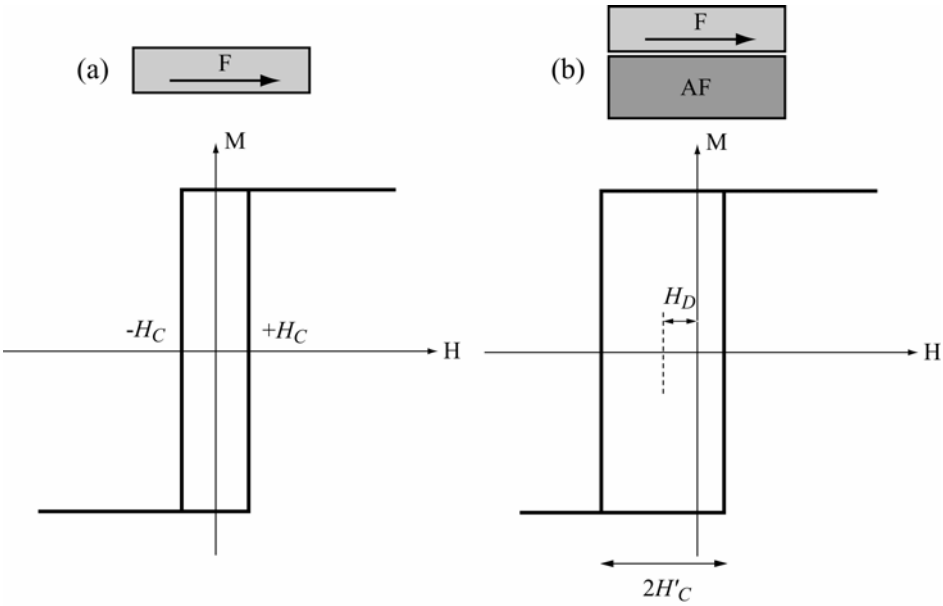


Fig.III.1 : Cycles d'hystérésis d'une couche ferromagnétique (F) non couplée (a) et de cette même couche couplée à une couche antiferromagnétique (b).

Les mesures de couple ont mis en évidence d'autres propriétés remarquables des bicouches AF/F : en plus des composantes d'anisotropie de la couche F interviennent une composante en $\sin\theta$ et parfois en $\sin^2\theta$ (θ étant l'angle entre la direction d'anisotropie d'échange et le champ de mesure). La première composante vient de l'anisotropie unidirectionnelle induite et la seconde de l'anisotropie magnétocristalline uniaxiale de l'AF.

I.1.2. Mise en ordre magnétique

Le couplage disparaît au - dessus de la température de Néel (T_N) de l'AF et est par conséquent lié à ses propriétés magnétiques. Il nécessite une mise en ordre magnétique de la couche AF. La méthode la plus classique consiste à refroidir sous champ magnétique le système AF/F à travers la température de Néel de l'AF. Noguès a développé un modèle simple permettant d'expliquer le décalage du cycle [NOG99] (figure III.2).

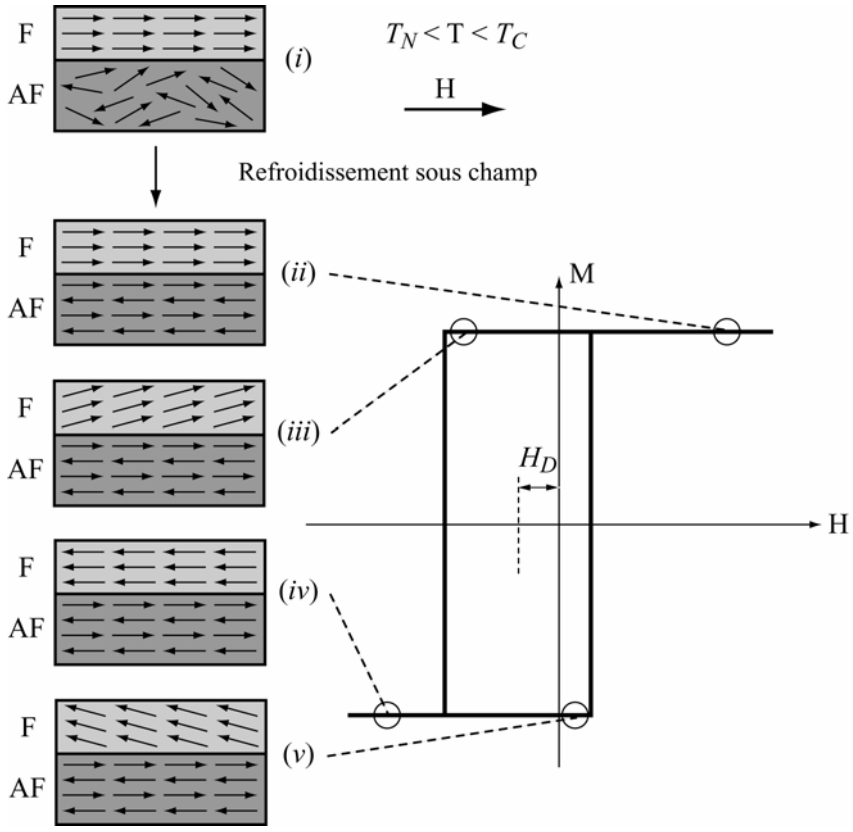


Fig.III.2 : Modèle schématique du retournement des spins ferromagnétiques dans une bicouche AF/F.

Quand un champ est appliqué à une température T telle que $T_N<T<T_C$, les spins de la couche F s'alignent avec le champ tandis que les spins AF restent désordonnés (*i*). En refroidissant à $T<T_N$ sous champ, les spins à l'interface de la couche AF s'alignent dans la même direction que les moments de la couche F, minimisant ainsi l'énergie résultante d'une interaction directe de type Ising ou Heisenberg. Les autres plans de la couche AF s'arrangent pour respecter un alignement antiferromagnétique avec une aimantation globale nulle (*ii*). Quand le champ est inversé, les spins de la couche F commencent à tourner mais, si l'anisotropie de l'AF est suffisante, les spins de la couche AF restent inchangés (*iii*). Comme l'interaction d'interface tend à coupler ferromagnétiquement les spins AF et F, les spins de la couche AF à l'interface

maintenant « frustrés » exercent un couple microscopique sur les spins F pour les garder dans leur configuration initiale. Les spins F présentent donc une seule configuration stable, l'anisotropie est devenue unidirectionnelle. Il faudra un champ plus important pour renverser complètement la couche F pour compenser le couple microscopique (*iv*). Quand le champ est à nouveau appliqué selon la direction initiale, les spins tournent avec un champ plus petit car le couple exercé par les spins de la couche AF est maintenant favorable (*v*).

La figure III.2 montre un décalage négatif du cycle mais ce n'est pas toujours le cas. Dans le système FeF_2/Fe, Noguès *et al.* [NOG96] ont mis en évidence une compétition entre l'aimantation de la couche F et le champ appliqué. Il est possible dans un tel système de modifier l'amplitude et le signe du champ de décalage en jouant sur l'intensité du champ magnétique appliqué lors du refroidissement. Un champ de décalage positif peut être ainsi observé, suggérant que l'échange à l'interface est de type antiferromagnétique (contrairement au schéma de la figure III.2). Pour de faibles champs de refroidissement, le sens du décalage dépend de la microstructure [NOG00]. De forts champs conduisent à des configurations dites « cantées » des moments magnétiques dans la couche AF modifiant, suivant les systèmes, l'amplitude du champ coercitif induit [MOR96] et/ou la direction de l'anisotropie d'échange [GOG00]. Enfin, notons qu'une bicouche AF/F dans un état rémanent peut s'organiser à des températures inférieures à T_N sans mise en ordre préalable [HEI98].

I.1.3. Dépendances en épaisseur et en température

Tous les modèles que nous décrirons par la suite admettent que l'anisotropie d'échange est un effet d'interface qui décroît en $1/t_F$ (t_F étant l'épaisseur de la couche ferro - ou ferrimagnétique). Elle dépend aussi fortement de l'épaisseur de la couche AF.

Une épaisseur minimale de la couche AF est requise pour obtenir un champ de décalage (H_D) et varie d'un système à l'autre. Lorsque l'épaisseur augmente, H_D passe par un maximum et se stabilise. Le champ coercitif H_C apparaît pour de très faibles épaisseurs d'AF, passe ensuite par un maximum puis diminue pour enfin se stabiliser à son tour. Ce décrochement est plus marqué dans des systèmes où la couche AF est à base de Mn que dans les oxydes de type CoO ou NiO.

L'anisotropie d'échange est également très dépendante de la température, H_D et H_C diminuent régulièrement lorsque la température augmente vers T_N. H_D disparaît à une température T_B appelée température de blocage qui varie fortement avec l'épaisseur des couches. T_B est généralement inférieure de quelques dizaines de degrés à T_N. Quant à H_C, il retrouve sa valeur de couche libre de ferro - ou ferrimagnétique à T_N.

I.2. Les modèles décrivant le champ de décalage

I.2.1. Premier modèle : Meiklejohn et Bean (1956)

Meiklejohn et Bean [MEI56, MEI57, MEI58, MEI62] ont développé un modèle simple pour expliquer le décalage du cycle qu'ils observaient sur des particules de Co oxydées en surface, modèle qui fut ensuite généralisé pour les couches minces. Dans le cas d'une couche F avec une anisotropie uniaxiale déposée sur une couche AF dont la surface est totalement non compensée (une seule direction de spin à la surface), et en prenant en compte l'interaction d'échange ferromagnétique entre les spins F et les spins AF, l'énergie de cette configuration par unité de surface (erg.cm^{-2}) s'écrit :

$$E = E_Z + E_{mc} + E_E = -HM_F t_F \cos\varphi + K_F t_F \sin^2\varphi - J_{int}\cos\varphi$$

où M_F, t_F et K_F sont respectivement l'aimantation, l'épaisseur et la constante d'anisotropie uniaxiale par unité de volume (erg.cm^{-3}) du ferro- ou ferrimagnétique, φ l'angle entre l'aimantation M_F et l'axe défini par la constante d'anisotropie K_F de la couche F et J_{int} l'énergie d'interaction d'échange à l'interface F/AF par unité de surface (erg.cm^{-2}). Le champ H est appliqué selon l'axe facile. Ainsi, le premier terme donne l'énergie Zeeman E_Z, le deuxième l'énergie magnétocristalline uniaxiale E_{mc} de la couche F et le dernier l'énergie introduite par l'interaction d'échange à l'interface E_E (cf Chapitre I). Ce modèle ne fait pas apparaître la contribution de la couche AF, sa structure magnétique n'étant pas affectée par le retournement de l'aimantation de la couche F. Ceci implique une très forte anisotropie magnétocristalline K_{AF} de la couche AF telle que $K_{AF}t_{AF} >> J_{int}$. Les champs de retournement H_{C1} et H_{C2} (champs coercitifs de la couche F associée à la couche AF) sont calculés à partir de la minimisation de l'énergie de l'ensemble pour φ=0 et $\varphi=\pi$:

Pour $\frac{\delta E}{\delta\varphi} = 0$, on a $HM_F t_F = -2K_F t_F \cos\varphi - J_{int}$. Avec φ=0, $H_{C1} = \frac{-(2K_F t_F + J_{int})}{M_F t_F}$

et avec $\varphi=\pi$, $H_{C2} = \frac{2K_F t_F - J_{int}}{M_F t_F}$

Sachant que le champ d'anisotropie H_A d'une couche F d'anisotropie uniaxiale K_F et d'aimantation M_F s'exprime sous la forme suivante (cf Chapitre I) :

$$H_A = \frac{2K_F}{M_F}$$

on voit qu'intervient un champ d'anisotropie unidirectionnel qui est en module le champ de décalage H_D :

$$H_D = \frac{J_{int}}{M_F t_F}$$

Les champs de retournement peuvent donc être exprimés de cette façon :

$$H_{C1} = -\frac{2K_F}{M_F} - H_D \text{ et } H_{C2} = \frac{2K_F}{M_F} - H_D$$

Nous avons précisé que J_{int} était l'énergie d'interaction d'échange par unité de surface. Il est possible d'utiliser l'énergie d'échange pour chaque liaison à l'interface $J_{F/AF}$ et d'introduire n/a^2 qui sera le nombre de liaison par unité de surface. J_{int} s'écrira alors :

$$J_{int} = \frac{2nJ_{F/AF}|S_F||S_{AF}|}{a^2}$$

où S_F et S_{AF} sont les spins *F* et *AF* à l'interface. H_D devient :

$$H_D = \frac{2nJ|S_F||S_{AF}|}{a^2 M_F t_F}$$

Les deux champs de retournement, à cause de la contribution du couplage à l'interface, ne sont pas égaux et décalent le cycle d'hystérésis de H_D. H_D est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche F, signe d'un effet interfacial.

Cependant, le champ de décalage calculé par ce modèle surestime généralement de deux ordres de grandeurs les résultats expérimentaux. De nombreuses raisons expliquent cet écart. Tout d'abord, la structure magnétique de l'AF est sensible au retournement de la couche F qui peut notamment déplacer des parois de domaine à l'intérieur de l'AF [BOR00]. Ensuite, ce modèle suppose une interface parfaite, plane et non compensée. Or, une telle interface n'est pas réaliste : par exemple, la moindre marche atomique modifiera l'orientation du moment de l'AF à l'interface et la compensera en partie (figure III.3). Enfin, tous les calculs sont réalisés pour une température nulle (0K) et éliminent complètement les effets de relaxation thermique.

De plus, le modèle de Meiklejohn et Bean écarte le cas d'interface compensée en spin alors que de nombreuses observations font état de champs de décalage conséquents dans des bicouches à l'interface supposée compensée, que ce soit dans les matériaux polycristallins [HEI98, DEV99, TAN99,MIC98] ou épitaxiés [ZAA96, KLE98]. La nature théorique (compensée ou non compensée) semble dans la pratique ne pas être seule responsable du champ de décalage dans les systèmes AF/F réels.

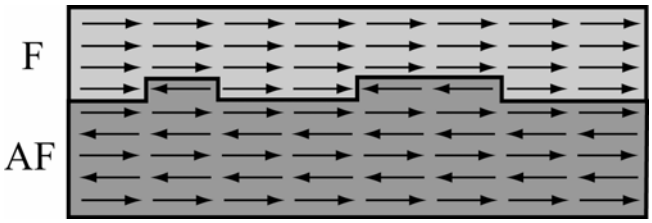


Fig.III.3 : Effet de la rugosité sur une interface théoriquement non compensée : une partie de l'interface se compense à la moindre marche atomique.

I.2.2. Modèles récents

Des modèles récents plus réalistes intègrent l'influence de la structure de l'interface AF/F et explicitent l'effet de la rugosité, de la nature compensée ou non, de la

surface de l'AF en considérant les mouvements de sa structure magnétique. On peut répartir ces modèles en deux familles : une qui suppose que l'effet de couplage est uniquement interfacial, les spins de l'AF bougeant peu, et une autre qui prédit un mouvement collectif des moments dans la couche AF par formation d'une paroi parallèle à l'interface et donc la contribution d'un effet de volume. Nous devons ainsi ajouter l'énergie par unité de volume E_{AF} (erg.cm^{-3}) de la couche AF dans l'expression de l'énergie du système qui devient :

$$E = -HM_F t_F \cos\varphi + K_F t_F \sin^2\varphi - J_{int}\cos(\varphi - \alpha) + E_{AF}$$

où α est l'angle entre les spins de l'AF (que nous désignerons par le vecteur M_{AF}) de la couche AF et son anisotropie uniaxiale K_{AF}, cette dernière étant considérée parallèle à l'anisotropie uniaxiale de la couche F comme cela est représenté sur la figure III.4. Le troisième terme désigne toujours le couplage interfacial entre la couche F et la couche AF. A l'équilibre, le couple exercé par la couche F sur la couche AF est égal au couple exercé par la couche AF sur la couche F. Cette condition d'équilibre permet de déterminer l'angle α de rotation des moments du premier plan de la couche AF. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, on suppose que la couche F se retourne de manière uniforme sur toute son épaisseur. Cette rotation est transmise à la couche AF par le couplage interfacial. Ce dernier dépend fortement de la structure cristallographique et de la qualité de l'interface (rugosité). Il sera plus faible que celui que nous avons utilisé jusqu'à présent où nous considérions une surface plane parfaitement non compensée. Il est appelé couplage interfacial effectif et noté J_{eff}. En prenant en compte ce terme, l'énergie libre du système s'écrit de la manière suivante :

$$E = -HM_F t_F \cos\varphi + K_F t_F \sin^2\varphi - J_{eff}\cos(\varphi - \alpha) + E_{AF}$$

Il faut maintenant déterminer le terme E_{AF} qui s'exprimera différemment si intervient ou non dans le couplage une contribution volumique de l'AF. Cette distinction provient de calculs menés par Néel [NEE67] puis repris par Schenkler [SCH68] pour interpréter des mesures de couples exercées sur une couche AF. Ils considèrent le comportement de N plans atomiques couplés antiferromagnétiquement, distants de d, parallèles au plan et présentant une anisotropie uniaxiale à l'intérieur de chaque plan. Un couple est exercé sur le dernier plan et les autres sont libres de s'orienter en fonction de l'anisotropie magnétocristalline K_{AF} et du couplage entre plans voisins J_{AF}. α est alors l'angle entre la direction de l'anisotropie uniaxiale et les moments magnétiques de la surface sur lesquels est appliqué le couple. Un paramètre ρ est introduit pour différencier deux comportements principaux de l'AF :

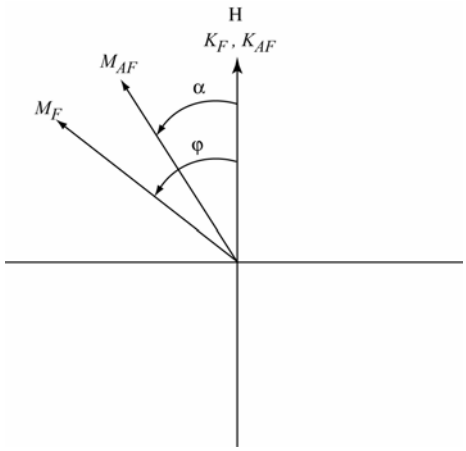


Fig.III.4 : Définition des angles impliqués dans un système AF/F.

$$\rho = N\sqrt{\frac{8K_{AF}d}{J_{AF}}}$$

Dans le premier cas où ρ < 2,221, les mouvements des moments magnétiques s'opèrent de manière totalement réversible. Dans le deuxième cas où ρ > 2,221, des sauts irréversibles apparaissent quand α dépasse un angle critique compris entre 90° et 180°. ρ est proportionnel au nombre de plans déposés *N* et inversement proportionnel à l'épaisseur d'une paroi. Les fines couches AF suivent un comportement réversible (premier cas) qui devient irréversible (deuxième cas) quand l'épaisseur augmente.

Détaillons plus précisément ces deux configurations.

I.2.2.a. Cas où ρ < 2,221

Dans ce cas, les épaisseurs de la couche AF sont inférieures à la longueur de paroi et l'énergie associée à la couche AF tend vers :

$$E_{AF} = K_{AF}t_{AF}\sin^2\alpha$$

où K_{AF}, t_{AF} sont respectivement l'anisotropie magnétocristalline et l'épaisseur de la couche AF. L'énergie totale du système s'écrit alors :

$$E = -HM_F t_F \cos\varphi + K_F t_F \sin^2\varphi - J_{eff}\cos(\varphi-\alpha) + K_{AF}t_{AF}\sin^2\alpha$$

Généralement, on simplifie cette expression en supposant que l'anisotropie de la couche F est négligeable devant celle de l'AF ($K_F t_F << K_{AF}t_{AF}$).

Deux possibilités se présentent :

- Si $J_{eff} > K_{AF}t_{AF}$, le couplage d'échange effectif est assez important pour retourner complètement, de manière réversible, les moments de la couche AF lors du retournement de la couche F. La situation après retournement est identique à la situation initiale et il n'y a pas de champ de décalage.

- Si $J_{eff} < K_{AF}t_{AF}$, l'anisotropie magnétocristalline de la couche AF est suffisante pour bloquer le retournement des spins de la couche AF. La direction des moments ne s'éloignera jamais de plus de 45° de l'axe facile. C'est un effet essentiellement d'interface puisque l'orientation des moments reste presque uniforme dans toute l'épaisseur de la couche. Il est très proche du modèle de Meiklejohn et Bean mais intègre la réduction du couplage interfaciale en remplaçant la valeur de l'échange d'une interface idéale parfaitement non compensée par le couplage effectif J_{eff}. Le champ de décalage H_D vaut alors :

$$H_D = \frac{J_{eff}}{M_F t_F}$$

Ce résultat s'accorde avec les mesures de couples [LAI96, TSU00], les effets de relaxation de couplage d'échange thermiquement activé [HEI98] et les observations

montrant le lien direct entre le rôle des moments non compensés à l'interface et la valeur de H_D [TAK97].

I.2.2.b. Cas où ρ > 2,221 : Modèle de Mauri

La couche devient assez épaisse pour contenir une paroi parallèle à l'interface. Une paroi partielle se forme lors du retournement de la couche F et deux cas se distinguent :

- Si le couplage interfacial est assez important pour que la direction des moments à l'interface dépasse l'angle critique précédemment évoqué, la paroi se déroule pour donner une configuration symétrique à la configuration initiale et aucun champ de décalage ne sera observé.
- Si α reste inférieur à l'angle critique, le décalage du cycle apparaît.

Le modèle de Mauri [MAU87] schématisé à la figure III.5 s'applique pour une épaisseur de la couche AF bien supérieure à la largeur de paroi ($\rho \rightarrow$ õ) et pour une interface non compensée (*i*). L'angle critique tend alors vers 180° et l'expression de la couche AF se simplifie :

$$E_{AF} = \frac{\sigma}{2}(1 - cos\alpha)$$

où σ est l'énergie de paroi de la couche AF. L'énergie du système devient :

$$E = -HM_F t_F cos\varphi + K_F t_F sin^2\varphi - J_{eff} cos(\varphi - \alpha) - \frac{\sigma}{2}(1 - cos\alpha)$$

Mauri ajoute, en posant la condition $J_{eff} >> \sigma$ et en négligeant l'anisotropie du F, que le couplage interfacial est assez fort pour que (φ - α) reste faible. Le champ de décalage H_D est uniquement lié à la variation d'énergie induite par la formation de la paroi et conduit à la relation suivante :

$$H_D = 2\frac{\sqrt{A_{AF} K_{AF}}}{M_F t_F}$$

où A_{AF} représente la constante d'échange de l'AF. H_D est inversement proportionnel à t_F. L'énergie emmagasinée par la création d'une paroi dans l'AF pendant le premier retournement (*ii*) favorise le retour à l'état initial (*iii*) et réduit ainsi la valeur du champ à appliquer (figure III.5). Mauri a ainsi expliqué les valeurs de décalage obtenues expérimentalement dans le cas d'interface non compensée par la formation de parois à 180° dans l'AF, parallèlement à l'interface. Notons que dans ce cas, le retournement de la paroi est réversible.

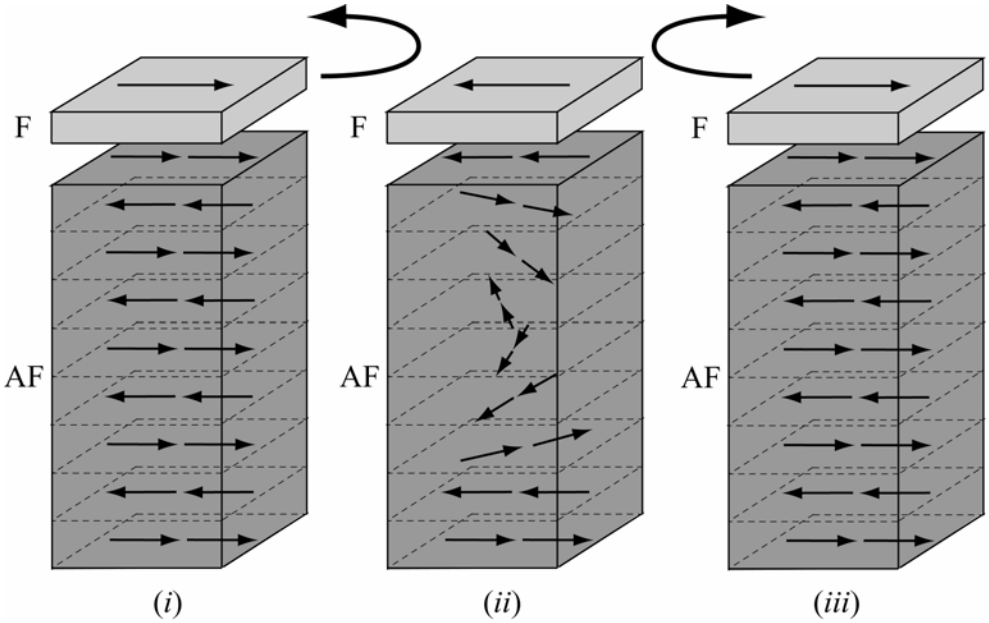


Fig.III.5 : Formation d'une paroi dans la couche AF parallèle à l'interface lors du retournement de la couche F d'après le modèle de Mauri.

I.2.3. Origines du couplage interfacial

Plusieurs auteurs ont développé des modèles sur l'origine du couplage interfacial pour expliquer l'apparition et l'ordre de grandeur du champ de décalage H_D dans diverses configurations AF/F polycristallines ou épitaxiées aux interfaces compensées et non compensées.

I.2.3.a. Modèle de Takano

Takano *et al.* [TAK97] ont établi un lien direct entre l'aimantation rémanente à la surface d'une couche AF polycristalline de CoO refroidie sous champ et la valeur de H_D dans des bicouches CoO/NiFe. Ils suggèrent que quelques moments non compensés sont responsables de H_D et de l'aimantation rémanente en dessous de T_N. A l'interface, les grains AF forment des terrasses avec des moments magnétiques non compensés. Les moments s'orientent préférentiellement dans la direction du champ de recuit et au niveau de chaque grain AF, J_{eff} est inversement proportionnel à leur diamètre. Ainsi, selon le modèle de Takano, environ 1% des moments de l'interface ne sont pas compensés ce qui réduit fortement la valeur de la constante de couplage effectif J_{eff}. Ce résultat est en accord avec la valeur observée de H_D dans les bicouches CoO/NiFe dans le cadre d'un effet purement interfacial où :

$$H_D = \frac{J_{eff}}{M_F t_F}$$

I.2.3.b. Modèle de Malozemoff

Malozemoff [MAL87, MAL88] propose un modèle afin d'expliquer les valeurs de H_D pour les échantillons épitaxiés aux interfaces compensées ou non compensées en s'intéressant aux effets de rugosité de surface. Comme le présente la figure III.6, une rugosité, aussi petite soit-elle (par exemple une marche atomique), sur une surface à l'origine parfaitement compensée, induit une dissymétrie susceptible de créer un champ de décalage. De la même façon, la rugosité d'une surface non compensée diminuera le champ de décalage (figure III.3). Notons que les figures III.3 et III.6 montrent des interfaces AF/F identiques. Sous l'effet de cette rugosité interfaciale et du couplage avec la couche F, Malozemoff estime que la couche AF minimisera son énergie en créant des domaines magnétiques cohérents formés d'une paroi parallèle à l'interface et séparés par des parois perpendiculaires. La structure magnétique de l'AF devient une structure polydomaine. Pour déterminer la valeur du couplage, supposons N moments magnétiques à la surface de l'un de ces domaines. Si la rugosité est telle que l'orientation du moment porté par un atome est totalement aléatoire, la valeur moyenne statistique du couplage effectif par unité de surface sur ce domaine est :

$$J_{eff} = \frac{zJ}{\sqrt{N}}$$

où z quantifie l'écart par rapport à une surface parfaite (rugosité, diffusion…). La minimisation de l'énergie du système intégrant J_{eff} ainsi que l'énergie des parois de domaines parallèles et perpendiculaires à la surface donnent des tailles de domaines L de l'ordre de grandeur d'une paroi AF :

$$L = 4\sqrt{\left(\frac{A_{AF}}{K_{AF}}\right)}$$

Le champ de décalage résultant s'écrit alors $H_D = \frac{2z\sqrt{A_{AF}K_{AF}}}{\pi^2 M_F t_F}$

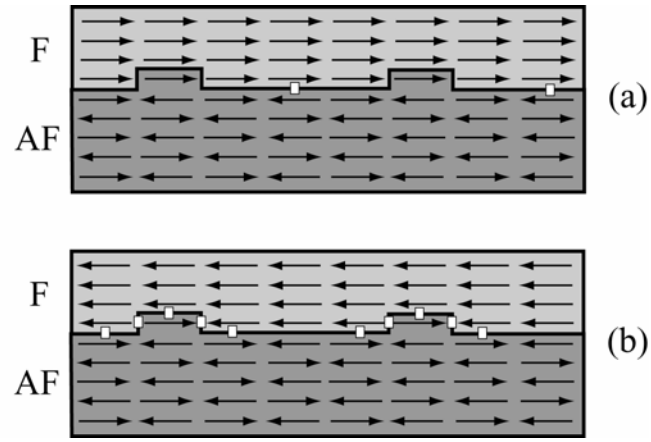


Fig.III.6 : Effet de la rugosité pour une interface théoriquement compensée. Les carrés représentent les frustrations dans le cas d'un couplage direct supposé ferromagnétique : (a) est énergétiquement plus favorable que (b).

Cette expression analytique est très proche de celle obtenue par Mauri [MAU87] mais les mécanismes physiques en jeu sont radicalement différents. Malozemoff suppose ici que la structure de l'AF reste fixe, les parois de l'AF sont créées sous l'effet de la rugosité interfaciale et non pendant le retournement de la couche F. En outre, il introduit des parois perpendiculaires en plus de celle parallèle à l'interface. Des mesures de diffraction de neutrons [BOR00] sur des bicouches NiO/Fe_3O_4 ont mis en évidence l'existence de ces parois AF parallèles et perpendiculaires à la surface de l'échantillon ainsi que l'influence du recuit sous champ sur la taille et la stabilité des domaines. L'ajout de défauts structuraux [MOU01] ou d'atomes non magnétiques [MIL00] dans le volume de la couche AF pour stabiliser ces parois augmente le champ de décalage, montrant ainsi que des parois fixes, notamment perpendiculaires à l'interface, seraient responsables du décalage du cycle.

I.2.3.c. Modèle de Koon

Koon a proposé un modèle [KOO97] de couplage d'échange pour des échantillons épitaxiés, à l'interface parfaitement plane et compensée. Les calculs micromagnétiques montrent que la position stable de l'aimantation de la couche F sans champ appliqué est à 90° des moments magnétiques de la couche AF. Cette configuration est une sorte de « spin - flop » (figure III.7). Pendant l'application du champ magnétique, les spins AF « cantés » restent toujours quasi - perpendiculaires à l'aimantation de la couche F (*i*). Lors du retournement de cette dernière, les moments de la couche AF forment une paroi de domaine parallèle à l'interface (*ii*) favorisant le retour à l'état initial (*iii*). Ce résultat est très proche de celui de Mauri [MAU87], seule l'origine du couplage interfacial change. Koon rend compte des principaux effets caractéristiques du couplage d'échange (mesures de couple, ordre de grandeur de H_D, influence de la valeur du champ appliqué lors de la mise en ordre magnétique). Ce « spin - flop » a été observé expérimentalement par des mesures de diffraction de neutrons [IJI98 - 1, BOR99]. Cette théorie est néanmoins contestée par Schultess [SCH98] pour qui, si ce couplage à 90° existe, la paroi formée est instable et ne conduit qu'à une anisotropie uniaxiale supplémentaire.

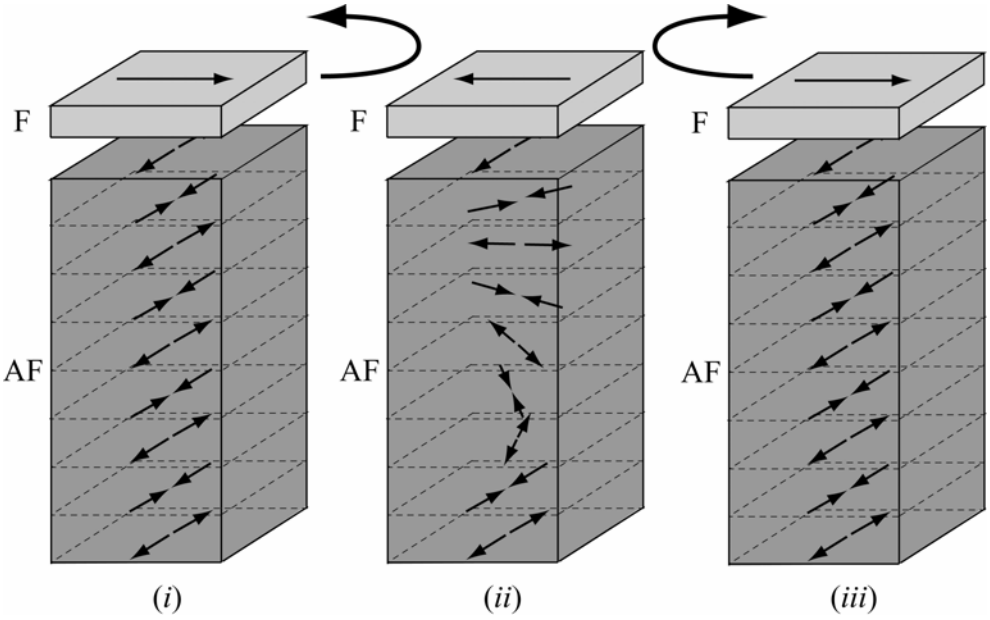


Fig.III.7 : Formation d'une paroi dans la couche AF parallèle à l'interface lors du retournement de la couche F d'après le modèle de Koon. Les spins de la couche AF sont à 90° de l'aimantation de la couche F.

I.2.4. Conclusion

Les observations en microscopie Kerr [GOG00, QIA99] et par « Resolution interference - contrast - colloid method » [YAN00] montrent que le retournement de l'aimantation de la couche F piégée par couplage d'échange ne s'effectue pas, généralement, par rotation cohérente mais par nucléation et propagation de domaines magnétiques. L'existence d'une paroi parallèle à l'interface dans l'AF est très controversée depuis que des décalages de cycle ont été observés avec des couches AF très fines dans lesquelles une paroi ne peut exister [DIM98]. De récentes publications insistent notamment sur l'importance des effets de diffusion atomique [QIA98] et des parois perpendiculaires à l'interface dans des couches épitaxiées [MIL00, MOU01] qui influencent également la valeur du champ coercitif [ZHA99, LEI00].

S'il est évident que l'anisotropie d'échange dépend fortement de l'orientation relative des moments magnétiques entre la couche F et la couche AF, aucune théorie existant actuellement ne permet de rendre compte de l'ensemble des mécanismes observés expérimentalement. La principale difficulté est de trouver une technique capable de caractériser ces interfaces AF/F, problème en partie résolu par les techniques de XMCD (X - Ray Magnetic Circular Dichroism) et XMLD (X - Ray Magnetic Linear Dichroism) qui commencent à donner quelques résultats intéressants.

I.3. Les modèles décrivant le champ coercitif

Le second phénomène caractéristique de l'anisotropie d'échange est la modification de l'anisotropie de la couche F due au couplage F/AF. Il y a ainsi une augmentation du champ coercitif H_C de la couche F, avec une valeur maximale le long de l'axe d'application du champ pour la mise en ordre magnétique. Plusieurs explications sont avancées afin d'expliquer cet accroissement.

I.3.1. Modèle intuitif

Reprenons le modèle de Meiklejohn et Bean où l'on part d'une interface non compensée. Si l'on suppose que l'anisotropie uniaxiale de l'AF est faible devant l'anisotropie d'échange (cas où $J_{eff} > K_{AF}t_{AF}$), quand l'aimantation de la couche F tourne, elle entraîne les spins de l'AF de façon irréversible, augmentant ainsi la coercitivité de la couche F, même si le champ de décalage est alors nul. Dans le modèle incluant une interface non compensée pour un système polycristallin, il peut y avoir à la fois augmentation de H_C et apparition de H_D. Tous les grains n'apportent pas forcément la même contribution : de petits grains AF se retournement plus facilement, augmentant ainsi H_C, tandis que les plus gros grains moins sensibles au retournement de l'aimantation de la couche F décaleront le cycle. Le cycle d'hystérésis final résulte de la contribution de tous les grains.

I.3.2. Retournement irréversible des parois AF

Le modèle de Mauri [MAU87] suppose qu'une paroi parallèle à l'interface dans l'AF est formée lors du retournement de la couche F. L'accroissement de H_C peut être associé à un retournement cette fois irréversible de la paroi. Si le rapport $\frac{J_{eff}}{\sqrt{A_{AF}K_{AF}}}$ est plus grand que l'unité, le couplage interfacial est suffisamment important pour entraîner les moments à l'interface de la couche AF au - delà de l'angle critique, ce qui permet de désenrouler la paroi et de revenir à une situation symétrique à celle de départ. L'augmentation de H_C est la conséquence du couple exercé en permanence par la paroi de l'AF qui repousse la valeur du champ de retournement mais H_D reste nul. La coexistence d'un champ de décalage et de l'accroissement du champ coercitif résulterait d'une dispersion en taille et en orientation des grains AF, donc d'un système polycristallin.

I.3.3. Modèle dans le cadre d'une rotation cohérente

A l'aide du modèle de Stoner - Wolhfarth, l'accroissement de H_C s'interprète en rajoutant un terme uniaxial supplémentaire. Qian [QIA98] montre que ce terme diminue en $1/t_F$ et est ainsi un effet d'interface. Les origines invoquées sont des effets d'interdiffusion conduisant à une couche intermédiaire durcie. Avec des calculs micromagnétiques, Schultess [SCH98] conclut plutôt à un « spin - flop » des moments de l'AF par l'apparition d'une anisotropie non pas unidirectionnelle mais uniaxiale [MOR96]. Cette anisotropie d'ordre supérieur permet de modéliser les dépendances angulaires (valeur dans le plan de la couche par rapport à l'axe d'application du champ pour la mise en ordre magnétique) de H_D et de H_C dans le cas de couches de Permalloy [AMB97, XI99 - 1, XI99 - 2]. Notons également que des termes d'anisotropie d'ordre supérieur sont nécessaires pour interpréter tous les résultats expérimentaux [MIC98, TAN99].

I.3.4. Blocage de parois

Généralement, le retournement de l'aimantation de la couche F ne se fait pas par rotation cohérente mais par nucléation et propagation de domaines magnétiques [QIA99, GOG00, YAN00]. Zhang *et al.* [ZHA99] proposent un modèle inspiré des processus de déplacements irréversibles de parois par sauts de Barkhausen des couches non couplées. Dans le cas présent, ce ne sont plus les défauts du cristal mais les variations locales de l'aimantation rémanente de la couche AF qui créent les barrières de potentiel responsables de l'accroissement du champ coercitif. Les parois de la couche F seraient bloquées dans leur déplacement par les parois d'antiphase (joints de grains ou parois perpendiculaires créées lors de la mise en ordre magnétique sous champ) de la couche AF. Chaque paroi AF séparant des domaines cohérents représente une zone potentielle d'accrochage pour la paroi dans la couche F. Celle - ci reste bloquée sur la paroi AF tant que le champ appliqué reste inférieur au champ de retournement, puis se déplace par des sauts irréversibles (figure III.8). En tenant compte des longueurs de domaines et des intensités des perturbations, Zhang conclut à une dépendance en $1/t_F^{3/2}$ de H_C en fonction de l'épaisseur de la couche F. Ce résultat théorique fut confirmé expérimentalement [DIM98, ZHO00] même si d'autres comportements ont été observés [LI00], notamment des dépendances en $1/t_F$ similaires à celles du champ de décalage [MAU87, ZHO98]. Les propriétés de décalage du cycle et d'augmentation du champ coercitif ne sont donc pas de même nature. C'est pourquoi ces deux phénomènes ne sont pas toujours concomitants.

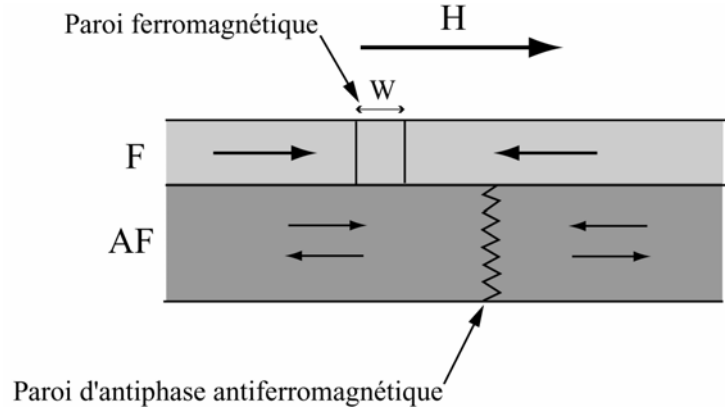


Fig.III.8 : Processus de blocage d'une paroi F par une paroi d'antiphase AF.

II. QUELQUES RESULTATS DE LA LITTERATURE

La diversité des matériaux employés, le type d'empilement choisi et le mode de croissance utilisé ont considérablement enrichi la littérature sur l'anisotropie d'échange. Les systèmes AF/F se présentent sous forme de bicouches simples ou bien en multicouches. La description du couplage d'échange à l'interface AF/F est identique dans ces deux systèmes, à ceci près que dans les multicouches, la couche F est couplée sur deux interfaces à l'AF. L'intérêt des multicouches vient d'un couplage entre les couches F à travers l'AF par les domaines magnétiques de ce dernier. La plupart des études traitent de systèmes polycristallins qui possèdent l'avantage de créer des anisotropies supplémentaires modifiant l'anisotropie d'échange. A titre d'exemple, deux articles [CAR02-1, DIO03] montrent comment la croissance de grains de NiO sous incidence oblique avec ou sans champ magnétique pendant le dépôt crée une forte anisotropie uniaxiale supplémentaire. Les auteurs attribuent cet effet à des origines magnétoélastiques et aux défauts structuraux de l'AF. Néanmoins, quelques travaux portent sur des systèmes épitaxiés qui permettent un meilleur contrôle structural des interfaces.

La couche F est le plus souvent un métal (NiFe, Co…) [BOR98, CAR02-1, GUO02, HOU02, DIO03, KUM04, ECK04, EHR04, LEE04] mais depuis peu apparaissent des travaux sur des couches F d'oxydes. La faible utilisation des oxydes est due à deux raisons principales. Tout d'abord, peu d'entre eux ont un caractère ferro- ou ferrimagnétique. Ensuite, pour être intégrés à des dispositifs dédiés à l'électronique de spin, il est préférable qu'ils ne soient pas complètement isolants. C'est pourquoi nous trouvons principalement des oxydes demi-métalliques, c'est-à-dire avec une polarisation de spin a priori de 100% (un seul type de porteur au niveau de Fermi), tels que Fe_3O_4 ou certaines manganites [LIN91, CHE91, BER93, LIN94, BOR95, ZAA95, ZAA96, BAL96, KLE98,

KIM03]. Pour conserver de bonnes propriétés électriques et magnétiques, ils nécessitent généralement une croissance épitaxiale afin de limiter le nombre de défauts structuraux.

La couche AF peut être de différentes natures : alliages métalliques souvent à base de Mn (FeMn, NiMn,PtMn, IrMn…) [GUO02, HOU02, KIM02, JIA03, KUM04, LEE04] ou oxydes tels que NiO, CoO, manganites… [ZAA95, ZAA96, KLE98, BOR98, CAR02-1, DIO03, KIM03, ECK04, EHR04]. L'avantage d'utiliser des oxydes comme AF est qu'ils sont stables chimiquement, et que l'interdiffusion avec la couche F est faible. Etant le plus souvent isolants, ils servent aussi à confiner les électrons dans une vanne de spin par réflexions spéculaires et augmentent la GMR [ANT94, EGE95, EGE96, SUJ96, SWA96, EGE97] (cf Introduction). Ils sont aussi généralement utilisés lorsque l'on veut les associer à un autre oxyde F.

Une large revue sur l'anisotropie d'échange et sur les différents types de matériaux présents dans les systèmes AF/F a été réalisée par Nogués et Schuller en 1999 [NOG99].

Comme nous venons de le dire, il existe peu d'articles sur des couches épitaxiés « tout oxyde » en comparaison aux autres systèmes. L'influence de la nature de l'interface AF/F (compensée ou non compensée) sur l'anisotropie d'échange a été mise en évidence assez tôt sur des couches épaisses de Ni déposées sur des monocristaux de Ni orientés (111) ou (001) [BER65]. Beaucoup d'autres études ont été publiées depuis [BRA70, SCH71-1, SCH71-2, MOR95, ZAA95, ZAA96].

Cependant, des études couplant Fe_3O_4 à NiO ou à CoO donnent une idée assez précise des possibilités de ces systèmes. CoO est un oxyde isolant antiferromagnétique très proche de NiO. Son paramètre de maille est égal à 0,422nm, ses structures cristallographique et magnétique sont identiques à celles de NiO : les plans {111} sont des surfaces non compensées en spin contrairement aux plans {001} (cf Chapitre II). Les différences essentielles entre les deux oxydes consistent en une constante d'anisotropie $K_\perp$ plus importante pour CoO ($1{,}1.10^8$ erg.cm^{-3} [KAN63] et $3{,}3.10^6$ erg.cm^{-3} pour NiO) et en une température de Néel T_N bien plus faible (291K pour CoO et 521K pour NiO). Ainsi, CoO est moins sensible au retournement de la couche F, mais à 300K, il perd son arrangement antiferromagnétique et les propriétés d'anisotropie d'échange qui en découlent lorsqu'il est couplé à un ferro- ou ferrimagnétique. C'est pourquoi il est très rarement intégré dans des dispositifs électroniques qui nécessitent une utilisation à la température ambiante.

De nombreux travaux ont été menés sur des multicouches épitaxiées CoO/Fe_3O_4 [BALL96, IJI98-1, IJI98-2] et NiO/Fe_3O_4 [LIN91, CHE91, BER93, LIN94, BOR95, BALL96] déposées sur MgO(001). Pour les multicouches NiO/Fe_3O_4, la collaboration de plusieurs auteurs (Lind, Borchers, Berry, Erwin…) a permis de mettre en évidence certaines propriétés électriques et magnétiques. Après avoir vérifié la qualité épitaxiale de leurs échantillons, ils ont étudié l'ordre magnétique de chacun des oxydes par diffraction de neutrons et ont, entre autres, remarqué une augmentation inattendue de la température de Néel de NiO par rapport à sa valeur massive [BOR95] ainsi qu'une variation de la conductivité électrique avec la modulation des épaisseurs de NiO et de Fe_3O_4 [CHE91].

Dans des publications sur le couplage d'échange de ces multicouches NiO/Fe_3O_4 [BOR99, BOR00], Borchers obtient un champ de décalage H_D entre 430 et 560 Oe à faible température (≈50K) selon l'épaisseur des couches et un champ coercitif H_C d'environ 1300 Oe. Par réflectivité de neutrons, il observe que les spins de NiO peuvent adopter une configuration « spin - flop » en accord avec le modèle développé par Koon [KOO97], c'est - à - dire que la majorité des spins s'orientent perpendiculairement au champ magnétique externe et à l'aimantation des couches de Fe_3O_4. Il ajoute que l'anisotropie d'échange est forcément induite par un refroidissement sous champ. La mise en ordre magnétique de Borchers est surprenante puisque ses échantillons sont refroidis sous un champ magnétique assez important (1,5 T) à partir de la température ambiante qui est inférieure à T_N de NiO. D'autres résultats ont été obtenus toujours à faible température sur des multicouches épitaxiées CoO/Fe_3O_4 sur MgO(001) [IJI98 - 1, IJI98 - 2] : H_D est plus important et les spins de CoO restent bloqués selon les directions de type <110>. Borchers justifie ces différences par la forte anisotropie de CoO qui est plus de 30 fois supérieure à celle de NiO.

Mais à température ambiante, une autre étude comparative [BAL96] par réflectivité de neutrons entre les multicouches épitaxiées CoO/Fe_3O_4 et NiO/Fe_3O_4 élaborées sur MgO(001) montre que le couplage avec NiO est alors plus fort qu'avec CoO à cause de la différence entre leur température de Néel. Les auteurs constatent de plus une réduction de l'aimantation de Fe_3O_4 aux interfaces avec AF/F qu'ils expliquent par une variation locale de la stoechiométrie de Fe_3O_4 à l'interface ou bien, dans le cas des multicouches avec NiO, par une pénétration des domaines magnétiques de la couche AF dans la couche F. Tous ces travaux ont été menés sur des couches épitaxiées d'orientation de croissance [001] où la surface de l'AF à l'interface AF/F est toujours le plan (001), plan qui est compensé en spin.

La dernière étude que nous détaillerons est similaire à celle que nous présentons par la suite. Elle traite de bicouches Fe_3O_4/CoO épitaxiées sur MgO(001) et (111) par MBE. Les systèmes présentent ainsi les orientations de croissance respectives [001] et [111] et permettent de comparer l'influence du caractère compensé ou non des surfaces de l'AF. Dans deux publications [ZAA95, ZAA96], Van der Zaag confronte les valeurs et les évolutions de H_D en fonction de l'épaisseur de CoO et de l'orientation de croissance des bicouches. Il observe un comportement identique dans les deux cas, et constate même un champ de décalage plus important pour les bicouches élaborées sur MgO(001) (i.e. avec l'interface F/AF compensée). En s'appuyant sur un article de Malozemoff [MAL88], Van der Zaag conclut que le modèle de ce dernier ne fonctionne pas pour les systèmes Fe_3O_4/CoO à interface compensée bien que l'évolution de H_D en fonction de l'épaisseur de la couche AF soit similaire à celle prédit par Malozemoff. Dans cet article, Malozemoff établit une épaisseur critique $t_{AF,crit}$ de la couche AF au - dessus de laquelle le champ de décalage devrait disparaître. Cette épaisseur s'exprime par :

$$t_{AF,crit} = f_i \frac{\sqrt{A_{AF} / K_{AF}}}{4\sqrt{\pi}}$$

f_i est un paramètre sans dimension introduit par Malozemoff. En prenant f_i égal à 1, Van der Zaag calcule pour CoO une très faible épaisseur critique (0,2nm) due à la forte constante d'anisotropie de cet oxyde. Pour lui, le décalage du cycle viendrait du paramètre de maille de Fe_3O_4 double par rapport à celui de la couche AF : les spins de Fe_3O_4 seraient couplés à l'interface avec un seul des deux sous - réseaux magnétiques de CoO donnant l'équivalent d'une interface non compensée. Van der Zaag évoque également la contribution de contraintes épitaxiales. Il pense donc que le modèle de Meiklejohn et Bean est plus approprié pour les bicouches Fe_3O_4/CoO élaborées sur MgO(001). Néanmoins, il n'explique pas pourquoi H_D est alors plus important pour une surface de CoO compensée dans les systèmes Fe_3O_4/CoO/MgO(001) que pour une surface non compensée Fe_3O_4/CoO/MgO(111) bien qu'ils appliquent dans ces deux cas le modèle de Meiklejohn et Bean. De plus, il aurait été intéressant d'avoir des informations structurales sur la qualité de l'interface F/AF. Signalons aussi que dans un travail postérieur, Kleint [KLE98] a obtenu des résultats similaires sur les mêmes systèmes.

Pour finir, il existe également quelques articles sur le couplage d'échange entre des oxydes ferrimagnétiques de H_C différents [SUZ96, KLE98] où le processus est assez semblable à celui des systèmes AF/F.

Mais nous n'avons pas trouvé de travaux sur l'évolution du champ de décalage en fonction de l'épaisseur de la couche F ou de la couche AF pour les systèmes épitaxiés Fe_3O_4/NiO quel que soit le type d'interface (compensée ou non).

III. PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES BICOUCHES NiO/Fe_3O_4 EPITAXIEES SUR MgO(001) ET Al_2O_3(0001)

III.1. Détails expérimentaux

III.1.1. Description des différentes séries d'échantillons

Nous avons élaboré des séries de bicouches NiO/Fe_3O_4 sur Al_2O_3(0001) et MgO(001) pour obtenir respectivement une orientation de croissance [111] et [001]. Dans chaque série, nous avons fait varier l'épaisseur de Fe_3O_4 (F) en maintenant constante l'épaisseur de NiO (AF) (66nm).

Comme cela est présenté dans le chapitre II, la croissance de Fe_3O_4 est toujours effectuée à 400°C et présente une surface lisse quelle que soit l'orientation de croissance. Nous avons aussi vu que pour une croissance d'orientation [001], NiO est élaboré à 800°C pour parvenir à une surface plane alors que pour une croissance d'orientation [111], NiO déposé à 700°C possède une surface très rugueuse. L'anisotropie d'échange étant très

sensible à la qualité de l'interface AF/F, deux systèmes permettant d'obtenir des interfaces planes ont été préparés : NiO/Fe_3O_4 sur Al_2O_3(0001) pour une croissance [111], et Fe_3O_4/NiO sur MgO(001) pour une croissance [001]. Les interfaces de ces systèmes ne sont pas créées à la même température : à 700°C pour le premier système (Fe_3O_4 est déposé en premier) et à 400°C pour le second (Fe_3O_4 est déposé en dernier). Afin de comprendre aussi l'influence de l'ordre d'empilement sur les propriétés magnétiques, une autre série d'échantillons a été élaborée sur MgO(001) en inversant l'ordre des deux couches d'oxydes : NiO/Fe_3O_4/MgO(001).

III.1.2. Mise en ordre magnétique

Pour favoriser une anisotropie unixiale, toutes les bicouches ont été refroidies après les dépôts à travers la température de Néel de NiO (521K) sous un champ magnétique de 650 Oe appliqué selon la direction [100] pour les bicouches élaborées sur MgO(001) et selon la direction [110] pour celles élaborées sur Al_2O_3(0001). La température à partir de laquelle on applique le champ magnétique est toujours la même (400°C). Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un SQUID à la température ambiante (300K) et à 20K. Un champ magnétique de ±10 kOe a été appliqué parallèlement à l'axe d'anisotropie défini lors de la mise en ordre magnétique. Le premier cycle d'hystérésis est réalisé à la température ambiante, puis l'échantillon est refroidi à 20K sous un champ magnétique de 10 kOe avant de mesurer le second cycle d'hystérésis à cette température.

III.2. Croissance épitaxiale et propriétés structurales

III.2.1. Bicouches NiO/Fe_3O_4 élaborées sur Al_2O_3(0001)

Cinq bicouches NiO/Fe_3O_4 avec une épaisseur constante de 66nm de NiO et d'épaisseur variable de Fe_3O_4 (5, 10, 20, 35 et 50nm) ont été élaborées sur Al_2O_3(0001). La couche de magnétite est d'abord déposée à 400°C, avant d'augmenter la température à 700°C pour réaliser la croissance de NiO. L'interface entre les deux couches est ainsi créée à 700°C. Des observations par RHEED ont été effectuées à chaque étape de croissance afin de contrôler la rugosité de surface et la qualité épitaxiale suivant six azimuts de type <110> et six azimuts de type <112>. La figure III.9 présente les clichés obtenus selon deux azimuts $[\bar{1}10]$ et $[11\bar{2}]$ pour chaque surface : Al_2O_3(0001) (après le recuit), Fe_3O_4(111) et NiO(111). Les résultats correspondent à ceux exposés au Chapitre II. La surface du saphir après le recuit est propre et la présence des lignes de Kikuchi atteste de la bonne qualité cristalline. La forme fine et allongée des réflexions RHEED après le dépôt de Fe_3O_4 indique une croissance épitaxiale avec une faible

rugosité de surface. Les clichés RHEED après le dépôt de NiO sont au contraire très pointés selon les deux azimuts concluant à un état de surface très rugueux. Les mesures de rugosité par réflectivité X (figure III.10) confirment ces observations. Elles donnent par exemple dans le cas d'une bicouche avec 66nm de NiO et 20nm de Fe_3O_4 pour les interfaces Fe_3O_4/Al_2O_3 et NiO/Fe_3O_4 une rugosité moyenne respective de 0,8nm et 0,35nm. Les résultats obtenus sur les spectres de diffraction X $\theta/2\theta$ montrent le pic 0006 de Al_2O_3 (d_{0006}=0,2165nm), le pic 222 de Fe_3O_4 (d_{222}=0,2424nm) et le pic 111 de NiO (d_{111}=0,2413nm). Ils démontrent la croissance d'orientation [111] des deux oxydes déposés sur Al_2O_3(0001) sans contrainte résiduelle notable des couches.

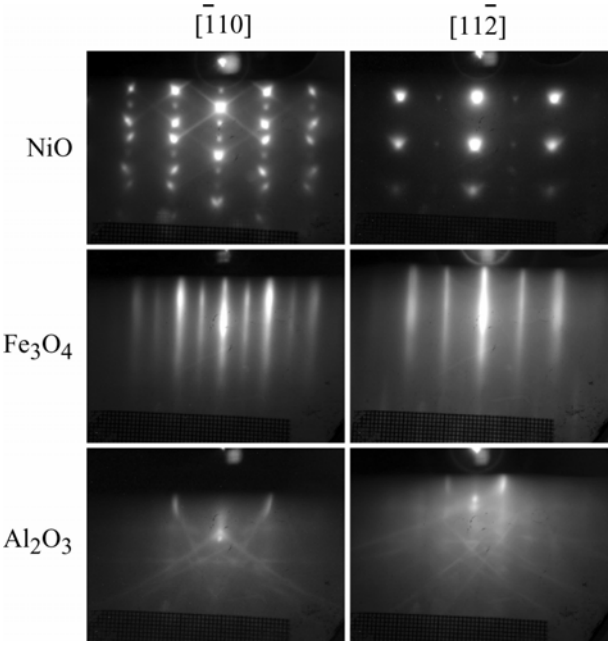


Fig.III.9 : Clichés RHEED d'une bicouche NiO/Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

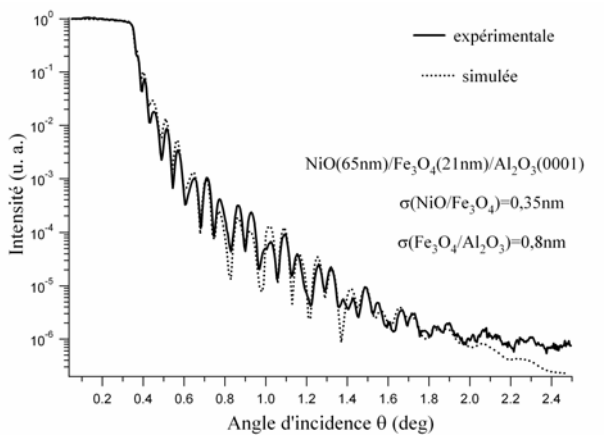


Fig.III.10 : Réflectivité X d'une bicouche $NiO(66nm)/Fe_3O_4(20nm)$ épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Des analyses MET (MEHR et EELS) ont été effectuées afin d'étudier la structure de chaque couche, leur relation d'orientation et la qualité des interfaces. La figure III.11 présente la diffraction électronique en vue plane obtenue sur une des bicouches où sont reportés les indices des réflexions correspondant aux deux couches et au substrat. Les réflexions satellites apparaissant autour des réflexions principales témoignent de la très bonne épitaxie du système. La relation déduite de la diffraction électronique s'écrit : $NiO(111)[\bar{1}10]//Fe_3O_4(111)[\bar{1}10]//Al_2O_3(0001)[10\bar{1}0]$. L'observation HREM en section transverse de l'interface NiO/Fe_3O_4 (figure III.12) indique que l'interface entre les deux oxydes est nette mais qu'il existe une zone diffuse dans la couche de magnétite à une distance de 3 à 5nm de NiO. Un champ sombre de la bicouche en sélectionnant la réflexion $\bar{2}20$ de Fe_3O_4 (figure III.13) montre que cette zone est parallèle à l'interface sur toute la longueur de l'échantillon. Ce contraste a été observé pour tous les systèmes $NiO/Fe_3O_4/Al_2O_3$(0001) et à une distance identique de l'interface NiO/Fe_3O_4. La structure entre l'interface et la zone diffuse est similaire à celle de Fe_3O_4 avec un paramètre de maille identique.

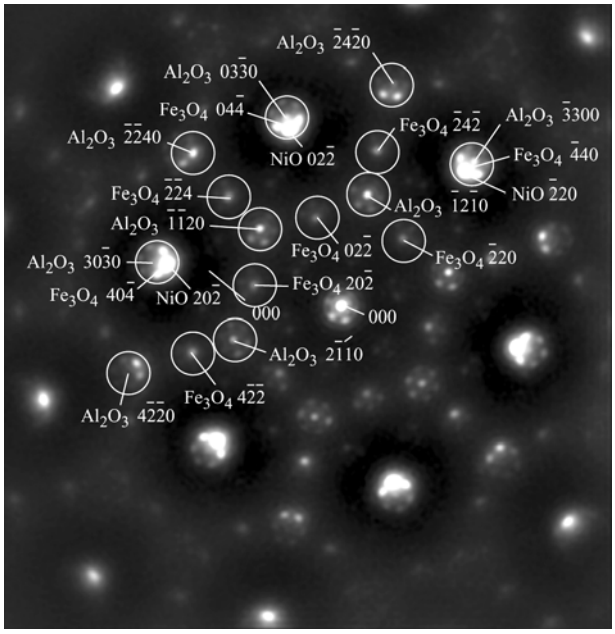


Fig.III.11 : Diffraction électronique en vue plane d'une bicouche NiO/Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

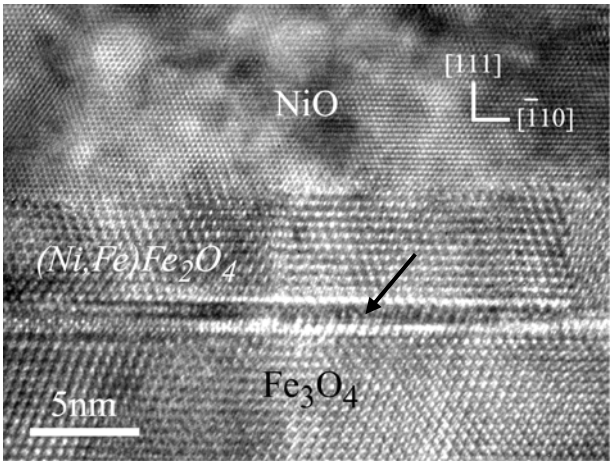


Fig.III.12 : Cliché MEHR en section transverse de l'interface AF/F d'une bicouche NiO/Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001). La flèche pointe la zone diffuse.

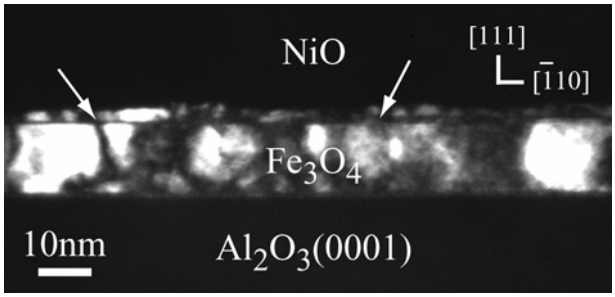


Fig.III.13 : Champ sombre ($g = \bar{2}20$ de Fe_3O_4) d'une bicouche NiO/Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001). Les flèches pointent le contraste noir parallèle à l'interface AF/F.

Des spectres lignes EELS ont été réalisés le long de la direction de croissance des bicouches et permettent de déterminer le profil de composition en pourcentage atomique du fer, du nickel et de l'oxygène déduit des spectres figure III.14. On remarque une large diffusion du Ni dans la couche de Fe_3O_4 qui confirme l'apparition d'une seconde phase à l'interface NiO/Fe_3O_4. Les clichés MEHR et la présence du Ni dans cette zone suggèrent qu'il existe à cet endroit une ferrite de Ni non stoechiométrique $(Ni,Fe)Fe_2O_4$, de structure spinelle comme Fe_3O_4. La température à laquelle est déposé NiO (700°C) est certainement responsable de la large diffusion du Ni formant cette nouvelle phase dans la magnétite.

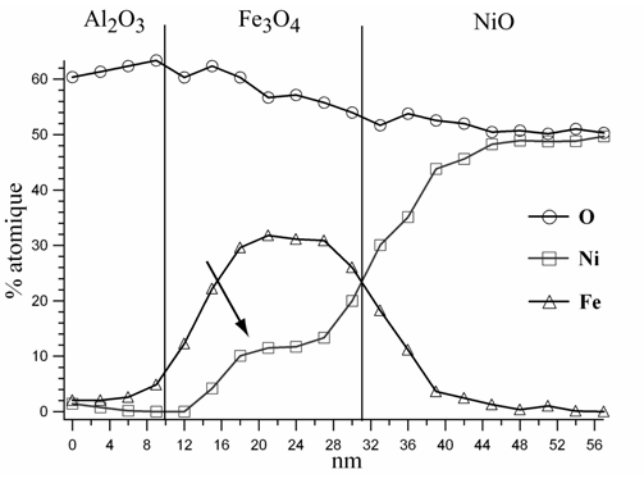


Fig.III.14 : Profil chimique en % atomique déduit des spectres EELS réalisés sur la bicouche NiO(66nm)/Fe_3O_4(20nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001). La flèche pointe la large diffusion du Ni dans la couche de Fe_3O_4.

III.2.2. Bicouches NiO/Fe_3O_4 élaborées sur MgO(001)

Des bicouches d'épaisseur variable de Fe_3O_4 et d'épaisseur constante (66nm) de NiO ont également été élaborées sur MgO(001). Nous avons réalisé deux séries différentes en inversant l'ordre AF/F afin d'étudier l'influence de l'ordre d'empilement.

III.2.2.a. Fe_3O_4(x)/NiO(66nm)/MgO(001)

Dans cette série, NiO est déposé à 800°C puis la température est abaissée à 400°C pour l'élaboration de la couche de Fe_3O_4 de six épaisseurs différentes (5, 10, 20, 30, 50 et 100nm). La température à laquelle est réalisée l'interface est ici de 400°C. Les clichés RHEED de la figure III.15 sont pris selon les mêmes directions [100] et [110] pour les couches et le substrat et présentent une symétrie d'ordre 4. Ils indiquent une croissance 2D » cube sur cube » de la couche de NiO sur le substrat de MgO avec une faible rugosité. Une croissance similaire est obtenue pour le dépôt de Fe_3O_4 sur NiO. Les mesures de réflectivité X (figure III.16) donnent de faibles rugosités moyennes pour chaque interface : 1,1nm pour l'interface NiO/MgO et 0,7nm pour l'interface Fe_3O_4/NiO. Les spectres de diffraction X $\theta/2\theta$ confirment l'orientation de croissance [001] de chaque oxyde. On y observe les pics 004 de Fe_3O_4 et 002 de NiO et de MgO. NiO est complètement relaxé sur MgO alors que la maille de Fe_3O_4 présente une légère compression de 0,25% dans le plan.

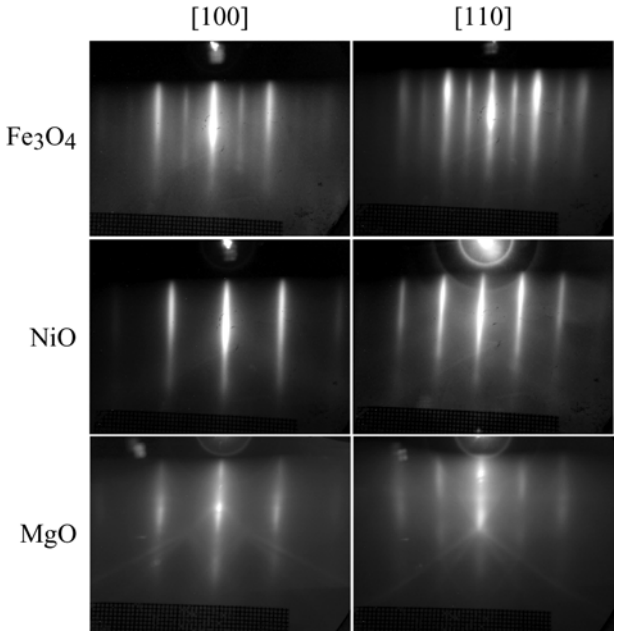


Fig.III.15 : Clichés RHEED d'une bicouche Fe_3O_4/NiO épitaxiée sur MgO(001).

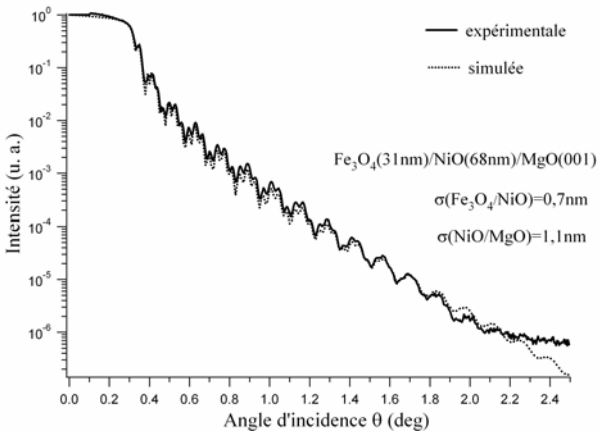


Fig.III.16 : Réflectivité X d'une bicouche Fe_3O_4(31nm)/NiO(68nm) épitaxiée sur MgO(001).

Des analyses TEM ont été réalisées sur ces bicouches. La diffraction électronique en vue plane reportée sur la figure III.17 démontre la parfaite épitaxie du système et donne comme relation : Fe_3O_4(001)[100] // NiO(001)[100] // MgO(001)[100]. Les réflexions de NiO et de MgO ne peuvent être séparées à cause du faible désaccord paramétrique entre ces deux oxydes. Ce n'est pas le cas pour Fe_3O_4 qui possède un paramètre de maille à peu près double des deux autres. La figure III.18 présente un cliché MEHR en section transverse de l'interface Fe_3O_4/NiO : il confirme la croissance épitaxiale des deux couches d'oxyde avec une interface parfaitement plane et nette, sans défauts particuliers. Afin d'avoir un profil chimique du système, nous avons réalisé une succession de spectres EELS le long de la direction de croissance. Les profils en pourcentage atomique de fer, de nickel, d'oxygène et de magnésium déduits de ces spectres sont reportés sur la figure III.19. On remarque seulement une très légère interdiffusion du Ni et du Fe.

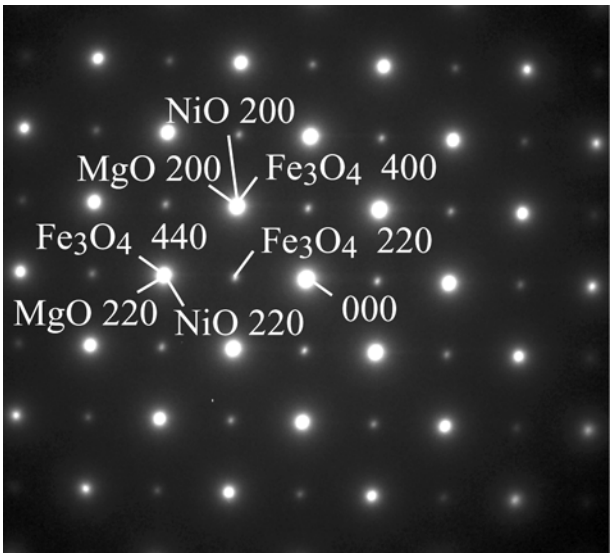


Fig.III.17 : Diffraction électronique en vue plane d'une bicouche Fe_3O_4/NiO épitaxiée sur MgO(001).

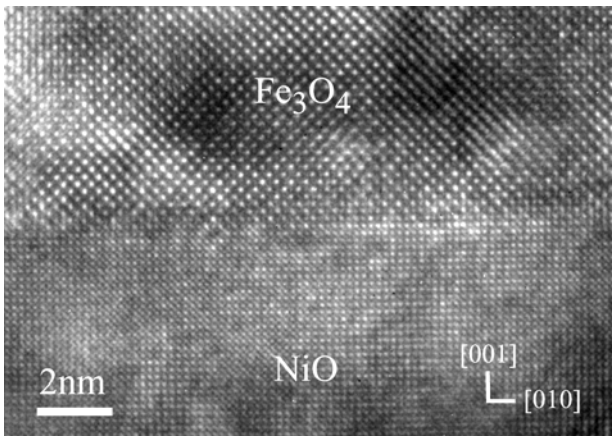


Fig.III.18 : Cliché MEHR en section transverse de l'interface AF/F d'une bicouche Fe_3O_4/NiO épitaxiée sur MgO(001).

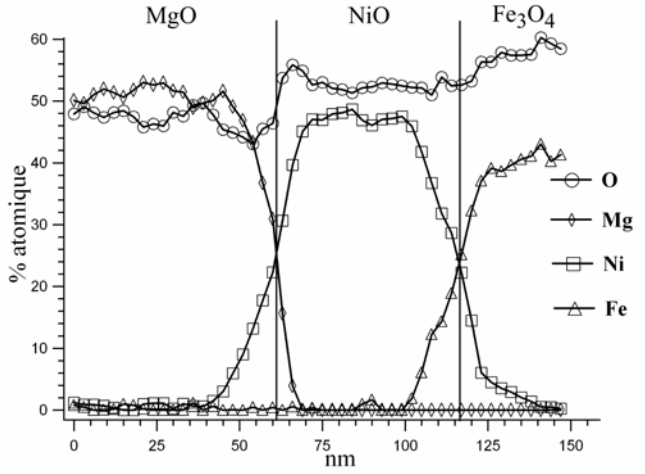


Fig.III.19 : Profil chimique en % atomique déduit des spectres EELS réalisés sur une bicouche Fe_3O_4(50nm)/NiO(66nm) épitaxiée sur MgO(001).

III.2.2.b. NiO(66nm)/Fe_3O_4(x)/MgO(001)

Afin de comprendre l'influence de l'ordre d'empilement sur les propriétés magnétiques, une autre série de bicouches a été élaborée sur MgO(001) en inversant les deux couches d'oxyde. Pour cinq bicouches d'épaisseurs variables de Fe_3O_4 (5, 10, 20, 35 et 50nm) avec une épaisseur constante de NiO (66nm), la magnétite est ainsi déposée la première à 400°C sur MgO(001) avant la croissance de NiO à 800°C. L'interface entre les deux oxydes magnétiques est donc conçue à 800°C. Les clichés RHEED (figure III.20) et les spectres de diffraction X $\theta/2\theta$ indiquent une croissance épitaxiale. De plus, la couche de Fe_3O_4 est légèrement contrainte sur MgO ($\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}$=0,22 %) (cf Chapitre II) et la couche de NiO est complètement relaxée. Un cliché MEHR en section transverse de l'interface NiO/Fe_3O_4 reporté sur la figure III.21 met en évidence une interface dégradée. Il suggère qu'après le recuit à 800°C pour la croissance de NiO, la surface de Fe_3O_4 devient rugueuse avec de petites facettes délimitées par des surfaces (011) et $(0\bar{1}1)$ et orientées à 45° de la surface (001). Nous pensons que ces facettes apparaissent durant la croissance de NiO car nous ne les observons pas sur des couches simples de Fe_3O_4. Comme pour le système NiO/Fe_3O_4 élaboré sur Al_2O_3(0001), la forte température à laquelle est créée l'interface est responsable d'une importante diffusion du Ni, et donne ici une interface rugueuse entre les deux oxydes magnétiques avec l'apparition probable d'une large phase non stoechiométrique (Ni,Fe)Fe_2O_4.

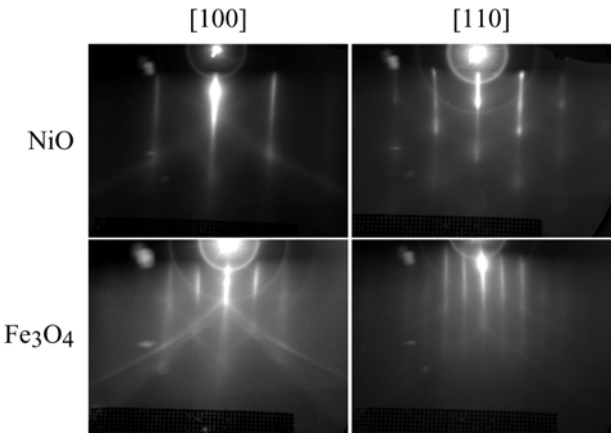


Fig.III.20 : Clichés RHEED d'une bicouche NiO/Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001).

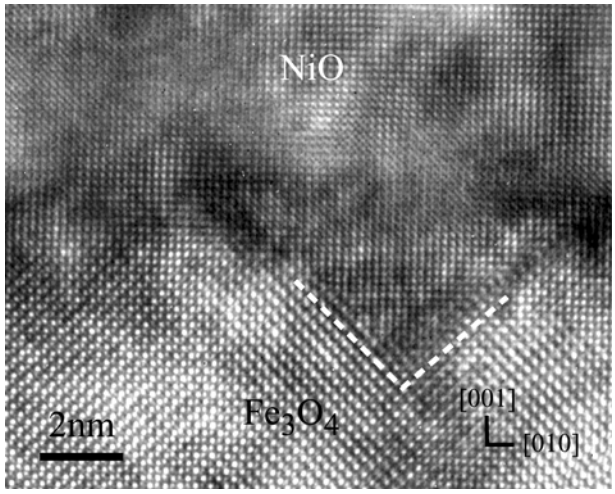


Fig.III.21 : Cliché MEHR en section transverse de l'interface AF/F d'une bicouche NiO/Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001).

III.3. Propriétés magnétiques

III.3.1. Bicouches NiO/Fe_3O_4 élaborées sur Al_2O_3(0001)

Nous avons mesuré par SQUID les cycles d'hystérésis des bicouches NiO/Fe_3O_4 épitaxiées sur Al_2O_3(0001) à 300K et à 20K afin de déterminer l'évolution du couplage d'échange en fonction de l'épaisseur de la couche F. Les mesures sont réalisées dans le plan du film selon la direction [$\bar{1}$10] définie lors de la mise en ordre magnétique. La figure III.22 permet de comparer tout d'abord les cycles d'hystérésis à 20K entre une couche simple de Fe_3O_4 et une bicouche NiO/Fe_3O_4. Les deux échantillons ont la même épaisseur de Fe_3O_4 (20nm) et la même orientation de croissance [111]. Nous avons vu au chapitre II que le champ coercitif H_C de la couche simple pour cette orientation de croissance est d'environ 400 Oe à la température ambiante et de 1000 Oe à 20K. En accord avec la littérature, nous avons également remarqué que le moment à saturation des couches minces pour un champ externe de 10 kOe est plus faible que celui du massif (2,2 μ_B pour une couche de 20nm et 4,1 μ_B pour le massif). De plus, les cycles d'hystérésis des couches simples de Fe_3O_4 présentaient un décalage en champ d'environ 100 Oe à $T < T_V$. Sur la figure III.22, on constate que le couplage d'échange AF/F fait apparaître un fort champ de décalage H_D pour le cycle d'hystérésis de la bicouche NiO/Fe_3O_4(20nm). Néanmoins, les valeurs de H_C et du moment à saturation de la bicouche sont plus faibles que celles de la couche simple, effet contraire à celui prévu par les différents modèles pour H_C.

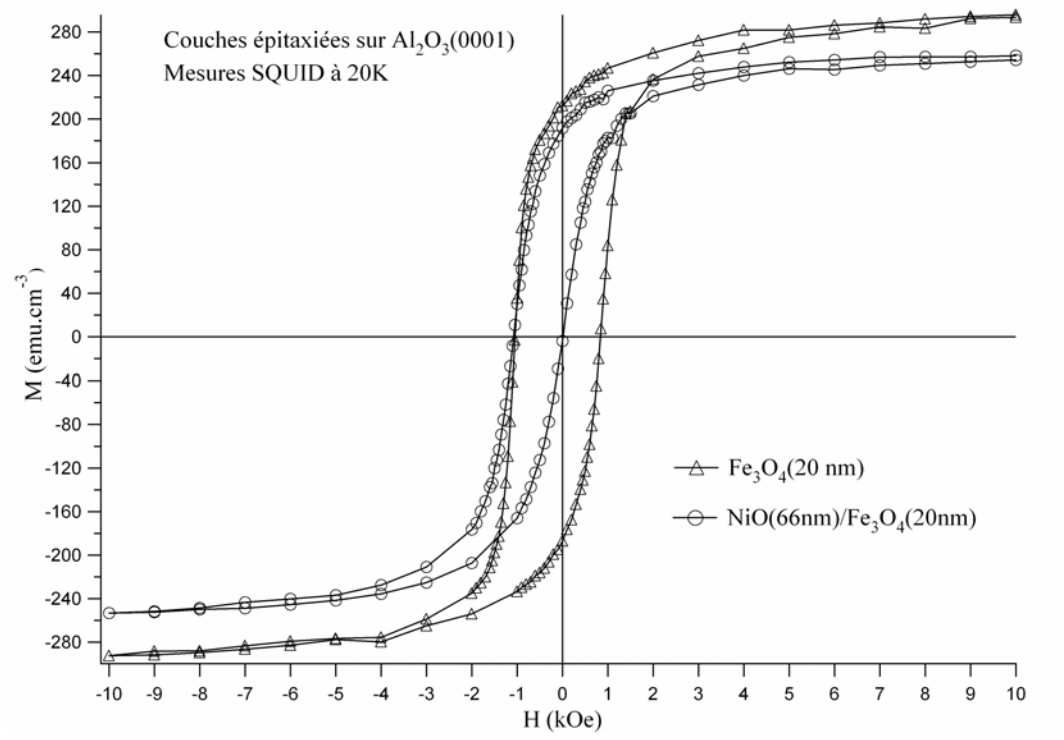


Fig.III.22 : Cycles d'hystérésis à 20K mesurés par SQUID d'une couche simple de 20nm de Fe_3O_4 et de la bicouche NiO(66nm)/Fe_3O_4(20nm) épitaxiées sur Al_2O_3(0001).

Les mesures des cycles d'hystérésis à 300K et à 20K des autres bicouches ont permis de tracer les variations de H_D et de H_C en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 (figure III.23).

Les deux courbes suivent la même évolution : à part pour l'épaisseur la plus faible (5nm), H_D et H_C sont inversement proportionnels à l'épaisseur de la couche F, avec des valeurs plus importantes à 20K qu'à 300K. Cette dépendance en « $1/t_F$ », où t_F est l'épaisseur de la couche F (Fe_3O_4), est le comportement prévu par tous les modèles cités précédemment (Meiklejohn et Bean, Malozemoff…) d'un couplage d'échange interfacial. H_D et H_C atteignent une valeur maximale pour une épaisseur de 10nm de Fe_3O_4 (H_D=850 Oe à 20K et 250 Oe à 300K, H_C=1140 Oe à 20K et 440Oe à 300K). Le champ de décalage reste significatif même pour 50nm de Fe_3O_4 (250 Oe à 20K et 50 Oe à 300K) alors que le champ coercitif décroît à une valeur inférieure à celle d'une couche simple. La faible valeur de H_D pour l'échantillon avec la plus fine couche de Fe_3O_4 (5nm) peut être interprétée par les résultats structuraux qui indiquent l'apparition d'une phase (Ni,Fe)Fe_2O_4. Dans cette bicouche, cette phase s'étend sur toute l'épaisseur attendue de Fe_3O_4. La phase stable la plus proche est la ferrite de Ni ou $NiFe_2O_4$ qui présente un champ coercitif et un moment à saturation plus faibles que ceux de Fe_3O_4 seul (H_C=750 Oe à 20K et 250Oe à 300K avec un moment à saturation égal à 2,2 μ_B dans le massif). La présence de cette phase proche de l'interface AF/F expliquerait également les plus petites valeurs obtenues de H_C et du moment à saturation dans les bicouches comparées à celles d'une couche simple de Fe_3O_4 d'épaisseur équivalente (figure III.22).De plus, nous avons vu que certains auteurs ont constaté un comportement superparamagnétique pour les très fines couches de Fe_3O_4 dû à une forte densité d'APBs et/ou à des contraintes exercées par le substrat (cf Chapitre II). Il faudrait ainsi une épaisseur minimale de magnétite pour qu'apparaisse une anisotropie d'échange.

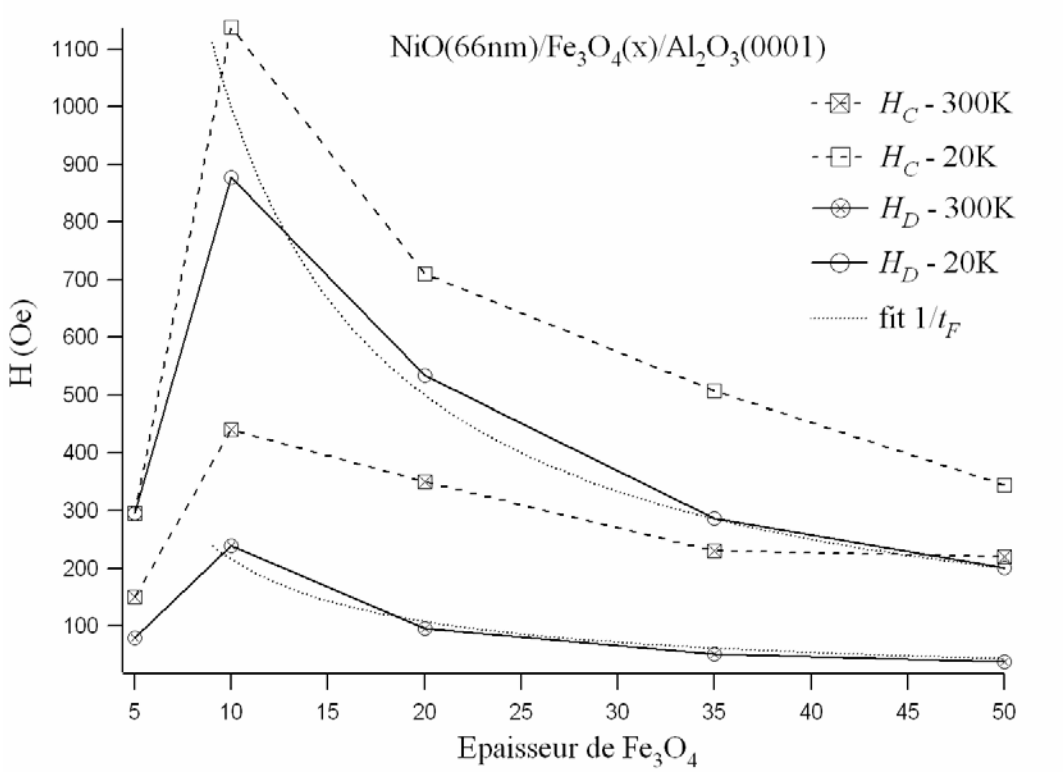


Fig.III.23 : Variations de H_D et de H_C à 300K et à 20K en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 pour le système NiO/Fe_3O_4/Al_2O_3(0001). En pointillé figure aussi le fit en $1/t_F$ pour les deux températures.

III.3.2. Bicouches NiO/Fe_3O_4 élaborées sur MgO(001)

Des mesures magnétiques analogues ont été réalisées sur une couche simple de Fe_3O_4 et sur les deux séries de bicouches élaborées sur MgO(001). La figure III.24 présente les cycles d'hystérésis à 20K de la couche simple de Fe_3O_4 (30nm) et des bicouches Fe_3O_4(30nm)/NiO(66nm) (F/AF) et NiO(66nm)/Fe_3O_4(35nm) (AF/F) d'épaisseur de magnétite équivalente élaborées sur MgO(001). Les mesures ont été réalisés parallèlement à la direction [100] dans le plan (définie lors de la mise en ordre magnétique). Pour la couche simple de 30nm de Fe_3O_4 déposée sur MgO(001), H_C vaut 250 Oe à 300K et 700 Oe à 20K, avec un moment à saturation sous un champ de 10 kOe proche de 3 μ_B (cf Chapitre II). Un décalage de 100 Oe par rapport à l'axe des champs apparaît aussi pour des cycles réalisés à des températures inférieures à T_V. La bicouche F/AF possède un moment à saturation égal à celui de la couche simple alors que ce dernier est plus faible pour la bicouche AF/F.

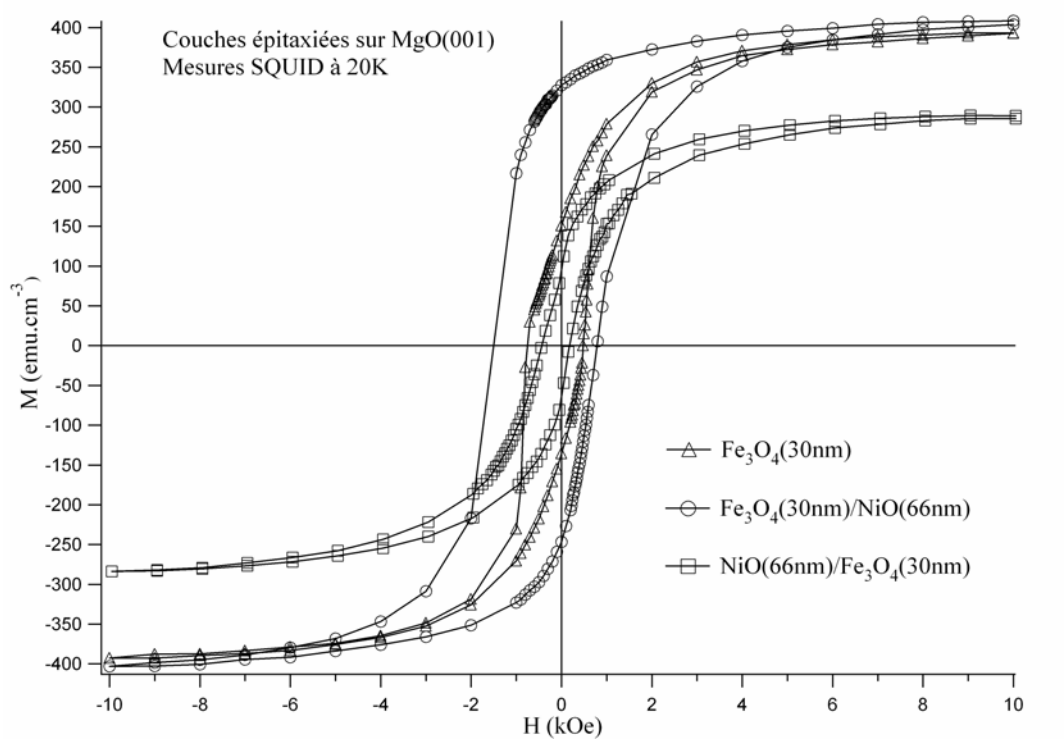


Fig.III.24 : Cycles d'hystérésis à 20K mesurés par SQUID d'une couche simple de 30nm de Fe_3O_4 et des bicouches Fe_3O_4(30nm)/ NiO(66nm) et NiO(66nm)/Fe_3O_4(35nm) épitaxiées sur MgO(0001).

A partir des cycles d'hystérésis mesurés à 300K et à 20K, les variations de H_D et de H_C en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 pour les bicouches Fe_3O_4/NiO (F/AF) ont été reportées sur la figure III.25. Les courbes sont radicalement différentes de celles obtenues avec les bicouches élaborées sur Al_2O_3(0001). H_D est nul à température ambiante quelle que soit l'épaisseur de magnétite. A 20K, il est quasiment constant et proche de 350 Oe jusqu'à 50nm de Fe_3O_4 pour finir par décroître lorsque l'épaisseur atteint 100nm. Nous n'observons pas de dépendance du champ de décalage en « $1/t_F$ « prévue par les différents modèles. A 300K, H_C commence par augmenter avec l'épaisseur de magnétite, atteint une valeur proche de celle du massif pour des couches de 20 à 30nm et reste constant pour des épaisseurs supérieures. A 20K, l'évolution de H_C est identique mais avec une valeur maximale supérieure à celle du massif (H_C=1150 Oe).

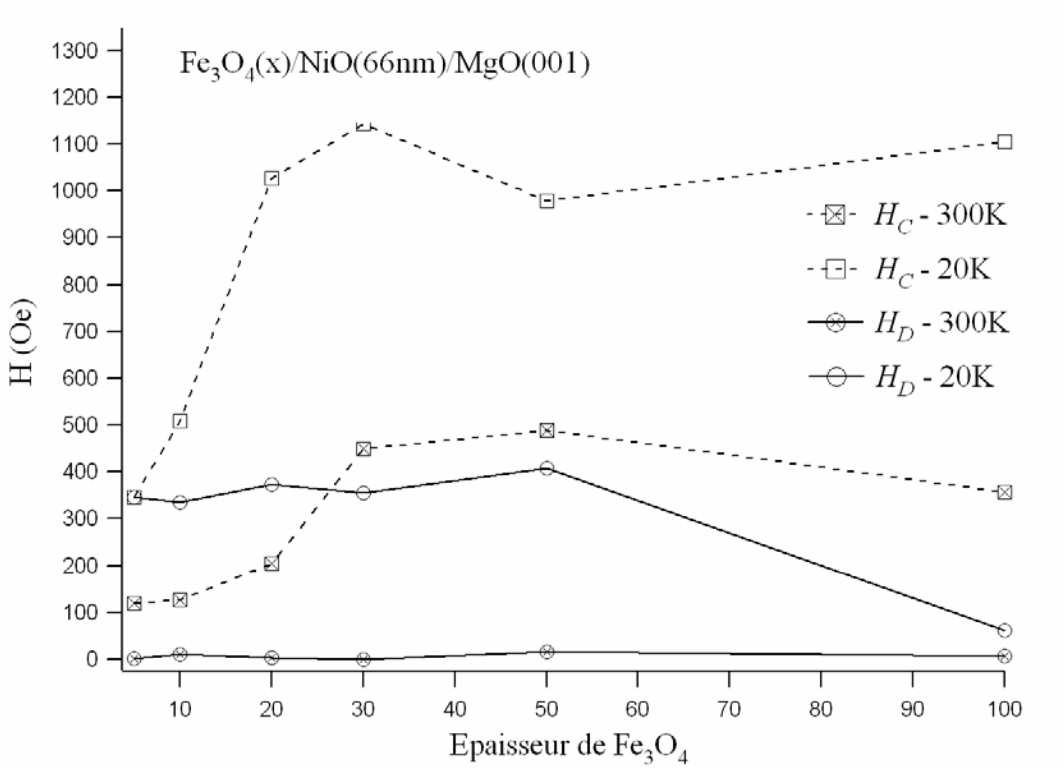


Fig.III.25 : Variations de H_D et de H_C à 300K et à 20K en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 pour le système Fe_3O_4/NiO/MgO(001).

Nous avons voulu étudier l'influence de l'ordre d'empilement et de la qualité de l'interface entre les deux oxydes magnétiques sur l'anisotropie d'échange. Les cycles d'hystérésis des bicouches NiO/Fe_3O_4 (AF/F) ont également été mesurés à 300K et à 20K. Les évolutions de H_D et de H_C en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 pour cette série sont présentées sur la figure III.26. H_D est quasiment constant quelle que soit l'épaisseur de magnétite : il est nul à 300K et assez faible à 20K (~150 Oe). H_C augmente légèrement avec l'épaisseur de Fe_3O_4 avant d'atteindre une valeur presque constante bien inférieure à celle obtenue sur une couche simple de magnétite. Cette baisse de la valeur de H_D entre les bicouches AF/F et les bicouches F/AF épitaxiées sur MgO(001) vient sans doute de l'interface dégradée par la forte interdiffusion du Ni et du Fe. La présence d'une phase $(Ni,Fe)Fe_2O_4$ est confirmée par les faibles valeurs de H_C et du moment à saturation comme ce qui a été observé pour les bicouches élaborées sur Al_2O_3(0001).

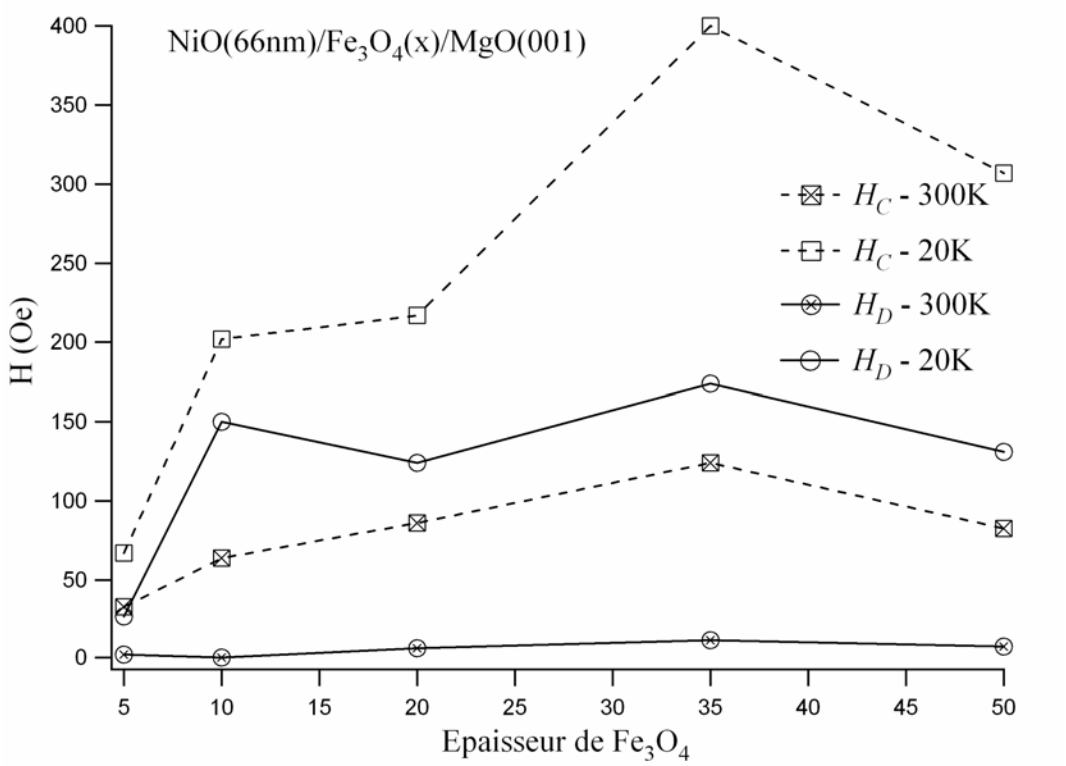


Fig.III.26 : Variations de H_D et de H_C à 300K et à 20K en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 pour le système NiO/Fe_3O_4/MgO(001).

IV. DISCUSSION ET CONCLUSION

Pour étudier l'influence de l'orientation de croissance sur l'anisotropie d'échange, nous allons comparer et corréler aux propriétés structurales les comportements magnétiques entre les deux séries d'échantillons NiO(66nm)/Fe_3O_4(x)/Al_2O_3(0001) et Fe_3O_4(x)/NiO(66nm)/MgO(001), avec, pour la première série, une interface plane non compensée en spin du NiO et, pour la seconde, une interface plane mais dans ce cas compensée. La série NiO(66nm)/Fe_3O_4(x)/MgO(001) peut être considérée séparément à cause de son interface AF/F très rugueuse.

IV.1. Variations de H_D

Les variations de H_D en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 à 300K et à 20K pour les deux principaux systèmes (NiO/Fe_3O_4/Al_2O_3(0001) et Fe_3O_4/NiO/MgO(001)) sont résumées sur la figure III.27.

Le système NiO/Fe_3O_4/Al_2O_3(0001) présente un champ de décalage conséquent à 300K (250 Oe pour la bicouche avec 10nm de Fe_3O_4), contrairement au système Fe_3O_4/NiO/MgO(001) donnant H_D proche de zéro. A 20K, les valeurs de H_D sont encore plus importantes et atteignent une valeur maximale de 850 Oe pour la bicouche dans le

système NiO(66nm)/Fe_3O_4(10nm)/Al_2O_3(0001). De plus, aux deux températures, ce décalage est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche F comme cela est attendu pour un couplage localisé à l'interface. Malgré l'apparition d'une phase non stoechiométrique (Ni,Fe)Fe_2O_4 pour les bicouches élaborées sur Al_2O_3(0001), l'interface NiO/Fe_3O_4 est très peu rugueuse (0,35nm en réflectivité X) donnant de larges zones non compensées de NiO à l'origine du décalage des cycles. Négligeant les effets thermiques, le modèle de Meiklejohn et Bean étendu aux couches minces avec une interface AF/F parfaitement non compensée donne une valeur maximale à 0K. Dans ce modèle, H_D s'exprime par :

$$H_D = \frac{2nJ_{F/AF}|S_F||S_{AF}|}{a^2 M_F t_F}$$

où M_F et t_F sont respectivement l'aimantation (emu.cm^{-3}) et l'épaisseur (cm) du ferro- ou ferrimagnétique (Fe_3O_4 dans notre cas), $J_{F/AF}$ l'énergie d'échange pour chaque liaison à l'interface, n/a^2 le nombre de liaisons par unité de surface et S_F et S_{AF} les spins F et AF à l'interface. En utilisant les valeurs des moments à saturation des bicouches élaborées sur Al_2O_3(0001) pour différentes épaisseurs de Fe_3O_4 et la valeur de $J_{F/AF}$ (2,5 10^{-15} erg) donnée par la littérature [BRO68], nous pouvons calculer le champ de décalage prévu par ce modèle à 0K. Nous obtenons des valeurs 30 à 50 fois plus grandes que celles observées à 20K. Ainsi le système épitaxié NiO/Fe_3O_4/Al_2O_3(0001) « approche » le modèle idéal de Meiklejohn supposant une interface plane parfaitement non compensée. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la différence entre les valeurs théoriques à 0K et expérimentales à 20K :

- une rugosité atomique de l'interface AF/F : la moindre marche atomique crée localement un alignement antiparallèle des spins (figure III.3)
- la formation de la phase non stoechiométrique (Ni,Fe)Fe_2O_4 par la diffusion du Ni. Cette phase proche de la ferrite de nickel stoechiométrique $NiFe_2O_4$ a un moment magnétique à saturation plus faible que Fe_3O_4 ($2\mu_B$ contre $4,1\mu_B$) et donne une interaction plus faible avec NiO.
- la faible anisotropie magnétocristalline de l'oxyde de nickel monocristallin. Une partie des spins de l'AF est ainsi entraînée lors du retournement de la couche F.
- une relaxation thermique.

Cette faible anisotropie magnétocristalline de NiO est aussi à l'origine à la différence des valeurs de H_D entre 300K et 20K par des effets de relaxation thermique. De plus, le champ appliqué lors de la mise en ordre magnétique (650 Oe) est faible alors que pour les mesures à 20K, l'échantillon est refroidi à partir de la température ambiante sous un champ de 10 kOe. Les effets magnétostrictifs sont bien plus importants dans ce second cas et bloquent complètement les domaines magnétiques de l'AF. Il est aussi difficile de préciser quelle est la contribution du champ de décalage apparaissant dans les couches simples de Fe_3O_4 pour des températures inférieures à T_V. En effet, on peut considérer que ce champ de décalage s'ajoute à l'anisotropie d'échange ou bien est « masqué » par elle. Néanmoins, l'anisotropie d'échange existe bel et bien à 300K.

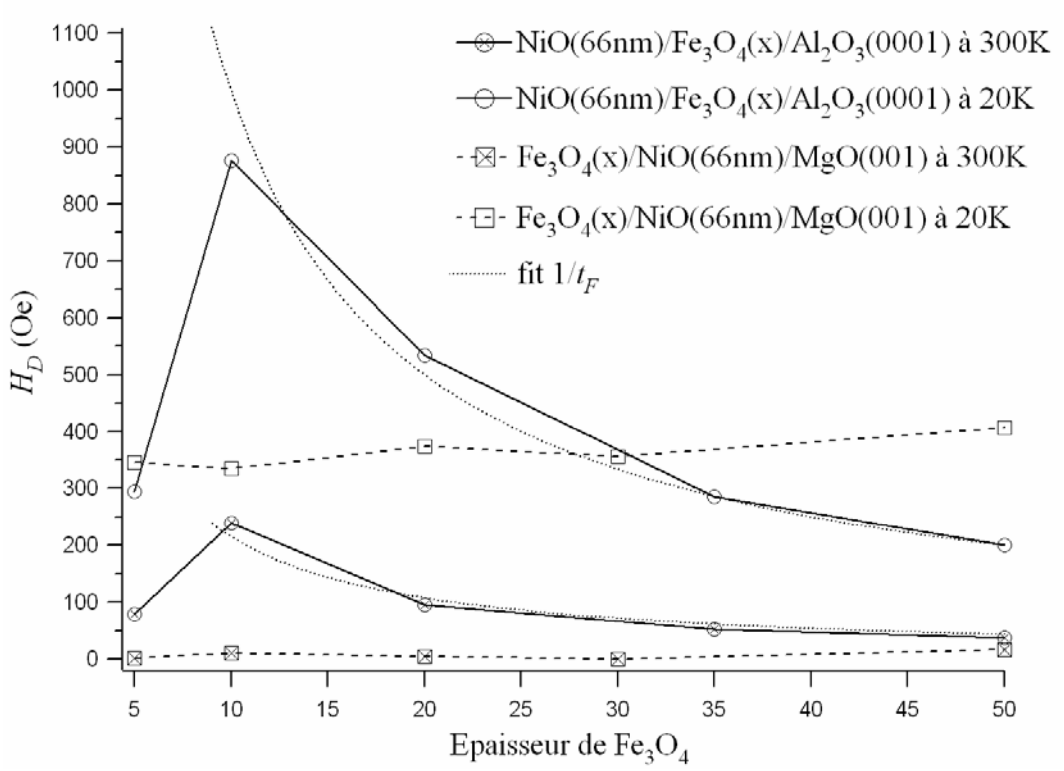


Fig.III.27 : Comparaison des variations de H_D à 300K et à 20K en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 entre les systèmes NiO/Fe_3O_4/Al_2O_3(0001) et Fe_3O_4/NiO/MgO(001).

Les variations du champ de décalage du système Fe_3O_4/NiO/MgO(001) sont totalement différentes, notamment à 300K où H_D est quasiment nul. Les bicouches sont de très bonne qualité cristalline avec des interfaces planes de surface compensée de NiO(001). Dans ce cas, le modèle de Malozemoff suppose que la rugosité atomique de l'interface crée des domaines magnétiques dans l'AF afin de minimiser l'énergie (due à la frustration de certains spins à l'interface). Nous avons vu que H_D dans ce modèle s'exprime de la manière suivante :

$$H_D = \frac{2z\sqrt{A_{AF}K_{AF}}}{\pi^2 M_F t_F}$$

où A_{AF} et K_{AF} représentent respectivement la constante d'échange et la constante d'anisotropie de l'AF et où z quantifie l'écart par rapport à une surface parfaite. En prenant arbitrairement z égale à 1, et en considérant les valeurs de A_{AF} et K_{AF} de NiO, M_F=400 emu.cm^{-3} et t_F=30nm (figure III.24), le calcul donne $H_D \approx 250$ Oe. Cette valeur est du même ordre de grandeur de celle mesurée. Malozemoff montre ici un lien explicite entre H_D et l'énergie des parois de domaines magnétiques de l'AF qui dépendent directement de la constante d'anisotropie K_{AF}. Cette dernière joue un rôle important pour le maintien des domaines magnétiques de l'AF dans une position fixe durant le renversement de la couche F et est faible dans le cas de l'oxyde de nickel monocristallin. L'absence d'un champ de décalage significatif à 300K indique que l'énergie thermique et le couplage AF/F sont suffisants pour entraîner les spins des domaines magnétiques de

NiO lors du renversement de la couche de Fe_3O_4. Les bicouches épitaxiées Fe_3O_4/NiO sur MgO(001) apparaissent très différentes des systèmes AF/F polycristallins [CAR02-1, DIO03]. Dans le cas des bicouches polycristallines NiO/Co, il est possible d'introduire une anisotropie supplémentaire renforçant le couplage AF/F par le dépôt de NiO sous incidence oblique ou sous un champ magnétique externe approprié.

A 20K, le système Fe_3O_4/NiO/MgO(001) présente un champ de décalage constant (~350 Oe) quelque soit l'épaisseur de Fe_3O_4 (jusqu'à 50nm). Les mesures sont obtenues après un refroidissement à partir de la température ambiante sous un champ de 10 kOe. Borchers *et al.* [BOR99, BOR00] ont également observé un fort champ de décalage à faible température dans des multicouches NiO/Fe_3O_4. Ils mesurent à 80K un H_D égal à 560 Oe et un H_C de 1300 Oe après un refroidissement sous un champ de 1,5 T à partir de 325K, c'est-à-dire sous la température T_N de NiO (521K). Ces résultats sont proches de ce que nous observons pour les bicouches Fe_3O_4/NiO élaborées sur MgO(001). L'ordre ferromagnétique peut ainsi être transmis aux domaines magnétiques de l'AF à basse température par un refroidissement sous champ à partir de la température ambiante, les domaines de l'AF gardant en mémoire l'état acquis durant le refroidissement. Le système (NiO/Fe_3O_4/MgO(001) montre des comportements du champ de décalage à 300K et à 20K identiques à ceux de l'empilement inverse, mais avec une valeur de H_D plus faible à 20K (~150 Oe) due certainement à la dégradation observée de l'interface AF/F (interdiffusion et rugosité). La persistance d'un champ de décalage à cette température est certainement liée à ce qu'a observé Borchers. Cependant, nous n'expliquons pas la valeur constante de H_D avec l'épaisseur de Fe_3O_4, tous les modèles prévoyant une évolution en $1/t_F$ caractéristique d'un effet interfacial. De plus, comme pour les couches épitaxiées sur Al_2O_3, il est difficile de déterminer si le champ de décalage pour les couches simples de Fe_3O_4 à basse température ($\approx$ 100 Oe) intervient dans les valeurs de H_D relevées. Dans les systèmes Fe_3O_4/NiO/MgO(001), il est inférieur aux valeurs de H_D mesurées mais pour les systèmes NiO/Fe_3O_4/MgO(001), les valeurs sont identiques. Cela veut dire que s'il intervient, il n'y a pas d'anisotropie d'échange dans ces derniers systèmes. Nous avons également vu que la couche de Fe_3O_4 subissait une légère contrainte dans chaque système : pour les bicouches Fe_3O_4/NiO, la déformation est négative alors que pour les bicouches NiO/Fe_3O_4, elle est positive. Nous ne pouvons pas préciser quelle est l'influence de ces contraintes épitaxiales sur l'anisotropie d'échange. Cependant, étant très légères, nous ne pensons pas qu'elles jouent un rôle déterminant.

Van der Zaag *et al.* s'étaient déjà intéressés au rôle de la surface de l'AF (compensée ou non compensée) sur l'évolution de H_D dans des bicouches épitaxiées Fe_3O_4/CoO sur MgO(111) et (001) [ZAA95, ZAA96]. Contrairement à nos études, il observe un champ de décalage plus important dans le cas d'une surface compensée de CoO(001) que pour une surface non compensée de CoO(111). Deux raisons expliquent cette différence. D'une part, ses échantillons sont refroidis à partir d'une température supérieure à la température T_N de CoO sous un champ de 5 T. Van der Zaag ordonne ainsi bien mieux des domaines dans l'AF que nous. D'autre part, la constante d'anisotropie de CoO est supérieure de presque de deux ordres de grandeur à celle de

NiO. Les domaines dans l'AF sont moins sensibles au retournement de la couche F et H_D augmente. Nous avons vu que Van der Zaag ne pense pas que le modèle de Malozemoff s'applique au système Fe_3O_4/CoO/MgO(001). Il établit une épaisseur critique de la couche AF égale à 0,2nm au-dessus de laquelle le champ de décalage disparaît. En effectuant le même calcul avec les paramètres de NiO, nous trouvons une épaisseur de 0,63nm, très largement inférieure à ce que nous déposons. Néanmoins, Malozemoff émet certaines réserves dans son article sur la validité de cette épaisseur critique [MAL88]. En dehors de cette épaisseur, le modèle de Malozemoff est le plus approprié pour expliquer l'apparition d'une anisotropie d'échange dans les bicouches à interface compensée.

Pour conclure sur le champ de décalage, nous pensons que le modèle de Meiklejohn et Bean s'applique bien au système NiO/Fe_3O_4/Al_2O_3(0001) où l'interface est non compensée alors que le modèle de Malozemoff est valable pour le système Fe_3O_4/NiO/MgO(001) où l'interface est compensée. Exceptée la diffusion du Ni pour les bicouches épitaxiées sur Al_2O_3(0001), les deux systèmes possèdent une interface de bonne qualité structurale et se prêtent à une comparaison aux modèles théoriques. Les différences entre les résultats expérimentaux et les calculs issus des modèles théoriques proviennent de la rugosité résiduelle de l'interface AF/F, d'une faible anisotropie de NiO (le retournement de la couche F entraîne les spins de l'AF) et du faible champ appliqué lors de la mise en ordre magnétique à travers T_N de NiO. Le seul point non encore élucidé concerne l'évolution de H_D à 20K pour les systèmes élaborés sur MgO(001).

IV.2. Variations de H_C

Comme nous l'avons expliqué au paragraphe détaillant les mécanismes de l'anisotropie d'échange, une augmentation du champ coercitif s'associe généralement à l'apparition du champ de décalage. Dans tous les modèles présentés précédemment, le couplage interfacial limite le déplacement des parois magnétiques et s'oppose au retournement de la couche F. Les modèles prévoient aussi une évolution de H_C inversement proportionnelle à l'épaisseur t_F de la couche F.

Cette dépendance en $1/t_F$ pour les deux températures observées dans le système NiO/Fe_3O_4/Al_2O_3(0001) est reportée à la figure III.28 et conforte l'origine interfaciale de cet effet. Cependant, on remarque que le champ coercitif de la bicouche avec la plus forte épaisseur de magnétite (50nm) reste inférieur à celui de Fe_3O_4 massif. Aux deux températures, les valeurs de H_C, à partir de t_F=20nm, sont plus faibles que celles des couches simples de Fe_3O_4 déposées sur Al_2O_3(0001). Ceci s'explique toujours par la formation de l'interphase (Ni,Fe)Fe_2O_4 d'un moment magnétique à saturation et d'un champ coercitif plus faibles.

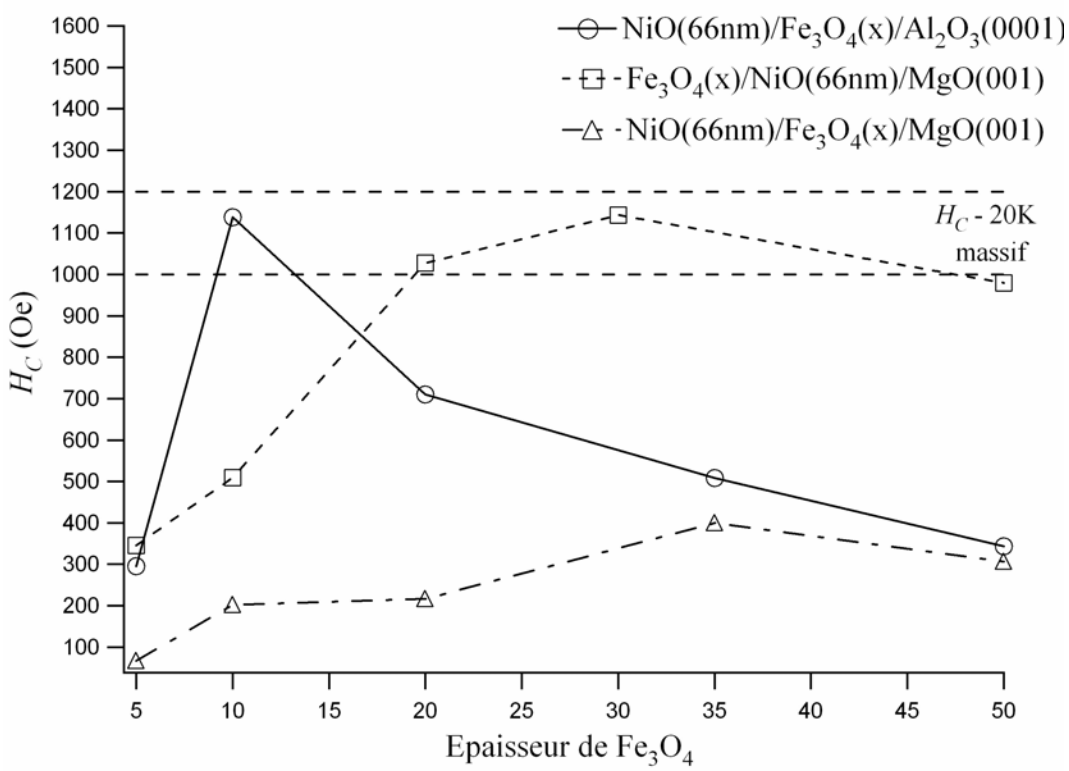


Fig.III.28 : Comparaison des variations de H_C à 20K en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 entre les systèmes NiO/Fe_3O_4/Al_2O_3(0001), NiO/Fe_3O_4/MgO(001) et Fe_3O_4/NiO/MgO(001). Les valeurs moyennes de H_C à 20K du Fe_3O_4 massif sont également représentées.

A 20K, les variations de H_C pour les deux systèmes élaborés sur MgO(001) présentent des caractéristiques similaires à ce qui est observé pour H_D (figure III.28). H_C augmente avec l'épaisseur de Fe_3O_4 pour rejoindre une valeur constante à partir de 35nm de Fe_3O_4. Cependant, les champs coercitifs du système NiO/Fe_3O_4/MgO(001) n'atteignent pas les valeurs relevées sur des couches simples de Fe_3O_4 d'épaisseur équivalente élaborées sur MgO(001). Comme indiqué précédemment, la création de l'interface AF/F à haute température (800°C) favorise la diffusion du Ni dans Fe_3O_4 et crée cette phase (Ni,Fe)Fe_2O_4 de champ coercitif et de moment magnétique à saturation plus faibles. On remarque d'ailleurs sur la figure III.28 que les systèmes NiO/Fe_3O_4/Al_2O_3(0001) et NiO/Fe_3O_4/MgO(001) présentant tous les deux cette diffusion du Ni ont le même H_C pour la forte épaisseur de Fe_3O_4 (50nm), épaisseur à laquelle l'origine interfaciale du couplage se fait moins ressentir. Au contraire, dans le système Fe_3O_4/NiO/MgO(001) où nous n'avons pas observé de diffusion notable du Ni, le champ coercitif pour les fortes épaisseurs de Fe_3O_4 possède une valeur proche de celle du massif. Cela prouve clairement que la création de cette phase (Ni,Fe)Fe_2O_4 par diffusion du Ni dans Fe_3O_4 pour les systèmes NiO/Fe_3O_4/Al_2O_3(0001) et NiO/Fe_3O_4/MgO(001) est responsable des faibles valeurs de H_C mesurées. Le parallèle peut également être fait avec les mesures magnétiques réalisées à température ambiante où l'on constate le même phénomène.

IV.3. Conclusion

Nous venons de voir que les bicouches épitaxiées NiO/Fe_3O_4 avaient un comportement magnétique différent selon leur orientation de croissance. Nous avons relié ces comportements distincts aux modèles décrivant l'anisotropie d'échange en corrélant la qualité structurale des interfaces.

Les résultats montrent qu'il sera difficile de durcir suffisamment une des deux couches de Fe_3O_4 par NiO pour obtenir une configuration antiparallèle dans le système que nous voulons élaborer. En effet, avec une orientation de croissance [001], H_D apparaît seulement à faible température et reste relativement modéré (350 Oe maximum) et H_C augmente peu. Pour une croissance d'orientation [111], le champ de décalage apparaît à température ambiante mais est plus important à 20K (850 Oe) que dans les autres systèmes. Néanmoins, il n'est pas sûr que cette valeur soit suffisante, surtout si l'on remarque que le champ coercitif de la couche « durcie » de Fe_3O_4 devient plus faible que celui de la couche simple dû à la diffusion du Ni. De plus, pour des dispositifs épitaxiés selon une direction de croissance [111], NiO devra obligatoirement être élaboré en dernier en raison de sa forte rugosité dans cette orientation de croissance. Du fait de sa forte température de croissance (700°C), il n'est pas judicieux de l'utiliser si l'on veut éviter une interdiffusion atomique entre les couches de Fe_3O_4 et la couche métallique préalablement déposées.

Ainsi, l'utilisation d'un oxyde ferrimagnétique de H_C différent tel que $CoFe_2O_4$ s'impose si l'on souhaite obtenir une configuration antiparallèle des couches magnétiques. La forte anisotropie magnétocristalline de CoO permet aussi de créer un champ de décalage relativement important et d'augmenter suffisamment le champ coercitif. Mais sa faible T_N empêche toute utilisation à température ambiante.

Chapitre IV :
Croissance de Pt, Au et Ag sur Fe_3O_4(001) et (111)

I. INTRODUCTION

La croissance de métaux sur des substrats d'oxyde a donné lieu ces dernières années à de nombreux travaux motivés tant par les applications potentielles que par la compréhension fondamentale des mécanismes de croissance entre espèces chimiques différentes. Ces études intéressent les physiciens et les chimistes qui souhaitent maîtriser la croissance, la morphologie et la répartition des particules métalliques sur l'oxyde. De plus, l'étude de l'interface métal/oxyde formée permet de mieux comprendre les propriétés chimiques qui en découlent. Les applications sont variées : en couche mince, le métal joue souvent le rôle d'électrode pour des dispositifs dédiés à l'électronique de spin (GMR, TMR…) [BAI88, PARK90, DIE91-2, ETI91, DAU92, TSA94, DAU97, MOO95, DIO03] ou à la microélectronique intégrant des couches d'oxyde généralement isolantes. En couche plus épaisse, il sert également de couche protectrice contre la corrosion [BEN83] ou de filtre en optique. Lorsque le métal croît sous forme de nanoparticules, il devient très intéressant dans le domaine de la catalyse [TAU87, HAL89, WIL90, HAR89, GAR91, WAN91, KNE92, TAN92, LIN93, HAR93, HEN98, ROD03, KON04, LEM04]. Plus récemment, des particules métalliques sur substrat d'oxyde ont trouvé de nouvelles applications pour l'étude des phénomènes de couplage optique [BAR03] et du blocage de Coulomb [CHE97]. Dans chaque cas, il est important de contrôler la morphologie, la taille et les répartitions des îlots. Enfin, quelques équipes travaillent sur le système inverse et étudient la croissance d'oxydes sur un substrat métallique afin d'appréhender les mécanismes fondamentaux de leur croissance et de les intégrer en couches minces dans des dispositifs électroniques.

Parmi les travaux publiés sur la croissance de métaux sur oxyde, la plupart étudie plus précisément la croissance épitaxiale. L'orientation de croissance imposée par le substrat et les contraintes engendrées dans certains cas peuvent fortement influencer les propriétés recherchées. Notre étude de la croissance métal/oxyde s'inscrit dans le cadre du dispositif décrit au Chapitre I. En étudiant la croissance d'un métal non magnétique et non oxydable (Ag, Au, Pt) sur les surfaces (001) et (111) de Fe_3O_4, nous avons recherché les conditions expérimentales permettant d'obtenir une couche épitaxiée, continue et avec une rugosité aussi faible que possible. Dans ce but, nous avons déposé deux épaisseurs de chaque métal sur les deux surfaces de la magnétite à trois températures différentes (200°C, 400°C et 750°C). Seule la croissance de Ag sur Fe_3O_4(111) n'a pas été étudiée.

Dans un premier temps, quelques rappels des paramètres contrôlant l'adhésion et le mouillage d'une couche sur un substrat, ainsi que les spécificités de la liaison métal/oxyde seront présentés. Par la suite, nous détaillerons les résultats obtenus sur la croissance de Ag, de Au puis de Pt sur les surfaces (001) et (111) de la magnétite. Pour terminer, nous analyserons et comparerons les caractéristiques propres à chaque métal.

II. PARAMETRES CONTROLANT LA CROISSANCE D'UN METAL SUR OXYDE

II.1. Mouillage

Les rappels concernant le mouillage ne s'appliquent pas seulement au système métal/oxyde. Ils complètent la description de la croissance épitaxiale faite au Chapitre I.

La croissance d'îlots métalliques sur divers substrats et, en particulier sur des cristaux ioniques ou des surfaces d'oxydes, a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. Divers travaux ont montré que l'adhésion entre les métaux et les oxydes est sensible à de subtiles variations chimiques à l'interface [HIR80, AND87-1, RIC89, RIC90, HON93-1, HON93-2, SMI94, GAN94, GAN95, HON95]. Un seul paramètre – le travail d'adhésion W_{ad} – permet de caractériser le mouillage d'un matériau sur l'autre. Le travail d'adhésion à l'équilibre d'un système liquide/solide est formellement défini comme le travail réversible qu'il faut fournir pour séparer une interface liquide/solide et pour créer ainsi deux surfaces libres liquide/vapeur et solide/vapeur :

$$W_{ad} = \gamma_d + \gamma_s - \gamma_i$$

où γ_d et γ_s sont respectivement les énergies de surface ($J.m^{-2}$) du dépôt et du substrat et γ_i l'énergie d'interface ($J.m^{-2}$). Le terme « tension de surface » est aussi souvent employé pour désigner γ_d et γ_s. La tension de surface est mesurée en newton par mètre ($N.m^{-1}$) et est définie comme une force agissant le long d'une ligne perpendiculaire à la surface. Une analyse dimensionnelle montre que l'unité de la tension de surface ($N.m^{-1}$) est équivalente à celle de l'énergie de surface ($J.m^{-2}$). Ainsi, nous pourrons faire une analyse vectorielle des énergies de surface.

A l'aide de la relation de Young où γ_d, γ_s et γ_i sont reliés par θ correspondant à l'angle d'équilibre entre « la goutte » et le substrat [VIL94] :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_s - \gamma_i}{\gamma_d}$$

Le travail d'adhésion W_{ad} s'exprime également par l'équation de Young - Dupré :

$$W_{ad} = \gamma_d(1 + \cos\theta)$$

De cette équation, que l'on retrouve simplement à partir de la figure IV.1(a) par analyse vectorielle, Pask et Fulrath (1962) [PAS62] interprètent un bon mouillage comme une indication d'une forte liaison chimique. Nous voyons qu'à un petit angle de contact (i.e. un fort mouillage) correspond une forte valeur de W_{ad} (i.e. une bonne adhésion), la limite étant θ=0 où le métal recouvre entièrement le substrat. Pask et Fulrath ajoutent qu'une bonne adhésion doit être une indication d'une diminution de l'énergie d'interface qui se produit lorsqu'une liaison de type ionique ou covalente est formée à l'interface respectivement par échange ou partage d'électrons.

De manière plus formelle, il est possible d'expliquer ce résultat par calcul de la différence d'énergie libre entre une croissance 3D et 2D. Elle s'exprime en considérant les énergies à ajouter ou à soustraire en passant de la situation de la figure IV.1(a) (croissance 3D) à celle de la figure IV.1(b) (croissance 2D). A_s représente la surface du substrat et A_d celle du dépôt.

$$\begin{aligned}\Delta G_{2d/3d} &= \Delta G_{2d} - \Delta G_{3d} \\ &= (A_s\gamma_d + A_s\gamma_i - A_s\gamma_s) - (A_d\gamma_d + A_d\gamma_i - A_d\gamma_s) \\ &= (A_s - A_d)(\gamma_d + \gamma_i - \gamma_s) \\ &= (A_s - A_d)(2\gamma_d - W_{ad})\end{aligned}$$

Le terme $A_s - A_d$ est toujours positif puisqu'au maximum la couche recouvrira tout le substrat. Les surfaces latérales ont été négligées dans ce calcul, approximation valable pour des germes étendus et plats.

Quand l'énergie élastique est introduite, la différence d'énergie devient :

$\Delta G_{2d/3d} = (A_s - A_d)(2\gamma_d - W_{ad}) + \Delta E_{2d/3d}^{elas}$

Le terme $\Delta E_{2d/3d}^{elas}$ est positif, l'énergie étant toujours relaxée en 3D.

- Si $2\gamma_d - W_{ad} > 0$, une contribution positive s'ajoute, la croissance est 3D, elle est dite de type Volmer - Weber.
- Si $2\gamma_d - W_{ad} < 0$, il faut comparer les valeurs absolues des termes élastiques et thermodynamiques.
  - Si $|2\gamma_d - W_{ad}| > \Delta E_{2d/3d}^{elas}$, la croissance est bidimensionnelle et de type Frank - Van der Merwe.
  - Si $|2\gamma_d - W_{ad}| < \Delta E_{2d/3d}^{elas}$, la croissance devient tridimensionnelle après quelques couches, c'est une croissance de type Stranski - Krastanov.

Le mode de croissance résulte donc de la compétition entre l'énergie élastique, les différentes énergies de surface et l'énergie d'interface, cette dernière dépendant directement des liaisons à l'interface.

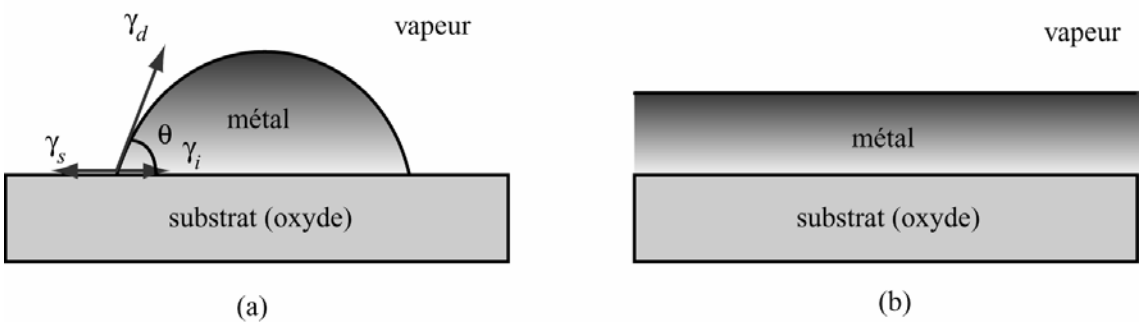


Fig.IV.1 : Schémas d'une croissance 3D (a) ou 2D (b).

II.2. Liaison métal/oxyde

Plusieurs modèles sont envisagés pour analyser et prévoir le type d'adhésion à l'interface de systèmes métal/oxyde et calculer la valeur du travail d'adhésion. Humenik et Kingery (1954) [HUM54] ont noté une corrélation entre le mouillage d'oxydes par des métaux en fusion (caractérisé par W_{ad}) et l'affinité à l'oxygène de ces métaux (déterminé par l'énergie libre de formation de l'oxyde du métal liquide ΔG_{mO}). Pour justifier ces observations, McDonald et Eberhart (1965) [MDO65] donnent un modèle de liaison semi - empirique pour l'adhésion de métaux sur l'oxyde d'aluminium. Ce modèle suppose que l'atome métallique directement adjacent à l'interface est adsorbé sur le plan d'oxygène terminal de l'alumine. Identifiant deux seuls sites d'adsorption pour l'atome métallique, l'énergie d'adhésion se partitionne : sur un des deux sites, les atomes métalliques sont entièrement liés par les forces de Van Der Waals résultant d'une physisorption, alors que sur l'autre site, ces atomes sont fixés aux oxygènes par chimisorption. Le travail d'adhésion est alors calculé par la sommation de ces énergies de liaison respectives à travers l'interface :

$$W_{ad} = -(n_{chim}\Delta G_{chim} + n_{VDW}\Delta G_{VDW})$$

où n_i est le nombre de sites de la liaison i et ΔG_i l'énergie libre d'adsorption de l'atome métallique sur le site i (i ={chim, VDW}). McDonald et Eberhart proposent une bonne approximation stipulant que ΔG_{chim} = ½ ΔG_{mo} où ΔG_{mo} correspond à l'énergie libre de formation de l'oxyde dans un métal liquide. Ils établissent alors une corrélation directe entre le travail d'adhésion et l'énergie libre de formation de l'oxyde métallique et valident leur modèle par la variation de W_{ad} en fonction de ΔG_{mo} pour un petit nombre de métaux liquides sur une surface polycristalline d'alumine (figure IV.2). Des affinements ont ensuite été apportés au modèle de McDonald - Eberhart. Pour justifier les différences d'adhésion entre un métal donné et divers substrats d'oxyde, Naidich en 1981 [NAI81] suggéra que l'énergie libre de formation de l'oxyde métallique ΔG_{mo} devrait être comparée à l'énergie libre de formation du substrat d'oxyde ΔG_{MO}. Ainsi la plus forte adhésion est obtenue dans un système avec une haute énergie libre de formation de l'oxyde métallique et une faible énergie libre de formation du substrat d'oxyde. Autrement dit, les substrats d'oxyde très stables sont peu mouillés par les métaux ayant

une faible affinité avec l'oxygène. En compilant les angles de contact de plus de 50 systèmes métal/oxyde (figure IV.3), Naidich montre une tendance claire pour le mouillage plus prononcé de métaux oxydables sur des oxydes.

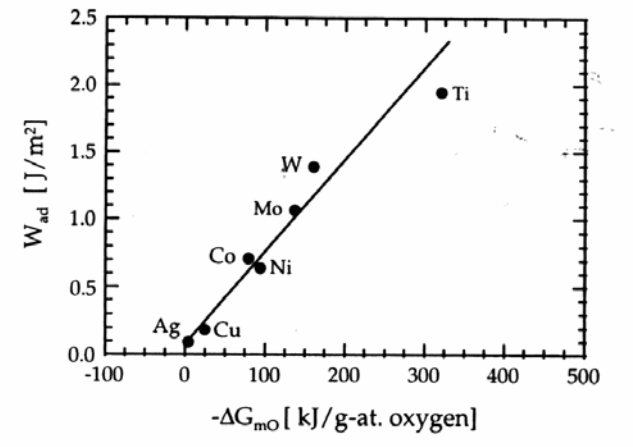


Fig.IV.2 : Travail d'adhésion de plusieurs métaux sur Al_2O_3 en fonction de l'énergie libre de formation de l'oxyde d'après le modèle de McDonald - Eberhart [MDO65].

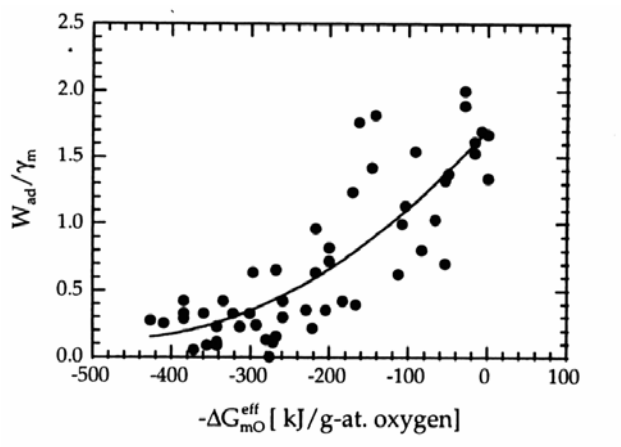


Fig.IV.3 : Relation entre le travail d'adhésion normalisé et l'énergie libre de formation de l'oxyde défini par $\Delta G_{mo}^{eff} = \Delta G_{mo} - \Delta G_{MO}$ pour plus de 50 métaux fondus sur différents substrats d'oxyde, d'après Naidich [NAI81].

Cependant, d'autres auteurs [CHA86, CHA87, CHA88, EUS91] notent un manque de corrélation entre le travail d'adhésion et l'énergie libre de formation de l'oxyde, ceci pour une gamme plus large de métaux que ceux considérés par McDonald et Eberhart (figure IV.4). Chatain [CHA86, CHA87, CHA88] propose une description des interactions chimiques à travers l'interface entre, d'une part, le métal et l'oxygène (m - O) et, d'autre part, le métal et le métal de l'oxyde (m - M) mais néglige l'énergie de Van Der Waals en émettant l'hypothèse que l'utilisation des énergies de formation du massif est inappropriée. Elle obtient une très bonne corrélation entre les calculs théoriques et les mesures expérimentales d'adhésion pour de nombreux métaux sur Al_2O_3 (figure IV.5). Ce modèle échoue malgré tout à expliquer pourquoi l'adhésion observée dans quelques systèmes avec des métaux difficilement oxydables, notamment Pt/Al_2O_3, est excessivement éloignée des énergies de Van Der Waals estimées alors que la contribution chimique est fortement amoindrie. Dans deux études distinctes, Klomp et Anderson [KLO85, KLO97, AND87 - 2] ont suggéré que cette anomalie pourrait être due à l'interaction métal - métal (m - M).

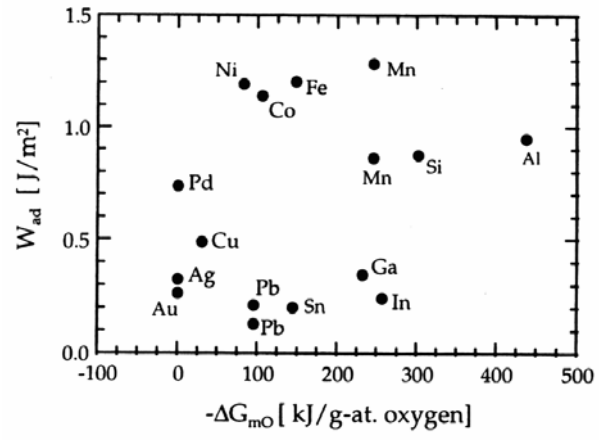


Fig.IV.4 : Divergence apparente entre le travail d'adhésion et l'énergie libre de formation de l'oxyde pour une gamme plus large de métaux sur Al_2O_3 que ceux présentés sur la figure IV.2.

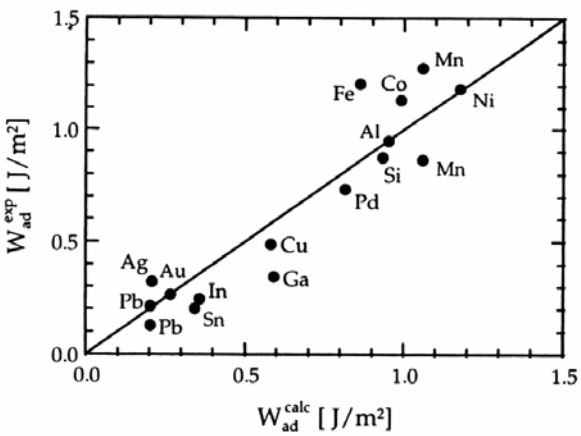


Fig.IV.5 : Comparaison entre le travail d'adhésion déterminé expérimenta- - lement et celui calculé par le modèle de Chatain.

Lipkin [LIP87] pense que ce désaccord vient du fait que W_{ad} amène à séparer les contributions chimiques de celles de Van Der Waals. Parallèlement au cas d'une liaison ionocovalente, c'est-à-dire avec un caractère ionique et covalent à la fois, il n'est pas possible d'assigner exclusivement une contribution chimique ou de Van Der Waals à chaque site d'adsorption. Par exemple, dans le cas des métaux très difficilement oxydables (Pt, Au et Ag), l'atome métallique a une toute petite capacité à former une liaison chimique avec l'oxygène, les forces de Van Der Waals auront donc une contribution décisive à l'énergie de liaison. En reprenant le travail de McDonald et Eberhart qui assigne deux tiers des sites aux liaisons de Van Der Waals et le reste aux liaisons chimiques, il calcule que ce dernier tiers ne contribuera pas à l'adhésion et ce modèle sous-estimera a priori l'énergie d'adhésion d'au moins 30%.

En résumé, des deux modèles cités ci-dessus (McDonald-Eberhart et Chatain), un sous-estime fortement la contribution de Van Der Waals à l'adhésion tandis que l'autre la néglige. Lipkin propose pour calculer cette contribution un modèle basé sur la théorie continue des forces de Van Der Waals de Lifshitz et améliore les estimations [LIP87]. En l'appliquant sur une série de systèmes métal/Al_2O_3, il trouve que le travail d'adhésion est au minimum égal aux forces de Van Der Waals et que cette limite inférieure est approchée par les métaux les moins réactifs. Pour les autres métaux, la contribution chimique jouera un rôle plus important à l'adhésion. Cependant, ses résultats indiquent toujours un comportement anormal de Pd et de Pt avec des valeurs largement supérieures à l'énergie de Van Der Waals. Elles soulignent l'inconvénient d'utiliser l'énergie libre de formation de l'oxyde pour calculer la capacité à établir une liaison chimique forte.

II.3. Nucléation et coalescence

Les atomes sont déposés les uns après les autres en des positions aléatoires de la surface. Ils migrent ensuite selon un mouvement brownien dépendant de la température au cours duquel ils passent d'un site atomique à un site voisin. Il se forme alors sur le substrat un gaz bidimensionnel d'atomes en mouvement : les adatomes. Vient ensuite la phase de nucléation pendant laquelle ce gaz se condense en îlots ou «particules polyatomiques», autour de germes qui se créent quand certains adatomes s'immobilisent sur la surface. La nucléation et le processus de croissance dépendent en particulier des conditions expérimentales et de l'état de surface du substrat. Les paramètres les plus importants sont la température de dépôt T_d, l'énergie d'adsorption E_a qui représente l'interaction entre les atomes déposés et le substrat, le travail d'adhésion W_{ad}, l'énergie de diffusion E_d et la densité de défauts N_d du substrat. Pour un métal déposé sur un oxyde, E_a et E_d sont assez faibles, et la densité de nucléation N d'îlots à une température T_d relativement basse est importante. Mais en général, la condensation est incomplète à cause du faible parcours moyen avant la réévaporation de l'atome métallique adsorbé sur le substrat. En explicitant N comme une fonction dépendante de T_d et de la vitesse de dépôt R, la taille critique de nucléation sur le substrat est très faible et souvent d'un seul atome adsorbé.

La densité de défauts N_d de surface du substrat (lacunes, crans, marches, impuretés absorbées...) intervient également sur la densité de nucléation N d'îlots : différentes études, tant expérimentales que théoriques [VIL94, HEN98, VEN00] montrent que ces défauts de surface sont des sites privilégiés de nucléation, même si la température de dépôt permet de modifier sensiblement leur influence. Quand un adatome «tombe» sur un défaut, il y est en général piégé indéfiniment. Cela donne lieu à une nucléation dite hétérogène, dans laquelle un agent extérieur est responsable de la formation des germes. Une autre possibilité est qu'un adatome en rencontre un autre au cours de sa migration. Il se forme alors une molécule à deux atomes, dont le coefficient de diffusion est considérablement réduit par rapport à celui du monomère, de sorte que l'on peut considérer ce dimère comme immobile. Le processus alimente une voie de nucléation dite homogène, dans laquelle le dimère constitue le germe initial. On entre ensuite dans une phase de croissance où les adatomes libres s'agrègent aux germes fixes créés et où les agrégats migrent sur le substrat, s'agglomèrent entre eux et donnent naissance à des structures à la morphologie complexe. La figure IV.6 illustre ces phénomènes de nucléation et de croissance.

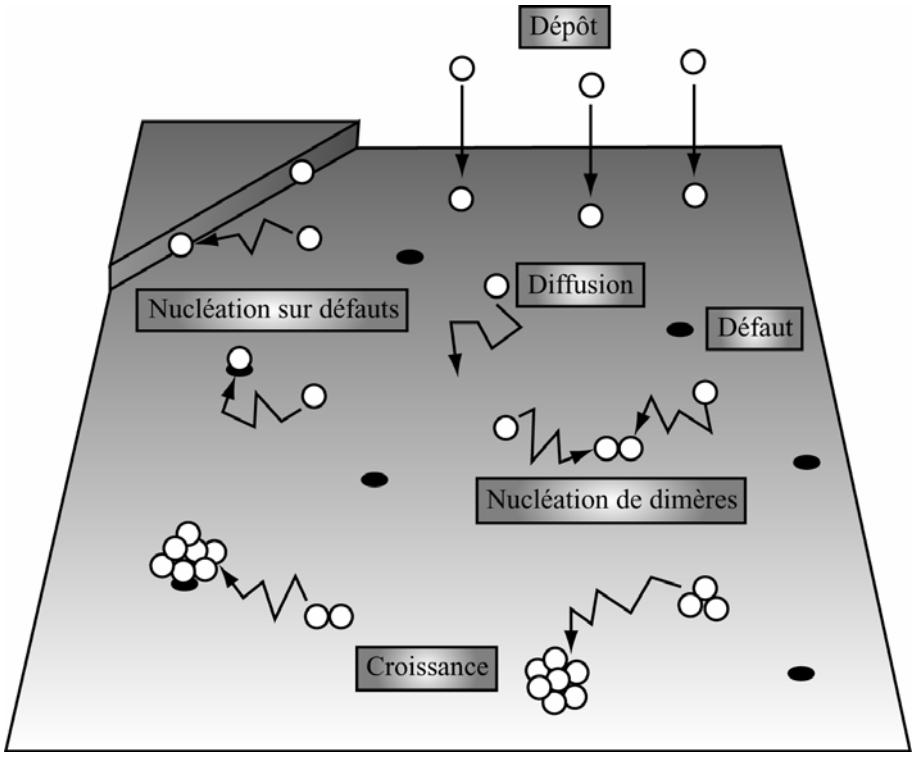


Fig.IV.6 : Schéma détaillant les étapes de nucléation et de croissance.

Les expériences de croissance de petites particules sur des substrats isolants ont montré que la distribution de taille de ces particules est influencée par des phénomènes de post - nucléation, en particulier par la coalescence. Cette coalescence peut être de deux types : dynamique, elle est la conséquence de la mobilité de petits îlots sur la surface du substrat, ou alors statique, elle résulte du contact entre des îlots voisins qui croissent latéralement. La coalescence dynamique a été étudiée la première fois par MacLaughan *et al.* [MLA50] et observée expérimentalement par Kern *et al.* [KER68]. L'hétérogénéité en taille des îlots peut être la conséquence d'une coalescence dynamique, les îlots formés se détachent de leur site de nucléation, sont libres sur la surface et coalescent entre eux. Les sites de nucléation redevenus inoccupés, deviennent à nouveau un centre de nucléation. On pourra alors faire l'hypothèse que le nombre d'agrégats est à peu près constant et correspond à une densité maximale d'îlots sur la surface. La coalescence statique a été introduite dans la théorie de nucléation par Zinsmeister, Venables et Kashchiev [ZIN69, VEN73, KAS76].

Nous avons vu que la croissance métal sur oxyde était régie par de nombreuses variables, tant chimiques que thermodynamiques. Les conditions d'élaboration jouent aussi un rôle fondamental et permettent, en partie, de contrôler le mode de croissance. Nous nous proposons d'étudier l'influence de ces différents paramètres et de voir s'il est possible de contrôler la croissance épitaxiale d'une couche de Ag, de Au ou de Pt continue sur les surfaces (001) et (111) de Fe_3O_4.

III. Ag

III.1. Généralités

L'argent (Ag) est un métal noble comme l'or et le cuivre. On le retrouve sous des formes et des utilisations très variées : de la bijouterie à l'électronique, ses propriétés physiques et chimiques l'ont rendu intéressant dans de nombreux domaines très tôt dans l'histoire. Des fouilles archéologiques en Asie Mineure et sur des îles de la mer Egée indiquent que l'homme savait déjà le séparer du plomb en 3000 Av J.C.. Son extraction se fait à partir de minerais contenant des inclusions d'argentite, de plomb, de cuivre et d'or dont les mines les plus importantes se situent au Mexique, au Pérou et aux Etats-Unis. L'argent est rare mais reste moins cher que l'or. Pur, d'un aspect métallique blanc et brillant, un peu plus dur que l'or, il est néanmoins très ductile et malléable. De plus, il est stable à l'air et à l'eau mais se ternit quand il est exposé à l'ozone, au sulfure d'hydrogène ou à de l'air contenant du soufre.

Sa structure cristallographique est cfc avec un paramètre de maille de 0.409nm (2,6% de désaccord paramétrique avec Fe_3O_4). Les énergies de surface des plans {111}, {001} et {110} valent respectivement 1,172 $J.m^{-2}$, 1,2 $J.m^{-2}$, 1,238 $J.m^{-2}$ [VIT98]. Ag possède également les meilleures conductivités électriques (ρ_{Ag}=1,61.10^{-6} Ω.cm ou σ_{Ag}=6,21.10^5 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$) et thermique de tous les métaux et la plus faible résistance de contact, d'où une utilisation très courante pour réaliser les contacts dans les mesures de transport électronique. Avec une pression du plasma de Ar de 5.10^{-3} mbar et un courant de consigne égal à 20 mA, la vitesse de dépôt lors de l'élaboration est de 0,06$nm.s^{-1}$.

Le substrat le plus couramment rencontré pour l'étude de la croissance de Ag est MgO(001) même si d'autres oxydes comme Al_2O_3 ou TiO_2 ont également été employés [WIN98, ZHU98 , SMI00, SHA02]. Le système Ag/MgO est souvent utilisé comme modèle pour l'étude de l'interface métal/oxyde [PAL67, LOR74, GRE79, SMI94, GEU96, BAR00] car on obtient une épitaxie cube sur cube. La relation d'épitaxie est Ag (001) [100] // MgO (001) [100] et les contributions chimiques et de transfert de charge sont négligeables. Les différentes études effectuées ne sont cependant pas toutes en accord sur ses modes de croissance [HEN94, WIN98] Lorsque ce dernier est 3D, des résultats obtenus sur les différentes étapes de la croissance montrent que les îlots adoptent une morphologie en pyramide à quatre côtés tronquée au sommet [BAR00]. Ag a une très faible énergie d'adhésion sur MgO et l'étude de l'interface Ag/MgO(001) en microscopie électronique montre que la relaxation plastique de la couche se fait par un réseau de dislocations de misfit [TRA92]. La modélisation de cette interface par plusieurs équipes [BLO90, SCH92, SMI94, ZHU01] fait ressortir que la physisorption des atomes Ag au-dessus des ions O^{2-} associée à une polarisation électrique et une faible redistribution de charge sont les effets dominants. D'autres auteurs ont également décrit la croissance Ag(111) sur un substrat Al_2O_3(0001) et modélisé son interface [ZHU98, SMI00, SHA02]. Un buffer

d'aluminium est nécessaire si l'on souhaite obtenir une croissance parfaitement épitaxiale et les calculs montrent que l'adsorption des atomes de Ag ne se fait pas au-dessus des atomes d'oxygène comme dans le cas du MgO mais sur des sites de symétrie 3 en oxygène qui varient selon la surface terminale du saphir (O ou Al).

Enfin, signalons que d'autres auteurs ont également étudié la croissance d'oxydes (MgO ou NiO) sur une surface Ag(001) [WOL99, WOL01, VAL01].

III.2. Etude de la croissance de Ag sur Fe_3O_4(001)

Deux épaisseurs différentes (3nm et 7nm) de Ag ont été déposées sur Fe_3O_4(001) à trois températures (200°C, 400°C et 750°C). La croissance est 3D pour toutes les températures. Elle présente de grandes similitudes pour les dépôts réalisés à 200°C et 400°C. Les couches élaborées à 750°C font apparaître des caractéristiques différentes.

III.2.1 Croissance à 200°C et 400°C

Les clichés RHEED réalisés sur la couche de Ag sont identiques pour les deux températures quelle que soit l'épaisseur. La figure IV.7 présente les clichés RHEED d'une couche de 7nm de Ag déposée à 200°C selon les azimuts correspondant aux directions [100] et [110] de Fe_3O_4(001). Ils montrent qu'il existe une relation d'orientation entre Ag et Fe_3O_4. Néanmoins, de nombreux points apparaissent sur ces clichés indiquant que la couche métallique est rugueuse. Les images AFM des couches de 3nm et 7nm de Ag déposées à 200°C et 400°C (figure IV.8) montrent que le mode de croissance à ces deux températures est de type Volmer-Weber : il se caractérise par un faible mouillage de Ag sur la surface (001) de Fe_3O_4 et une nucléation de nombreux îlots. D'après les observations en MET et en diffraction électronique en vue plane (figure IV.9), les grains Ag sont épitaxiés selon la relation Ag (001) [100] // Fe_3O_4 (001) [100]. Les moirés d'une périodicité de 7.8nm indiquent que Ag est complètement relaxé sur la magnétite, même pour l'épaisseur déposée la plus faible (3nm).

Quelques différences apparaissent entre les deux températures de dépôt : à 400°C (figure IV.8(b) et IV.8(d)), les grains présentent plus nettement des facettes et leur répartition spatiale est plus homogène qu'à 200°C (figures IV.8 (a) et IV.8(c)). Les îlots observés en vue plane adoptent une forme octogonale (figure IV.10). Ils sont semblables à des carrés ou des rectangles tronqués à leurs sommets. Les côtés les plus longs sont orientés suivant les directions de type <110> dans le plan alors que les plus petits le sont selon les directions de type <100>. L'angle ainsi formé entre deux côtés adjacents est de 135°.

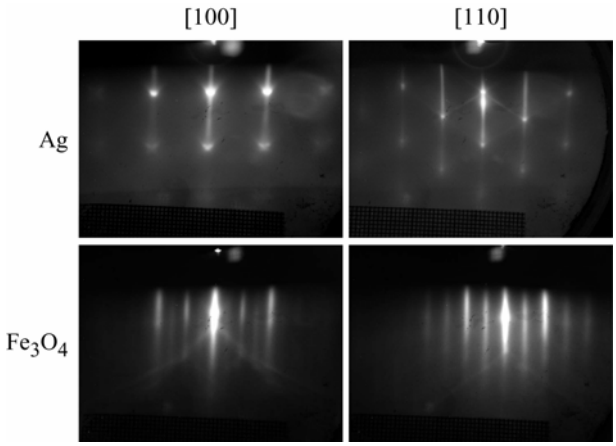


Fig.IV.7 : Clichés RHEED obtenus sur une couche de 7nm de Ag déposée à 200°C sur Fe_3O_4(001).

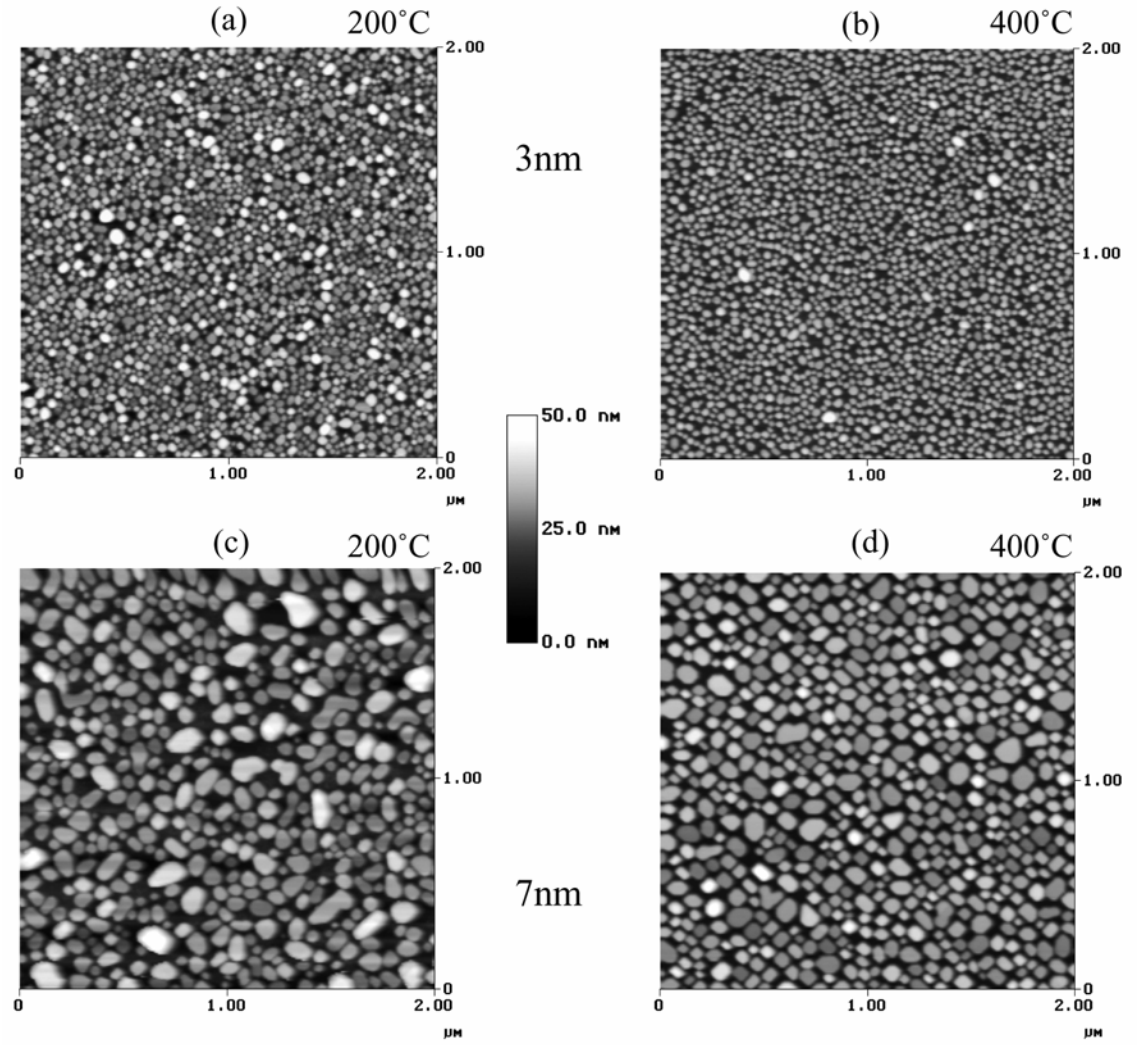


Fig.IV.8 : Images AFM de Ag déposé sur Fe_3O_4(001) en fonction de la température et de l'épaisseur : (a) : 200°C - 3nm, (b) : 400°C - 3nm, (c) : 200°C - 7nm et (d) : 400°C - 7nm.

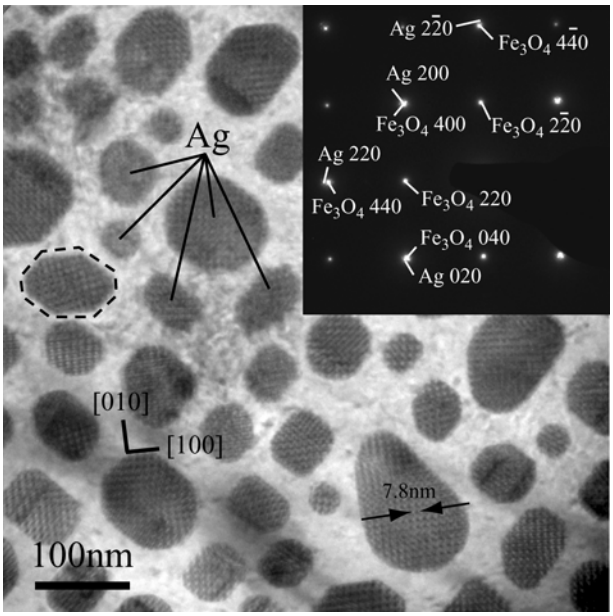


Fig.IV.9 : Cliché MET et diffraction électronique en vue plane de 7nm de Ag déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

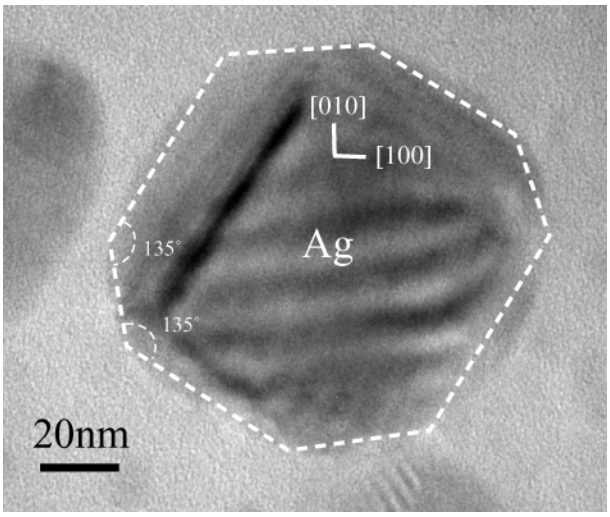


Fig.IV.10 : Cliché MET en vue plane d'un grain Ag déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

En section transverse, les clichés MEHR des îlots montrent aussi un facetage octogonal (figure IV.11). A partir de ces deux descriptions, il est possible de remonter à la structure en 3D présentée sur la figure IV.12. Trois types de plans cristallographiques délimitent la forme extérieure de l'îlot : il s'agit des familles de plans {001}, {110} et {111}. D'après la figure IV.12, une augmentation de la longueur des côtés orientés <110> favorise la surface des plans de type {111} qui sont ceux de moindre énergie [VIT98]. La structure des grains Ag se rapproche des polyèdres de Wulff à l'équilibre caractéristique des cfc [VEN00]. Mais dans notre cas, la surface au contact de Fe_3O_4 est non libre. Par commodité, nous appellerons désormais ces morphologies d'orientation de croissance [001] grains de type [001] ou grains [001].

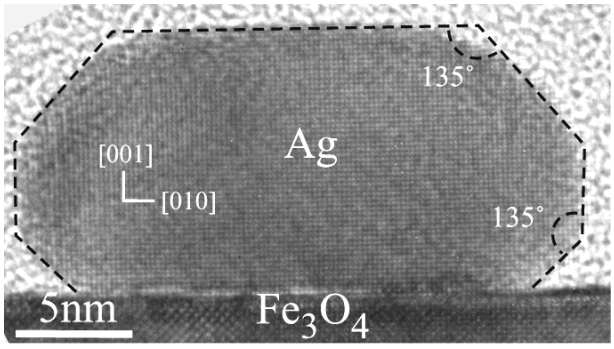


Fig.IV.11 : Cliché MEHR en section transverse d'un grain Ag déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

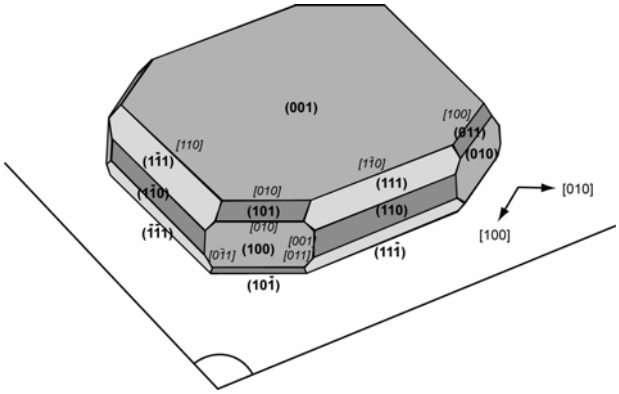


Fig.IV.12 : Schéma représentant la structure adoptée par les grains [001].

Le taux de couverture de Ag pour une épaisseur donnée est quasiment identique de 200°C à 400°C (tableau IV.1), le mouillage n'est pas ici affecté par l'augmentation de la température.

	3nm	7nm
200°C	41% ±3%	56% ±3%
400°C	40% ±3%	53% ±3%

Tab.IV.1 : Taux de couverture de Ag sur Fe_3O_4(001) à 200°C et 400°C pour deux épaisseurs différentes.

La distribution en taille des grains n'est pas non plus spécifique à la température de croissance mais dépend seulement de l'épaisseur déposée. En effet, d'après la figure IV.13 qui représente les histogrammes de l'aire des grains, la répartition est semblable et assez homogène quelle que soit la température pour de faibles épaisseurs de Ag (histogrammes (a) et (b)). Ces distributions suivent une loi log - normale (fit en pointillé) avec une taille moyenne identique pour les deux températures (~600nm^2). En augmentant le temps de dépôt, la répartition devient plus hétérogène (histogrammes (c) et (d)) pour les deux températures avec un accroissement de la taille moyenne des grains. Cependant, les images AFM de la figure IV.8 qui correspondent à deux épaisseurs différentes de Ag déposé à 200°C et 400°C montrent que la densité de grains et donc la densité de nucléation diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur. Ces observations tendent à valider l'hypothèse d'une croissance latérale et d'une coalescence à caractère statique des îlots dès la plus faible température.

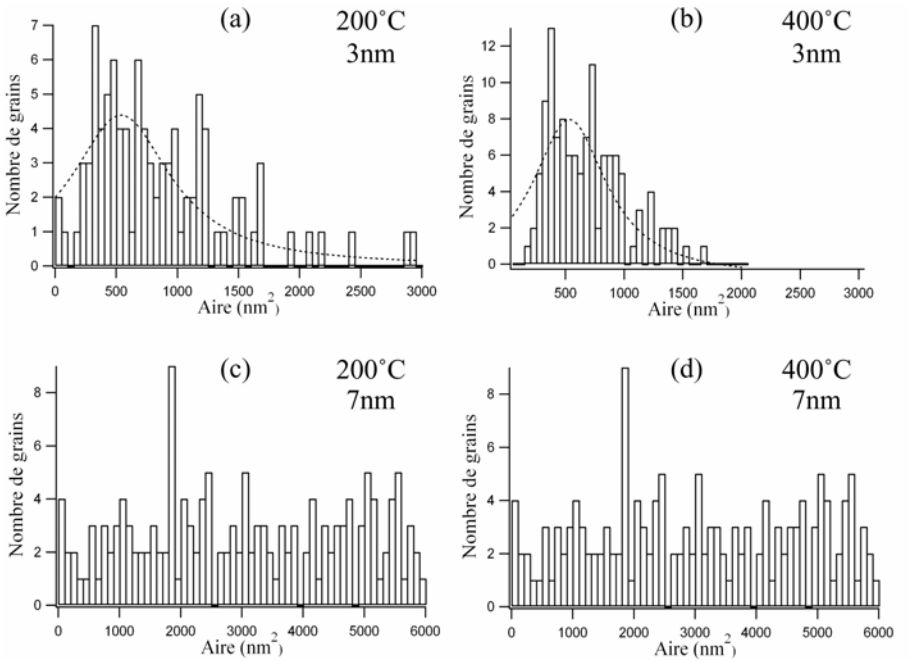


Fig.IV.13 : Répartition des grains de Ag selon leur aire en fonction de la température et de l'épaisseur :
(a) : 200°C - 3nm
(b) : 400°C - 3nm
(c) : 200°C - 7nm
(d) : 400°C - 7nm

III.2.2. Croissance à 750°C

A cette température de croissance, la couche de Ag présente une très faible adhésion et est difficilement observable en microscopie électronique : les grains se détachent presque tous lors de la préparation des échantillons à la microscopie. Les seules images TEM dont nous disposons sont essentiellement quelques clichés en vue plane sur des grains isolés et rarement de bonne qualité. L'imagerie AFM n'a pas posé de problème car elle ne nécessite aucune préparation préalable.

Les observations par RHEED sur la couche de Ag déposée à 750°C (figure IV.14) se distinguent de celles réalisées précédemment (figure IV.7). Si la couche de Ag garde la même relation d'orientation avec Fe_3O_4 et semble toujours très rugueuse, les motifs des clichés sont assez différents. Il semble donc que les grains n'aient plus la même morphologie. Les images AFM des figures IV.15(a) et IV.15(b) montrent une croissance toujours 3D et une densité des grains sur la surface nettement moins élevée qu'aux températures de croissance précédentes pour des temps de dépôt équivalents. Le taux de couverture, ici extrêmement faible (tableau IV.2), indique certainement une très forte réévaporation de Ag pendant l'élaboration. Nous n'avons pas été en mesure de calculer ce taux de réévaporation.

	3nm	7nm
750°C	11% ±3%	16% ±3%

Tab.IV.2 : Taux de couverture de Ag sur Fe_3O_4(001) à 750°C pour deux épaisseurs différentes.

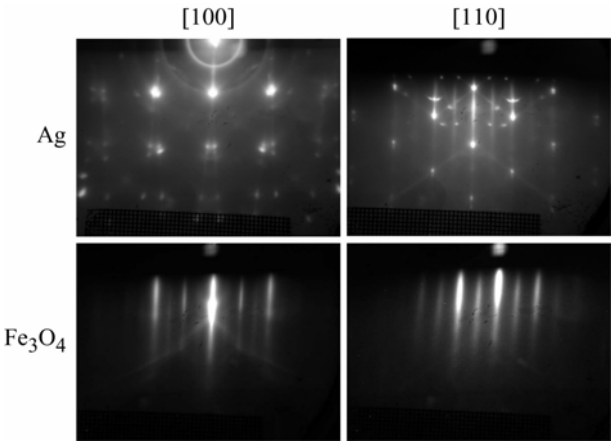


Fig.IV.14 : Clichés RHEED obtenus sur une couche de 7nm de Ag déposée à 750°C sur Fe_3O_4(001).

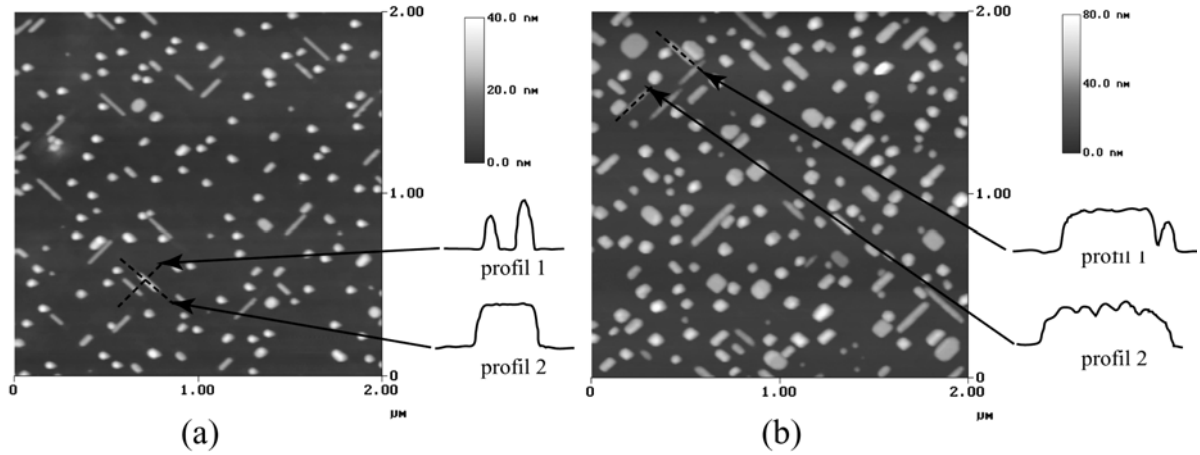


Fig.IV.15 : Image AFM de 3 nm (a) et de 7 nm (b) de Ag déposés à 750°C et profils de « bâtonnets ».

Sur les images AFM (figure IV.15), on remarque la présence de deux types différents d'îlots : les mêmes grains octogonaux que ceux des échantillons élaborés à 200°C et 400°C, et des « bâtonnets » épitaxiés sur la surface, orientés suivant les directions <110> (dont un cliché MET en vue plane est présenté figure IV.16) et responsables des motifs particuliers présents sur les clichés RHEED. Pour l'épaisseur la plus faible (3nm), l'îlot ressemble à un « lingot » sur la surface, schématisé sur la figure IV.17(a). La face supérieure est le plan (001) bordée par les 4 plans {111} joints par les plans {110}. On pourrait aussi la décrire comme une pyramide tronquée au sommet étirée selon les directions <110> dans le plan. Cette structure est plus favorable énergiquement que celle des grains octogonaux car les plans {111} d'énergie de surface plus faible sont favorisés. Cependant, la minimisation des énergies de surface n'explique pas la dissymétrie observée : en effet, contrairement aux grains précédents, ceux - ci sont allongés selon une direction bien définie passant d'une symétrie 4 des énergies de surface à une symétrie 2 au niveau structural. L'aspect des bâtonnets n'est donc pas seulement lié aux termes d'énergie surfacique. Les profils AFM (figures IV.15(a) et IV.15(b)) indiquent que le facetage de l'îlot évolue avec le temps de dépôt. Pour une épaisseur plus importante (7nm), la face supérieure de certains grains n'est plus plane mais laisse apparaître des structures de période régulière en surface. L'analyse de ces profils suggère la formation de petites pyramides tronquées à leur sommet de faces {111} qui minimisent toujours un peu plus l'énergie totale de surface (figure IV.17(b)). Néanmoins, l'absence de clichés MEHR de bonne qualité ne permet pas de valider avec certitude la forme définitive de ces îlots particuliers.

Aucune coalescence n'a été observée avec l'augmentation du temps de dépôt. Seule la taille moyenne des grains est plus importante.

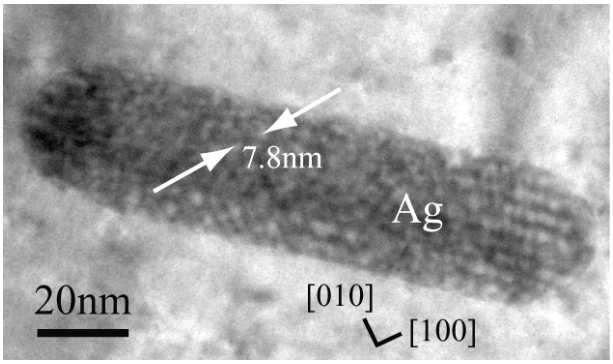


Fig.IV.16 : Cliché MET en vue plane d'un « bâtonnet » de Ag déposé à 750°C sur Fe_3O_4(001).

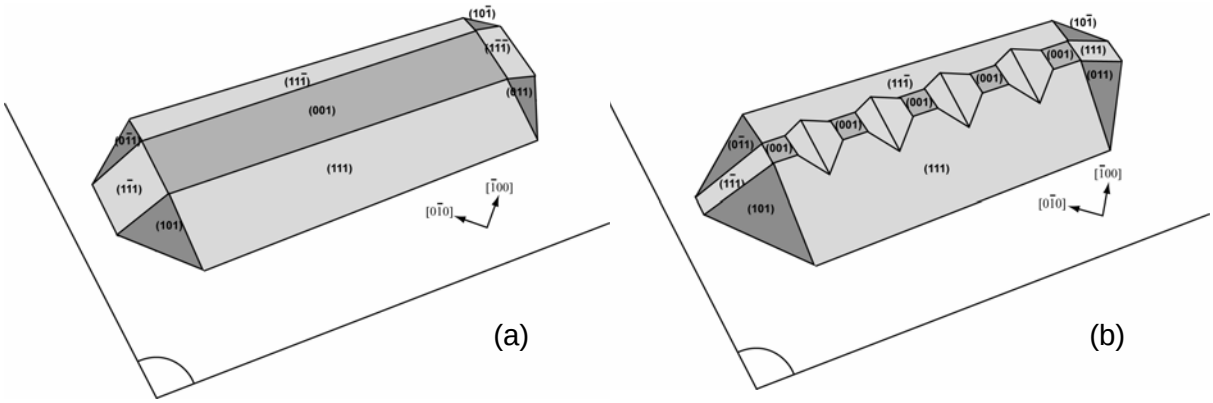


Fig.IV.17 : Schémas possibles représentant la structure adoptée par les »bâtonnets » à faible épaisseur (a) et à forte épaisseur (b).

III.3. Discussion

Le tableau IV.3 résume les résultats obtenus sur l'étude de la croissance de Ag sur Fe_3O_4(001) en fonction de la température.

	200°C	400°C	750°C
Fe_3O_4(001)	• 3D et épitaxie [001] • grains octaédriques • faible mouillage • coalescence statique	• 3D et épitaxie [001] • grains octaédriques • faible mouillage • coalescence statique	• 3D et épitaxie [001] • grains octaédriques et « bâtonnets » • très faible mouillage (réévaporation)

Tab.IV.3 : Récapitulatif des principaux résultats de la croissance de Ag sur Fe_3O_4(001) en fonction de la température.

Pour les trois températures d'élaboration (200°C, 400°C et 750°C), Ag présente toujours une croissance de type Volmer - Weber sur Fe_3O_4(001). Le mouillage est faible, évolue très peu de 200°C à 400°C et diminue à 750°C. Ag est parfaitement épitaxié sans état de contrainte apparent. Il minimise ainsi son énergie d'interface dès la plus faible température (200°C). Comme lorsqu'il est déposé sur MgO(001), son énergie d'adhésion reste très faible.

La structure des grains [001] détaillés dans la partie expérimentale s'explique par les énergies de surface mais aussi par la méthode d'élaboration. L'allongement des dimensions du grain dans les directions [110] et $[\bar{1}10]$ dans le plan permet de diminuer les surfaces {110}, d'agrandir les surfaces {111} et de minimiser l'énergie totale de surface. Cette forme de quasi - équilibre est proche des constructions de Wulff des cfc à l'équilibre où l'énergie totale de surface est parfaitement minimisée [VEN00]. La différence de morphologie entre les grains [001] et le polyèdre de Wulff vient de l'interface Ag/Fe_3O_4 qui, introduisant un terme d'énergie supplémentaire, impose une orientation de croissance et brise en partie la symétrie horizontale des grains Ag. Nous avons aussi constaté que le facetage était plus important à forte température. Cette dernière joue donc un rôle important dans la recherche d'un équilibre énergétique. Les facettes, dont les dimensions dépendent des énergies de surface des plans qui les délimitent mais aussi de la contrainte exercée par la surface non libre au contact avec la magnétite, apparaissent certainement pendant mais aussi après le dépôt lors du refroidissement. Contrairement aux études d'îlots de Pd ou de Ag déposés sur une surface de MgO(001) par MBE [GIO90, HEN91, BAR00], nos grains de forme octaédrique ont la particularité d'avoir des facettes réentrantes : les îlots de Pd ou de Ag présentent une forme pyramidale tronquée au sommet par un plan (001) alors que nos grains [001] montrent presque une symétrie horizontale. Nous avions déjà observé des grains identiques dans le cas de Pt déposé sur du MgO(001) par pulvérisation cathodique [GAT03]. La différence d'énergie d'interface entre Pd/MgO et Ag/MgO d'une part et Ag/Fe_3O_4 d'autre part n'est donc pas ici un facteur prépondérant. Cette distinction de

morphologie se justifie surtout par la méthode d'élaboration : aux fortes conditions de pression dans la chambre de pulvérisation (5.10^{-3}Torr) et avec une vitesse de dépôt relativement élevée ($0,06nm.s^{-1}$), la croissance du métal se fait hors équilibre thermodynamique.

Les îlots à 750°C n'ont pas les mêmes particularités morphologiques. Leur forme tend à minimiser plus fortement l'énergie totale de surface. Leur aspect se rapproche des clusters de Pd ou de Ag déposés par MBE mais certains présentent un allongement selon une direction de type <110>. Cette élongation n'est pas explicable par les contributions énergétiques de surface comme nous l'avons déjà précisé. Cependant, la surface (001) de Fe_3O_4 bien mieux reconstruite à 750°C a probablement une influence : cette reconstruction ($\sqrt{2}x\sqrt{2}$)R45° où les lacunes en Fe tétraédriques sont alignées selon les directions [110] et [$\bar{1}$10] dans le plan [GAI97-1, GAI97-2, GAO97, KIM97, RUS99, SEO99, MIJ00, HAN01, MIJ01] (cf chapitre II), alliée à une forte température de croissance, peut éventuellement être responsable de la dissymétrie de ces grains et leur donne l'aspect observé.

A 200°C et 400°C, la répartition en taille des grains est homogène à faible épaisseur de Ag et prend l'allure d'une loi log-normale (figure IV.13). Granqvist *et al.* [GRA75, GRA76-1, GRA76-2] montrent qu'une telle répartition est caractéristique d'une croissance due à la collision entre des particules. A forte épaisseur, nous avons constaté une chute de la densité de nucléation. Henry *et al.* expliquent que dans le cas du Pd déposé sur du MgO(001), la nucléation d'îlots est hétérogène car elle se fait sur des défauts en surface (lacune, dislocation, marche...) [HEN91]. Nous pensons que Ag a le même comportement sur Fe_3O_4 où les lacunes conséquentes à la reconstruction de surface, en plus des autres défauts classiques, sont nombreuses. Cette chute de la densité de nucléation d'îlots et leur répartition en taille à faible épaisseur tendent à prouver que la coalescence est statique à 200°C et 400°C. Les agrégats de Ag nucléent sur les défauts de surface puis s'immobilisent avant de coalescer avec un grain très proche. La température permet ensuite de facetter l'ensemble afin de minimiser leur énergie totale de surface. Il est plus difficile de conclure sur le comportement après l'étape de nucléation à 750°C, une partie de Ag s'étant réévaporée.

IV. Au

IV.1. Généralités

Autant pour le commerce que pour l'apparat, l'or, symbole de richesse et de magnificence, a exercé dès l'antiquité un forte attirance sur les civilisations à travers le monde par sa rareté et sa couleur. Très tôt utilisé dans la bijouterie ou comme monnaie, l'or a certainement été le métal qui a provoqué les plus importantes migrations de

population et est à l'origine de nombreuses guerres ou autres massacres. Rare donc précieux, les experts estiment que la totalité de l'or jusqu'à présent extrait de la Terre tiendrait dans un cube d'une vingtaine de mètres de côté (≈ 160000 tonnes). Deux tiers des réserves mondiales se trouvent en Afrique du sud. Egalement présent dans l'eau de mer, cette ressource n'est pas exploitée faute de procédé d'extraction rentable. Il est encore aujourd'hui au cœur de l'industrie du luxe et de l'économie où les réserves d'or de chaque pays constituent un capital disponible à court terme. L'étalon or servira d'ailleurs pendant longtemps d'étalon monétaire. Il s'est également imposé dans différents domaines technologiques tels que l'électronique ou l'industrie chimique par ses propriétés qui, malgré son prix prohibitif, le rendent particulièrement utile.

De couleur jaune lorsqu'il est massif, il est souvent combiné à un autre métal dans la bijouterie pour le durcir et lui donner un aspect blanc ou rosé. Le carat sert alors d'unité pour mesurer sa pureté. C'est le métal ayant les plus fortes ductilité et malléabilité : 28 g d'or peuvent être étirés sur une surface d'un hectare. Non réactif à l'air ainsi qu'à beaucoup d'autres agents chimiques, l'or est un très bon conducteur électrique ($\rho_{Au}=2{,}2.10^{-6}\ \Omega$.cm ou $\sigma_{Au}=4{,}55.10^{5}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) et thermique.

Sa structure est cfc, son paramètre de maille vaut 0,408nm (2,8% de désaccord avec Fe_3O_4) et les énergies de surface sont respectivement de 1,283 $J.m^{-2}$, 1,627 $J.m^{-2}$ et 1,7 $J.m^{-2}$ pour les plans {111}, {001} et {110} [VIT98]. Ses caractéristiques cristallographiques sont très proches de celles de Ag. En utilisant une pression du plasma de Ar de 5.10^{-3} mbar et un courant de consigne égal à 20 mA, la vitesse de dépôt de Au lors de l'élaboration est de 0,06$nm.s^{-1}$.

Au est souvent déposé en couche mince sur d'autres métaux pour servir d'électrode ou de couches protectrices contre l'oxydation. Sa croissance sur des substrats d'oxyde présente principalement un caractère en 3D. Beaucoup d'articles traitent de grains de Au élaborés sur MgO(001) et étudient leur structure et leur répartition sur la surface de l'oxyde [ROB66, COW84, DUR90, GIO91, GIL93, KUB95]. D'autres substrats d'oxyde comme NiO, FeO, TiO_2, Al_20_3 ou Fe_2O_3 ont également été utilisés comme support de petites particules de Au [GIL00, CAR02 - 2, MAS02, LUE03, KON04]. Ces particules sont très intéressantes dans le domaine de la catalyse pour l'oxydation du CO ou du SO_2 à faible température [HAR89, GAR91, TAN92, KN92, LIN93, HAR93, ROD03, LEM04].

Etant très étudiés, ces agrégats de Au sont souvent pris comme modèle pour corroborer simulations et expériences et ainsi explorer les effets de température et des défauts de surface sur les premiers stades de croissance. Par exemple, Gillet [GIL00] montre comment une surface $(\bar{1}012)$ de Al_2O_3 reconstruite après un traitement thermique donnera une densité de particules de Au bien plus faible que cette même surface non reconstruite. Dans le premier cas (surface reconstruite), la croissance des îlots de Au se fait atome par atome alors que dans le deuxième cas (surface non reconstruite), la croissance sera en plus contrôlée par la coalescence des agrégats. Kubo *et al.* [KUB95], à l'aide de simulations en dynamique moléculaire et de résultats expérimentaux relatifs à la croissance de Au sur MgO(001), donnent un exemple du

passage d'une nucléation hétérogène à une nucléation homogène lors de l'augmentation de la température de dépôt. Ils expliquent qu'à température ambiante (300K), l'atome de Au adsorbé est facilement piégé par les défauts de surface de l'oxyde (lacune, cran, marche…) et sert de centre de nucléation d'une particule en capturant les autres atomes diffuseurs. Aux fortes températures (700°C), l'adatome métallique est toujours piégé sur ces défauts mais est rapidement libéré par les vibrations du réseau de l'oxyde qui lui fournissent l'énergie suffisante pour sortir du minimum d'énergie dans lequel il se trouve. Les atomes de Au diffusent ensuite facilement sur la surface et forment des agrégats en se rencontrant librement sur elle. La probabilité de nucléation sur des défauts de surface est donc diminuée avec l'augmentation de la température. Kubo rajoute que ces mêmes défauts réduisent la mobilité des agrégats métalliques sur la surface aux faibles températures. A des températures plus élevées, ces défauts limitent moins la diffusion des agrégats mais il y a moins de sites favorables au piégeage des particules métalliques. Une autre étude où les auteurs, après des observations en MET, ont simulé par Monte-Carlo la croissance de Au sur une surface amorphe de Al_2O_3 [CAR02-2], conclut au contraire qu'à forte température (600°C), les îlots se détachent plus difficilement des défauts de surface, ces derniers ayant une énergie de piégeage plus importante quand la température augmente.

IV.2. Etude de la croissance de Au sur Fe_3O_4(001)

Sur cette surface, Au présente deux comportements différents selon la température de croissance : à 200°C et 400°C, la couche est texturée [111] et n'est pas continue. Le mouillage, la coalescence et le facetage des grains évoluent sensiblement entre ces deux températures. A 750°C, Au s'épitaxie sur Fe_3O_4 avec une répartition des grains plus homogène. Ces derniers adoptent une forme octaédrique identique à celle des îlots de Ag (001).

IV.2.1. Croissance à 200°C et 400°C

D'après les clichés MET et les diffractions électroniques réalisés en vue plane (figures IV.18 à IV.21), Au possède à ces deux températures une croissance de type Volmer-Weber avec un mouillage relativement faible compte tenu des épaisseurs déposées (de 3nm à 7nm). Les diffractions électroniques indiquent une couche complètement texturée selon une direction de croissance [111] (figure IV.18 et IV.20) qui évolue entre les deux températures : à 200°C, les grains se répartissent dans toutes les directions du plan donnant naissance aux nombreux moirés visibles sur la figure IV.19 lorsque nous observons les couches l'axe de zone [001] de Fe_3O_4. A 400°C, les îlots s'orientent seulement de deux façons dans le plan : une des directions $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}01]$ ou $[0\bar{1}1]$ de Au(111) (de symétrie 6) s'aligne avec l'une ou l'autre direction [110] ou $[\bar{1}10]$ du

réseau carré de Fe_3O_4. On passe de l'un à l'autre de ces deux cas notés (1) et (2) sur la figure IV.22 en effectuant une rotation de 30° (équivalente aussi à 90°) du réseau de Au. L'augmentation de la température de dépôt permet ainsi d'établir plus de liaisons métal/oxyde par une meilleure coïncidence entre le réseau de Au et celui de Fe_3O_4. Cette texturation [111] avec des orientations préférentielles dans le plan minimise l'énergie d'interface. Nous avions déjà observé ce comportement lors de la croissance de Pt sur MgO(001) [GAT03].

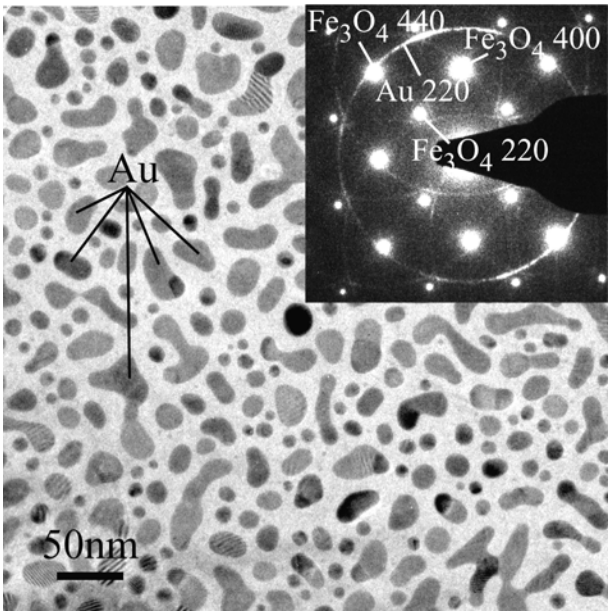


Fig.IV.18 : Cliché MET et diffraction électronique en vue plane de 3nm de Au déposé à 200°C sur Fe_3O_4(001).

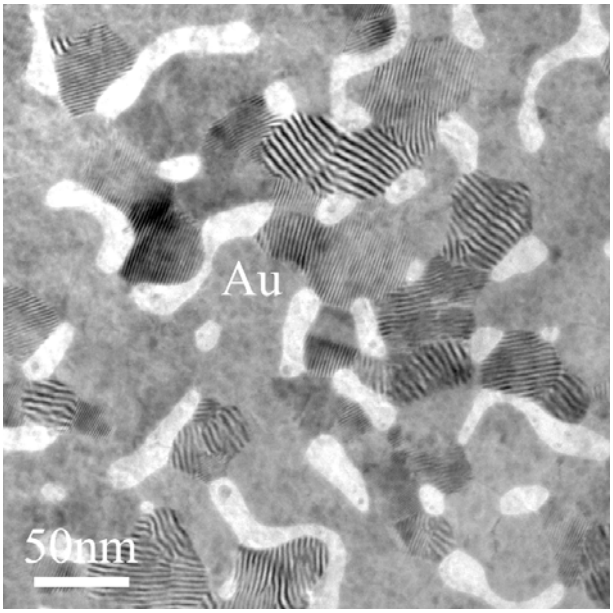


Fig.IV.19 : Cliché MET en vue plane de 7nm de Au déposé à 200°C sur Fe_3O_4(001).

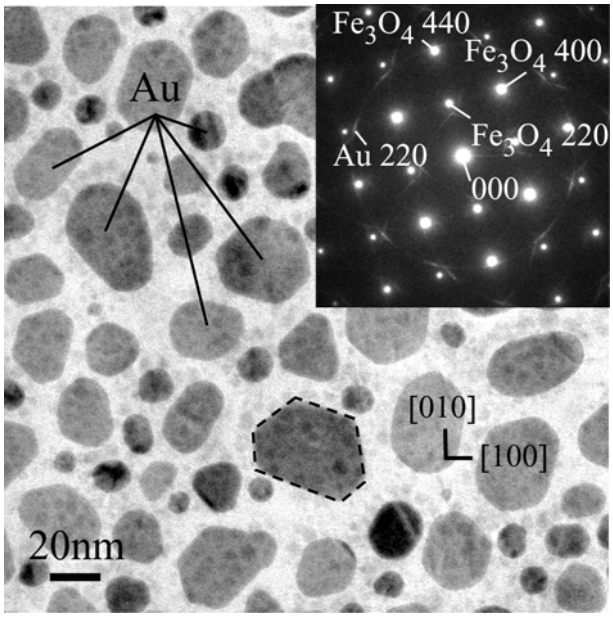


Fig.IV.20 : Cliché MET et diffraction électronique en vue plane de 3nm de Au déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

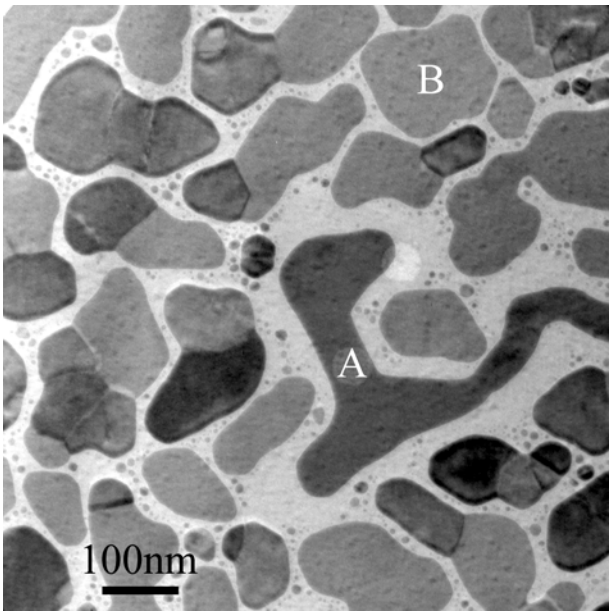


Fig.IV.21 : Cliché MET en vue plane de 7nm de Au déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

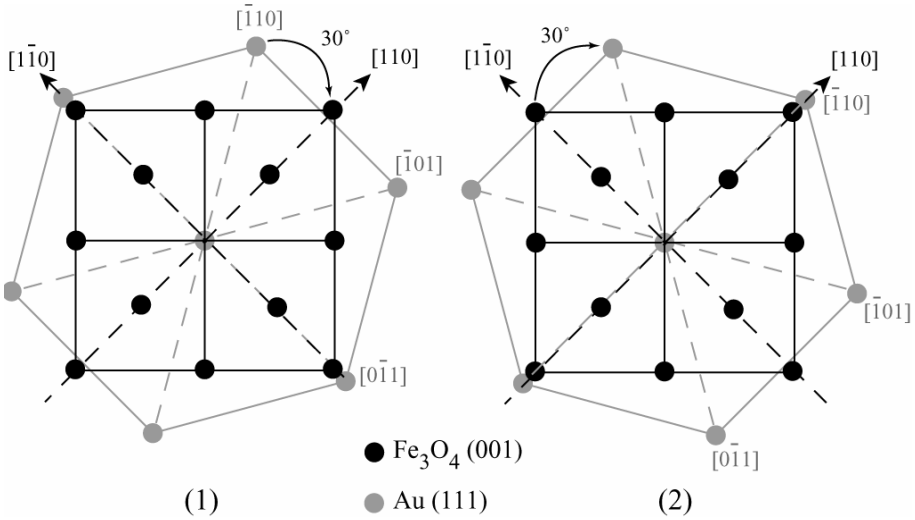


Fig.IV.22 : Schémas des deux orientations dans le plan du réseau direct de Au(111) déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

La différence de température lors du dépôt se fait aussi ressentir sur la morphologie des îlots : à 200°C, les grains Au n'ont pas d'aspect particulier et ressemblent à un liquide ne mouillant pas une surface. A 400°C, ils adoptent une forme hexagonale dont les 6 côtés correspondent deux à deux aux directions [$\bar{1}$10], [$\bar{1}$01] ou [0$\bar{1}$1] de Au dans le plan (111) (figure IV.23). Le facetage latéral consiste en un plan {111} et un plan {010} faisant chacun un angle respectif de 110° et 125° avec la surface extérieure (111) ou avec le plan d'interface (111) (figure IV.24). Comme dans le cas des grains Ag [001], ces observations ont permis de remonter à la structure 3D de ces agrégats présentée à la figure IV.25. Les surfaces {110} de plus forte énergie ont disparu, seules restent les surfaces {100} et {111}, ces dernières de plus faible énergie étant nettement favorisées. L'énergie totale de surface dans cette configuration est alors bien mieux minimisée que celle des grains Ag [001]. Il s'agit toujours d'une structure se rapprochant des polyèdres de Wulff à l'équilibre caractéristiques des cfc [VEN00] comme dans le cas de Ag mais orientée différemment. Ces îlots seront appelés grains de type [111] ou grains [111] dans la suite du manuscrit. En observant leur disposition, nous constatons qu'ils se répartissent en deux groupes désorientés l'un de l'autre de 30°, conséquence des deux orientations possibles décrites précédemment. Nous avons aussi très régulièrement observé une ou plusieurs macles dans les grains Au [111] (figure IV.26), indépendamment des conditions de température et d'épaisseur. Ces macles modifient peu leur morphologie.

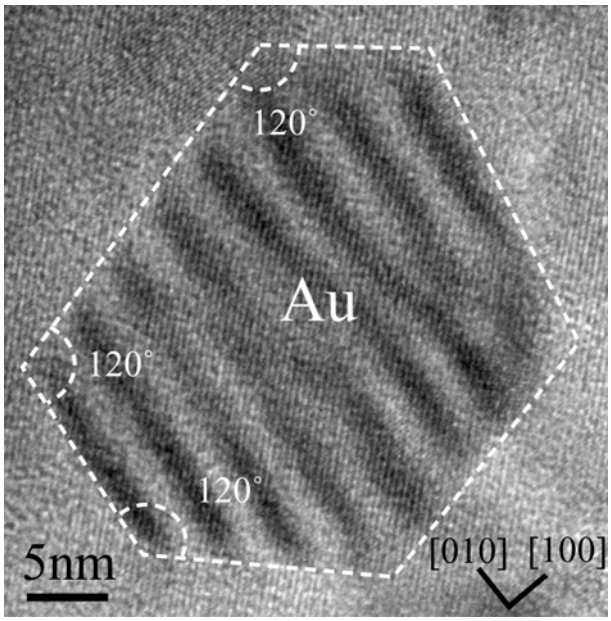


Fig.IV.23 : Cliché MEHR en vue plane d'un grain Au déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

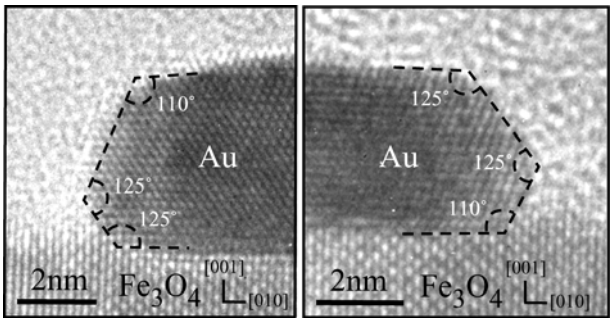


Fig.IV.24 : Clichés MEHR en section transverse de grains Au déposés à 400°C sur Fe_3O_4(001).

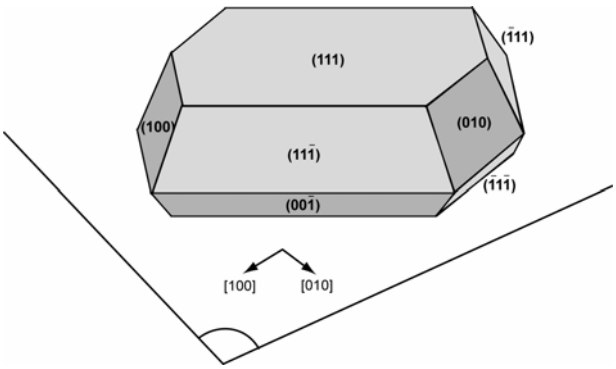


Fig.IV.25 : Schéma représentant la morphologie adoptée par les grains Au [111].

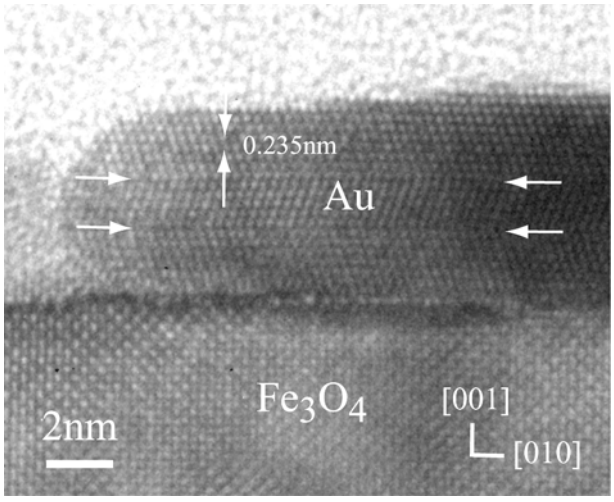


Fig.IV.26 : Cliché MEHR en section transverse d'un grain de Au déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001). Les macles sont indiquées par les flèches.

L'évolution du mouillage dépend également de la température de croissance. Pour une épaisseur de 3nm de Au, nous constatons une forte densité de nucléation et un début de coalescence plus prononcé pour les dépôts réalisés à plus haute température (figures IV.18 et IV.20). De plus, la plupart des îlots sont isolés les uns des autres et parfaitement monocristallins. En comparant les valeurs du taux de couverture (tableau IV.4), on remarque que s'il est le même pour l'épaisseur la plus faible (3nm), il évolue différemment dès qu'on augmente l'épaisseur. Les images TEM de 7nm de Au confirment une coalescence et un mouillage moins importants à 400°C qu'à 200°C (figures IV.19 et IV.21). Les joints de grains à 200°C se distinguent nettement car la probabilité que des grains coalescés aient la même orientation dans le plan est faible. A 400°C, cette probabilité est réduite : les grains n'ont que deux orientations possibles sur la surface de Fe_3O_4 et la jonction entre îlots de même orientation ne se verra pas toujours (grains A et B sur la figure).

	3nm	7nm
200°C	48% ±3%	84% ±3%
400°C	51% ±3%	67% ±3%

Tab.IV.4 : Taux de couverture de Au sur Fe_3O_4(001) à 200°C et 400°C pour deux épaisseurs différentes.

La répartition en taille des îlots est hétérogène quelle que soit la température de croissance. Les îlots à 200°C se détachent facilement de leur site de nucléation et sont très mobiles sur la surface. Ils coalescent alors rapidement avec des grains de taille plus importante. Mais à 400°C, de nombreux petits agrégats nucléent autour des grains principaux même à forte épaisseur déposée (7nm). Ceux-ci n'ont pas été captés par les îlots avoisinants de taille importante. L'énergie de piégeage a augmenté et l'énergie d'interface a été en partie minimisée. La diffusion des agrégats reste possible mais est moins importante que précédemment. Cette observation, ajoutée à la baisse du taux de couverture et à la minimisation de l'énergie d'interface due aux deux orientations particulières des grains dans le plan à 400°C, nous amène à penser que la coalescence des îlots présente un caractère dynamique plus marqué à 200°C qu'à 400°C et tendrait à devenir statique avec l'augmentation de la température.

IV.2.2. Croissance à 750°C

A cette température, la croissance garde un caractère 3D mais l'orientation des grains change : le spectre de diffraction X $\theta/2\theta$ de la figure IV.27 montre un seul pic à 22,2° correspondant à la distance interréticulaire 200 de Au. Les diffractions électroniques en vue plane (figure IV.28) révèlent que la couche de Au est épitaxiée sur Fe_3O_4 selon la relation Au (001) [100] // Fe_3O_4 (001) [100]. La périodicité des moirés ainsi que la valeur d_{hkl} de la réflexion 002 déterminée par la diffraction X indiquent que les grains de Au sont complètement relaxés. Le facetage leur donne une forme octaédrique à faible épaisseur (figure IV.28) qui évolue avec l'épaisseur déposée (figure IV.29) : les grains sont plus importants et gardent une orientation dans le plan où les plus grandes longueurs sont orientées selon les directions <110>. Par corrélation avec d'autres observations, nous avons retrouvé pour les grains isolés une morphologie identique aux grains Ag [001]. Ces grains de Au minimisent aussi leur énergie totale de surface en favorisant les plans de type {111}.

Le taux de couverture est plus faible qu'aux deux températures précédentes (tableau IV.5) mais avec une répartition en taille des îlots plus homogène, surtout pour l'épaisseur la plus faible. La coalescence est bien moins marquée, la croissance de chaque îlot se faisant indépendamment les uns des autres.

Nous avons plutôt affaire ici à une croissance latérale et statique due à des agrégats moins mobiles.

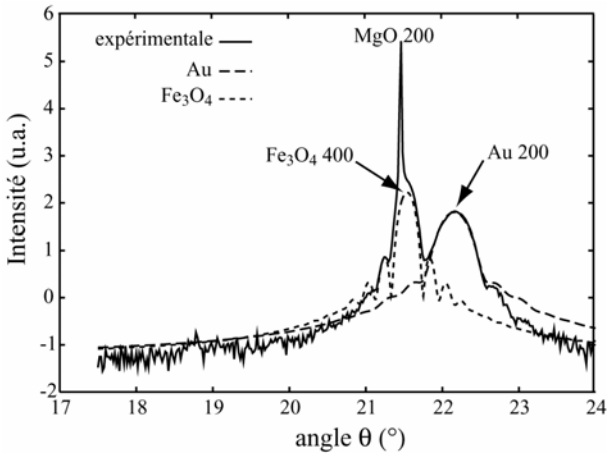


Fig.IV.27 : Diffraction X θ/2θ de 7nm de Au déposé à 750°C sur Fe_3O_4(001).

	3nm	7nm
750°C	37% ±3%	58% ±3%

Tab.IV.5 : Taux de couverture de Au sur Fe_3O_4(001) à 750°C pour deux épaisseurs différentes.

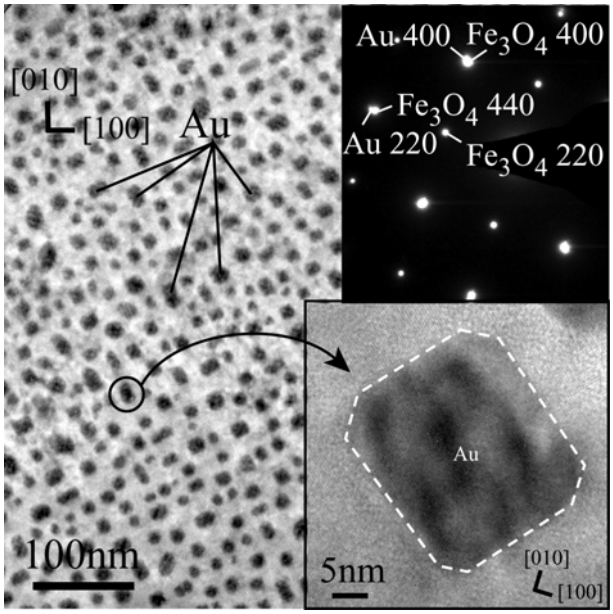


Fig.IV.28 : Clichés MET, MEHR, et diffraction électronique en vue plane de 3nm de Au déposé à 750°C sur Fe_3O_4(001).

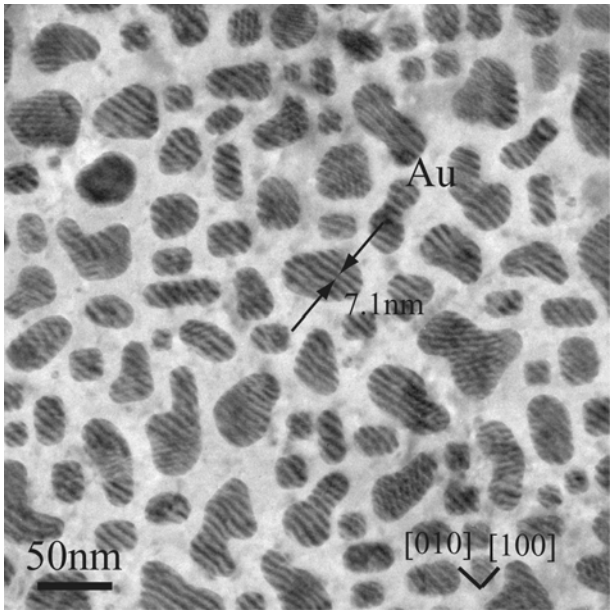


Fig.IV.29 : Cliché MET en vue plane de 7nm de Au déposé à 750°C sur Fe_3O_4(001).

IV.3. Etude de la croissance de Au sur Fe_3O_4(111)

Sur la surface (111) de Fe_3O_4, la croissance de Au est 3D et d'orientation [111] quelle que soit la température. Les spectres de diffractions X θ/2θ en condition symétrique révèlent la présence unique de la réflexion 111 de Au à 19,08°, soit une distance hors-plan de 0,2355nm correspondant à la distance interréticulaire d_{111} du métal. La diffraction électronique (figure IV.30) montre l'épitaxie de Au sur la magnétite et donne la relation Au (111) [$\bar{1}$10] // Fe_3O_4 (111) [$\bar{1}$10]. Les réflexions multiples présentes autour des réflexions principales confirment la très bonne qualité épitaxiale des couches. Ces premiers résultats indiquent que la couche de Au est complètement relaxée.

Si la température n'intervient pas sur le mode de croissance, elle influence fortement la morphologie des îlots et les taux de couverture. D'après les clichés en TEM (figures IV.31 à IV.36), les grains n'ont pas de forme particulière à 200°C et 400°C alors qu'ils présentent un facetage de symétrie 3 à 750°C avec de nombreuses facettes plus ou moins régulières. Par des observations complémentaires en section transverse (figure IV.37) nous avons retrouvé les grains de type [111] décrits précédemment. L'axe de croissance (111) de Au favorisé par la symétrie de la surface de magnétite permet aux grains d'adopter cette morphologie qui minimise leur énergie totale de surface. Il faut cependant atteindre une certaine énergie thermique pour faciliter cette minimisation. C'est pourquoi le facetage est mieux perçu pour la plus forte température de dépôt.

Le tableau IV.6 donne les valeurs mesurées du taux de couverture en fonction de la température et de l'épaisseur. Pour la plus faible épaisseur (3nm), les taux de couverture sont quasiment identiques pour les trois températures et l'on remarque sur les clichés MET correspondants (figures IV.31, IV.33 et IV.35) un début de coalescence. Pour 7nm de Au déposé, la coalescence est presque totale à 200°C avec une couverture finale de la surface d'environ 90% (tableau IV.6 et figure IV.32). A 400°C, la coalescence diminue pour donner une couche plus poreuse (figure IV.34) où l'on distingue un léger facetage. A 750°C, le taux de couverture chute encore un peu pour donner de grands îlots détachés les uns des autres avec quelques grains uniques (figure IV.36). L'évolution de ce taux de couverture en fonction de l'épaisseur suggère que le régime de coalescence change progressivement : d'une coalescence dynamique où les agrégats sont mobiles à 200°C, elle devient plus statique lorsque la température de croissance s'élève.

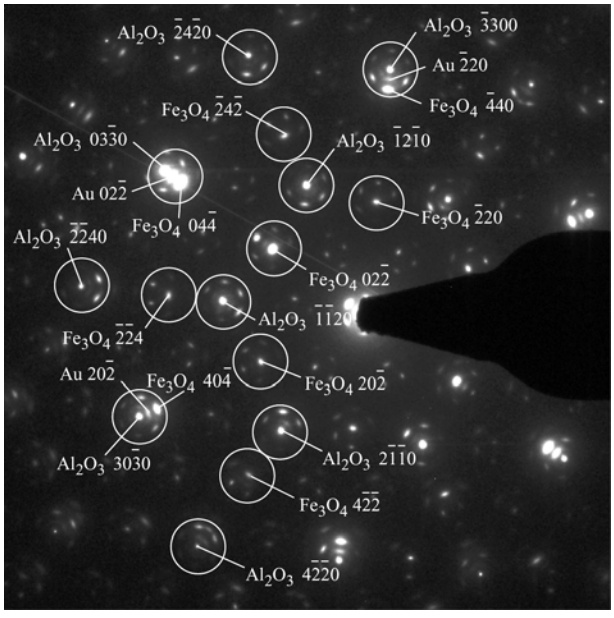


Fig.IV.30 : Diffraction électronique en vue plane d'une couche de Au déposée sur Fe_3O_4(111).

	3nm	7nm
200°C	47% ±3%	91% ±3%
400°C	48% ±3%	71% ±3%
750°C	52% ±3%	66% ±3%

Tab.IV.6 : Taux de couverture de Au sur Fe_3O_4(111) pour trois températures et deux épaisseurs différentes.

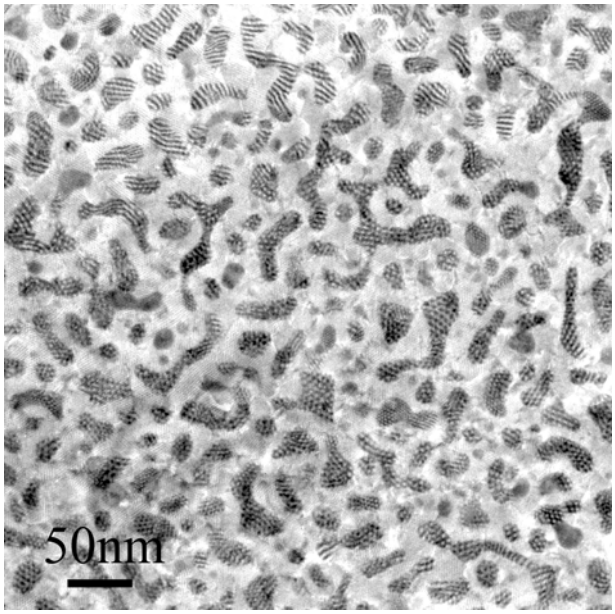


Fig.IV.31 : Cliché MET en vue plane de 3nm de Au déposé à 200°C sur Fe_3O_4(111).

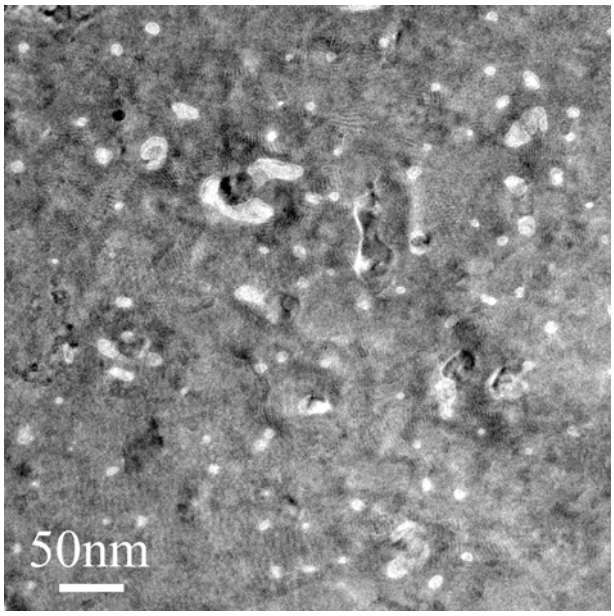


Fig.IV.32 : Cliché MET en vue plane de 7nm de Au déposé à 200°C sur Fe_3O_4(111).

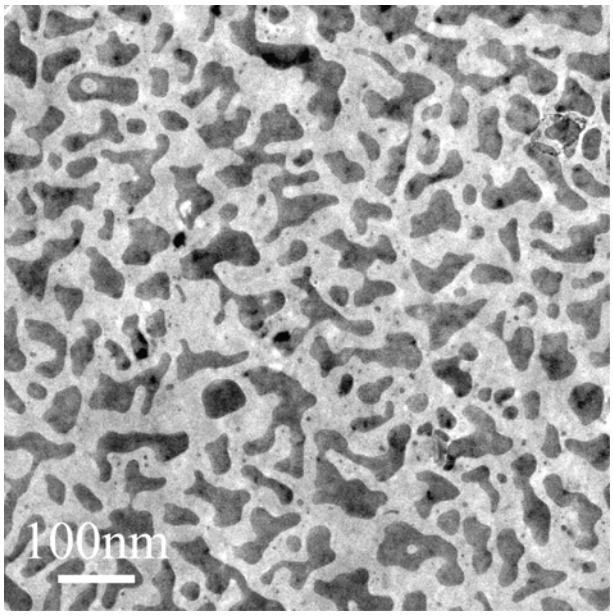


Fig.IV.33 : Cliché MET en vue plane de 3nm de Au déposé à 400°C sur Fe_3O_4(111).

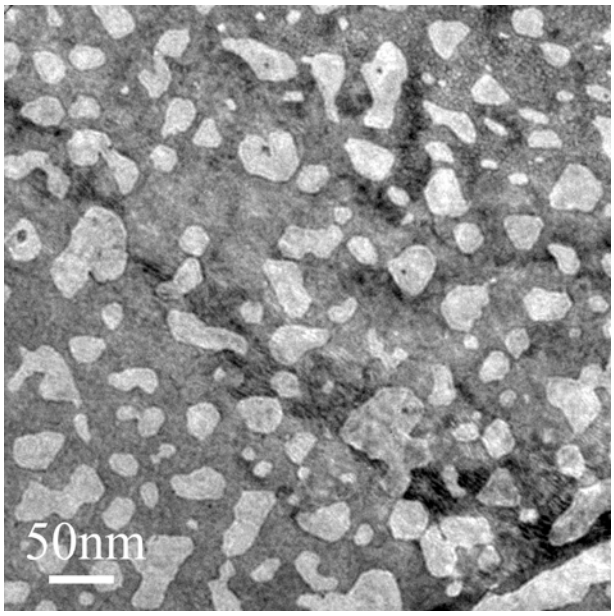


Fig.IV.34 : Cliché MET en vue plane de 7nm de Au déposé à 400°C sur Fe_3O_4(111).

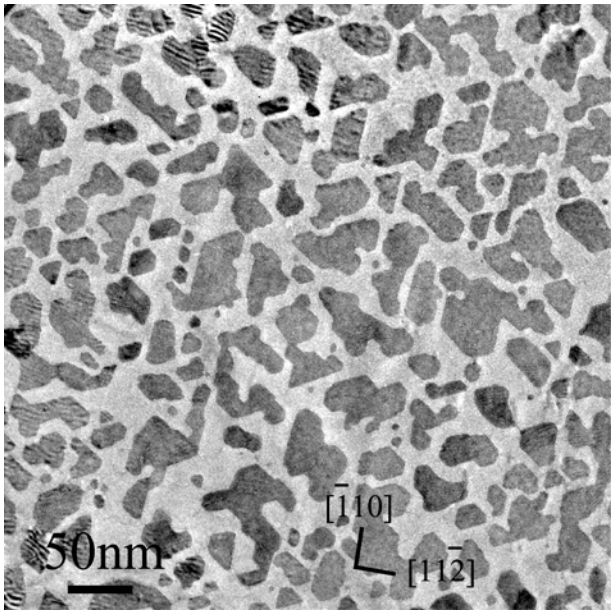


Fig.IV.35 : Cliché MET en vue plane de 3nm de Au déposé à 750°C sur Fe_3O_4(111).

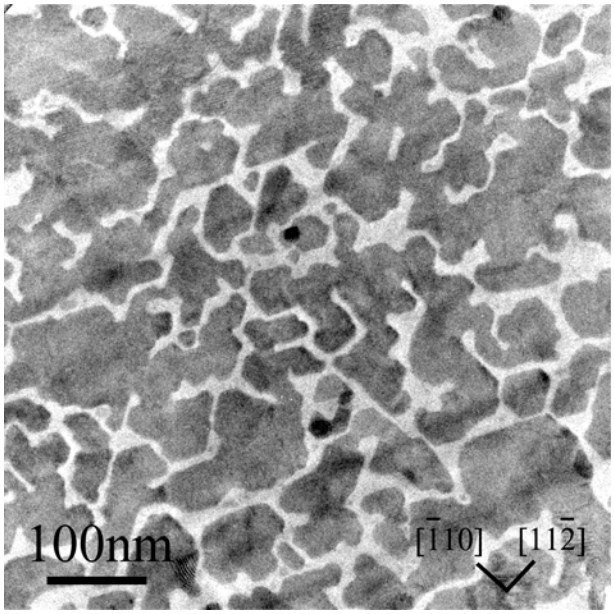


Fig.IV.36 : Cliché MET en vue plane de 7nm de Au déposé à 750°C sur Fe_3O_4(111).

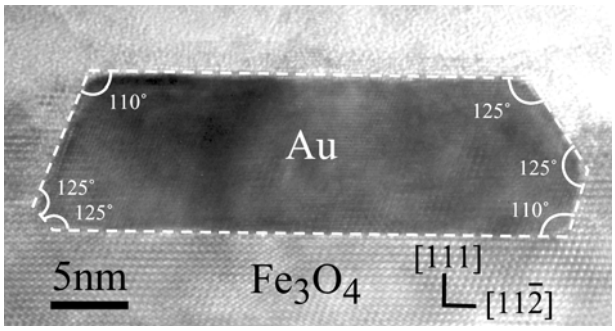


Fig.IV.37 : Cliché MEHR en section transverse d'un grain Au déposé à 750°C sur Fe_3O_4(111).

IV.4. Discussion

Le tableau IV.7 récapitule les résultats de la croissance de Au sur les surfaces (001) et (111) de Fe_3O_4 en fonction de la température.

	200°C	400°C	750°C
Fe_3O_4(001)	• 3D et texturée [111] • faible facetage hexagonal • fort mouillage • coalescence dynamique	• 3D et texturée [111] • grains hexagonaux • mouillage diminue • coalescence dynamique mais tend à devenir statique	• 3D et épitaxie [001] • grains octaédriques • faible mouillage • coalescence statique
Fe_3O_4(111)	• 3D et épitaxie [111] • faible facetage hexagonal • très fort mouillage	• 3D et épitaxie [111] • facetage hexagonal plus important • mouillage diminue	• 3D et épitaxie [111] • grains hexagonaux • mouillage encore en baisse

Tab.IV.7 : Récapitulatif des principaux résultats de la croissance de Au sur les surfaces (001) et (111) de Fe_3O_4 en fonction de la température.

Déposé sur Fe_3O_4(001), Au présente toujours une croissance 3D. L'orientation des cristallites change : la couche est texturée [111] à 200°C et 400°C et épitaxiée [001] sans état de contrainte à 750°C. La température de croissance doit être suffisamment importante pour permettre à Au de s'épitaxier et ainsi minimiser son énergie d'interface avec la magnétite. On remarque d'ailleurs que cette minimisation se fait par plusieurs étapes. A 200°C, la couche de Au est texturée sans aucune orientation préférentielle dans le plan. A 400°C, elle garde cette texturation mais commence à s'orienter spécifiquement (deux variantes) et permet une première minimisation de l'énergie d'interface. La texturation [111] est classique des cfc : la croissance se fait par les plans les plus denses et l'énergie de surface est minimisée. A 750°C, l'apport thermique permet une épitaxie [001] de Au et ainsi une minimisation de l'énergie d'interface avec une plus forte énergie d'adhésion. Cependant, l'énergie de surface n'est plus favorisée : ce qui est perdu par l'énergie de surface est compensé par l'énergie d'interface. La croissance de Au sur Fe_3O_4(001) est donc thermiquement activée et contrôlée par une compétition entre l'énergie de surface et l'énergie d'interface.

Ce changement de la direction de croissance avec la température génère une évolution de la morphologie des grains de Au. A 200°C et 400°C, les îlots adoptent toujours une forme de quasi - équilibre proche des polyèdres de Wulff même si le facetage est plus visible à 400°C. Le plan terminal est le plan (111) de faible énergie, bordé par les autres plans {111} et les plans {100}. Les plans {110} plus énergétiques ont disparu et l'énergie totale de surface est minimisée. A 750°C, l'épitaxie permet de retrouver les grains [001] décrits dans le cas de Ag [001]. Les dimensions de chaque facette sont à peu près équivalentes à celles des grains de Ag. L'origine de cette morphologie est la même que pour Ag.

Aux trois températures, la nucléation est hétérogène, c'est - à - dire qu'elle se produit sur les défauts de surface de Fe_3O_4. Nous avons mis en évidence dans la partie expérimentale un comportement dynamique de la coalescence à 200°C et 400°C sur la surface (001) de Fe_3O_4. Nous avons également conclu que ce comportement dynamique tendait à devenir statique avec la température. A 750°C, la croissance des grains se fait latéralement et la coalescence présente clairement un caractère statique. Ces observations indiquent que le régime de coalescence est directement lié à la direction de croissance de la couche. En effet, en minimisant l'énergie d'interface avec l'élévation de la température, Au augmente en même temps son énergie d'adhésion : les îlots sont fixés plus fortement sur la surface de l'oxyde et diffusent plus difficilement. Les vibrations du réseau générées par la température n'apportent pas l'énergie suffisante aux grains de Au pour se détacher des défauts où ils ont commencé à nucléer contrairement à ce qu'avait observé Kubo pour des agrégats de Au déposés sur MgO(001) [KUB95]. Cette différence est explicable par des tailles d'îlots plus importantes, dans notre cas imputables à une forte vitesse de croissance (0,06nm.s^{-1}), mais peut - être aussi par des pièges favorables énergétiquement dus à une possible reconstruction de surface de la magnétite pour cette température (cf Chapitre II). L'énsergie d'adhésion par grain est alors plus grande que celle des agrégats considérés par Kubo.

Sur Fe_3O_4(111), la croissance de Au est épitaxiale et 3D quelle que soit la température de dépôt. Cette dernière influence fortement le facetage qui devient plus marqué quand la température augmente. La morphologie des îlots correspond à celle des grains Au [111] détaillée précédemment. L'orientation de croissance (111) naturelle de Au est favorisée par la symétrie de surface (111) de la magnétite. Si le taux de couverture est le même à faible épaisseur, il diminue à forte épaisseur avec l'accroissement de la température. La coalescence, dynamique à 200°C, devient statique à 750°C et suit donc la même évolution que celle observée sur la surface (001) de la magnétite.

V. Pt

V.1. Généralités

Bien que le platine (Pt) soit un métal récemment découvert sous sa forme actuelle par les conquérants espagnols du XVII^{ème} siècle, il possède une longue histoire. Les civilisations de l'Ancienne Egypte ainsi que pré-colombienne le considéraient déjà comme très important. Son nom est issu de l'espagnol, « platina », qui signifie petit argent. Les espagnols avaient découverts des dépôts du rare métal blanc lors de la recherche d'or dans la région du Choco en Colombie. Paradoxalement, ils ont considéré le platine comme une nuisance à l'exploitation de l'or.

Après l'introduction du platine en Europe au XVIII^{ème} siècle, celui-ci est devenu un métal très intéressant pour les scientifiques du fait de ses propriétés chimiques et électriques. La production de platine requiert des techniques de transformation très complexes qui n'étaient pas disponibles avant la fin du 19ème siècle. Sa température de fusion élevée (1769°C) rend son travail difficile. C'est uniquement avec le développement de nouvelles techniques de raffinage qu'il a été plus largement utilisé pour des applications industrielles. D'autre part, son utilisation dans la joaillerie fine a progressé rapidement au début du XX^{ème} siècle. Le platine était déjà hautement apprécié pour sa beauté et sa résistance. Au cours de la seconde guerre mondiale, sa disponibilité a été plus limitée du fait de sa classification dans la catégorie des métaux stratégiques. A la fin de la guerre, sa consommation a progressé essentiellement pour ses propriétés catalytiques.

Un des obstacles majeurs à une utilisation plus large du platine réside dans son offre limitée. A ce jour, les réserves sont concentrées dans différentes zones géographiques du monde, principalement en Afrique du Sud et au sein de la Fédération de Russie. Toutefois, durant les dernières décennies, de nouvelles mines ont été ouvertes dans d'autres pays et des techniques d'exploitation plus sophistiquées, développées.

Malléable et ductile, de couleur argentée, ce métal est un bon conducteur (ρ_{Pt}=1,04.10^{-5} Ω.cm ou σ_{Pt}=9.6.10^{4} Ω^{-1}.cm^{-1}) et non oxydable. Il trouve de nombreuses applications dans le domaine de la catalyse, de l'électronique ou utilisé comme thermocouple. Il est de structure cristallographique cfc avec un paramètre de maille de 0,392nm (6,6% de désaccord avec Fe_3O_4). Ses énergies de surfaces sont respectivement de 2,299 J.m^{-2}, 2,734 J.m^{-2} et 2,819 J.m^{-2} pour les plans {111}, {001} et {110} [VIT98]. La vitesse de dépôt lors de l'élaboration est de 0,042nm.s^{-1} pour une pression de Ar égale à 5.10^{-3} mbar et un courant de consigne égal à 20 mA.

Du fait de ses propriétés intéressantes (notamment catalytiques), la croissance de Pt sur différents oxydes a été activement étudiée. En particulier, plusieurs auteurs se sont intéressés à sa croissance sur MgO(001) [LAI92, CIL93, NAR94, MIN95, MIN97-1, MIN97-2, MEN98, MOR00]. Sur cette surface et à faible épaisseur, les différentes études indiquent une croissance 3D thermiquement activée. Orientés parallèlement à l'axe [111] à température ambiante, les grains commencent à modifier leur morphologie et leur direction de croissance à partir de 500°C pour s'orienter selon une direction [001]. En contrôlant la température de croissance, il est possible de choisir la proportion de grains [001] par rapport aux grains [111]. Un travail complet reliant la minimisation de l'énergie d'interface, le désaccord paramétrique et l'évolution de l'orientation de croissance pour le système Pt/MgO(001) a été développé par McIntyre dans plusieurs articles [MIN95, MIN97-1, MIN97-2]. Pour des échantillons élaborés par ablation laser dans une large gamme de températures, il étudie entre autre l'évolution du rapport Pt[001]/Pt[111] et explique comment les grains minimisent l'énergie d'interface par épitaxie. Déposés à température ambiante, les grains de Pt croissent dans une direction [111]. A partir d'une température de croissance de 500°C, leur morphologie et leur direction changent et les grains croissent dans la direction [001]. D'autres études complémentaires indiquent qu'il est possible d'abaisser la température à partir de laquelle le platine commence à s'épitaxier en jouant sur plusieurs paramètres. Si l'élaboration est réalisée par pulvérisation cathodique, abaisser la pression du plasma permet de moins thermaliser les ions. Ces derniers arrivent alors avec une plus grande énergie cinétique et contribuent à augmenter la température effective de la surface du substrat [MEN98]. Toujours par pulvérisation cathodique, en déposant préalablement une très fine couche de Fe (0,3nm), la température de transition [001]/[111] descend à 350°C [LAI92]. Par ablation laser, on peut retrouver ce même phénomène en ajoutant plus ou moins d'oxygène lors de l'élaboration [MOR00]. Nous avons étudié la croissance de Pt sur MgO(001) où nous avons observé ce changement d'orientation et la coexistence des deux espèces (grains [111] et [001]) pour des températures supérieures à 500°C [GAT03]. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la morphologie de ces grains en fonction de leur orientation de croissance. Leur structure, qui correspond aux grains de type [111] et de type [001] décrits précédemment pour Au et Ag, est contrôlée en partie par les énergies de surface. Elle se rapproche ici également d'une forme de quasi-équilibre ressemblant aux polyèdres de Wulff caractéristiques des cfc [VEN00]. La

croissance de Pt a également été étudiée sur d'autres surfaces de MgO ((110) et (111)) [LAI92], sur SiO_2 [KAW00] et sur Al_2O_3(0001) [BAG79, ADA87, OKA91, BAI93 ,FAR93, FAR94, MIN96]. Sur Al_2O_3, les auteurs observent une croissance de type Volmer - Weber qui peut être épitaxiale à haute température par différentes techniques d'évaporation UHV [BAG79, FAR93, FAR94] ou par pulvérisation cathodique [ADA87, OKA91, BAI93]

Citons pour finir les nombreux articles sur la croissance inverse, c'est - à - dire d'un oxyde (très souvent Fe_3O_4) sur un substrat de Pt(001) ou (111) [WEI97, RIT97, RIT99, KIM98, SCH00, ROD01] dans le but d'utiliser ce substrat métallique comme électrode pour des dispositifs fonctionnant en courant CPP telles que les jonctions tunnels magnétiques.

V.2. Etude de la croissance de Pt sur Fe_3O_4(001)

Comme pour Au, le mode de croissance de Pt sur la surface (001) de Fe_3O_4 évolue avec la température de dépôt : d'une couche partiellement texturée [111] et continue à 200°C, le Pt s'épitaxie [001] à 400°C et 750°C. La croissance devient alors 3D et facettée avec une forte coalescence dès qu'on augmente l'épaisseur.

V.2.1. Croissance à 200°C

L'observation en vue plane par MET présentée sur la figure IV.38 indique une couche polycristalline parfaitement continue, et ce, dès les faibles épaisseurs. Les mesures de réflectivité X (figure IV.39) indiquent une rugosité identique et très faible (0,3nm) pour les épaisseurs déposées (2nm et 5nm). Une seule orientation de croissance [111] est présente sur les spectres de diffraction X $\theta/2\theta$ (figure IV.40) alors que la diffraction électronique (figure IV.39) montre des réflexions qui ne correspondent pas à uniquement à un axe de zone [111] : il semble donc que la couche ne soit pas complètement texturée [111]. Une partie très minoritaire est orientée selon une direction de croissance [001]. Sur le cliché MEHR en section transverse de la figure IV.41(a), une direction de croissance [111] est observée (encadré) alors que sur une autre zone de cet échantillon, une direction [001] est également mise en évidence (encadré) (figure IV.41(b)). L'absence de pics pour ces orientations sur les spectres de diffraction X $\theta/2\theta$ se justifie par le fait que les grains [001] sont très minoritaires et que les intensités correspondant aux plans diffractants (002) sont plus faibles que celle des plans (111). Néanmoins, quelle que soit leur orientation, les grains présentent dans le plan des orientations privilégiées, avec une très faible proportion de grains complètement désorientés. On retrouve pour les grains texturés [111] les deux variantes d'orientation dans le plan observées et décrites au paragraphe IV.2.1 pour la croissance de Au à 200°C et 400°C sur la surface de Fe_3O_4(001) : Pt (111) $[\bar{1}10]$ // Fe_3O_4 (001) [110] et Pt (111) $[\bar{1}10]$ // Fe_3O_4 (001) $[\bar{1}10]$.

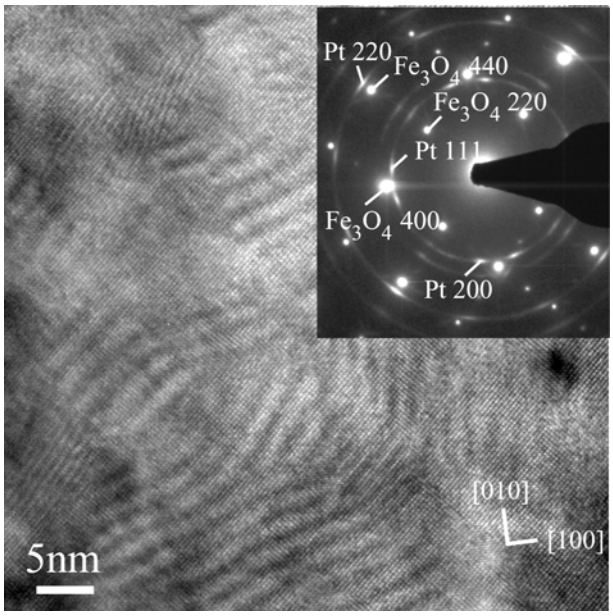


Fig.IV.38 : Cliché MET et diffraction électronique en vue plane de 5nm de Pt déposé à 200°C sur Fe_3O_4(001).

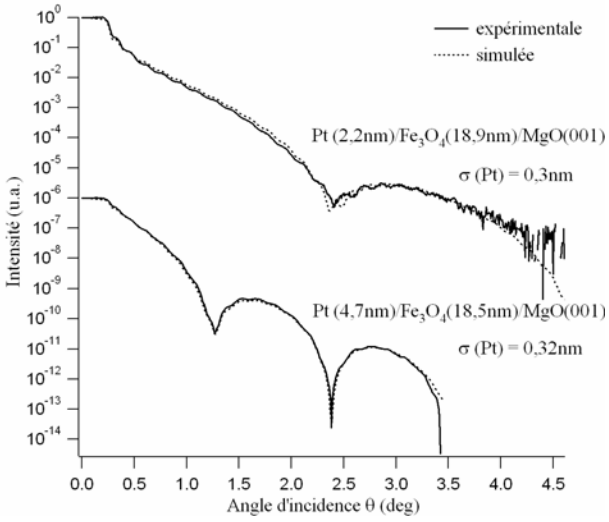


Fig.IV.39 : Réflectivité X de 2nm et 5nm de Pt déposé à 200°C sur Fe_3O_4(001) : la simulation des spectres mesures donne une rugosité de 0,3nm pour 2nm de Pt et 0,32 nm pour 5nm de Pt.

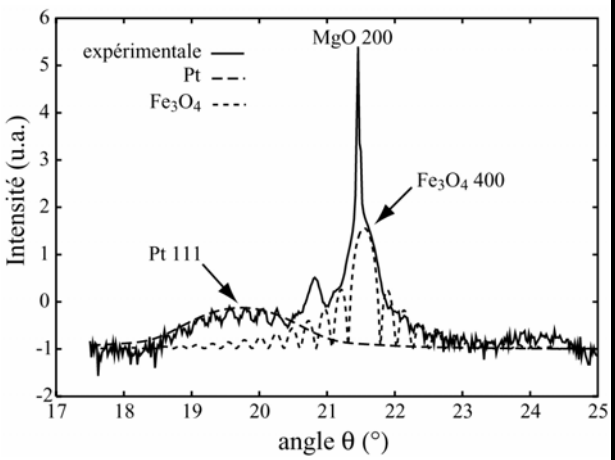


Fig.IV.40 : Spectre de diffraction X θ/2θ en configuration symétrique de 2nm de Pt déposé à 200°C sur Fe_3O_4(001).

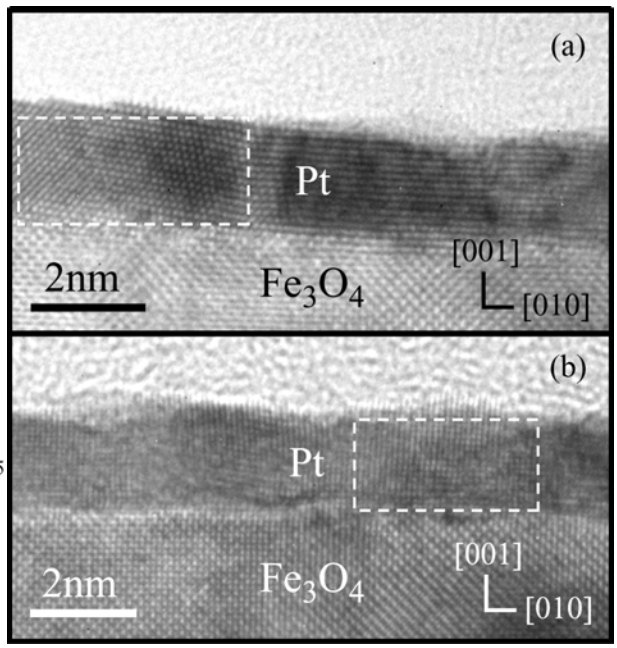


Fig.IV.41 : Clichés MEHR en section transverse de 2nm de Pt déposé à 200°C sur Fe_3O_4(001). Les encadrements montrent des directions de croissance différentes de grains.

V.2.2. Croissance à 400°C et 750°C

Les caractéristiques de la croissance changent dès que l'on augmente la température de dépôt : la croissance 2D partiellement texturée devient 3D et épitaxiale. Les figures IV.42 et IV.43 représentent les clichés MET et les diffractions électroniques associées obtenus en vue plane de 2nm de Pt déposé à 400°C et 750°C respectivement.

Les études en diffraction électronique donnent la relation d'épitaxie Pt (001) [100] // Fe_3O_4 (001) [100]. Nous constatons des grains épitaxiés, facetés et régulièrement répartis sur la surface de Fe_3O_4(001). Les observations MEHR en section transverse et le traitement d'image associé par la méthode des phases [HYT97, HYT98, HYT03] (cf Annexe D) (figure IV.44) montrent que la couche de Pt est épitaxiée et complètement relaxée : le pas du réseau de dislocations de misfit correspond à sa valeur théorique.

La forme des îlots est plus structurée à 750°C qu'à 400°C et est identique à celle des grains de Au et de Ag [001] détaillés précédemment mais avec une particularité : les angles des grains sont plus aigus, l'octaèdre précédemment décrit dans le cas de Ag et de Au a laissé place à une forme se rapprochant beaucoup plus d'un carré ou d'un rectangle dont les côtés sont orientés suivant les directions de type <110> dans le plan. Il a été possible de schématiser la morphologie des îlots de Pt épitaxiés (figure 45) : les surfaces {110} les plus énergétiques aux coins des grains ont pratiquement disparu et les surfaces {111} moins coûteuses en énergie sont plus favorisées que pour Au ou Ag. Les moirés créés avec la magnétite donnent une périodicité de 2,08nm correspondant aux paramètres massifs de Pt et de Fe_3O_4 (figure IV.43). Pt est ainsi complètement relaxé sur Fe_3O_4(001).

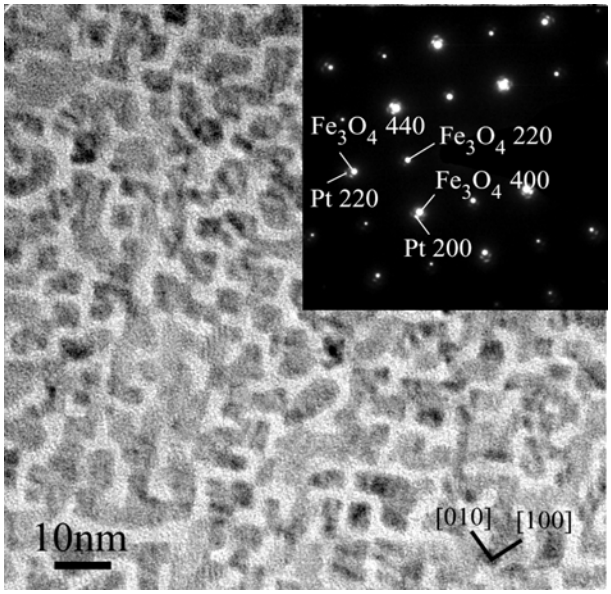


Fig.IV.42 : Cliché MET et diffraction électronique en vue plane de 2nm de Pt déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

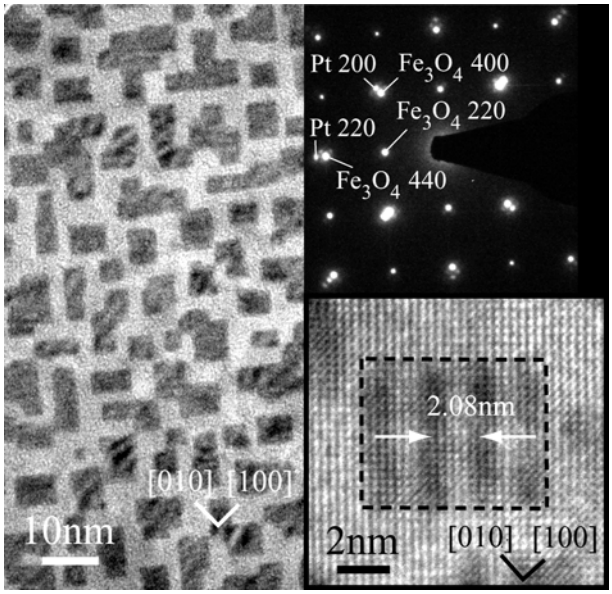


Fig.IV.43 : Clichés MET, MEHR, et diffraction électronique en vue plane de 2nm de Pt déposé à 750°C sur Fe_3O_4(001).

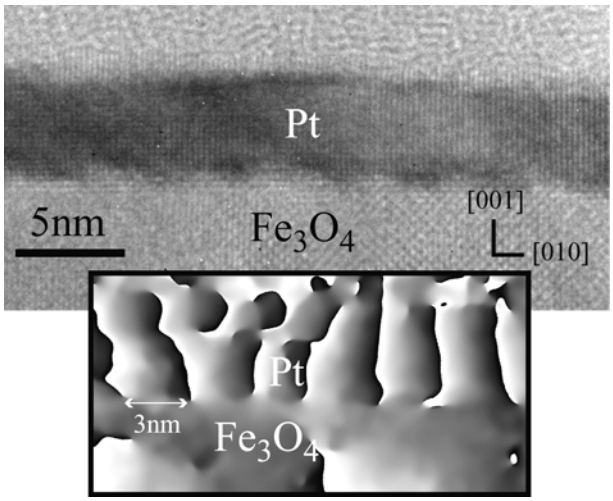


Fig.IV.44 : Cliché MEHR en section transverse et image de phase associée de 5nm de Pt déposé à 750°C sur Fe_3O_4(001) : la période moyenne de l'espacement des dislocations à l'interface vaut environ 3nm et correspond à la valeur théorique.

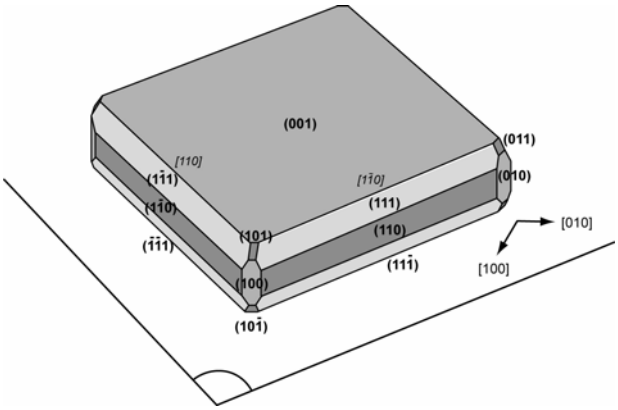


Fig.IV.45 : Schéma représentant la structure adoptée par les grains de Pt [001] déposés à 400°C et 750°C sur Fe_3O_4(001).

Le taux de couverture diminue très peu avec la température et varie de façon identique lorsqu'on augmente l'épaisseur. Sur les figures IV.42 et IV.43, nous constatons une forte coalescence dès le dépôt de 2nm de Pt. Cette coalescence est plus prononcée à 400°C qu'à 750°C. Elle demeure cependant importante à forte température car le taux de couverture atteint 75% pour 5nm de Pt déposé à 750°C. La couche est alors partiellement continue (figure IV.46), seuls quelques espaces vides en forme de segments orientés suivant des directions <110> subsistent. Il sera possible en augmentant encore l'épaisseur d'obtenir une couche de Pt épitaxiée quasiment continue et peu rugueuse. Nous concluons ici également à une évolution du régime de coalescence qui, de dynamique, devient statique avec l'augmentation de la température de dépôt.

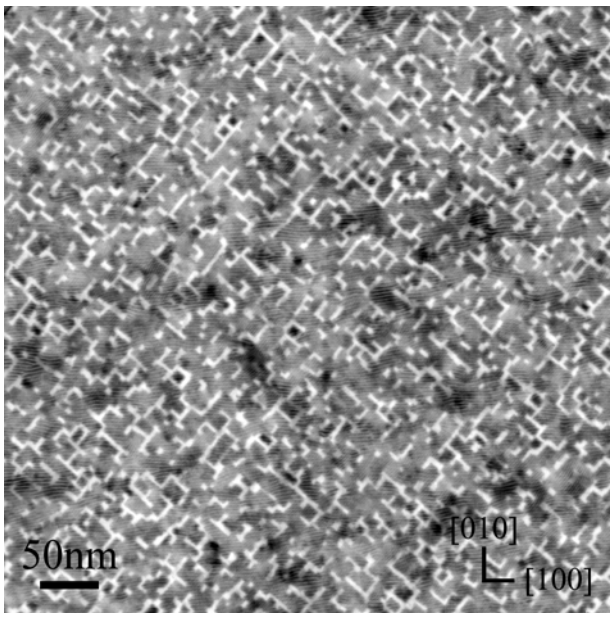


Fig.IV.46 : Cliché MET en vue plane de 5nm de Pt déposé à 750°C sur Fe_3O_4(001).

V.3. Etude de la croissance de Pt sur Fe_3O_4(111)

Le mode de croissance du platine sur cette surface est identique pour les températures utilisées (200°C, 400°C et 750°C). Sur les spectres de diffraction X $\theta/2\theta$ obtenus avec 2nm de Pt déposé sur Fe_3O_4(111) aux trois températures (figure IV.47), nous constatons que la direction de croissance de la couche métallique est parallèle à l'axe [111]. Nous mesurons un paramètre de maille hors plan égal à celui de Pt (0,2265nm). Les clichés RHEED de la figure IV.48 ainsi que la diffraction électronique (figure IV.49) indiquent une couche épitaxiée et peu rugueuse. Il est possible de déterminer la relation d'épitaxie de Pt qui s'écrit : Pt (111) [$\bar{1}$10] // Fe_3O_4 (111) [$\bar{1}$10] et de confirmer la très bonne qualité épitaxiale des couches par l'apparition des réflexions multiples autour des réflexions principales. Les observations par MET en vue plane montrent une couche de Pt parfaitement continue dès 2nm d'épaisseur pour les échantillons élaborés à 200°C et 400°C (figure IV.50). La rugosité mesurée par réflectivité X des couches déposées à 200°C et 400°C est proche de 0,5nm (figure 51) et évolue très peu avec l'épaisseur (tableau IV.8).

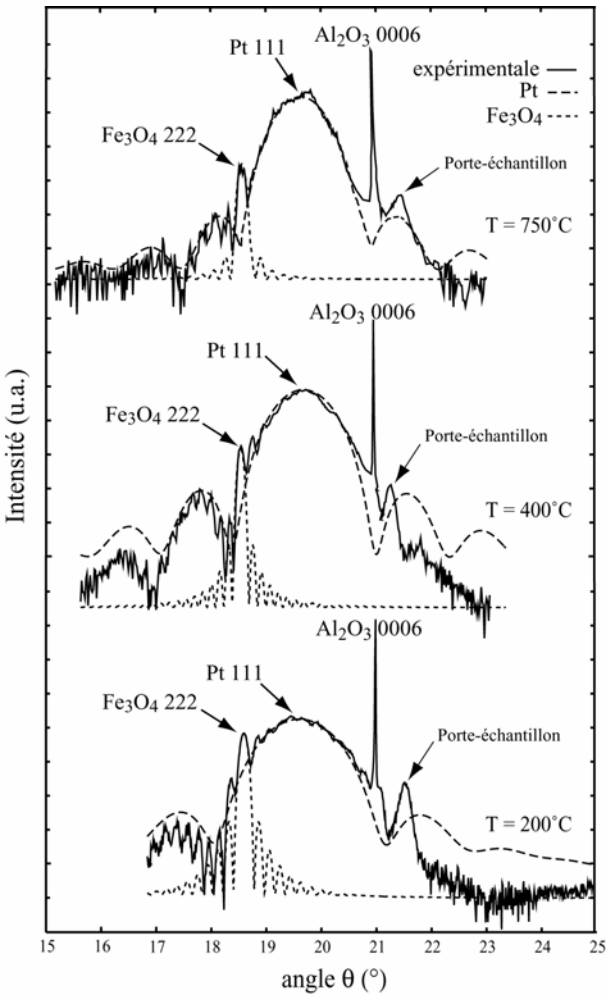


Fig.IV.47 : Spectres de diffraction X $\theta/2\theta$ obtenus sur une couche de 2nm de Pt déposée aux trois températures sur Fe_3O_4(111).

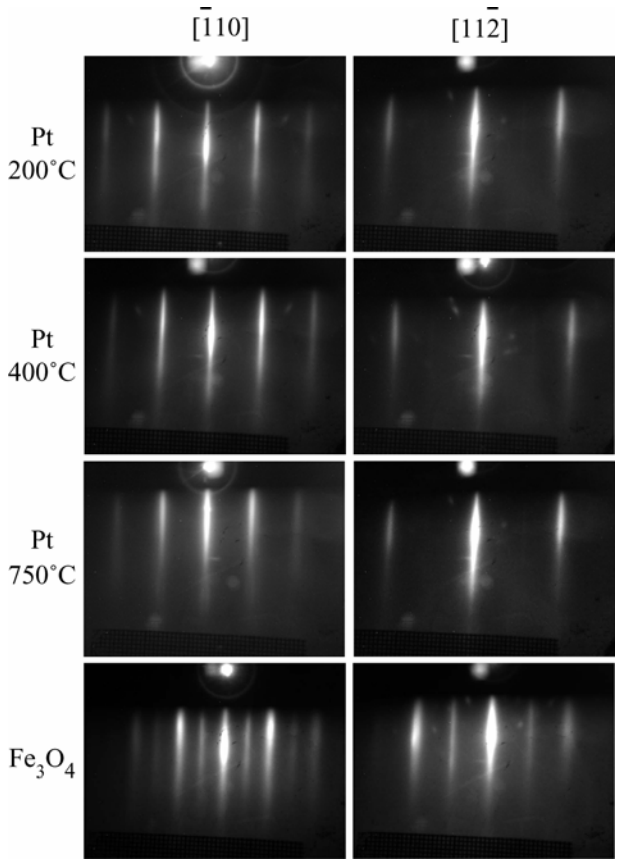


Fig.IV.48 : Clichés RHEED obtenus sur une couche de 5nm de Pt déposeé aux trois températures sur Fe_3O_4(111).

	2nm	5nm
200°C	0,45nm	0,65nm
400°C	0,5nm	0,45nm

Tab.IV.8 : Rugosités mesurées par réflectivité X sur des couches de Pt de 2 et 5nm déposées à 200°C et 400°C sur Fe_3O_4(111).

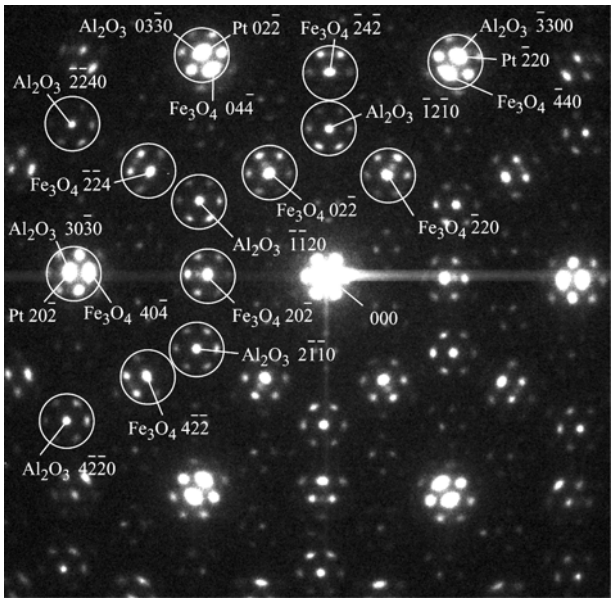


Fig.IV.49 : Diffraction électronique en vue plane d'une couche de Pt déposée sur Fe_3O_4(111).

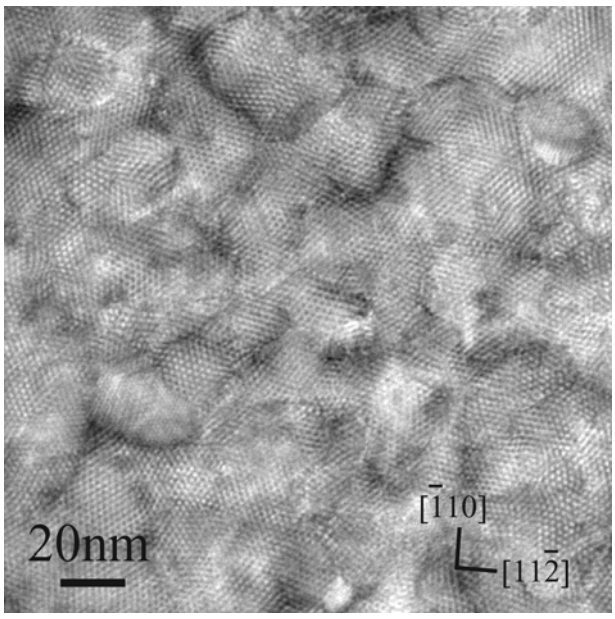


Fig.IV.50 : Cliché MET en vue plane de 2nm de Pt déposé à 400°C sur Fe_3O_4(111).

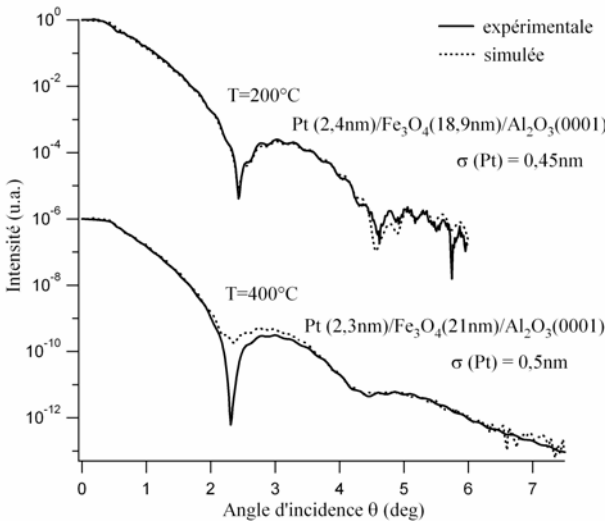


Fig.IV.51 : Réflectivité X de 2nm de Pt déposé à 200°C et 400°C sur Fe_3O_4(111) : la simulation des spectres donne une rugosité du Pt de 0,45nm à 200°C et 0,5nm à 400°C.

A 750°C, les observations par MET en vue plane d'une couche de 2nm de Pt (figure IV.52) indiquent que la coalescence n'est pas encore totale. Les îlots sont très facetés, leurs bords suivent les directions de type <110>. Hors plan, les images en section transverse figure IV.53 révèlent un facetage similaire à celui décrit dans le cas de Au. Les grains de Pt adoptent une morphologie identique à celle des grains Au [111] mais leur forte croissance latérale permet d'obtenir rapidement une couche 2D : à 750°C, une couche de 5nm de Pt est parfaitement continue. La rugosité après coalescence reste inchangée par rapport aux deux températures précédentes. Cette diminution du taux de couverture à 750°C confirme que le régime de coalescence devient plus statique avec

l'augmentation de la température : la couche métallique est devenue sensible aux défauts générés par la reconstruction de surface de Fe_3O_4 qui réduisent la mobilité des agrégats.

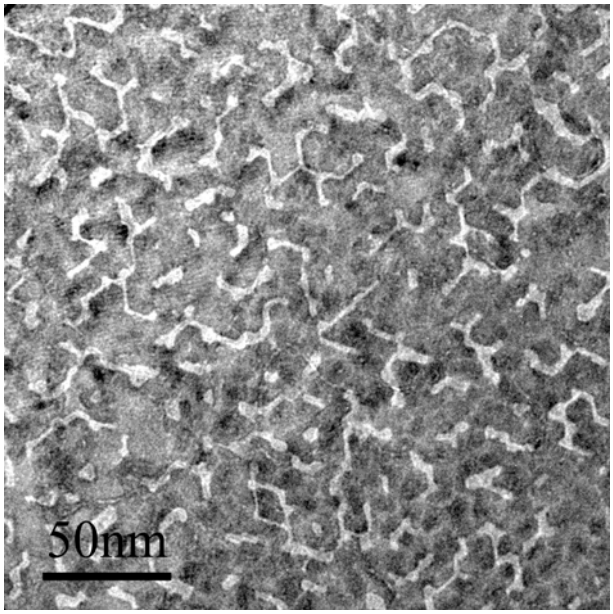


Fig.IV.52 : Cliché MET en vue plane de 2nm de Pt déposé à750°C sur Fe_3O_4(111).

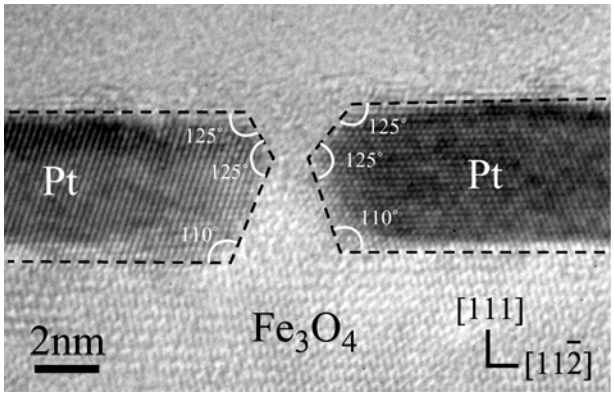


Fig.IV.53 : Cliché MEHR en section transverse de 2nm de Pt déposé à750°C sur Fe_3O_4(111) : on distingue le facetage de deux bords de grains.

V.4. Discussion

Le tableau IV.9 propose un résumé des principaux résultats de la croissance de Pt sur les surfaces (001) et (111) de Fe_3O_4 en fonction de la température.

	200°C	400°C	750°C
Fe_3O_4(001)	• 2D et texturée principalement [111] • très faible rugosité • coalescence dynamique	• 3D et épitaxie [001] • grains octaédriques • mouillage diminue mais forte coalescence • coalescence statique	• 3D et épitaxie [001] • grains octaédriques avec angles vifs • mouillage encore assez important et forte coalescence • coalescence statique
Fe_3O_4(111)	• 2D et épitaxie [111] • très faible rugosité	• 2D et épitaxie [111] • très faible rugosité	• 3D et épitaxie [111] • facetage hexagonal • forte coalescence, couche continue pour 5nm de Pt déposé

Tab.IV.9 : Récapitulatif des principaux résultats de la croissance de Pt sur les surfaces (001) et (111) de Fe_3O_4 en fonction de la température.

Nos études montrent que la croissance de Pt sur les deux surfaces (001) et (111) de magnétite est identique à celle de Au. Sur Fe_3O_4(001), il présente une croissance thermiquement activée : d'une texturation essentiellement [111] à 200°C, il s'épitaxie à 400°C et 750°C. L'énergie thermique nécessaire pour épitaxier la couche et donc minimiser son énergie d'interface est plus faible que dans le cas de Au/Fe_3O_4(001). La couche étant continue à 200°C, il n'y a pas de facetage possible des grains. A 400°C et 750°C, on retrouve les grains [001] alignés selon les directions [110] et [$\bar{1}$10] dans le plan. Ces îlots ont la particularité par rapport aux précédents d'avoir des angles vifs : la réduction des plans {110} permet une meilleure minimisation de l'énergie totale de surface. Le mouillage diminue lorsque la température de dépôt croît. Cependant, quelle que soit la température utilisée, le taux de couverture reste important puisqu'à 750°C, il atteint 75% pour une couche de 5nm de Pt. Ce fort mouillage indique une énergie d'adhésion relativement élevée.

Sur Fe_3O_4(111), la couche de Pt est parfaitement épitaxiée dès les plus faibles températures. Continue à 200°C et 400°C dès 2nm avec une très faible rugosité, il faut déposer une épaisseur de 5nm à 750°C pour obtenir une coalescence complète. Ces taux de couverture confirment la forte énergie d'adhésion de Pt sur la magnétite (111).

VI. DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION

VI.1. Epitaxie

La croissance des trois métaux (Ag, Au et Pt) présente un comportement différent sur Fe_3O_4, avec cependant des similitudes pour Au et Pt. A une faible température de croissance, Au et Pt sont texturés [111] sur Fe_3O_4(001) alors que Ag est épitaxié. Il faut atteindre une température de 400°C pour que Pt s'épitaxie sur cette surface et minimise son énergie d'interface. Il faut encore une température supérieure pour épitaxier Au. Il est intéressant de remarquer que l'on peut directement corréler ces observations aux énergies de surface de chaque métal (le tableau IV.10 rappelle les énergies de surface des trois métaux). En effet, si l'on calcule le rapport entre les énergies de surfaces des plans {001} et {111}, nous obtenons 1,024 pour Ag, 1,268 pour Au et 1,189 pour Pt. On remarque que plus ce rapport est important, plus nous devons augmenter la température de croissance pour épitaxier le métal. La faible différence des énergies de surfaces des plans {001} et {111} de Ag facilite son épitaxie dès 200°C. Mais dans le cas de Au, le fort écart entre ses énergies de surface empêche cette épitaxie même à 400°C. Pt se situe dans un cas intermédiaire.

	Ag	Au	Pt
{111}	1,172	1,283	2,299
{100}	1,2	1,627	2,734
{110}	1,238	1,7	2,819

Tab.IV.10 : Energies de surfaces des plans {111}, {100} et {110} de Ag, Au et Pt en $J.m^{-2}$ [VEN00].

VI.2. Taux de couverture

Nous avons vu dans le paragraphe I sur les mécanismes de la croissance que pour obtenir une couche 2D, il faut être dans des conditions où $2\gamma_d - W_{ad} < 0$, γ_d étant l'énergie de surface de la couche déposée et W_{ad} le travail d'adhésion (i.e. l'énergie d'adhésion). Ainsi, une couche ayant une forte énergie d'adhésion et une faible énergie de surface croîtra préférentiellement 2D au contraire d'une couche avec une faible énergie d'adhésion et une forte énergie de surface. Comparons ces deux critères aux résultats de la croissance de Ag, Au et Pt sur les surfaces (001) et (111) de Fe_3O_4.

VI.2.1. Influence de la surface pour un même métal

Etudions tout d'abord les taux de couverture de Au pour une même température de croissance lorsqu'il est épitaxié sur les surfaces (001) et (111) de Fe_3O_4 (cela n'est possible qu'à 750°C). Le taux de couverture d'une couche de 3nm de Au est plus faible pour une direction de croissance [001] (37%) que pour une direction de croissance [111] (52%). Nous avons vu que l'énergie de surface des plans {100} est supérieure à celle des plans {111}. Dans l'expression $2\gamma_d - W_{ad}$, en faisant l'hypothèse que l'énergie d'interface est à peu près constante, la croissance tendra plus facilement à être 3D si l'énergie de surface augmente. Cette différence entre les valeurs des énergies de surface de Au serait donc principalement responsable de la baisse du taux de couverture pour une direction de croissance [001] de la couche métallique. On conclut de la même manière en comparant les mesures des taux de couverture de Pt lorsqu'il est épitaxié sur les deux surfaces de Fe_3O_4 à 400°C et 750°C.

VI.2.2. Comparaison entre les métaux

Comparons maintenant les taux de couverture de Au et Pt quand ils sont épitaxiés sur Fe_3O_4(001) (seulement à 750°C). Les observations montrent que le taux de couverture est beaucoup plus faible pour Au que pour Pt. Or, l'énergie de surface des plans {100} de Pt est plus importante que celle de Au. Si l'on ne considérait que le terme d'énergie de surface, Pt devrait normalement avoir un taux de couverture inférieur à

celui de Au. Pt a donc une énergie d'adhésion bien plus élevée que Au. En comparant encore les taux de couverture lorsque les deux métaux sont texturés [111] sur Fe_3O_4(001) et épitaxiés sur Fe_3O_4(111), on aboutit exactement à la même conclusion. Ceci est également valable pour les comparaisons des taux de couverture entre Ag(001) et Pt(001). En raisonnant de la même façon pour Ag(001) et Au(001), il semblerait que Au ait une énergie d'adhésion légèrement supérieure à celle de Ag.

Ainsi, Pt est le métal qui possède la meilleure adhésion sur la magnétite quelle que soit la surface de départ. On confirme donc les différentes études présentées au début du chapitre dans lesquelles les auteurs constatent dans leur modèle une énergie d'adhésion »anormalement« élevée pour ce métal et faible pour Ag et Au. Notons également que l'énergie élastique emmagasinée par le métal lors d'une croissance pseudomorphe ou partiellement contrainte n'intervient pas dans notre cas. Pour toutes les conditions d'élaboration (surface de Fe_3O_4 de départ, nature du métal, épaisseur déposée et température de croissance), la couche métallique est totalement relaxée, même pour Au et Ag ayant seulement un désaccord paramétrique avec Fe_3O_4 inférieur à 3 %..

VI. 3. Coalescence

Nous avons aussi observé que l'augmentation de la température s'accompagne généralement d'un changement du régime de coalescence des métaux : d'une coalescence dynamique à 200°C, la coalescence devient statique à 750°C et abaisse le taux de couverture. Une énergie d'interface minimisée dès qu'il y a épitaxie et la reconstruction de surface de Fe_3O_4 à haute température pourraient empêcher une diffusion des îlots. Cette conclusion est valable également pour les dépôts de Au et de Pt effectués sur la surface (111) de la magnétite, même si, dans ce cas, l'épitaxie est facilitée par l'orientation de la surface du substrat qui correspond à la direction de croissance [111] naturelle des cfc.

VI.4. Morphologies des îlots

Les formes adoptées par les îlots lorsque la croissance est 3D sont identiques d'un métal à l'autre. Seules l'orientation par rapport à la surface de l'oxyde et les dimensions des facettes varient selon le métal et les températures de dépôt. Les grains [001] de Pt réduisent ainsi la dimension des surfaces {110} permettant une meilleure minimisation de l'énergie totale de surface. Cette caractéristique s'explique par la différence des énergies de surface des plans {110} entre Pt (2,819 $J.m^{-2}$), Au (1,7 $J.m^{-2}$) et Ag (1,238 $J.m^{-2}$). Ces structures de quasi-équilibre diffèrent de celles rencontrées habituellement [VEN00]. Elles sont proches des polyèdres de Wulff caractéristiques des cfc et proviennent des caractéristiques cristallographiques du métal, de l'interaction avec

le substrat mais surtout de la méthode d'élaboration. La température est un paramètre essentiel dans leur aspect extérieur car elle permet une minimisation plus ou moins importante de leur énergie totale de surface. A titre d'exemple, les îlots de Ag évoluent vers une nouvelle forme à 750°C (en « bâtonnet ») dont l'énergie de surface est abaissée par rapport aux grains [001]. Pour les trois métaux, il est possible de choisir la population d'îlots : grains [001] ou grains [111], en fonction de la surface de Fe_3O_4 et de la température de croissance. Les grains présentent une face parallèle à la surface différente et l'on peut modifier la dimension des facettes selon ces mêmes facteurs. D'autre part, nous avons vu que leur répartition spatiale et leur dispersion en taille dépendaient également du métal sélectionné. Enfin, connaissant les morphologies et les énergies d'interfaces de chaque métal, il devrait être possible de remonter à l'énergie d'interface métal/oxyde. Il suffirait de minimiser par un programme de simulation l'énergie de surface totale d'une des structures étudiée en contraignant la surface au contact de la magnétite. En comparant aux observations par MET, nous pourrions déterminer la morphologie simulée la plus proche de celle observée et mesurer l'énergie d'interface métal/oxyde.

VI.5. Conclusion

L'objectif de cette étude était d'étudier et d'optimiser les conditions expérimentales permettant l'épitaxie d'une couche mince métallique non oxydable, continue et présentant une faible rugosité sur Fe_3O_4(001) et (111). Les résultats que nous avons obtenus montrent que la croissance de Pt est celle possédant les meilleures caractéristiques exigées. Pourtant, il s'agit du métal ayant le plus fort désaccord paramétrique avec Fe_3O_4 (7 % contre 2,4 % pour Au et Ag) et les énergies de surface les plus élevées. Sur Fe_3O_4(111), Pt respecte toutes les conditions dès 2nm d'épaisseur à 200°C et 400°C. Sur Fe_3O_4(001), Pt est épitaxié et quasiment continu pour une couche de 5nm. La forte augmentation du taux de couverture permettrait d'obtenir une couche parfaitement continue relativement mince (≈ 7nm) à haute température. De plus, les mesures de rugosité donnent des valeurs assez faibles (0,7nm). Au ne sera pas utilisable pour un dispositif épitaxié dans une direction de croissance [001]. Il présente cependant une bonne qualité épitaxiale et un fort taux de couverture à faible température sur Fe_3O_4(111). En abaissant encore plus la température, il devrait être possible de réaliser une couche continue de faible épaisseur. Nous devrons cependant être prudents sur les qualités des interfaces métal/Fe_3O_4 lorsque la couche métallique sera déposée à des températures relativement élevées. Les reconstructions de surface de la magnétite modifieront le mode de croissance du métal et pourront peut-être également influencer la réflexion spéculaire des électrons. De plus, les espèces seront susceptibles de diffuser entre elles. Nous aurons toujours intérêt à rechercher les températures de croissance les plus faibles et trouver un compromis entre la rugosité des interfaces et l'orientation de croissance recherchée.

Chapitre V :

Etude des tricouches

$Fe_3O_4/M(M=Au,Pt)/CoFe_2O_4$

Dans ce chapitre, nous présenterons et discuterons des propriétés structurales, magnétiques et électriques des systèmes Fe_3O_4/M(M=Au,Pt)/$CoFe_2O_4$. Cependant, nous commencerons par présenter des rappels sur les couplages magnétiques à travers une couche non magnétique et un résumé des résultats obtenus précédemment dans cette thèse qui ont guidé le choix et les conditions d'élaboration des tricouches.

I. COUPLAGES MAGNETIQUES A TRAVERS UNE COUCHE NON MAGNETIQUE

Le couplage entre deux matériaux ferro- ou ferrimagnétiques F_1 et F_2 séparés par une fine couche non magnétique peut être décrit par divers modèles théoriques.

La première approche considère que l'interaction entre les couches F_1 et F_2 est bilinéaire. L'énergie de couplage E_C est proportionnelle au produit des aimantations :

$$E_C = -J\vec{m}_1\vec{m}_2$$

où J est la constante de couplage et $\vec{m}_{1,2}$ sont respectivement les vecteurs aimantation normalisés de F_1 et F_2. Selon cette équation, une constante de couplage positive ($J > 0$) favorise un alignement parallèle des aimantations, et le couplage est ferromagnétique. Une constante de couplage négative ($J < 0$) induit un alignement antiparallèle des aimantations et correspond à un couplage antiferromagnétique.

Cependant le modèle bilinéaire ne suffit pas toujours pour décrire le comportement magnétique observé expérimentalement dans certaines multicouches couplées antiferromagnétiquement. Il est nécessaire d'introduire une seconde contribution au couplage, par un terme biquadratique B à l'énergie :

$$E_B = -B\left(\vec{m}_1\vec{m}_2\right)^2$$

B est négatif. Alors que le couplage antiferromagnétique favorise un alignement diamétralement opposé des moments magnétiques de spins, le couplage biquadratique permet un alignement perpendiculaire des spins à champ nul.

Il est possible de distinguer, de par leur origine, plusieurs types de couplages, qui contribuent selon le cas à une interaction bilinéaire ou biquadratique. Nous nous attacherons à énumérer les modèles des principaux couplages susceptibles de se présenter dans notre système.

I.1. Couplage par échange direct : modèle « pinholes »

Le couplage par échange direct apparaît lorsque deux couches ferro- ou ferrimagnétiques ont une interface commune. Dans notre système, cela correspondrait à une discontinuité de la couche métallique non magnétique. Les variations d'épaisseurs dans la couche séparatrice créent des ponts ferromagnétiques (appelés trous d'épingle ou « pinholes ») entre les deux couches F favorisant un alignement parallèle de l'aimantation. Egelhoff a montré que ce couplage par échange direct dépendait fortement de la température [EGE01].

La présence de pinholes est à l'origine d'un modèle permettant de donner une interprétation générale du couplage biquadratique dans les couches couplées antiferromagnétiquement [BOB93-1, BOB94, BOB99, FUL95]. Slonczewski [SLO91, SLO93] avait déjà proposé une explication du couplage à 90° dans les structures épitaxiales Fe/Cr/Fe en considérant les fluctuations spatiales de *J* entre les couches de Fe, engendrées par la présence de terrasses aux interfaces Fe/Cr. La densité de pinholes dépend très fortement des conditions de croissance et de l'orientation cristallographique mais elle diminue généralement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche séparatrice [DIE94]. Dans notre cas, l'obtention d'une couche métallique continue et plane devrait inhiber l'effet des pinholes.

I.2. Couplage de type R.K.K.Y.

Lorsque les couches F sont séparées par une couche mince métallique non magnétique, les aimantations des couches F sont couplées entre elles par une interaction d'échange via les électrons de conduction de la couche séparatrice.

Ce couplage entre couches F fut observé pour la première fois en 1986, à la fois dans des multicouches de métaux de transition [GRU86, CAR87] et de terres rares [MAJ86, SAL86]. Il présente la même origine que l'interaction connue sous le nom de couplage R.K.K.Y. (Rudermann, Kittel, Kasuya et Yosida) [RUD54], qui existe entre impuretés magnétiques dans une couche métallique non magnétique. Lorsque l'épaisseur de la couche séparatrice varie, le signe du couplage oscille et son amplitude diminue quand l'épaisseur augmente. Différents modèles [BOB93-2, CHA91, COE91] ont été introduits afin de décrire ce comportement mais le plus réaliste est celui de Bruno et Chappert [BRU91-1, BRU91-2] qui prend en compte les propriétés intrinsèques de la couche séparatrice, notamment sa surface de Fermi.

I.3. Couplage dit de « peau d'orange »

Dès 1962, Néel démontra que les aimantations de deux couches F séparées par une couche non magnétique d'épaisseur *d* pouvaient être fortement corrélées sous l'effet d'ondulations (rugosités) se propageant de couche en couche [NEE62, NEE62-2]. Dans une telle configuration, des charges magnétostatiques s'accumulent au niveau des aspérités et créent un couplage entre les aimantations des couches F. On parle de couplage « peau d'orange » ou couplage de Néel. Selon la corrélation de la rugosité entre les deux surfaces en regard, ce couplage peut être ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Pour des interfaces ayant une rugosité corrélée et de forme sinusoïdale, le couplage est ferromagnétique (figure V.1). Sa valeur J_N est donnée par le modèle initial de Néel qui considère des couches F d'épaisseur infinie, uniformément aimantées (M_{F1} et M_{F2} sont respectivement les aimantations des couches F1 et F2) et qui suppose une rugosité régulière, autrement dit l'amplitude *h* et la période λ sont les mêmes d'une couche à l'autre [ZHA96, KOO96] :

$$J_N = \frac{\pi^2 h^2 M_{F1} M_{F2}}{\lambda\sqrt{2}} exp\left(-\frac{2\pi d\sqrt{2}}{\lambda}\right)$$

Ce modèle prévoit une augmentation du couplage lorsque l'épaisseur *d* de la couche séparatrice diminue. La possibilité de déphasage des rugosités d'une couche à l'autre a été intégrée au calcul dans d'autres travaux [YAN98, CHA96].

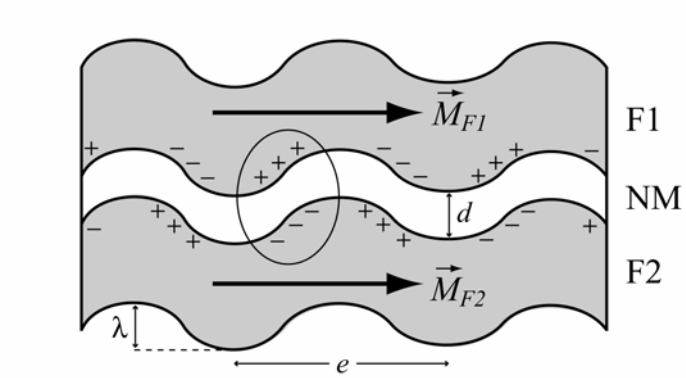


Fig.V.1 : Illustration du couplage de type « peau d'orange ».

Ce couplage dipolaire a fréquemment été observé dans des vannes de spin [KOO99, CHO00, KIM01] et dans des jonctions tunnel [TEG01]. Il a pour effet d'augmenter le champ coercitif de la couche douce et de diminuer celui de la couche dure. Du même ordre de grandeur que l'anisotropie d'échange AF/F, l'interaction dipolaire défavorise un bon découplage des deux couches F et peut entraîner une diminution de l'effet magnétorésistif et de la sensibilité au champ magnétique.

I.4. Autres contributions

Des couplages de type magnétostatique interviennent dès lors que des inhomogénéités d'aimantations ou de « charges » magnétiques apparaissent. Nous avons vu le cas du couplage peau d'orange, mais il en existe d'autres.

Lorsque les tailles latérales d'une couche F à aimantation planaire sont réduites, la distance entre les « charges » magnétiques accumulées sur les flancs des couches F diminue. Elles génèrent un champ de fuite dont l'intensité croît avec la réduction de taille. Ce couplage favorise un arrangement antiferromagnétique des aimantations des couches. L'influence de ce type de couplage sera négligée dans notre cas étant donnée la taille des échantillons (plusieurs mm).

Un dernier type de couplage peut intervenir entre les deux couches F par le biais d'éventuels défauts magnétiques piégés dans la couche non magnétique. Pendant le dépôt de la couche métallique, il est possible que des impuretés de Co ou de Fe issues des dépôts précédents y soient inclues. On peut envisager que ces impuretés se couplent avec les couches F, mais il est difficile de prédire le signe du couplage (ferromagnétique ou antiferromagnétique) et de détecter ces impuretés. Elles n'apporteront de toute façon, si elles existent, qu'une contribution très faible à un couplage éventuel.

II. CHOIX DES SYSTEMES REALISES

Les résultats décrits dans les chapitres précédents permettent de déterminer quels systèmes épitaxiés peuvent être élaborés et dans quelles conditions de croissance.

Tout d'abord, les propriétés structurales et magnétiques des couches simples de Fe_3O_4 ont été étudiées pour les directions de croissance [001] et [111] (cf Chapitre II).

Le Chapitre III concernant l'anisotropie d'échange de bicouches épitaxiales NiO/Fe_3O_4 a montré, pour les deux directions de croissance, que le champ de décalage mesuré n'est pas suffisant pour permettre une configuration magnétique antiparallèle des deux couches de Fe_3O_4 de part et d'autre de la couche métallique. De plus, la croissance de NiO requiert un plasma réactif (i.e. avec de l'oxygène) et une température de croissance importante. Si NiO est déposé en second (condition obligatoire pour une croissance [111] à cause de la rugosité de sa surface), nous prenons le risque d'oxyder la couche de Fe_3O_4 en Fe_2O_3. L'utilisation d'une autre ferrite telle que $CoFe_2O_4$ avec des propriétés magnétiques sensiblement différentes de Fe_3O_4 semble une alternative intéressante afin de permettre un alignement antiparallèle des deux couches magnétiques.

Pour les couches simples de $CoFe_2O_4$, nous avons déterminé les conditions d'élaboration d'un film épitaxié pour les deux directions de croissance [001] et [111]. Cependant, seules les propriétés magnétiques des couches déposées sur Al_2O_3(0001)

(direction de croissance [111]) sont connues. Rappelons que la croissance de Fe_3O_4 est réalisée avec un plasma pur d'argon à partir de cibles de Fe_2O_3 mais que l'ajout d'oxygène dans le plasma et une forte température de croissance (600°C) sont indispensables pour obtenir une ferrite de cobalt stoechiométrique présentant une surface plane. La faible vitesse de croissance de $CoFe_2O_4$ ($2{,}38.10^{-3}$nm.s^{-1}) impose des temps de dépôt relativement longs (14 heures pour 120nm d'épaisseur). Ces conditions nous obligent à déposer la ferrite de cobalt en premier afin d'éviter l'oxydation de la couche de Fe_3O_4, inévitable lorsque celle-ci est exposée à une atmosphère oxydante et à une température de 600°C pendant les 14 heures de dépôt de $CoFe_2O_4$.

La croissance de la couche métallique (Ag, Au et Pt) sur les surfaces (001) et (111) de Fe_3O_4 a été étudiée au Chapitre IV. Ainsi, il a été démontré qu'il est possible d'élaborer une couche épitaxiée [111], continue et non rugueuse de Au pour des épaisseurs supérieures à 5nm, à une température de dépôt relativement faible (entre 100°C et 200°C). Pt croît sous forme d'une couche 2D épitaxiée quelle que soit la direction de croissance ([001] et [111]). Pour obtenir une couche de Pt continue sur la surface (001) de Fe_3O_4, la croissance doit être réalisée à assez haute température (>400°C) et l'épaisseur de Pt doit être supérieure à 5nm. Sur la surface (111) de la magnétite, la couche de Pt est 2D dès 2nm d'épaisseur pour une température de dépôt comprise entre 200°C et 400°C.

Comme la couche de $CoFe_2O_4$ doit être déposée avant celle de Fe_3O_4, nous avons étudié la croissance de Au et de Pt sur les surfaces (001) et (111) de la ferrite de cobalt. Nous avons constaté le même comportement que celui étudié au Chapitre IV pour la croissance des deux métaux. Ceci s'explique par les propriétés structurales similaires des deux ferrites : même structure, paramètres de maille quasiment identiques et énergies de surface très voisines.

Nous avons ainsi élaboré différentes tricouches permettant de respecter les conditions fixées au Chapitre I. Pour une orientation de croissance [001], seul Pt peut être utilisé comme couche métallique 2D. L'unique système est Fe_3O_4(25nm)/Pt(10nm)/$CoFe_2O_4$(120nm)/MgO(001). Pour une orientation de croissance [111], Pt et Au peuvent indifféremment être employés comme métal. Deux systèmes avec deux épaisseurs différentes de Pt ont été préparés : Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm)/Al_2O_3(0001). Un seul système avec une couche de Au a été réalisé : Fe_3O_4(40nm)/Au(7nm)/$CoFe_2O_4$(120nm)/Al_2O_3(0001).

Dans ce qui suit, nous commencerons par présenter l'étude de la tricouche épitaxiée sur MgO(001) puis les résultats obtenus sur les autres systèmes déposés sur Al_2O_3(0001). Nous terminerons par une discussion générale sur les propriétés de transport mesurées dans les systèmes.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1. Protocole expérimental sur les mesures magnétiques et électriques

III.1.1. Mesures magnétiques

Les propriétés magnétiques des systèmes sont déterminées à partir des cycles d'hystérésis obtenus à 300K et à 10K par SQUID. Ces derniers sont réalisés en appliquant un champ de ±5 T dans le plan de la tricouche selon une des directions <110> : le premier cycle est mesuré à 300K puis l'échantillon est refroidi à 10K sous un champ de 5 T pour la mesure du second cycle à cette température. La contribution diamagnétique du substrat a été retirée avant de présenter les courbes.

III.1.2. Mesures de transport

Les mesures de transport ont été faites par J.-B. Moussy et A. Bataille au CEA de Saclay à l'aide d'un PPMS permettant des mesures à bas bruit. Afin d'étudier leurs propriétés électriques, les tricouches sont lithographiées et contactées. La résistance électrique R est mesurée avec un dispositif à quatre pointes sur un rectangle de $(0,18*0,12)cm^2$. Le courant électrique est appliqué selon une des directions <110> dans le plan qui correspond au côté le plus long (0,18cm). Connaissant ainsi les dimensions latérales du système et l'épaisseur de la couche métallique, nous pouvons calculer facilement sa résistivité par l'expression $\rho = \frac{RS}{l}$ où l est la longueur sur laquelle est mesurée la résistance (0,18cm dans notre cas) et S la section traversée par le courant électrique ($0,12 \times t$ si t désigne l'épaisseur de la couche métallique).

Différentes mesures de résistivité sont effectuées sur les systèmes : une mesure en fonction de la température à champ nul et deux types de mesures en fonction du champ magnétique à plusieurs températures, parallèlement puis perpendiculairement à la direction du courant électrique. Pour ces dernières, un champ de 60 kOe est appliqué au départ, diminue jusqu'à -6à kOe avant de remonter à sa valeur initiale. Les courbes sont tracées en fonction du champ et du pourcentage de magnétorésistance MR défini comme suit :

$$MR = \frac{R(H) - R_{max}}{R_{min}} \times 100$$

III.2. Système élaboré avec un axe de croissance [001]

La figure V.2 présente un cliché MET en section transverse du système Fe_3O_4(25nm)/Pt(10nm)/$CoFe_2O_4$(120nm)/MgO(001). Les couches sont parfaitement continues et semblent homogènes. Les interfaces Fe_3O_4/Pt et Pt/$CoFe_2O_4$ apparaissent planes et abruptes. Les clichés MEHR de la couche de Pt (figure V.3) indiquent une très bonne qualité épitaxiale du film métallique sur $CoFe_2O_4$. La relation d'épitaxie est : Pt (001) [100] // $CoFe_2O_4$ (001) [100] // MgO (001) [100]. La couche de Pt est monocristalline, sans défaut apparent. Le traitement de l'image MEHR par la méthode des phases [HYT97, HYT98, HYT03] (cf Annexe D) met en évidence un réseau de dislocations de misfit dans la couche de Pt. La période des dislocations est égale à 3nm et correspond à la valeur théorique. La couche de Pt est donc entièrement relaxée.

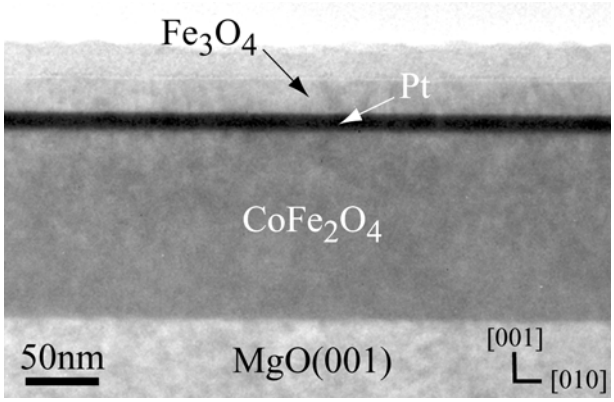


Fig.V.2 : Cliché MET en section transverse de la tricouche Fe_3O_4(25nm)/Pt(10nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) déposée sur MgO(001).

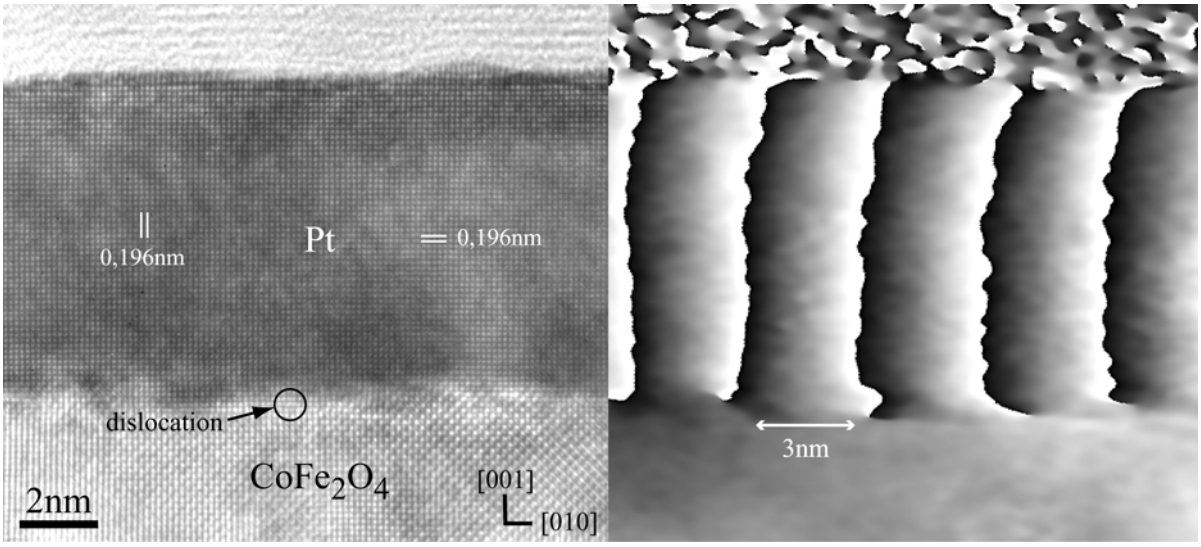


Fig.V.3 : Cliché MEHR en section transverse et image de phase associée de la tricouche Fe_3O_4(25nm)/Pt(10nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) déposée sur MgO(001) : la période moyenne de l'espacement des dislocations à l'interface vaut environ 3nm et correspond à la valeur théorique.

Cependant, les figures V.4 et V.5 montrent que la couche supérieure de Fe_3O_4 déposée sur Pt n'est pas épitaxiée. On distingue seulement une famille de plans dont la distance interréticulaire est égale à 0,484nm qui correspond à la distance d_{111} de Fe_3O_4 : la couche de magnétite est texturée [111] sur la surface (001) de Pt. Sur la figure V.5, une APB apparaît à l'intérieur du film avec un vecteur de décalage ½[111] (cf chapitre II). Le système Fe_3O_4/Pt/$CoFe_2O_4$/MgO(001) n'est donc pas entièrement épitaxié : la deuxième couche d'oxyde ne conserve pas l'orientation de croissance [001] à partir de la surface (001) du métal. Plusieurs explications sont possibles : tout d'abord, dans les structures spinelles, les plans {111} ont une énergie de surface bien plus faible que les plans {100} (cf Chapitre II). La direction de croissance naturelle est donc la direction [111]. De plus, si la croissance épitaxiale de Fe_3O_4 sur MgO(001) est réalisée facilement (cf Chapitre II), le « substrat » est ici un métal cfc ayant une très faible affinité avec l'oxygène, et présentant une surface (001) d'énergie relativement importante. Tous ces paramètres défavorisent une croissance épitaxiale dans une direction qui ne minimise pas les énergies de surface et d'interface.

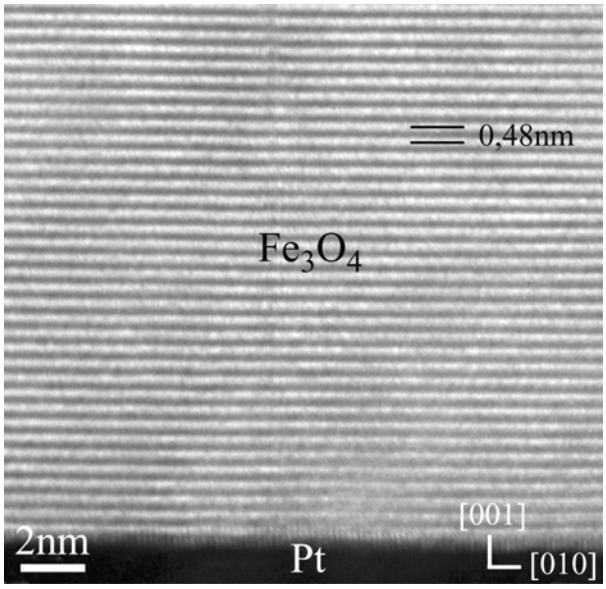
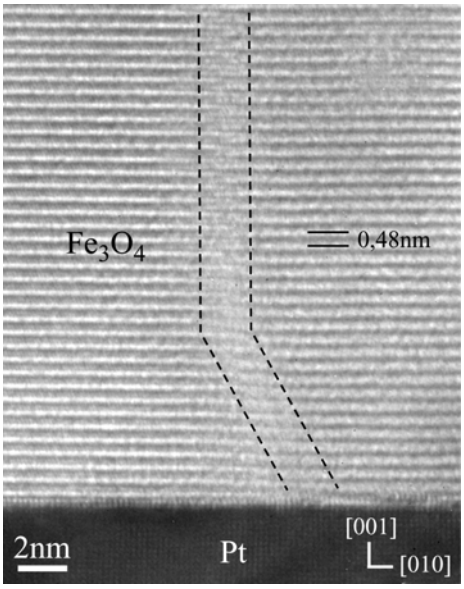


Fig.V.4 : Cliché MEHR en section transverse de la couche de Fe_3O_4 et de l'interface Fe_3O_4/Pt(001) : la couche de Fe_3O_4 présente une texturation [111].



FigV.5 : Cliché MEHR en section transverse d'une APB dans la couche texturée [111] de Fe_3O_4 déposée sur la surface (001) de Pt.

Il ne nous a pas semblé utile de continuer l'étude de ce système pour plusieurs raisons : le système ne présente pas une bonne qualité épitaxiale, la couche de Fe_3O_4 étant texturée. Par ailleurs, il est nécessaire de déposer une épaisseur importante de Pt (10nm) pour obtenir une couche continue. Il est impossible de diminuer cette épaisseur sans perdre la continuité et la faible rugosité de la couche métallique. Il est donc peu probable que nous arrivions à mesurer une GMR d'interface dans ce système malgré la bonne qualité de l'interface inférieure Pt/$CoFe_2O_4$.

III.3. Systèmes élaborés avec un axe de croissance [111]

III.3.1. Fe_3O_4/Au/$CoFe_2O_4$

III.3.1.a. Propriétés structurales

L'observation du système Fe_3O_4(40nm)/Au(7nm)/$CoFe_2O_4$(120nm)/Al_2O_3(0001) en section transverse par MET montre des couches continues, homogènes, avec des interfaces métal/oxyde abruptes et planes (figure V.6). Les mesures de la rugosité moyenne de chaque interface par réflectivité X donnent des valeurs inférieures à 0,7nm (figure V.7). La simulation de ce spectre permet de préciser que l'épaisseur moyenne de la couche de Au est de 6,5nm (au lieu des 7nm prévus) soit 27 à 28 plans atomiques. La faible rugosité du système est confirmée par les clichés RHEED réalisés après la croissance de chaque couche (figure V.8). Les relations d'orientation entre chaque matériau sont : Fe_3O_4 (111) [$\bar{1}$10] // Au (111) [$\bar{1}$10] // $CoFe_2O_4$ (111) [$\bar{1}$10] // Al_2O_3 (0001) [$\bar{1}$100]. La qualité épitaxiale et l'état des interfaces métal/oxyde ont été vérifiés par MEHR. La figure V.9 présente une section transverse représentative de la couche métallique et de ses interfaces avec les deux ferrites. Nous avons constaté un film métallique exempt de défauts, épitaxié et complètement relaxé. De plus, la couche supérieure de Fe_3O_4 est cette fois-ci épitaxiée sur Au(111). Le spectre de diffraction X $\theta/2\theta$ réalisé sur la tricouche confirme la relaxation complète du système sans contrainte résiduelle dans des couches. Les interfaces métal/oxyde semblent nettes et ne montrent pas de phase étrangère à cette échelle.

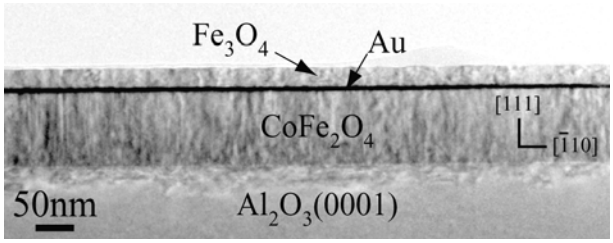


Fig.V.6 : Cliché MET en section transverse de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

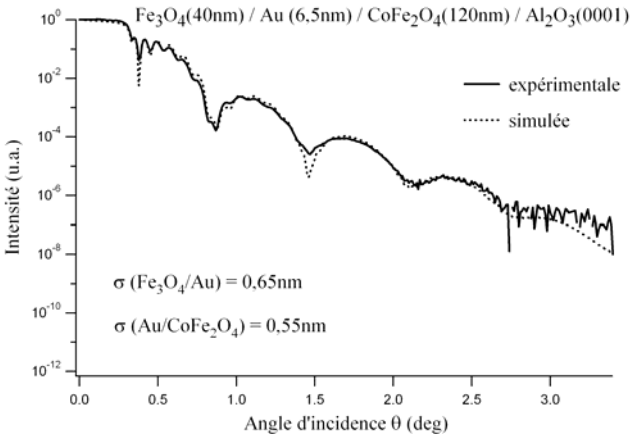


Fig.V.7 : Réflectivité X de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

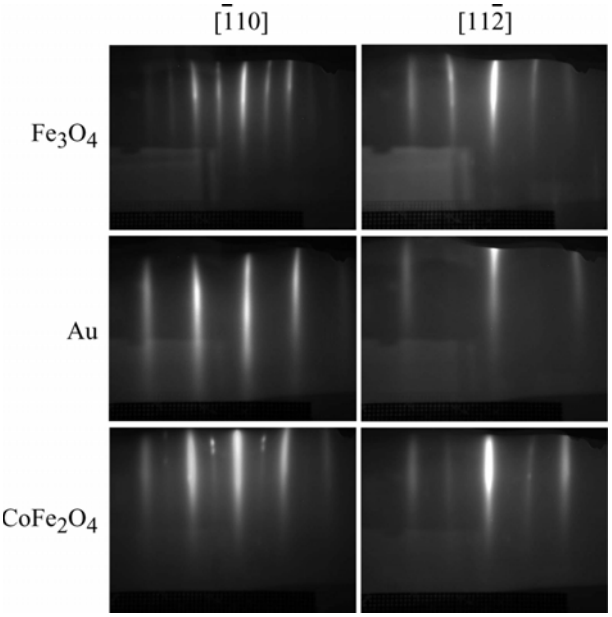


Fig.V.8 : Clichés RHEED de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

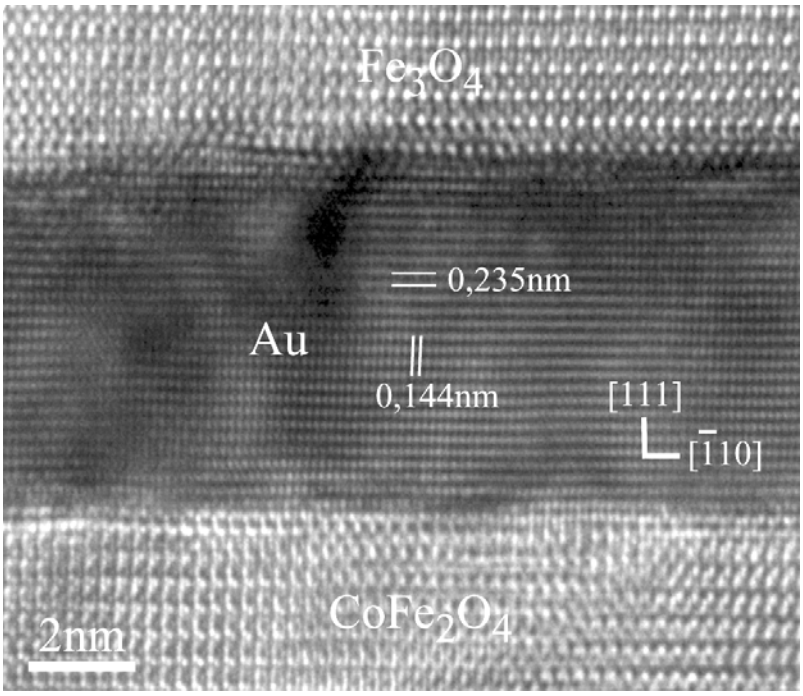


Fig.V.9 : Cliché MEHR en section transverse de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Pour résumer, le système Fe_3O_4/Au/$CoFe_2O_4$ épitaxié sur Al_2O_3(0001) possède de très bonnes qualités structurales : couches continues, épitaxiées, avec des interfaces planes et abruptes.

III.3.1.b. Propriétés magnétiques

Les cycles d'hystérésis obtenus par SQUID sur la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(7nm)/ $CoFe_2O_4$(120nm) sont présentés sur la figure V.10. Pour le cycle d'hystérésis réalisé à 300K, l'aimantation à saturation M_S du système vaut 235 emu.cm^{-3}. L'épaisseur totale des couches magnétiques est égale à 160nm (40nm+120nm) et est donc constituée de ¼ de Fe_3O_4 et ¾ de $CoFe_2O_4$. Les valeurs de M_S à 300K pour des couches simples de Fe_3O_4 et $CoFe_2O_4$ de même épaisseur que celles incluses dans la tricouche (cf Chapitre II) sont respectivement 390 emu.cm^{-3} et 190 emu.cm^{-3}. L'aimantation moyenne théorique est alors égale à (¼ * 390) + (¾ * 190), soit 240 emu.cm^{-3}. Cette valeur est très proche de celle mesurée. Ce calcul ne peut pas être fait pour le cycle d'hystérésis à 10K car nous ne disposons pas des valeurs de M_S pour chacune des ferrites à cette température. Néanmoins, on constate sur la figure V.10 que l'aimantation à saturation de la tricouche augmente assez fortement avec la diminution de la température : de 235 emu.cm^{-3} à 300K, elle atteint 290 emu.cm^{-3} à 10K. Nous avons vu au Chapitre II que l'aimantation de $CoFe_2O_4$ varie de manière prononcée avec la température contrairement au comportement de l'aimantation de Fe_3O_4. Cette augmentation de M_S à 10K est donc principalement due à la ferrite de cobalt.

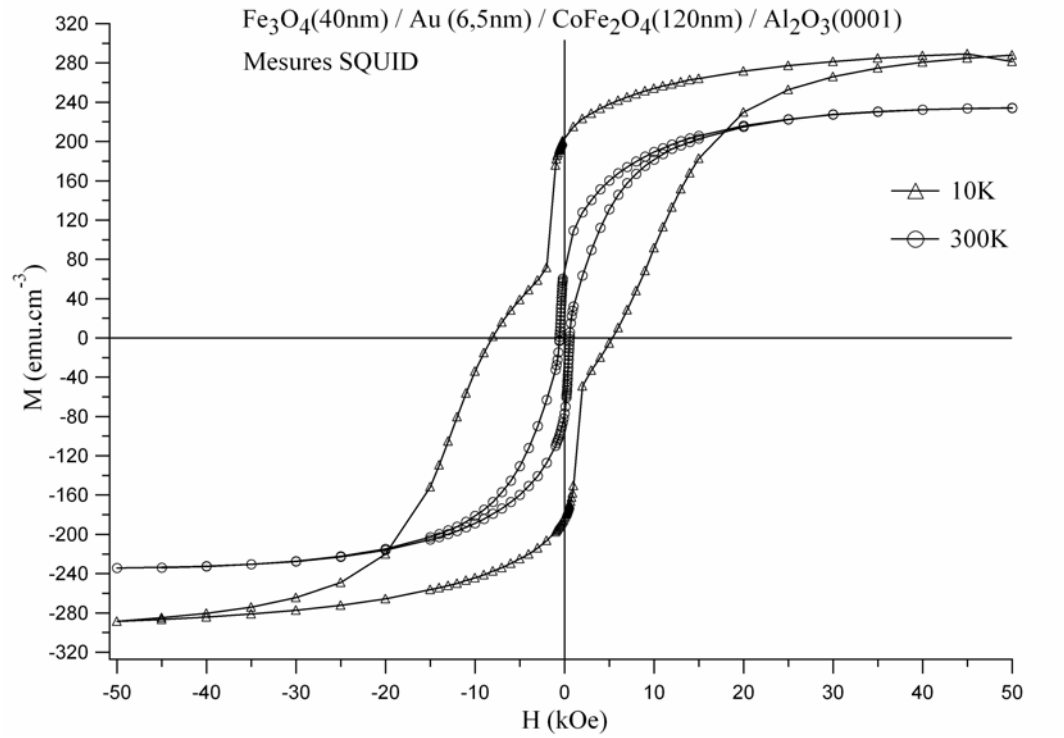


Fig.V.10 : Cycles d'hystérésis mesurés à 10K et à 300K par SQUID de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

A 300K, la configuration magnétique antiparallèle des deux ferrites apparaît faiblement. Le champ coercitif de la couche de Fe_3O_4 est proche de sa valeur en couche simple (300 Oe). Comme le retournement de $CoFe_2O_4$ est plus difficile, il n'est pas possible de déterminer précisément son champ coercitif dans la tricouche.

Le cycle d'hystérésis mesuré à 10K indique au contraire une large zone d'alignement antiparallèle des deux oxydes. Il montre toutefois que cet alignement n'est pas parfait. Le champ coercitif de Fe_3O_4 est aux alentours de 1000 Oe et coïncide à sa valeur en couche simple pour une température inférieure à T_V. Rappelons que dans notre cas, T_V est égale à 103K (cf Chapitre II). Néanmoins, on constate à cette température que la partie du cycle due à la couche de $CoFe_2O_4$ présente un important décalage de 1400 Oe le long de l'axe du champ. Ce décalage est dans la direction opposée à celle du champ appliqué pendant la descente en température. Il s'explique par une anisotropie magnétique unidirectionnelle issue de moments magnétiques bloqués sur les APBs (cf Chapitre II). La valeur de ce champ de décalage est surprenante mais correspond aux mesures de Chambers pour lesquelles un décalage du cycle de 1300 Oe a été relevé à 125K sur un film de $CoFe_2O_4$ de 110nm d'épaisseur [CHA02]. Comme prévu, le champ coercitif moyen de la couche de $CoFe_2O_4$ a fortement augmenté et atteint en moyenne 6700 Oe à 10K permettant une configuration antiparallèle des deux couches magnétiques.

Précisons aussi que le cycle mineur de la couche de Fe_3O_4 est centré par rapport à l'axe du champ à 300K et légèrement décalé d'une valeur de 100 Oe à 10K. Ce décalage, dont l'origine est identique à celle donnée pour $CoFe_2O_4$, a été observé dans les couches simples et disparaît à des températures supérieures à T_V. Les études structurales

montrent que la couche métallique parfaitement plane et continue exclut des couplages magnétiques de type « pinholes » ou « peau d'orange ». De plus, les ferrites sont isolantes à basse température et limitent fortement un couplage de type R.K.K.Y.. Comme les valeurs du champ coercitif de Fe_3O_4 correspondent également à celles des couches simples, il ne semble pas y avoir de couplage magnétique entre les deux oxydes à travers le film métallique.

III.3.1.c. Mesures de transport électrique

i. Comportement en température

La figure V.11 présente la courbe de résistivité de la tricouche Fe_3O_4/Au/$CoFe_2O_4$ en fonction de la température sans champ magnétique externe. L'allure de la courbe est caractéristique d'une conduction métallique. La valeur de la résistivité à 300K est de $2{,}07.10^{-5}$ Ω.cm. Elle décroît ensuite linéairement avec la température avec une pente égale à $3{,}2.10^{-8}$ (Ω.cm).K^{-1} avant d'atteindre à 35K un palier correspondant à une résistivité résiduelle due aux défauts structuraux du film de $1{,}15.10^{-5}$ Ω.cm. La résistivité de la couche de Au est plus élevée de presque un ordre de grandeur que la valeur reportée pour le matériau massif ($2{,}2.10^{-6}$ Ω.cm) mais est celle attendue pour une couche mince métallique. Elle reste néanmoins très faible et bien moins importante que celle d'une couche simple de Fe_3O_4 ($7{,}1.10^{-3}$ Ω.cm à 300K et environ 90 Ω.cm à 60K) (cf Chapitre II). Il n'est pas aussi impossible que les résistances de contact contribue à la résistance de la couche de Au et augmente ainsi sa résistivité. Enfin, nous avoons vu que les couches de $CoFe_2O_4$ sont parfaitement isolantes. Cela confirme que le transport électrique se fait exclusivement dans le métal.

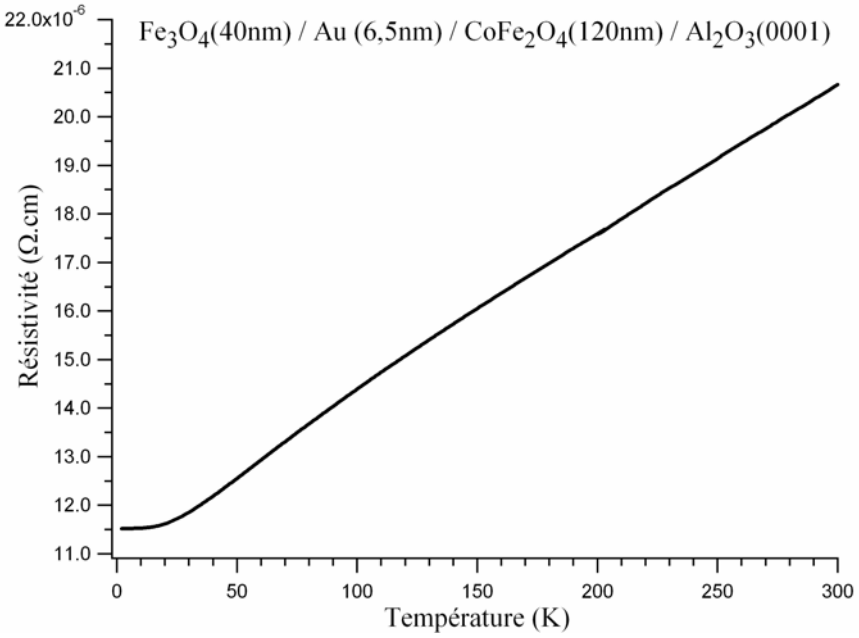


Fig.V.11 : Mesure de la résistivité en fonction de la température à champ nul de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

ii. Comportement sous champ

Les courbes de magnétorésistance *MR* en fonction du champ (*MR*=f(*H*)) ont été réalisées à plusieurs températures (10K, 50K, 90K et 130K) (figure V.12). Le champ *H* est appliqué parallèlement au courant suivant une direction <110> dans le plan. Nous constatons une variation de la résistivité avec le champ magnétique : en partant d'un champ de départ de 60 kOe, la résistivité s'accroît légèrement avec la diminution de *H* avant de présenter une augmentation brusque pour un champ compris entre - 400 Oe et - 1000 Oe suivant la température. Elle atteint ensuite un palier avant de diminuer lentement et retrouver sa valeur minimale à - 60 kOe. Une courbe légèrement dissymétrique est observée en faisant varier H de - 60 kOe à 60 kOe.

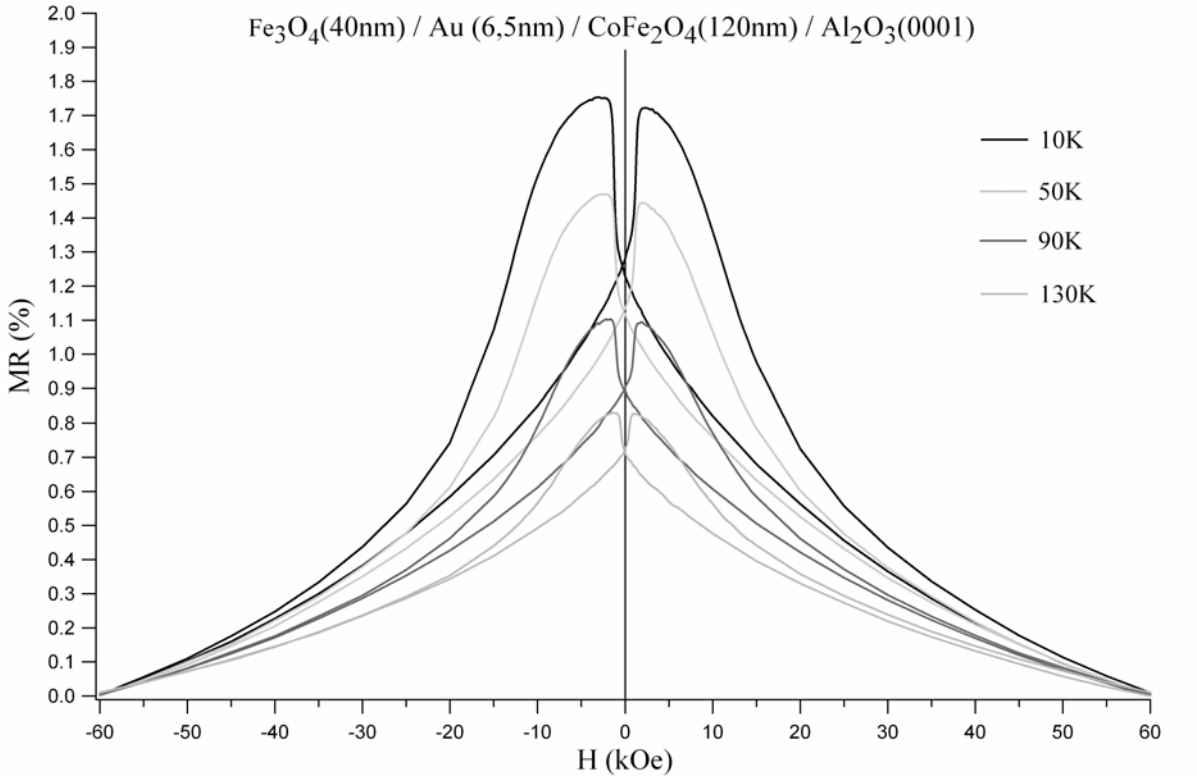


Fig.V.12 : Mesure de la résistivité en fonction du champ magnétique à 10K, 50K, 90K et 130K de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001). Le champ appliqué est parallèle au courant.

La GMR mesurée est positive. Sa valeur maximale augmente de façon linéaire avec la diminution de la température (figure V.13). De 0,83% à 130K, elle est en moyenne de 1,75% à 10K avec un accroissement de 0,3 % tout les 40K. La plage de forte résistivité (i.e. la largeur du pic) devient plus grande aux basses températures et s'explique par une zone d'alignement antiparallèle plus importante sur le cycle d'hystérésis (figure V.10). La brusque augmentation de la résistivité intervient à des champs proches de 1000 Oe pour T=10K, 50K ou 90K, et vers 300 Oe pour T=130K. Ces champs correspondent au champ coercitif de Fe_3O_4 qui évolue entre $T<T_V$ et $T>T_V$. Ceci

montre que le retournement de la couche de Fe_3O_4 provoquant un alignement antiparallèle des aimantations est responsable du saut de magnétorésistance. La résistivité diminue ensuite plus lentement pendant le retournement de la couche de $CoFe_2O_4$ qui semble plus difficile en accord avec le cycle d'hystérésis présenté sur la figure V.10. Soulignons que les mesures révèlent une magnétorésistance à 130K, température supérieure à T_V pour laquelle Fe_3O_4 serait susceptible de participer au courant électrique. Mais les électrons semblent donc confinés dans la couche métallique même à $T>T_V$. du fait des différences de conductivité.

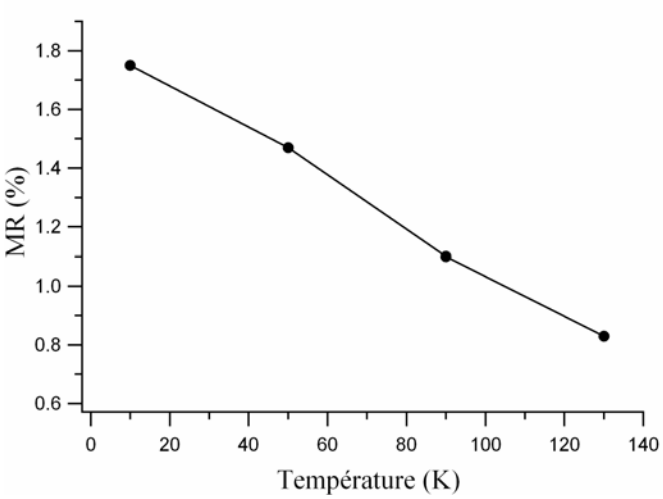


Fig.V.13 : Evolution de la GMR en fonction de la température de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Si l'on s'intéresse plus précisément à la forme de chaque pic de *MR*, on constate qu'ils sont dissymétriques. Rappelons tout d'abord que le refroidissement est effectué sous un champ de 60 kOe. On constate que l'ensemble des courbes est décalé par rapport à l'axe du champ d'environ 100 Oe pour $T<T_V$. Ce décalage correspond à celui du cycle mineur de Fe_3O_4 précédemment décrit. De plus, les pics de « gauche » sont plus larges que les pics de « droite » et leurs valeurs maximales sont légèrement supérieures (0,03% à 10K). Cette dissymétrie s'atténue avec l'augmentation de la température et s'explique par le décalage du cycle de $CoFe_2O_4$ également. La différence de *MR* entre les pics peut être comprise en tenant compte du retournement difficile de la couche de $CoFe_2O_4$. Il n'y a donc jamais une configuration magnétique antiparallèle parfaite, auquel cas la GMR mesurée serait certainement plus importante. Le décalage pour $CoFe_2O_4$ est beaucoup plus important que celui de Fe_3O_4 et crée des zones « d'alignement antiparallèle » plus ou moins larges. Dans une zone large, l'alignement antiparallèle tend à devenir parfait et accroît la résistivité. La plage antiparallèle de « gauche » est ainsi plus large que celle de « droite » et augmente la largeur des pics correspondants (figure V.10). Enfin, la forme des courbes à fort champ montre que la résistivité continue de diminuer et atteint difficilement un palier de saturation. Cet effet est dû à la difficulté de saturer l'aimantation des ferrites (cf Chapitre II).

Nous avons comparé les mesures effectuées à 10K et à 130K avec un champ parallèle et perpendiculaire au courant (figure V.14). Les courbes de GMR présentent un profil identique quelle que soit la température avec des valeurs sensiblement égales. La configuration adoptée pour les mesures n'a aucun effet sur la magnétorésistance : l'AMR n'intervient donc pas dans le phénomène observé.

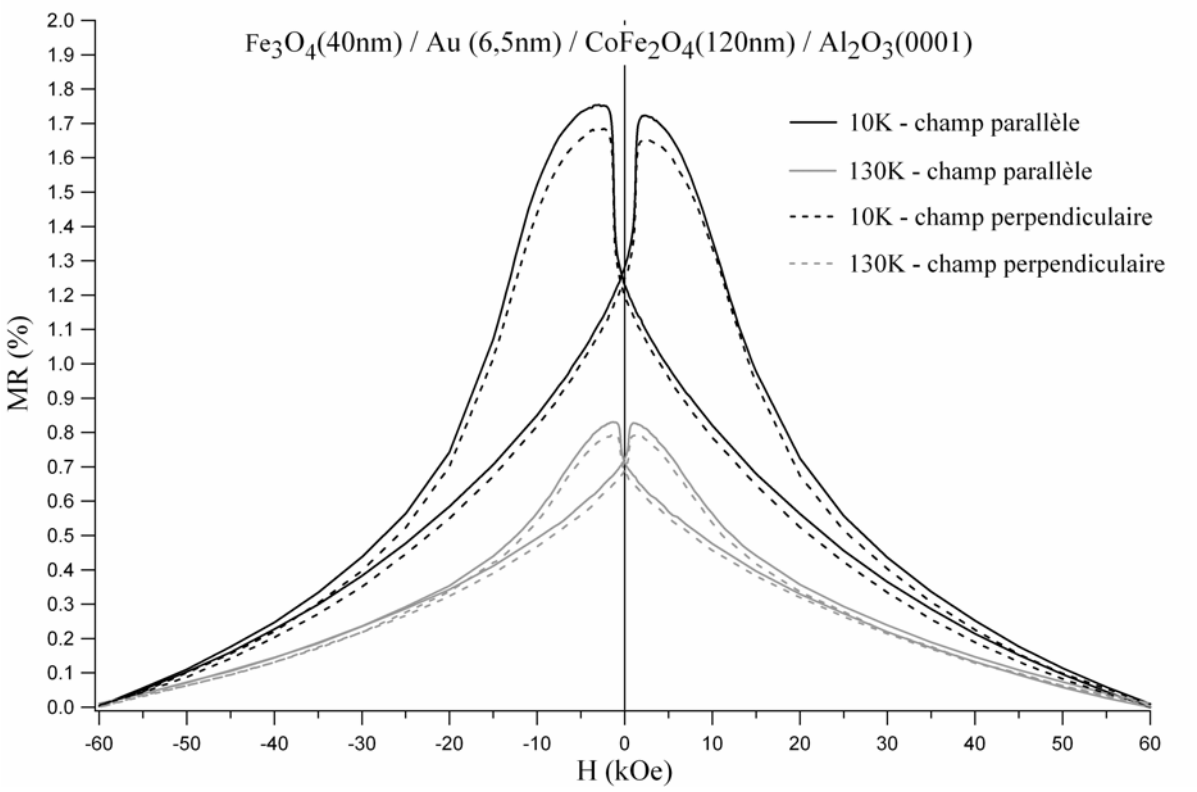


Fig.V.14 : Comparaison des mesures de la résistivité en fonction du champ magnétique à 10K et 130K de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001) entre un champ parallèle et un champ perpendiculaire au courant.

III.3.2. Fe_3O_4/Pt/$CoFe_2O_4$

III.3.2.a. Propriétés structurales

Nous avons étudié deux systèmes Fe_3O_4(40nm)/Pt/$CoFe_2O_4$(120nm)/Al_2O_3(0001) avec des épaisseurs différentes de Pt : 2nm et 5nm. Les observations MET de chaque tricouche montrent des films continus, homogènes et sans rugosité apparente (figures V.15 et V.16). Pour le système avec la plus fine épaisseur de Pt (2nm), la simulation de la réflectivité X indique une rugosité inférieure à 0,5nm pour chaque interface métal/oxyde (figure V.17). L'épaisseur moyenne réelle du film de Pt est égale à 2,1nm.

Les clichés RHEED sont identiques pour les deux systèmes. La figure V.18 présente ceux obtenus après chaque étape de croissance de la tricouche avec 2nm de Pt. Les raies fines et allongées prouvent la faible rugosité des couches. Ils permettent

également de déterminer les relations d'orientation entre chaque matériau : Fe_3O_4 (111) [$\bar{1}$10] // Pt (111) [$\bar{1}$10] // $CoFe_2O_4$ (111) [$\bar{1}$10] // Al_2O_3 (0001) [$\bar{1}$100].

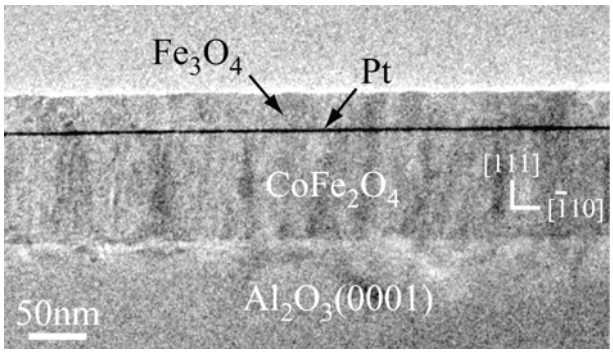


Fig.V.15 : Cliché MET en section transverse de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

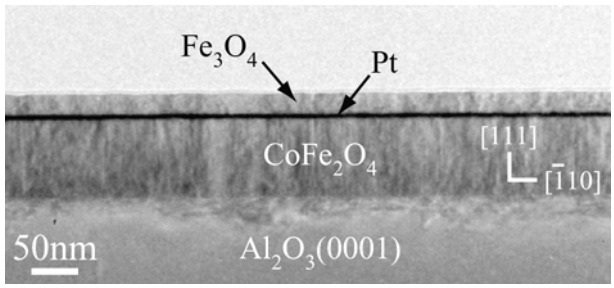


Fig.V.16 : Cliché MET en section transverse de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

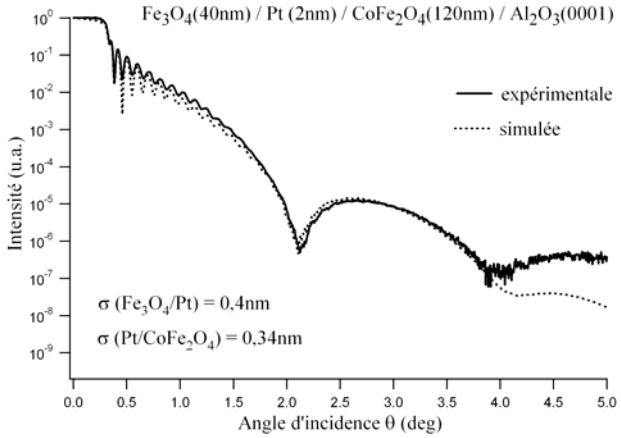


Fig.V.17 : Réflectivité X de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

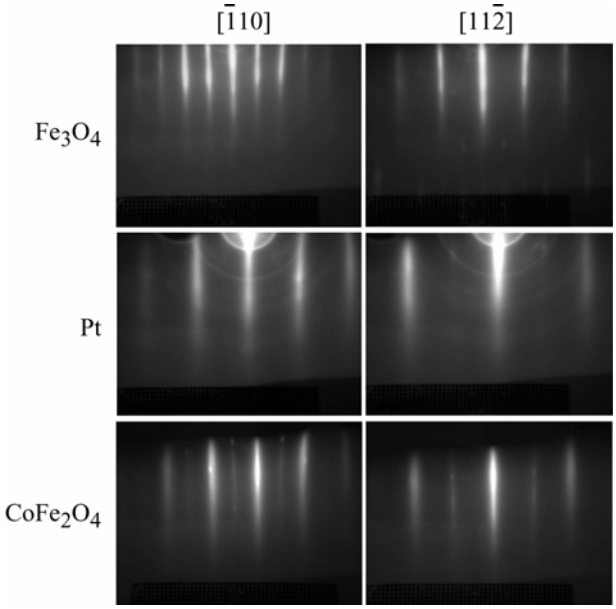


Fig.V.18 : Clichées RHEED de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Nous avons réalisé des études par MEHR de la couche métallique et des interfaces métal/oxyde (figures V.19 et V.20). Les clichés rendent compte de la qualité épitaxiale de l'ensemble des tricouches et mettent en évidence des interfaces rectilignes et séparées, sans phase étrangère à cette échelle. Quelle que soit son épaisseur, la couche de Pt « insérée » entre les deux oxydes est monocristalline, sans défaut apparent et complètement relaxée. Les spectres de diffraction X $\theta/2\theta$ indiquent une relaxation complète du platine dès la plus faible épaisseur (2nm). De plus, le traitement des images MEHR par la méthode des phases révèle un réseau de dislocation de misfit dont le pas est égal à la valeur théorique (2,12nm). La figure V.20 montre cette analyse d'image réalisée sur la tricouche avec 5nm de Pt.

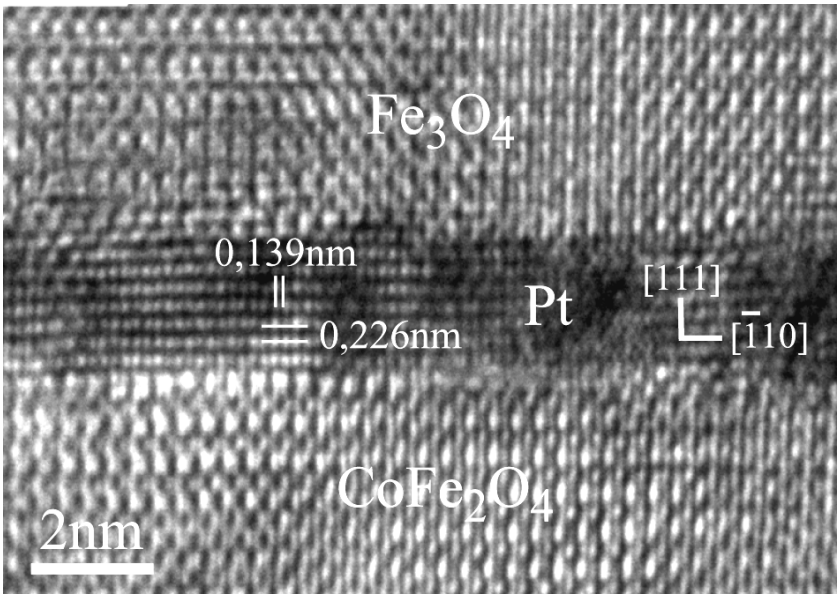


Fig.V.19 : Cliché MEHR en section transverse de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

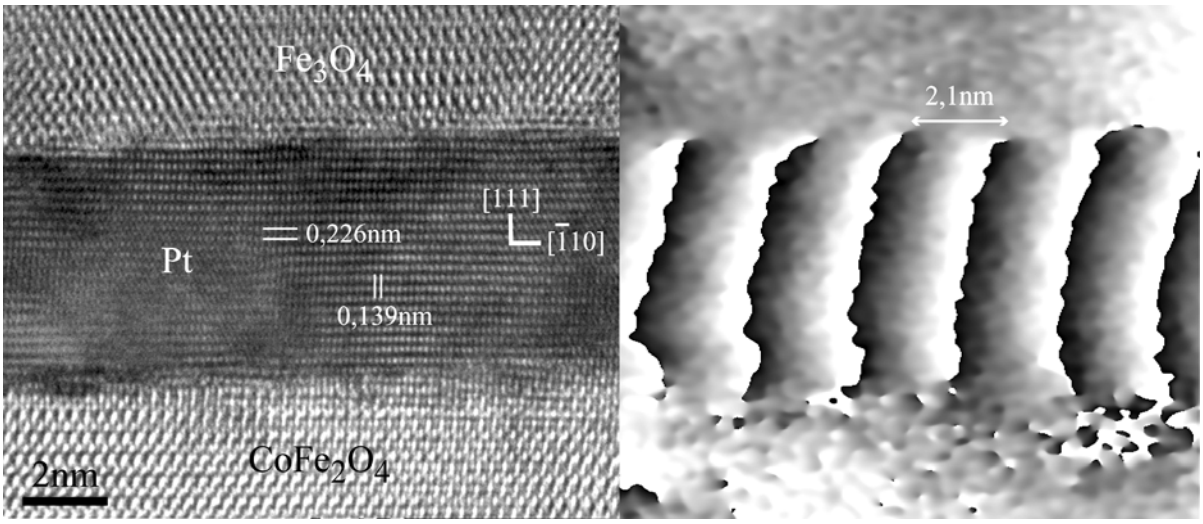


Fig.V.20 : Cliché MEHR en section transverse et image de phase associée de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001) : la période moyenne de l'espacement des dislocations à l'interface vaut environ 2,1nm et correspond à la valeur théorique.

Ainsi, les systèmes avec Pt comme film métallique présentent de très bonnes qualités structurales. Les couches sont monocristallines et épitaxiées avec des interfaces planes et parfaitement délimitées. Aucune contrainte épitaxiale n'a été relevée et la variation d'épaisseur de Pt ne crée aucune différence entre les propriétés structurales des tricouches. En comparant avec le système précédent, nous pouvons préciser que la nature du film métallique (Au ou Pt) n'a pas d'influence sur la qualité de la structure du système.

III.3.2.b. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des systèmes Fe_3O_4/Pt(2nm ou 5nm)/$CoFe_2O_4$ sont similaires à celle de la tricouche avec Au. Les cycles d'hystérésis à 300K et à 10K de chaque système sont présentés sur les figures V.21 et V.22.

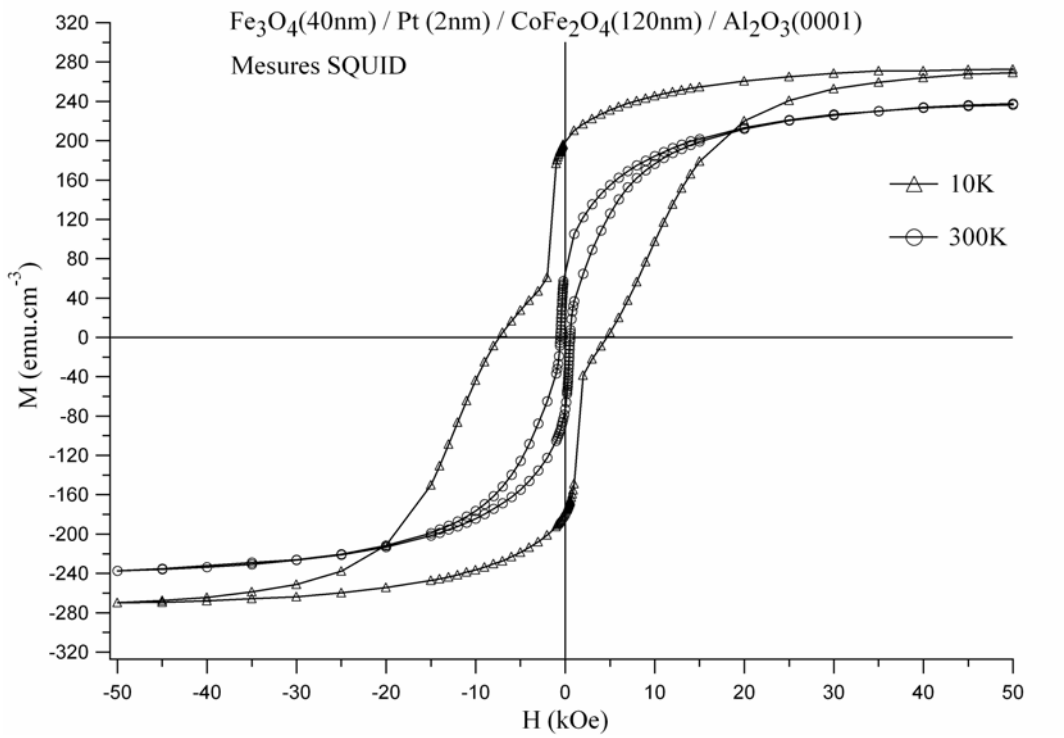


Fig.V.21 : Cycles d'hystérésis mesurés à 10K et à 300K par SQUID de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

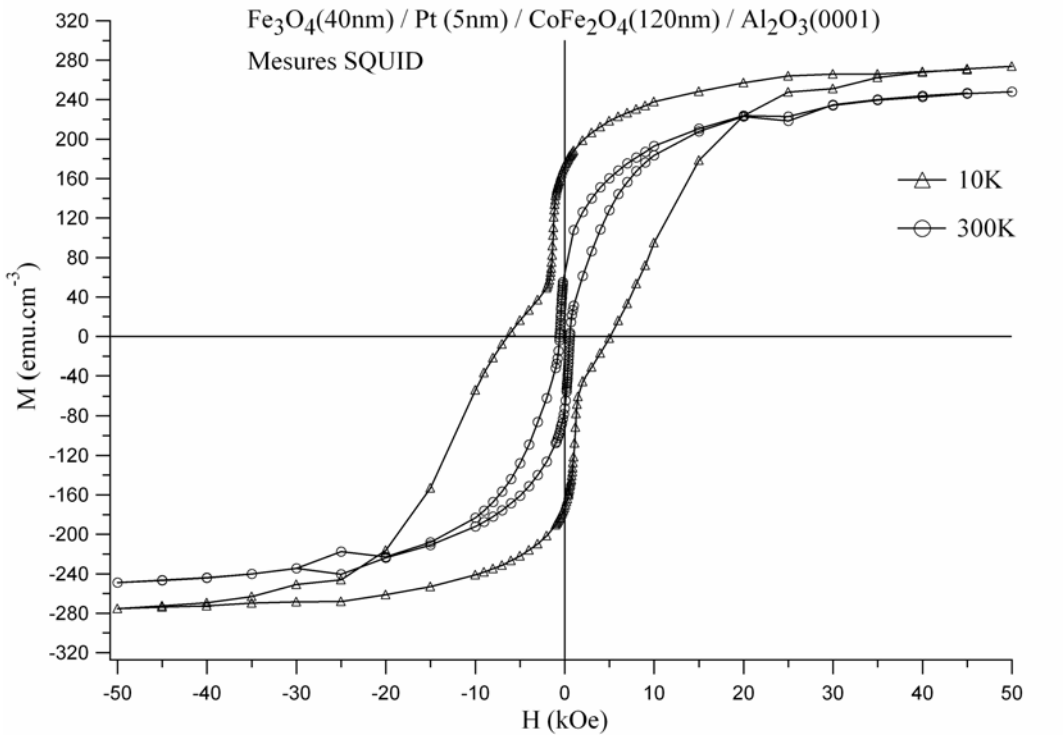


Fig.V.22 : Cycles d'hystérésis mesurés à 10K et à 300K par SQUID de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Les aimantations à saturation M_S de chaque système valent 240 emu.cm^{-3} à 300K et 275 emu.cm^{-3} à 10K. A 300K, elles correspondent à la somme des contributions relatives de chaque ferrite et indiquent que la totalité des couches d'oxyde participent aux propriétés magnétiques. Il est difficile de procéder de manière identique à 10K sans connaître les caractéristiques magnétiques de Fe_3O_4 et $CoFe_2O_4$ à cette température.

Pour les deux tricouches, la configuration magnétique antiparallèle entre les oxydes apparaît faiblement à 300K et de manière beaucoup plus prononcée à 10K. Les champs coercitifs de la couche de Fe_3O_4 coïncident avec les valeurs relevées sur les couches simples de Fe_3O_4 : 300 Oe à 400 Oe à 300K et environ 1000 Oe à 10K. Le cycle mineur de Fe_3O_4 est centré par rapport à l'axe du champ à 300K et décalé d'environ 100 Oe à 10K, comme pour les couches simples (cf Chapitre II). Ces résultats corrélés aux études structurales tendent à montrer qu'il n'existe pas de couplage magnétique de type « pinholes » ou « peau d'orange » entre les deux oxydes à travers le platine, même pour l'épaisseur de Pt la plus fine (2nm).

A faible température, la partie du cycle due à l'aimantation de la couche de $CoFe_2O_4$ présente toujours un important décalage par rapport à l'axe du champ dans une direction opposée à celle du champ appliqué pendant la descente en température. La forte augmentation du champ coercitif de $CoFe_2O_4$ avec la diminution de la température crée un large alignement antiparallèle entre les deux ferrites dans chaque système. Le retournement de $CoFe_2O_4$ est plus difficile et ne permet pas de déterminer précisément un champ coercitif unique. A 10K, il semble néanmoins atteindre une valeur moyenne aux alentours de 6000 Oe dans les deux tricouches.

III.3.2.c. Mesures de transport électrique

i. Comportement en température

Nous avons mesuré la résistivité de chaque tricouche à champ nul en fonction de la température (figures V.23 et V.24). Des différences apparaissent selon l'épaisseur de la couche de Pt. Pour le système ayant la plus forte épaisseur de Pt (5nm), la résistivité présente un comportement parfaitement métallique (figure V.23) : à 300K, elle est égale à 4,56.10^{-5} Ω.cm, puis décroît linéairement avec la température avec une pente de 9,8.10^{-8} (Ω.cm).K^{-1} avant d'atteindre un palier entre 30K et 40K. Ce palier correspondant à la résistivité résiduelle se situe à 1,84.10^{-5} Ω.cm. Les valeurs mesurées sont proches de la résistivité massive du platine (1,04.10^{-5} Ω.cm). Sachant que $CoFe_2O_4$ est isolant et que Fe_3O_4 possède une résistivité supérieure à celle de Pt de 2 et 6 ordres de grandeur à 300K et à 60K respectivement (cf Chapitre II), ces résultats indiquent que le courant électrique est parfaitement confiné dans la couche métallique pour ce système.

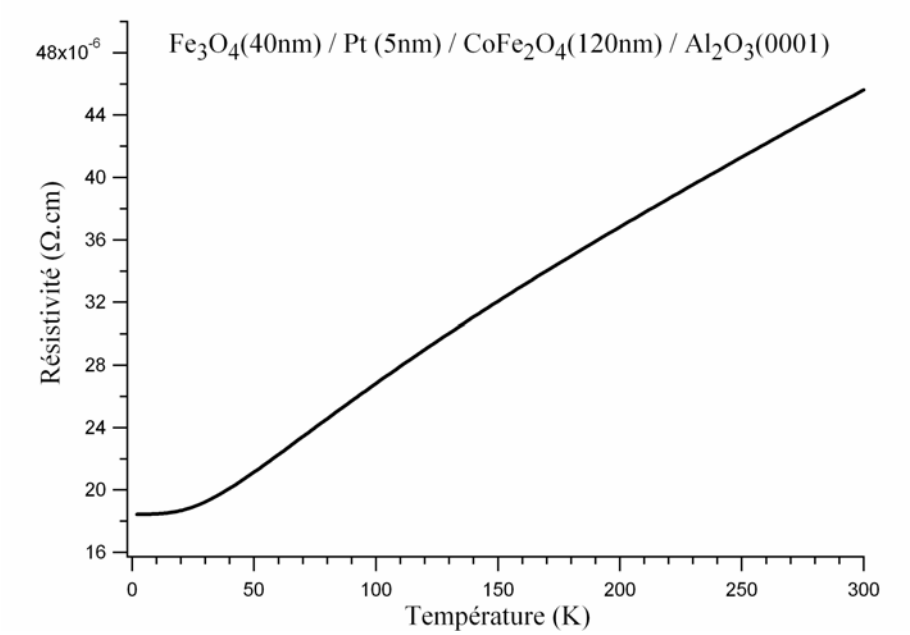


Fig.V.23 : Mesure de la résistivité en fonction de la température à champ nul de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Néanmoins, la courbe obtenue sur la tricouche avec la plus faible épaisseur de Pt (2nm) n'a pas complètement l'allure attendue pour un comportement métallique (figure V.24). En effet, la résistivité ne diminue pas linéairement avec la température mais montre un « renflement » vers des températures comprises entre 100K et 120K. Elle redevient ensuite linéaire avant de saturer aux très basses températures. A 300K, la résistivité du système vaut $5{,}79.10^{-5}$ Ω.cm et atteint un palier situé à une valeur moyenne de $4{,}6.10^{-5}$ Ω.cm à partir de 30K. La pente de la courbe entre 40K et 100K est égale à $6{,}7.10^{-8}$ (Ω.cm).K^{-1}. Ce comportement original peut être en partie expliqué par une contribution de Fe_3O_4 dans le transport électrique. Après la lithographie, des électrodes sont connectées à l'ensemble de la tricouche pour effectuer les mesures de transport. Au-dessus de T_V, la faible épaisseur de la couche de Pt (9 à 10 plans atomiques) permet le passage d'une partie du courant dans la couche de Fe_3O_4 qui n'est pas totalement isolante ($\rho=7{,}1.10^{-3}$ Ω.cm à 300K). La résistance associée à ce système est plus élevée que celle de la tricouche avec Au : la résistivité propre du métal est plus importante et la couche est plus fine. Mais l'augmentation de la résistivité de Fe_3O_4 avec la diminution de la température (notamment à partir de 110K) confine les électrons dans Pt et permet de retrouver un comportement parfaitement métallique. La valeur de la résistivité résiduelle est un peu plus élevée que celle du système élaboré avec une épaisseur de Pt plus importante et s'explique par l'effet « couche mince » : les défauts structuraux du film contribuent de façon plus prononcée à la résistivité quand son épaisseur diminue. Cependant, si le transport électrique se fait en partie dans la magnétite à température ambiante, il semble que le courant soit parfaitement confiné dans la couche métallique aux basses températures.

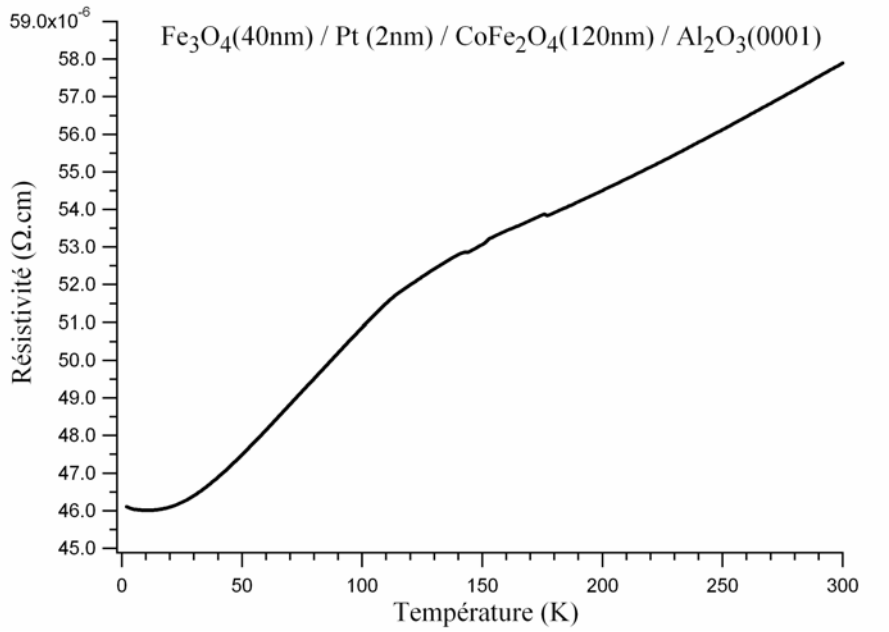


Fig.V.24 : Mesure de la résistivité en fonction de la température à champ nul de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

ii. Comportement sous champ

Nous avons mesuré la résistivité en fonction du champ magnétique à plusieurs températures sur les deux systèmes (figures V.25 et V.28). Le champ est parallèle au courant. Pour la tricouche avec la plus faible épaisseur de Pt (2nm), les courbes ont été réalisées à 10K, 50K, 90K et 130K (figure V.25). Pour le système avec 5nm de Pt, les températures analysées sont 10K, 130K, 200K et 300K (figure V.28). Les courbes sont tracées en fonction du champ et du pourcentage de magnétorésistance *MR*.

Commençons par étudier les résultats obtenus sur la tricouche avec 2nm de Pt : la résistivité varie avec le champ magnétique de la même façon que dans le système avec Au. L'amplitude de magnétorésistance est un peu faible ici : de 0,9% à 130K, elle augmente jusqu'à 1,3% à 10K. La figure V.26 montre que l'accroissement de *MR* est toujours linéaire avec la diminution de la température. Les pics s'élargissent aux basses températures et correspondent à une zone de configuration magnétique antiparallèle plus importante sur le cycle d'hystérésis (figure V.21). L'augmentation de la résistivité en fonction du champ est tout d'abord assez lente (le retournement difficile de $CoFe_2O_4$ commence très lentement) puis devient plus rapide pour des champs correspondant au champ coercitif de Fe_3O_4 : 1000 Oe pour $T<T_V$ et environ 300 Oe pour $T>T_V$. Le maximum de *MR* est atteint dans la zone d'alignement antiparallèle des deux ferrites.

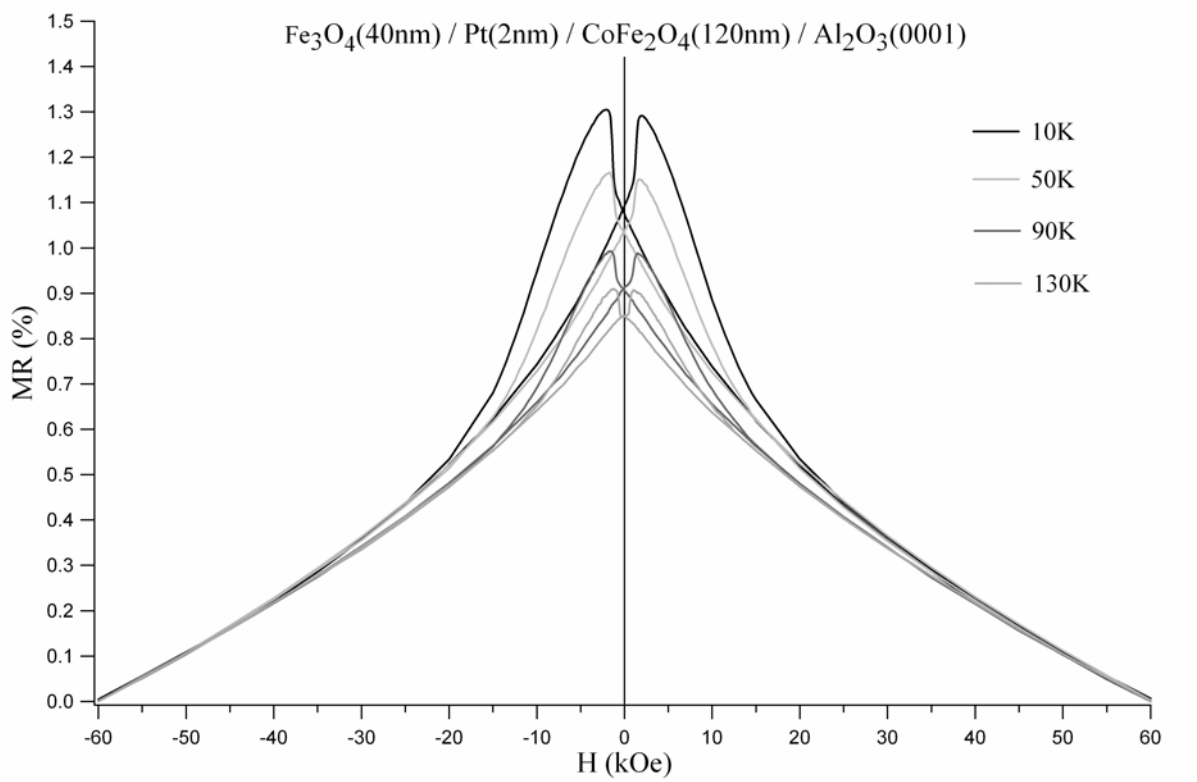


Fig.V.25 : Mesure de la résistivité en fonction du champ magnétique à 10K, 50K, 90K et 130K de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001). Le champ appliqué est parallèle au courant.

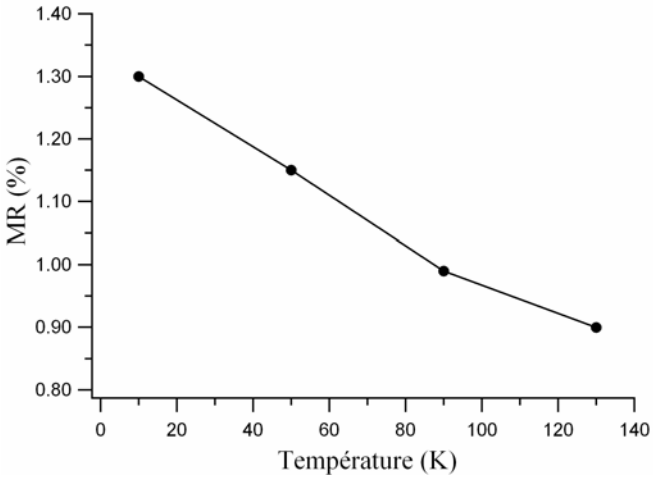


Fig.V.26 : Evolution de la GMR en fonction de la température de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Les pics ont une forme légèrement différente de celle observée pour la tricouche avec Au. Ils sont plus « pointés », le palier de forte résistivité étant moins large. Cependant, les caractéristiques sont similaires : décalage des courbes de 100 Oe par rapport à l'axe du champ, dissymétrie des pics... qui disparaissent également avec l'augmentation de la température. Elles s'expliquent à partir des cycles d'hystérésis

identiques quelle que soit la nature du métal (figures V.10 et V.21). Notons que même à 130K (i.e. pour $T > T_V$), la GMR subsiste dans la tricouche Fe_3O_4/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$.

Néanmoins, en comparant les mesures réalisées à 10K et à 130K avec un champ parallèle et perpendiculaire au courant (figure V.27), nous avons constaté d'importantes variations. L'allure des courbes et les valeurs de *MR* sont très différentes et montrent l'existence d'une AMR s'ajoutant en plus à la magnétorésistance décrite précédemment. Avec un champ perpendiculaire au courant, la magnétorésistance maximale apparaît aux mêmes champs mais vaut 2,2% à 10K et 1,7% à 130K, soit près de 1% supérieure à celle obtenue avec un champ parallèle. Les pics sont plus fins et présentent une variation moins abrupte de la résistivité lors du retournement de la couche de Fe_3O_4. Ces résultats indiquent que la couche de Pt est certainement polarisée par les oxydes magnétiques. Cette polarisation est issue d'un décalage des bandes *d* au niveau de Fermi et génère une AMR. De plus, on ne peut pas totalement exclure un couplage magnétique entre les deux oxydes même si la couche de Pt est 2D et que les zones d'alignement antiparallèle apparaissent relativement larges sur le cycle d'hystérésis. En effet, la présence de domaines magnétiques dans les ferrites peut créer un couplage magnétostatique entre les couches, couplage d'autant plus favorisé que l'épaisseur du film métallique est faible (2nm) [THO00].

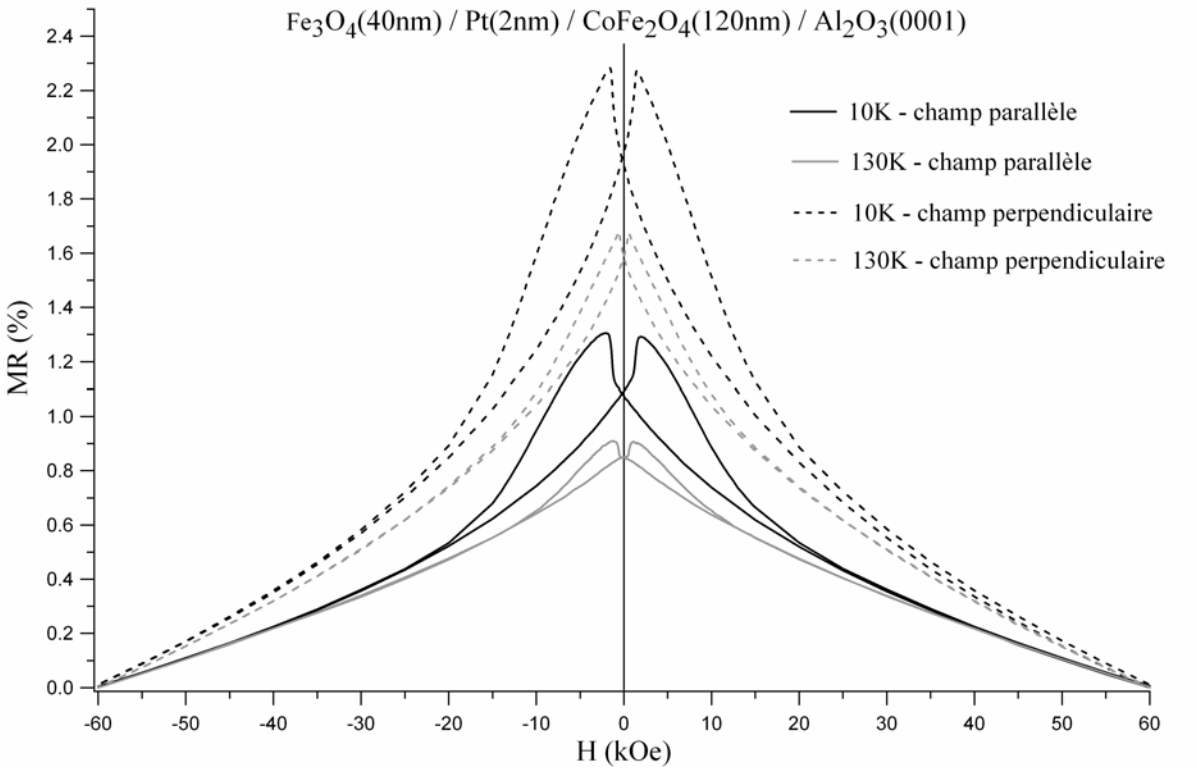


Fig.V.27 : Comparaison des mesures de la résistivité en fonction du champ magnétique à 10K et 130K de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001) entre un champ parallèle et un champ perpendiculaire au courant.

Les propriétés de transport évoluent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de Pt. La figure V.28 montre les courbes de *MR* réalisées à 10K, 130K, 200K et 300K pour le système avec 5nm de Pt. L'amplitude de la magnétorésistance pour $T > T_V$ est très faible, voire quasiment nulle : elle vaut 0,1% à 300K et 0,35% à 130K. Aucun pic réellement défini n'apparaît et ces courbes, variant linéairement avec le champ ne montrent pas une évolution de la résistivité liée à un alignement antiparallèle des deux ferrites. La courbe à 10K (i.e. pour $T < T_V$) est différente des autres : elle possède deux pics distincts et la valeur maximale de *MR* atteint 1,3% pour un champ de 1000 Oe. Cependant, on ne distingue pas de plages de forte résistivité bien que le cycle d'hystérésis associé montre des zones relativement larges de configuration magnétique antiparallèle (figure V.22). La tricouche avec 5nm de Pt ne présente donc pas de GMR d'interface telle que nous l'avons définie dans le chapitre introductif.

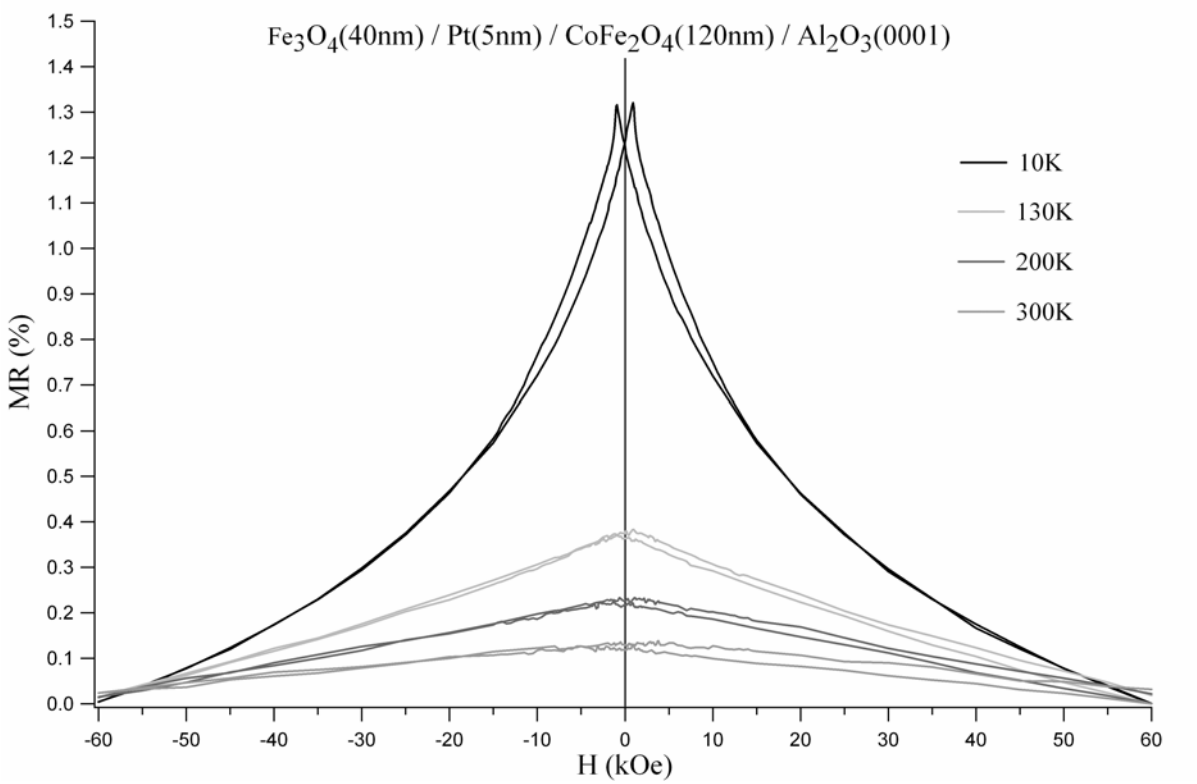


Fig.V.28 : Mesure de la résistivité en fonction du champ magnétique à 10K, 130K, 200K et 300K de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001). Le champ appliqué est parallèle au courant.

Nous avons comparé les mesures réalisées en champ parallèle et en champ perpendiculaire au courant à 10K et 130K (figure V.29). Les résultats diffèrent peu : les valeurs obtenues en champ perpendiculaire sont légèrement supérieures (+0,2%) à celles mesurées en champ parallèle et les profils de *MR* sont similaires pour les deux configurations quelle que soit la température. L'AMR est ici moins importante que celle de la tricouche avec une épaisseur inférieure de Pt.

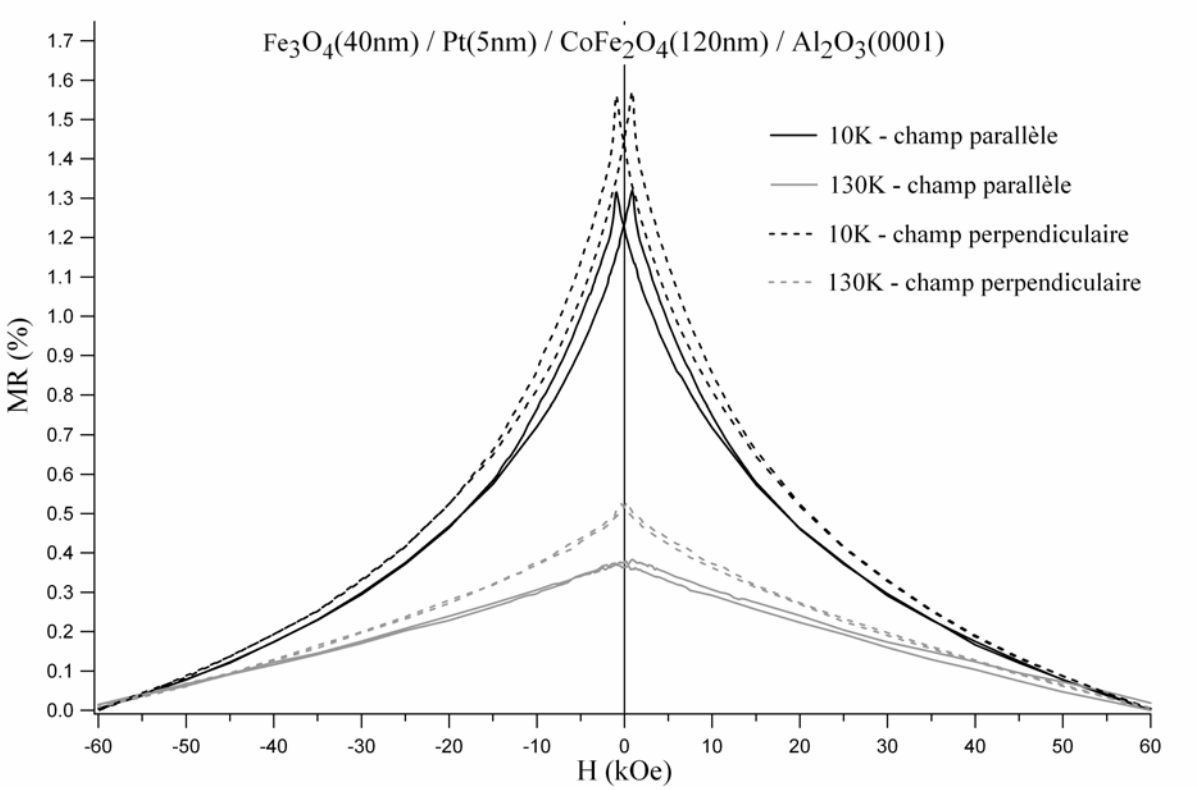


Fig.V.29 : Comparaison des mesures de la résistivité en fonction du champ magnétique à 10K et 130K de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001) entre un champ parallèle et un champ perpendiculaire au courant.

IV. DISCUSSION

IV.1. Résumés des résultats

Nous avons tout d'abord étudié les propriétés structurales de la tricouche Fe_3O_4/Pt(10nm)/$CoFe_2O_4$/MgO(001) obtenues dans une direction de croissance [001]. Les films de $CoFe_2O_4$ et de Pt sont parfaitement épitaxiés. Cependant, la couche métallique doit être suffisamment épaisse pour être plane et continue. De plus, la couche de Fe_3O_4 ne reprend pas l'épitaxie sur le Pt mais présente une texturation [111]. Ainsi, ce système ne possède pas toutes les conditions requises pour poursuivre une étude approfondie de ses propriétés magnétiques et de transport.

Les trois systèmes auxquels nous nous sommes plus particulièrement intéressés sont élaborés suivant une direction de croissance [111] sur Al_2O_3(0001) : Fe_3O_4/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$, Fe_3O_4/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$ et Fe_3O_4/Pt(5nm)/$CoFe_2O_4$. Les études structurales ont mis en évidence une très bonne qualité épitaxiale, avec des interfaces métal/oxyde abruptes et planes (≈ 0,5nm à 0,7nm de rugosité moyenne). Dans chaque cas, la couche métallique est complètement relaxée. Les cycles d'hystérésis de chaque tricouche montrent à faible température des zones de configuration magnétique

antiparallèle entre les deux ferrites relativement larges mais non parfaites. Les conditions que nous nous étions fixées au début sont respectées et nous avons donc étudié les propriétés de transport de ces systèmes. L'évolution de la résistivité en fonction de la température indique un comportement parfaitement métallique pour la tricouche avec Au et celle avec 5nm de Pt. Pour la tricouche avec 2nm de Pt, il semble y avoir à $T>T_V$ une petite contribution de Fe_3O_4 qui disparaît aux basses températures. Les valeurs de résistivité sont proches de celles de chaque métal et confirment que les électrons sont confinés dans la couche métallique. Les mesures de la résistivité en fonction du champ révèlent à 10K une GMR positive respectivement de 1,8% et 1,3% pour les systèmes avec Au - 6,5nm et Pt - 2nm. La GMR disparaît dans la tricouche avec 5nm de Pt. La polarisation du platine entraîne l'apparition d'une AMR dans les systèmes incluant ce métal.

IV.2. Nature de la GMR mesurée

IV.2.1. Quelques résultats issus de la littérature

A notre connaissance, très peu de travaux ont été réalisés sur des systèmes similaires.

Kida *et al.* ont élaboré des tricouches Co(5nm)/M(M=Cu,Pt)(3nm)/Fe_3O_4(100nm) sur MgO(001) par pulvérisation cathodique [KID04]. Les auteurs ne donnent pas d'informations sur les propriétés structurales de ces systèmes. Les mesures de magnétotransport indiquent une très faible GMR (0,7% à 4K) dans la tricouche avec Cu mais seulement de l'AMR dans la tricouche avec Pt.

Van Dijken *et al.* ont mené une étude comparative des propriétés de transport entre les vannes de spin Fe_3O_4(20nm)/Au(5nm)/Fe_3O_4(60nm) et Au(2nm)/Fe(10nm)/Au(5nm)/Fe_3O_4(30nm) déposées sur MgO(001) par pulvérisation cathodique [DIJ04]. La première couche de Fe_3O_4 est épitaxiée sur MgO(001) mais les couches de Au et de Fe_3O_4 suivantes sont texturées suivant la direction [111] et celle de Fe sans orientation préférentielle. Dans la tricouche Fe_3O_4/Au/Fe_3O_4, les mesures de magnétotransport en champs parallèle et perpendiculaire au courant ne montrent pas de GMR à température ambiante mais révèlent seulement une faible AMR. Selon les auteurs, l'absence de GMR s'explique par un retournement simultané des deux couches de Fe_3O_4 et l'apparition de l'AMR par une contribution mineure de Fe_3O_4 au transport électrique. Cependant, en remplaçant une des couches de Fe_3O_4 par une couche mince de Fe de champ coercitif plus faible, les configurations antiparallèles rendues possibles engendrent une faible GMR négative de - 0,05% à 300K et - 0,16% à 90K. Dans ce système, les électrons traversent la couche de Fe mais sont réfléchis à l'interface Au/Fe_3O_4. Van Dijken *et al.* pensent que cette GMR négative est due à des coefficients d'asymétrie de spin α inversés. Dans la

couche de Fe et à l'interface Fe/Au, $\alpha = \frac{\rho_\uparrow}{\rho_\downarrow} > 1$, la résistivité des électrons majoritaires est supérieure à celle des électrons minoritaires. Mais à l'interface Au/Fe_3O_4, $\alpha < 1$, i.e. la résistivité des électrons majoritaires devient inférieure à celle des électrons minoritaires. Ainsi, les électrons majoritaires provenant de la couche de Fe et de l'interface Fe/Au ne sont pas diffusés par l'interface Au/Fe_3O_4 pour un alignement antiparallèle des aimantations : la résistivité diminue. La discrimination en spin induite par l'interface Au/Fe_3O_4 est donc négative. Notons qu'elle a le même signe que la polarisation dans Fe_3O_4 (cf chapitre II).

Les deux études que nous venons de décrire mettent en évidence une faible GMR atteignant au mieux 0,7% à 4K sur des systèmes incluant Fe_3O_4 et une autre couche ferromagnétique (Co ou Fe) séparées par une couche métallique non magnétique (Pt, Cu ou Au). Selon les auteurs, cette GMR est due en partie à une discrimination en spin par les réflexions des électrons à l'interface métal/Fe_3O_4. Mais la couche ferromagnétique elle - même et son interface avec la couche métallique contribuent aussi à la GMR. Il est même étonnant que cette dernière ne soit pas plus importante. De plus, les auteurs ne détaillent pas l'état structural des interfaces et ne discutent pas sur la nature spéculaire ou diffusive des réflexions.

IV.2.2. GMR des systèmes Fe_3O_4/Au/$CoFe_2O_4$ et Fe_3O_4/Pt/$CoFe_2O_4$

Les résultats que nous avons obtenus sur les systèmes Fe_3O_4/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$ et Fe_3O_4/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$ montrent une GMR positive pouvant atteindre 1,8% à 10K. Dans les tricouches avec Pt, nous avons aussi constaté l'apparition d'une AMR.

Passons en revue les différentes origines possibles de cette GMR et discutons de leur influence :

i. Participation des deux oxydes magnétiques dans le transport électrique

Nous avons vu au chapitre II que les couches de $CoFe_2O_4$ étaient isolantes dès la température ambiante. A 300K, les couches de Fe_3O_4 présentent une résistivité égale à $7{,}1.10^{-3}$ Ω.cm. Elle augmente très fortement en diminuant la température pour atteindre 90 Ω.cm à 60K.

Les mesures de résistivité en fonction de la température dans les tricouches montrent un comportement métallique et des valeurs voisines des résistivités massives de chaque métal. Ces valeurs sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur à celles obtenues sur les couches minces de Fe_3O_4. Seule la tricouche avec 2nm de Pt indique une participation de Fe_3O_4 dans la conduction du système. Cette contribution de la magnétite à la conductivité disparaît en dessous de T_V (103K). A 10K, il est certain qu'elle est nulle.

Nous pensons ainsi que les électrons sont parfaitement confinés dans le film métallique et qu'un effet magnétorésistif à l'intérieur des couches de ferrite est exclu.

ii. Impuretés de Fe et de Co dans la couche métallique

Cette hypothèse est peu probable pour différentes raisons. Tout d'abord, la couche métallique est déposée à une température relativement faible (Â400°C) et limite une diffusion thermiquement activée des cations de Fe et de Co. De plus, les ferrites sont connues pour être très stables chimiquement. Les images MEHR de chaque système présentent un film métallique parfaitement homogène et épitaxié sans diffusion notable à cette échelle. En outre, dans l'hypothèse d'une diffusion cationique dans la couche métallique, la taille très réduite de ces impuretés les rendrait paramagnétiques. Notons aussi que, si ces impuretés existaient et étaient responsables d'un effet magnétorésistif, elles expliqueraient difficilement les amplitudes mesurées de GMR.

iii. Polarisation de la couche métallique

Une polarisation, synonyme d'un décalage des bandes *d* pour les métaux de transition, introduit inévitablement l'apparition d'une AMR. Les systèmes avec Pt montrent clairement l'existence d'une AMR. La couche de Pt est partiellement ou totalement polarisée (selon son épaisseur). L'AMR est absente dans les mesures de magnétotransport réalisées sur la tricouche avec Au. Ce métal est difficilement polarisable car, les bandes *d* étant complètes, seules les bandes *s* sont présentes au niveau de Fermi. Il est néanmoins possible qu'une petite polarisation existe aux interfaces Au/Oxyde mais elle contribuerait de façon très minoritaire et ne pourrait créer à elle seule une GMR de 1,8%.

Nous ne croyons pas qu'une polarisation de la couche métallique par les ferrites soit à l'origine de la GMR observée. Par ailleurs, si cela était le cas, il serait étonnant que les plus fortes valeurs de GMR soient mesurées sur le système présentant la plus faible polarisation de la couche métallique (Au).

iv. Réflexions aux interfaces métal/oxydes

Il nous semble que ce soit l'effet responsable de la GMR que nous observons dans les tricouches. Nous avons vu que le courant est parfaitement confiné dans la couche métallique monocristalline. La discrimination en spin à l'origine de la magnétorésistance ne peut être créée que lors des réflexions des électrons sur les interfaces métal/oxyde magnétique. A notre connaissance, c'est la première évidence d'une GMR uniquement due à un effet interfacial. La nature de ces réflexions (spéculaires ou diffusives) est plus difficile à déterminer. Les systèmes ont été élaborés en prenant soin de limiter au maximum la rugosité des interfaces pour favoriser les réflexions spéculaires. Les résistivités mesurées sont proches de la résistivité massive de chaque métal et confirment le nombre important de réflexions spéculaires sur les interfaces. Les valeurs

de GMR obtenues tendent ainsi à démontrer pour la première fois la dépendance en spin du coefficient de réflexions spéculaires (cf Introduction). Néanmoins, il existe certainement une rugosité à l'échelle atomique (telle que les marches atomiques) qui introduit un coefficient de réflexions diffuses. Ce coefficient est connu comme étant dépendant du spin et il est difficile d'évaluer sa participation dans la GMR. Il serait intéressant d'étudier l'évolution de cette GMR dans des tricouches avec des interfaces plus rugueuses : la comparaison des mesures permettrait d'estimer la contribution relative de chaque type de réflexions dans la discrimination en spin.

Malgré des interactions purement interfaciales dans notre cas, nous obtenons une GMR largement supérieure à celle mesurée dans les systèmes métal ferromagnétique/ métal non magnétique/Fe_3O_4 [DIJ04, KID04]. Cette différence s'explique par les qualités structurales de nos tricouches épitaxiées qui limitent les diffusions sur des défauts et augmentent le libre parcours moyen des électrons. De plus, il est possible que les configurations magnétiques antiparallèles soient meilleures dans notre cas, bien qu'elles pourront être encore bien améliorées.

On peut aussi s'interroger sur le signe des coefficients d'asymétrie de spin de chaque interface métal/oxyde. Van Dijken *et al.* pensent que la discrimination en spin de l'interface Au/Fe_3O_4 est négative [DIJ04]. Or, sur un système semblable avec Cu comme couche métallique, la GMR relevée est positive et indique ainsi que la discrimination en spin de l'interface Cu/Fe_3O_4 est positive [KID04]. La GMR que nous avons mesurée est positive. Les coefficients d'asymétrie créent donc une discrimination en spin de même signe expliquée par des interfaces métal/oxyde similaires : les ferrites ont des caractéristiques cristallographiques et une structure électronique très proches. Mais les résultats ne permettent pas de déterminer si ces discriminations en spin sont positives ou négatives et de vérifier l'hypothèse de Van Dijken *et al.* pour l'interface Au/Fe_3O_4.

IV.3. Comparaison des systèmes

IV.3.1. Influence de la nature du métal (Au ou Pt)

Si les propriétés structurales et magnétiques sont semblables pour les trois tricouches, la nature du métal a une influence sur les propriétés de transport. Effectivement, les courbes obtenues sur le système avec Au diffèrent de celles mesurées sur les systèmes avec Pt, autant par la forme des pics de résistivité que par les valeurs de *MR*. La tricouche Fe_3O_4/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$ présente une GMR positive et l'évolution de la résistivité correspond parfaitement aux configurations parallèles et antiparallèles déduites du cycle d'hystérésis associé. Les mesures en champ parallèle et en champ perpendiculaire se superposent et montrent l'absence d'AMR. La couche de Au ne semble donc pas polarisée par les oxydes magnétiques. Néanmoins, même si Au est connu comme un métal très difficilement polarisable, on ne peut pas exclure totalement une faible polarisation du premier, voire du second plan atomique,.

Les courbes de *MR* des systèmes Fe_3O_4/Pt/$CoFe_2O_4$ sont légèrement différentes. Pour l'épaisseur la plus faible (2nm), la tricouche possède une GMR positive et une forte AMR. L'amplitude est plus faible que celle obtenue sur le système avec Au pour les mêmes températures et les plages de forte résistivité sont étroites, malgré un alignement antiparallèle identique observé sur les cycles d'hystérésis. Le nombre de réflexions des électrons aux interfaces doit être pourtant supérieur puisque l'épaisseur de la couche métallique est bien moins importante. Pour une épaisseur de Pt égale à 5nm (épaisseur toujours inférieure à celle de Au), il n'y a plus de GMR. De plus, les mesures de la résistivité en configurations parallèle et perpendiculaire par rapport au champ sont différentes : elles démontrent l'existence d'une AMR et d'une polarisation de Pt par les deux ferrites.

Pour expliquer ces comportements distincts, il faut s'intéresser à la structure électronique de chaque métal et à leur résistivité. Pour Au, la bande *d* est complète et la conduction se fait essentiellement par des électrons *s*. Ce n'est pas le cas pour Pt où les électrons de conduction ont essentiellement un caractère *d*. La masse effective des électrons *d* est supérieure à celle des électrons *s*. La théorie de Drude sur la conduction dans les métaux [DRU00-1, DRU00-2] indique que la résistivité est directement proportionnelle à la masse effective et explique pourquoi la résistivité intrinsèque de Au est inférieure à celle de Pt. Toujours d'après ce modèle, le libre parcours moyen électronique est inversement proportionnel à la résistivité : le *lpm* des électrons dans Au est donc supérieur à celui des électrons dans Pt. Nous avons vu au chapitre introductif que le *lpm* était la grandeur caractéristique de la GMR. Si cette grandeur est réduite, la GMR diminue et finit par disparaître. L'existence ou non de la GMR et la différence de ses valeurs entre les deux systèmes peuvent être rapprochées du *lpm* plus ou moins important de chaque métal. Le *lpm* diminue aussi avec l'augmentation de la température et explique la décroissance de la magnétorésistance pour chaque tricouche quand on augmente la température. De plus, la nature de l'interface elle-même joue sur le taux de discrimination en spin des électrons. Parkin a montré l'importance sur la GMR du caractère de l'interface dans des vannes de spin Co/Cu/Co/FeMn et Py/Cu/Py/FeMn [PAR93].

L'apparition d'une AMR en plus de la GMR est liée à la polarisation du métal. Le platine est un métal facilement polarisable, au contraire de Au. La polarisation du Pt a déjà été observée dans des systèmes Pt/Co ou Pt/Ni [POU01, POU03]. Dans notre cas, ce phénomène est mis en évidence par la comparaison des mesures réalisées en champ parallèle et champ perpendiculaire. Le même comportement a été remarqué sur des tricouches Co/M(M=Cu,Pt)/Fe_3O_4 [KID04]. Le système avec Cu (métal difficilement polarisable car bandes *d* complètes) ne présente pas d'AMR contrairement au système avec Pt.

Une autre différence entre les tricouches avec Au et Pt peut être évoquée. Si dans les deux cas, la GMR mesurée est positive, il n'est pas évident que les discriminations en spin des interfaces métal/oxyde soient de même signe entre les métaux. Van Dijken *et al.* montrent une discrimination négative de l'interface Au/Fe_3O_4 [DIJ04] alors que cette

discrimination semble positive à l'interface Cu/Fe_3O_4 dans l'étude de Kida *et al.*. La nature du métal est un paramètre essentiel dans le signe de la discrimination à l'interface. Nos résultats ne permettent pas cependant de déterminer le signe de cette discrimination pour les interfaces Pt/Fe_3O_4 et Au/Fe_3O_4.

IV.3.2. Influence de l'épaisseur de Pt

Nous avons fait varier l'épaisseur de la couche métallique seulement pour le système avec Pt. Deux phénomènes sont observés : tout d'abord, il n'y a plus de GMR à 10K pour la couche de Pt la plus épaisse (5nm). Ce comportement peut être expliqué par un *lpm* des électrons inférieur à l'épaisseur du film métallique. De plus, on constate une augmentation de l'AMR pour 2nm de Pt. On devine facilement qu'une couche mince sera plus polarisée qu'une couche épaisse et donnera une AMR plus importante. Ainsi, une faible épaisseur de Pt possède une polarisation plus forte mais reste inférieure au *lpm* des électrons : AMR et GMR coexistent.

V. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les propriétés structurales de la tricouche Fe_3O_4/Pt/$CoFe_2O_4$ déposée sur Mg(001). Si CoF_2O_4 et Pt sont épitaxiés, Fe_3O_4 présente une texturation [111]. De plus, la forte épaisseur (10nm) requise pour la continuité et à la planéité de la couche métallique ne permet de poursuivre plus avant les études magnétiques et électriques de ce système.

Les tricouches Fe_3O_4/M(Au,Pt)/$CoFe_2O_4$ élaborées sur Al_2O_3(0001) sont épitaxiées et possèdent des interfaces métal/oxyde planes et abruptes. De larges zones de configurations magnétiques parallèle et antiparallèle apparaissent sur les cycles d'hystérésis, même si la configuration magnétique antiparallèle est loin d'être parfaite. Les mesures de résistivité montrent que les électrons sont confinés dans la couche métallique. La GMR atteint 1,8% à 10K dans la tricouche Fe_3O_4/Au(6,5nm)/ $CoFe_2O_4$ et la variation de la résistivité correspond au cycle d'hystérésis associé. Cette valeur est encore assez faible et pourra augmenter en améliorant l'alignement magnétique antiparallèle entre les deux oxydes. Le comportement magnétorésistif des systèmes Fe_3O_4/Pt/$CoFe_2O_4$ diffère. Pour l'épaisseur la plus faible (2nm), la tricouche présente une GMR positive et une forte AMR. Les plages de forte résistivité sont étroites malgré un alignement antiparallèle identique observé sur les cycles d'hystérésis. Pour une épaisseur de Pt égale à 5nm, la GMR disparaît et seule subsiste une AMR. L'AMR dans les tricouches avec Pt est due à une polarisation du métal par les deux oxydes magnétiques.

La GMR observée est liée seulement aux réflexions des électrons sur les interfaces métal/oxyde. La planéité des interfaces tend à démontrer la dépendance en spin du coefficient de réflexions spéculaires.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était d'élaborer et d'étudier un système épitaxié oxyde magnétique/métal non magnétique/oxyde magnétique. Ce système devait permettre d'observer une GMR due exclusivement aux réflexions d'électrons sur les interfaces métal/oxyde et de vérifier la dépendance en spin des réflexions spéculaires des électrons aux interfaces. Nous avions alors plusieurs conditions à respecter : croissance épitaxiale de toutes les couches, interfaces planes, confinement des électrons dans la couche métallique et obtention des configurations magnétiques parallèle et antiparallèle.

Chaque chapitre de cette thèse représente une étape dans la réalisation du dispositif mais peut être pris individuellement et constitue une étude à part entière. C'est pourquoi nous présenterons des perspectives propres à chaque partie.

I. ETUDE DES COUCHES MINCES EPITAXIEES DE Fe_3O_4 ET $CoFe_2O_4$

L'étude des propriétés structurales et magnétiques de Fe_3O_4 et $CoFe_2O_4$ montre qu'il est possible de maîtriser par pulvérisation cathodique leur croissance épitaxiale selon les directions [001] et [111]. Les couches obtenues sont monocristallines et planes. Elles présentent de nombreuses APBs que nous avons étudiées par microscopie électronique à haute résolution. Leurs caractéristiques magnétiques sont différentes de celles du massif mais restent similaires à celles publiées dans la littérature sur les couches minces. Nous avons vu que les couches de Fe_3O_4 déposées par pulvérisation cathodique sont de très bonne « qualité » (cf transition de Verwey à 103K). De plus, nous avons mis au point les conditions d'élaboration des couches de $CoFe_2O_4$ et corrélé leurs propriétés structurales et magnétiques lorsqu'elles sont épitaxiées suivant un axe de croissance [111]. Nous avons mis en évidence une ségrégation du Co lorsque les couches sont élaborées sans oxygène. Les couches déposées avec un plasma réactif sont homogènes et monocristallines. Les études EELS montrent l'effet de l'activation thermique sur l'environnement du Co (en site tétraédrique ou en site octaédrique) dans la structure spinelle pour des couches de $CoFe_2O_4$ réalisées à différentes températures. Nous avons pu observer l'influence de l'environnement des atomes de cobalt sur les propriétés magnétiques.

D'après les résultats obtenus sur ces deux ferrites, nous avons conclu qu'elles pouvaient être utilisées dans le système oxyde magnétique/métal non magnétique/oxyde magnétique et donc présenter les configurations magnétiques parallèle et antiparallèle.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude sur $CoFe_2O_4$. Notamment, nous n'avons pas étudié ses propriétés magnétiques lorsqu'il est épitaxié avec un axe de croissance [001]. De plus, les propriétés isolantes de $CoFe_2O_4$ permettraient d'inclure cet oxyde comme barrière dans des jonctions tunnels et de s'en servir comme filtre à spin mais nécessitent l'étude de ces couches pour des épaisseurs très faibles.

II. CROISSANCE ET ANISOTROPIE D'ECHANGE DE BICOUCHES EPITAXIEES NiO/Fe_3O_4 SUR $MgO(001)$ ET $Al_2O_3(0001)$

Nous nous sommes également intéressés à la possibilité d'utiliser Fe_3O_4 comme couche « dure » en la couplant avec un antiferromagnétique tel que NiO. Nous avons alors étudié la croissance épitaxiale des bicouches Fe_3O_4/NiO selon les directions de croissance [001] et [111]. Les études MEHR et EELS révèlent une interface propre dans le cas Fe_3O_4/NiO et une diffusion du Ni dans Fe_3O_4 dans le cas où NiO est déposé sur Fe_3O_4. Nous avons mesuré le couplage d'échange des bicouches Fe_3O_4/NiO en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 (5nm à 50nm) pour une même couche de NiO (66nm) selon l'ordre d'empilement et pour les deux orientations de croissance. Celui-ci évolue avec l'épaisseur de Fe_3O_4 mais de façon totalement différente par les orientations de croissance. Les différents modèles existant sur le couplage d'échange ont ensuite été comparés aux résultats expérimentaux. Le champ de décalage reste cependant relativement faible et ne permet pas d'obtenir une configuration antiparallèle des deux couches ferrimagnétiques dans notre système.

Cette étude sur l'anisotropie d'échange entre des couches d'oxydes est loin d'être achevée. Par exemple, le comportement magnétique est modifié dans les multicouches NiO/Fe_3O_4. La figure suivante présente le cycle d'hystérésis mesuré par SQUID à 10K d'un empilement $[Fe_3O_4(7nm)/NiO(16,5nm)]*4$ que nous avons épitaxié selon une direction de croissance [001] sur MgO(001). L'aimantation des couches de Fe_3O_4 varie brutalement et montre des oscillations à faible température. H_D devient important (environ 1000 Oe à 20K) et les cycles sont décalés le long de l'axe des aimantations. Il semble que plusieurs phénomènes apparaissent dans cette multicouche, notamment un couplage entre les films ferrimagnétiques à travers la couche antiferromagnétique. Cette étude demande à être approfondie et apporterait des connaissances supplémentaires sur le mécanisme de l'anisotropie d'échange. De plus, il serait intéressant de travailler sur le

couplage direct entre les couches ferrimagnétiques. Suzuki *et al.* montrent un fort couplage entre $(Mn,Zn)Fe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$ [SUZ96]. Si ce couplage existait également entre Fe_3O_4 et $CoFe_2O_4$, il faciliterait l'intégration de couches de Fe_3O_4 « durcie » dans les jonctions tunnels et permettrait de réaliser des systèmes tout oxyde comportant des électrodes demi - métalliques.

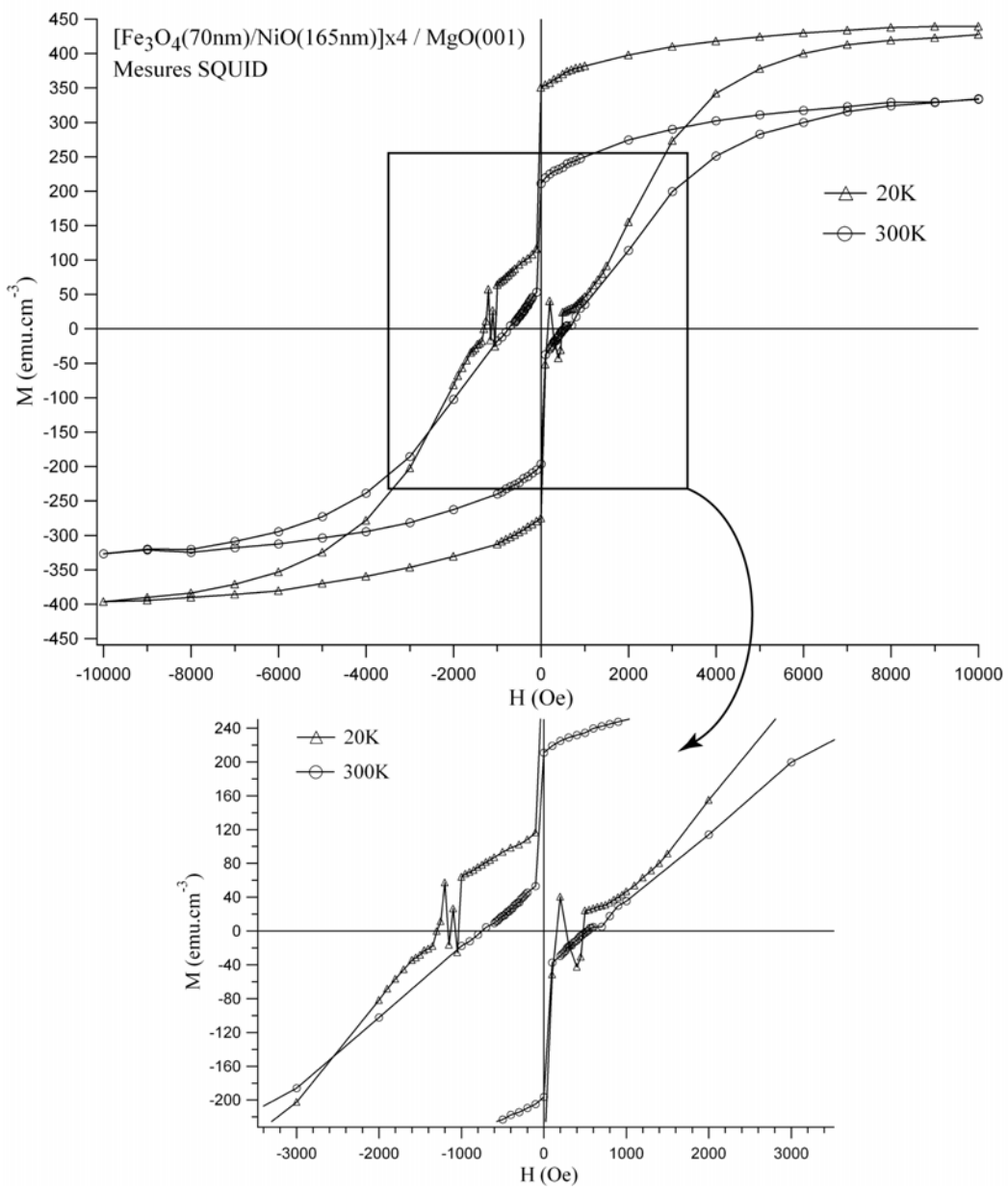


*Fig.Conclu.1 : Cycles d'hystérésis à 20K et 300K mesurés par SQUID de la multicouche [Fe_3O_4/NiO]*4 épitaxiée sur MgO(001).*

III. CROISSANCE DE Pt, Au ET Ag SUR Fe_3O_4(001) ET (111)

Nous avons étudié et optimisé les conditions expérimentales permettant l'épitaxie par pulvérisation cathodique d'une couche mince métallique non oxydable, continue et présentant une faible rugosité sur Fe_3O_4(001) et (111). Nous avons ainsi pu faire une étude comparative complète de la croissance de ces métaux non oxydables en fonction de la température pour différentes surfaces de magnétite. En analysant la croissance de ces trois métaux, nous avons montré comment l'énergie de surface influence fortement la température permettant l'épitaxie de la couche métallique. Les résultats obtenus indiquent que la croissance de Pt est celle possédant les caractéristiques les plus proches exigées. Sur Fe_3O_4(111), Pt croît 2D et est continue dès 2nm d'épaisseur à 200°C et 400°C. Sur Fe_3O_4(001), Pt est épitaxié et quasiment continu pour une couche de 5nm. Au n'est pas utilisable pour un dispositif épitaxié dans une direction de croissance [001]. Il présente cependant une bonne qualité épitaxiale et un fort taux de couverture à faible température sur Fe_3O_4(111).

Les formes adoptées par les îlots lorsque la croissance est 3D sont identiques d'un métal à l'autre. Seules l'orientation par rapport à la surface de l'oxyde et les dimensions des facettes varient selon le métal et les températures de dépôt. Ces structures sont proches des polyèdres de Wulff caractéristiques des cfc et proviennent des caractéristiques cristallographiques du métal, de l'interaction avec le substrat mais surtout de la méthode d'élaboration. Nous avons montré que la température est un facteur majeur dans leur aspect extérieur car elle permet une minimisation plus ou moins importante de leur énergie totale de surface. Pour les trois métaux, il est possible de choisir la population d'îlots : grains [001] ou grains [111], en fonction de la surface de Fe_3O_4 et de la température de croissance. D'autre part, nous avons vu que leur répartition spatiale et leur dispersion en taille dépendaient également du métal sélectionné.

Cette étude pourrait être approfondie en réalisant un programme de simulation qui prendrait en compte la morphologie, les énergies de surface et d'interface en contraignant la surface au contact de la magnétite. Il serait possible à partir des observations MET et de ces simulations de mesurer l'énergie d'interface métal/oxyde pour les différents matériaux et orientations du substrat.

IV. ETUDE DES TRICOUCHES Fe_3O_4/M(M=Au,Pt)/$CoFe_2O_4$

. Nous avons présenté les propriétés structurales, magnétiques et de transport des tricouches Fe_3O_4/M(M=Au,Pt)/$CoFe_2O_4$ déposées sur Al_2O_3(0001). Ces systèmes sont parfaitement épitaxiés, et présentent de très bonnes propriétés structurales. Ils

soulignent la bonne qualité des couches déposées par pulvérisation cathodique. La couche métallique est continue et monocristalline. Les interfaces métal/oxyde sont planes, la rugosité moyenne est inférieure dans chaque cas à 0,7nm. Les cycles d'hystérésis montrent de larges zones de configurations magnétiques parallèle et antiparallèle. Les mesures de résistivité indiquent que les électrons sont confinés dans la couche métallique. La tricouche Fe_3O_4/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$ présente une GMR atteignant 1,8% à 10K et la variation de la résistivité correspond au cycle d'hystérésis associé. Les courbes de magnétorésistance des systèmes Fe_3O_4/Pt/$CoFe_2O_4$ sont légèrement différentes. Pour l'épaisseur la plus faible (2nm), la tricouche possède une GMR positive mais aussi une forte AMR. L'amplitude est plus faible que celle obtenue sur le système avec Au pour les mêmes températures et les plages de forte résistivité sont étroites, malgré un alignement antiparallèle identique observé sur les cycles d'hystérésis. Pour une épaisseur de Pt égale à 5nm, la GMR disparaît et seule subsiste une AMR. La présence de l'AMR dans les tricouches avec Pt est liée à la polarisation du métal par les deux ferrites.

Nous avons montré que la discrimination en spin à l'origine de la GMR est uniquement due aux réflexions des électrons sur les interfaces métal/oxyde magnétique. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une GMR de ce type est mise en évidence. De plus, nous nous étions fixés comme conditions dans la réalisation des systèmes d'élaborer des couches épitaxiales et de limiter au maximum la rugosité des interfaces pour favoriser les réflexions spéculaires. Les valeurs de GMR obtenues tendent à démontrer la dépendance en spin du coefficient de réflexions spéculaires.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude dans des tricouches avec des interfaces plus rugueuses pour observer l'évolution de la GMR et d'estimer la contribution relative des réflexions spéculaires. Par ailleurs, Fe_3O_4 pourrait être remplacé par une autre ferrite de type ($(Mn,Zn)Fe_2O_4$ ou $NiFe_2O_4$) qui possède un champ coercitif extrêmement faible (≈50 Oe) et est isolante. Nous pourrions ainsi obtenir dès 300K des configurations magnétiques parallèle et antiparallèle plus marquées et mesurer la GMR à cette température. Un travail sur la croissance d'autres métaux tel que Cu ou Cr sur Fe_3O_4 permettrait aussi de regarder l'influence de la nature de la couche métallique sur cette GMR. De plus, dans ces systèmes monocristallins aux interfaces planes, il serait possible de mesurer directement le *lpm* des électrons en déterminant l'épaisseur de la couche métallique pour laquelle la GMR disparaît. Enfin, nous avons commencé à nous intéresser à la possibilité d'insérer aux interfaces métal/oxyde de fines couches de Co (1 à 2nm) qui augmentent les coefficients d'asymétrie de spin dans nos systèmes. Par exemple, il suffirait d'introduire une telle couche à une des deux interfaces Au/ferrite (Au/Fe_3O_4 ou Au/$CoFe_2O_4$) pour voir apparaître une GMR négative de quelques %. La figure suivante présente les mesures de transport obtenues sur la multicouche épitaxiée Fe_3O_4/Co/Au/Co/$CoFe_2O_4$: la GMR atteint 11% à 10K et presque 3% à 300K. L'optimisation de ces systèmes épitaxiés permettrait également d'accroître la GMR et apporterait des connaissances fondamentales sur les mécanismes mis en jeu.

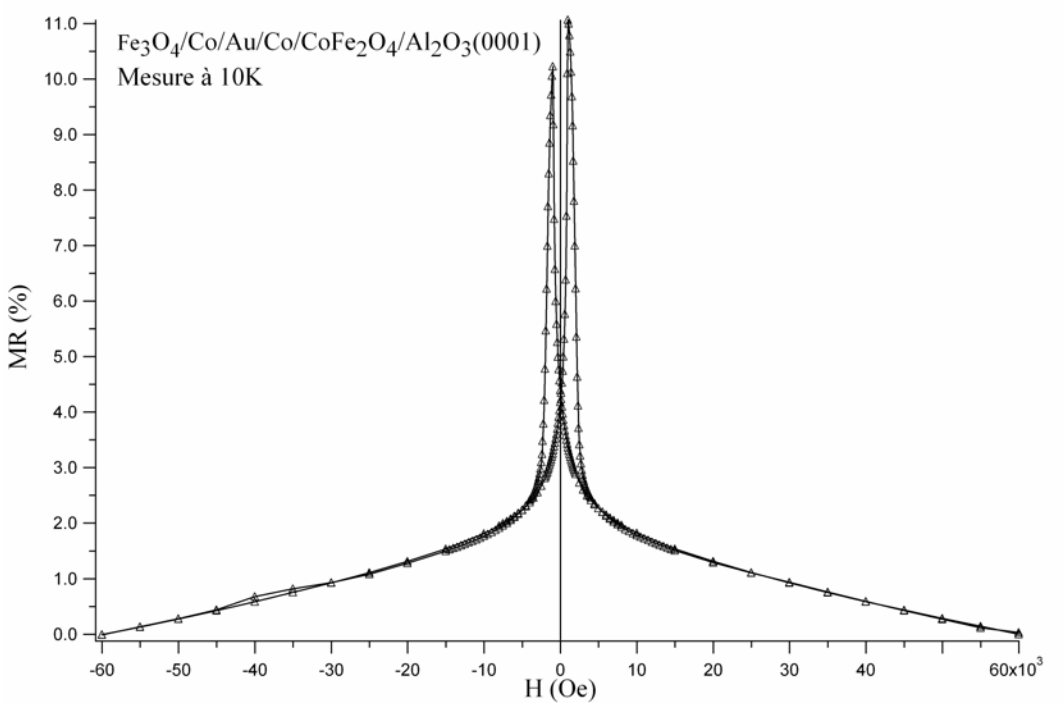


Fig.Conclu.2 : Mesures de la résistivité en fonction du champ magnétique à 10K de la multicouche Fe_3O_4/Co/Au/Co/$CoFe_2O_4$ épitaxiée sur Al_2O_3(0001). Le champ appliqué est parallèle au courant.

Annexe A :
Pulvérisation cathodique (sputtering)

Les techniques de fabrication de structures de basses dimensions (couches minces, nanofils auto - organisés...) se divisent en deux catégories :

- Les processus chimiques en phase vapeur appelés dépôt CVD (Chemical Vapor Deposition). Ces méthodes d'élaboration sont utilisées lorsque le matériau à déposer est volatil. Elles se résument à introduire et à décomposer un gaz qui contient le produit que l'on cherche à déposer. La formation du film mince est ainsi obtenue par une réaction chimique sur la surface du substrat.
- Les processus physiques PVD (Physical Vapor Deposition). Ces méthodes consistent à faire passer le matériau en phase vapeur, soit en arrachant des atomes ou des agrégats par bombardement ionique, soit en le chauffant. Dans le cas des techniques de bombardement ionique, l'extraction des ions peut se faire soit par polarisation négative du matériau (pulvérisation cathodique ou directe, montage dit « diode »), soit par accélération d'un faisceau d'ions dirigé vers le matériau (pulvérisation sous faisceau d'ions, ou pulvérisation indirecte, montage dit « triode »). Le chauffage peut quant à lui être réalisé par effet joule, par jet d'électrons émis par un canon à déflexion électromagnétique ou par ablation laser.

Les systèmes étudiés sont des couches simples ou des multicouches comprenant des matériaux métalliques ou oxydés. La technique d'élaboration utilisée doit permettre le dépôt de ces deux composés. D'autre part, les épaisseurs à étudier variant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, la vitesse de dépôt doit être relativement élevée. La méthode retenue est la pulvérisation cathodique qui remplit les deux conditions précédentes.

I. PRINCIPE GENERAL

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid en plasma luminescent. Le principe de cette technique est présenté sur la figure A.1. Il consiste à arracher des atomes d'un matériau, appelé cible, en le bombardant avec un gaz inerte maintenu à pression réduite et ionisé (plasma). Quand une particule arrive sur la surface d'un solide, plusieurs phénomènes peuvent se produire : elle peut être réfléchie, s'enfoncer dans le matériau ou entraîner une série de collisions dans le solide conduisant à l'éjection d'un atome. La pulvérisation correspond donc au transfert de

quantité de mouvement entre une particule incidente énergétique et un atome de la cible. Les particules incidentes sont des atomes ou des ions, les ions étant généralement utilisés car ils peuvent être accélérés dans un champ électrique contrairement aux espèces neutres. Certains ions incidents peuvent être neutralisés par les électrons Auger provenant du matériau. Le phénomène d'éjection à l'échelle atomique est comparable à celui qu'on obtiendrait si on tirait sur un tas de billes d'acier avec un fusil chargé de billes d'acier de dimensions équivalentes : les billes projectiles expulseraient celles du tas. Les atomes du matériau cible sont éjectés dans un grand angle solide, traversent le plasma et vont se déposer sur un substrat placé face à la cible. Ils peuvent se condenser sur le substrat pour former une couche. Les espèces pulvérisées à partir d'une cible métallique sont majoritairement des atomes, ces derniers étant parfois ionisés dans le plasma [SCH73, SRO74].

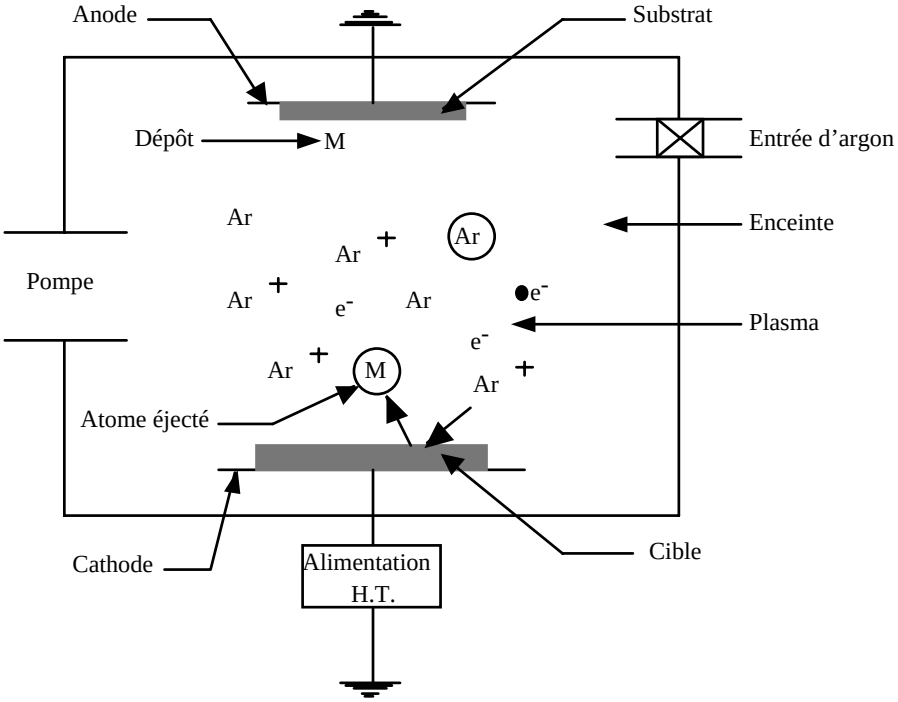


Fig.A.1 : Principe de la pulvérisation cathodique.

Un des principaux avantages de la pulvérisation cathodique par rapport aux techniques d'évaporation est notamment l'élaboration des couches minces sur de grandes surfaces ou des surfaces non planes (tubes, écrans). Il permet en outre, grâce à l'énergie cinétique des particules incidentes, une meilleure adhérence du film sur le substrat [BES]. Le rendement de pulvérisation est le rapport entre le nombre d'atomes ou ions éjectés et le nombre d'ions incidents. Il est assez faible et la majeure partie de l'énergie cinétique des ions incidents est dissipée sous forme de chaleur dans la cible. Le rendement croît avec la masse et l'énergie des particules incidentes jusqu'à ce qu'elles pénètrent trop profondément dans le matériau (implantation) [CHA80]. Le rendement dépend aussi de l'angle d'incidence des ions.

On distingue deux sortes de procédés, permettant de déposer tous types de matériaux, simples ou composés, conducteurs ou diélectriques [RIC94] : le procédé diode à tension continue DC, et le procédé diode à tension alternative haute (ou radio) fréquence HF (ou RF).

II. SYSTEME DC (DIRECT CURRENT)

Le matériau à déposer est introduit dans l'enceinte à vide sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimension sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir. La plaque est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) portée à une tension négative de quelques centaines de volts à quelques kilovolts. Une deuxième électrode (l'anode) est placée à quelques centimètres de la cathode ; généralement (et c'est notre cas), l'anode est maintenue à la masse et sert de porte - substrat [BES].

Après avoir effectué un vide poussé dans l'enceinte ($< 10^{-7}$ mbar) afin d'éviter des phénomènes de pollution, un gaz neutre à pression réduite (de 10^{-4} à 1 mbar), en général de l'argon très pur, y est introduit. Une différence de potentiel est ensuite appliquée entre la cible reliée à la cathode et le substrat à l'anode. Un faible courant d'électrons, dits électrons primaires, permet l'ionisation de quelques molécules d'argon en ions Ar^+ et en e^-. De la même façon que dans un tube au néon, les électrons issus de ces collisions vont, eux aussi, percuter les atomes d'argon sous l'effet du champ électrique de polarisation, produisant une réaction en chaîne. Le système s'auto entretient et un plasma se forme. Cette ionisation apparaît comme un nuage luminescent localisé entre les deux électrodes. Les ions positifs Ar^+ sont quant à eux attirés par la cathode (polarisée négativement) et viennent percuter la cible. Lorsque leur énergie cinétique est supérieure aux énergies de liaison dans le matériau cible, cette collision entraîne l'éjection d'un ou plusieurs atomes, et éventuellement l'émission d'électrons secondaires. Des atomes éjectés iront se déposer sur le substrat placé à quelques centimètres de la cible, tandis que les électrons secondaires permettront la formation de nouveaux ions Ar^+ nécessaires au maintien du plasma. Les ions Ar^+ sont ensuite généralement neutralisés et retournent dans l'enceinte sous forme d'atomes. A noter que ce bombardement ionique échauffe légèrement la cible (50 à 150°C) tandis que le substrat n'est que très légèrement échauffé par les électrons et les atomes qui s'y déposent, au contraire d'un bâti d'évaporation où les rayonnements issus de la source chaude peuvent échauffer le substrat de plusieurs centaines de degrés.

Ce mode de pulvérisation convient parfaitement lorsque le matériau à déposer est conducteur (métaux, alliages), même faiblement (carbone, silicium, germanium ou carbure de silicium). En revanche, ce procédé ne permet pas de pulvériser directement un matériau diélectrique : si la cible est isolante, le processus de neutralisation des ions Ar^+ aboutit à une charge positive de la surface de la cible. Cette charge augmentant, les ions positifs peuvent être refoulés de la surface arrêtant le processus de pulvérisation.

La polarité de la cible doit être inversée pour attirer suffisamment d'électrons afin d'éliminer la charge de surface. Dans ce cas, il faut avoir recours au procédé RF.

Les vitesses de dépôt varient en fonction de la nature du matériau et du flux d'ions sur la cible, mais restent relativement faibles (quelques nm/min). Pour cette raison, les applications industrielles se sont limitées à des couches de faible épaisseur (10nm à quelques centaines de nm).

III. SYSTEME RF (RADIO FREQUENCE)

La pulvérisation en mode DC n'est adaptée que pour déposer des matériaux conducteurs car l'accumulation de charges positives sur des cibles non-conductrices engendre un phénomène d'écrantage qui repousse les ions Ar^+, empêchant l'entretien du plasma et la pulvérisation du matériau. Pour pallier cet effet, les matériaux isolants sont déposés en mode radiofréquence (mode RF). Une tension alternative est appliquée entre les deux électrodes. La cible attire alors alternativement les ions positifs qui la pulvérisent et les électrons négatifs qui neutralisent les charges apportées par les ions. Pour que le procédé fonctionne efficacement, la fréquence de changement de polarité doit être égale ou supérieure à 1 MHz. Les fréquences de 1 MHz et plus sont des fréquences utilisées en radio-télécommunication et la seule qui soit autorisée pour ce procédé est de 13,56 MHz. A cette fréquence, la différence de masse entre les électrons et les ions du plasma fait que seuls les électrons sont capables de suivre efficacement les variations temporelles de la tension. De ce fait, beaucoup plus d'électrons viennent frapper la cible lorsque celle-ci est positive, que d'ions argon pendant l'alternance négative. Il s'en suit l'apparition d'une tension continue d'auto-polarisation de la cible et la formation d'une charge d'espace qui va accélérer les ions Ar^+ vers le matériau à déposer et permettre la pulvérisation.

Le mode RF convient également pour des matériaux conducteurs. Plus excitateur pour les électrons que le mode DC, il permet des pulvérisations à de plus faibles pressions d'argon, la tension de polarisation étant fixée, ou à de plus faibles tensions, la pression étant fixée. Les vitesses de dépôt sont comparables à celles du mode DC.

IV. MODE MAGNETRON

En mode DC comme en mode RF, l'adjonction d'un champ magnétique de quelques centaines d'Oersted à la surface de la cible permet d'augmenter la vitesse de dépôt. Ce champ magnétique, créé par des aimants permanents et appliqué perpendiculairement au champ électrique de polarisation, permet en effet de rallonger le

parcours des électrons dans le plasma, et donc d'ioniser davantage d'atomes d'argon. De plus, il confine les électrons au voisinage de la surface de la cible. Ils ont une trajectoire hélicoïdale à cause de la combinaison du champ électrique et du champ magnétique. Toutefois, du fait de la géométrie des aimants, le plasma est confiné sur une zone localisée de la cible : la vitesse d'érosion de celle-ci n'est donc pas homogène sur toute sa surface (figure A.2).

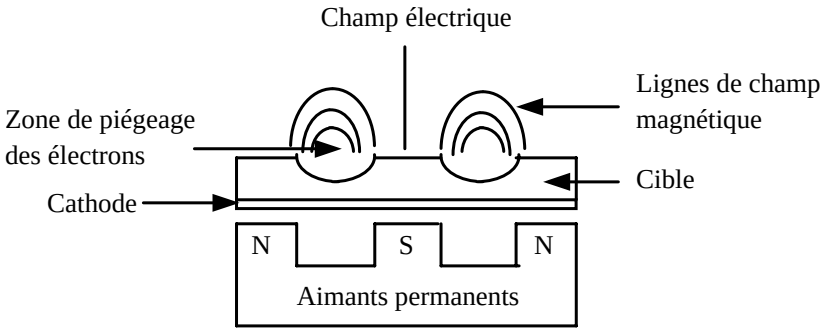


Fig.A.2 : Vue d'un magnétron en coupe.

V. PULVERISATION REACTIVE

Les meilleurs rendements sont obtenus lorsque la masse des particules incidentes est du même ordre de grandeur que celle des particules cibles. L'argon est donc le gaz habituellement choisi pour la pulvérisation cathodique car sa masse est du même ordre de grandeur que celles des métaux communs. De plus il appartient à la famille des gaz inertes, ce qui évite des réactions chimiques indésirables. Néanmoins, lors des dépôts d'oxydes, d'hydrures ou de nitrures, une pression partielle d'O_2, de H_2 ou de N_2 peut être introduite. En effet, dans un matériau binaire par exemple, les deux espèces ne se pulvérisent pas forcément aussi facilement, et on peut observer une légère perte du constituant le plus volatil lors du transfert jusqu'au substrat (perte d'oxygène au cours de la pulvérisation d'un oxyde par exemple). Pour compenser cela, on utilisera une atmosphère mixte d'argon et d'oxygène. On parle de pulvérisation réactive car le gaz utilisé est chimiquement actif et réagit in-situ avec les atomes de la cible. En ajustant les pressions partielles des gaz constituant le plasma, il est ainsi possible d'assurer la stœchiométrie de la couche ou de former un nouveau composé à partir d'un matériau pur. Notons que dans ce cas, les vitesses de dépôts sont fortement diminuées.

VI. DESCRIPTION DU BATI PLASSYS

Nos échantillons ont été élaborés dans un bâti de pulvérisation cathodique Plassys MPU 600S dont les principaux éléments sont présentés sur la figure A.3. Cet appareil est totalement automatisé : les paramètres tels que la température du substrat, sa position, les entrées de gaz ou les tensions RF et courants DC appliqués sont asservis par ordinateur et enregistrés pendant le dépôt.

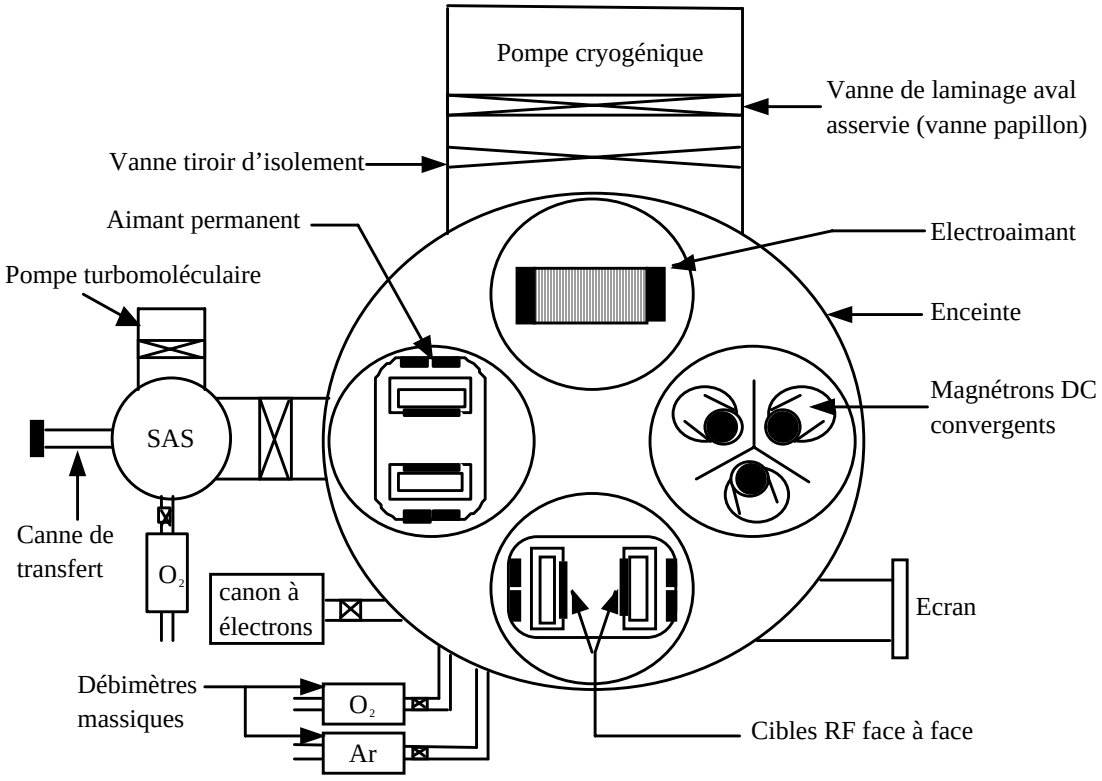


Fig.A.3 : Schéma du bâti Plassys.

VI.1. Les principales caractéristiques du bâti

Une pompe cryogénique, d'une capacité de 3000 l/s et couplée à une pompe à palettes, assure le vide secondaire dans l'enceinte. Un SAS, maintenu à une pression de $1*10^{-7}$ mbar à l'aide d'une pompe turbomoléculaire couplée à une pompe à membrane, permet de rentrer et de sortir l'échantillon sur son porte-substrat sans remettre l'enceinte à la pression atmosphérique. Le bâti conserve ainsi un très bon vide de base à température ambiante, compris entre $5*10^{-9}$ mbar et $5*10^{-8}$ mbar.

Cinq cibles sont disponibles dans le bâti. Chacune est équipée d'un cache dont l'ouverture et la fermeture sont contrôlées par l'ordinateur offrant un contrôle précis du temps de dépôt. Trois magnétrons DC convergents permettent de déposer des métaux (Ag, Au, Pt, Fe, Co, Al, Cu...). Lors du dépôt, le substrat est placé au point de convergence des magnétrons situé à environ 15cm des cibles. Deux diodes face à face

fonctionnant en mode RF servent essentiellement à l'élaboration de couches minces d'oxydes (NiO, Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, $LaSrMnO_3$, $SrTiO_3$,...). L'utilisation de cibles face à face (cf figure A.4) permet de conserver la composition stœchiométrique d'origine dans le composé binaire, en compensant les problèmes de non-stœchiométrie dus aux différences d'énergie de cohésion et de masse de chaque composé.

Le bâti est aussi équipé d'un dispositif de diffraction électronique RHEED (voir Annexe B) pour avoir des renseignements sur la structure cristallographique et la qualité des couches dans le cas d'échantillons épitaxiés, et d'un électroaimant générant un champ magnétique constant de 650 Oe dans le plan du substrat lorsqu'un courant de 10 à 11 A est injecté, et utilisé pour les recuits sous champ magnétique in situ (cf Chapitre III).

VI.2. Le porte-substrat

Le porte-substrat est l'un des éléments les plus importants du bâti, tant par son utilité que par son prix puisqu'il représente à lui seul 25% du coût total de la machine. Il est placé sur un bras articulé (figure A.4) afin de positionner successivement l'échantillon au-dessus de chaque cible et d'enchaîner le dépôt des différentes couches. Le bras articulé peut également être translaté verticalement, permettant d'ajuster la distance entre le porte-substrat et les cibles. Un système de moteurs et crémaillère permet la rotation et le balayage horizontal du porte-substrat pendant les dépôts. La vitesse de rotation, l'amplitude et la fréquence du balayage souhaitées sont saisies sur l'ordinateur.

Une chaufferette, située au-dessus du porte-substrat, permet de maintenir le substrat à une température comprise entre l'ambiante et 1000°C pendant la pulvérisation. On ne l'utilise que pour les dépôts sur substrat monocristallin. Il n'y a pas en revanche de système de refroidissement du substrat.

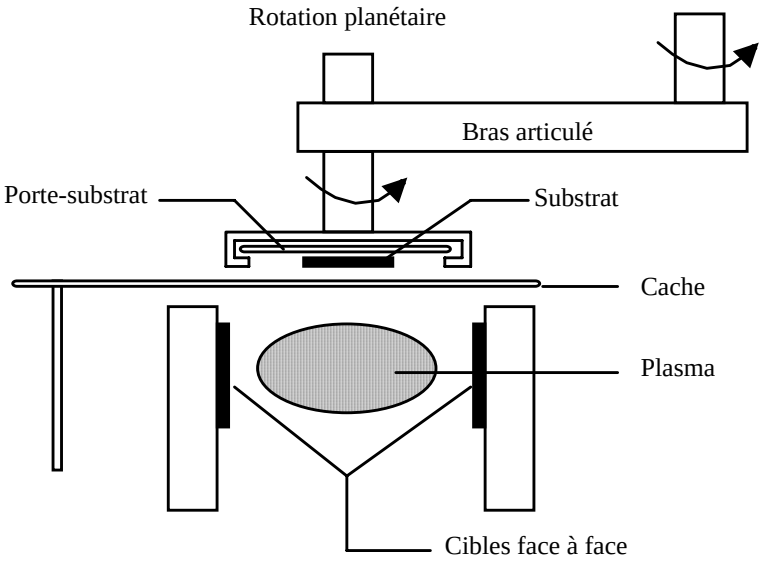


Fig.A.4 : Schéma du porte-substrat au-dessus des cibles face à face.

Annexe A : Pulvérisation cathodique (sputtering)

Annexe B :
Diffraction et réflectivité

I. DIFFRACTION

La diffraction est un cas particulier d'un phénomène physique plus général : la diffusion. La diffusion est le processus d'interaction entre des particules ou des ondes et la matière dans lequel une partie de l'énergie du rayonnement peut être échangée avec le milieu. Les particules ou les ondes sont défléchies par un obstacle. La diffraction correspond à une diffusion cohérente par une structure périodique. Elle se ramène à l'étude de l'interférence d'une infinité de vibrations élémentaires.

La diffraction d'une onde ne se produit que lorsque sa longueur d'onde est du même ordre de grandeur que l'objet diffractant. Suivant la structure à étudier, un rayonnement de longueur d'onde appropriée sera utilisé (RX, visible, neutrons). Plusieurs traitements théoriques de la diffraction sont possibles : la théorie cinématique applicable au cas des échantillons minces ou la théorie dynamique qui prend en compte par exemple la double diffraction. Après avoir défini les réseaux réel et réciproque, ces deux théories seront présentées ainsi que les particularités des diffractions par les rayons X et les électrons.

I.1. Réseau réel et réseau réciproque

Un cristal est une répétition dans les trois dimensions d'atomes, d'ions ou de molécules. Trois vecteurs déterminent le plus petit volume qui, répété, donne tout le cristal. Ce plus petit volume est appelé cellule unité. Les vecteurs de base sont notés $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$, et le volume élémentaire est égal a $v = \vec{a}_1.(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)$. Chaque atome (ion, molécule) sera maintenant indexé dans la cellule par $\vec{R} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$.

Une famille de plans cristallographiques {*hk*l} est un ensemble de plans parallèles et équidistants. Un de ces plans passe par l'origine puis le second intercepte les axes en a_1/h, a_2/k et a_3/l. Les entiers *h*, *k* et *l* sont les indices de Miller. Une représentation simple des propriétés de ces plans est obtenue en introduisant un vecteur $\vec{K}$ perpendiculaire aux plans *hkl* et dont la norme est l'inverse de la distance entre plans. $\vec{K}$ est défini dans une nouvelle base formée des vecteurs $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ et $\vec{b}_3$: c'est le réseau réciproque.

Les trois vecteurs de cette nouvelle base sont définis par :

$$\vec{b}_i = \frac{\vec{a}_j.\vec{a}_k}{\vec{a}_i.(\vec{a}_j \wedge \vec{a}_k)}, \text{ avec } i, j \text{ et } k = 1, 2 \text{ ou } 3.$$

Chaque vecteur est perpendiculaire aux deux vecteurs du réseau réel d'indices différents. Cette relation se retrouve en calculant les produits scalaires : $\vec{b}_1.\vec{a}_2 = 0$, $\vec{b}_1.\vec{a}_3 = 0$ et $\vec{b}_1.\vec{a}_1 = 1$. On généralise ces relations en écrivant : $\vec{a}_i.\vec{b}_j = 1$ si $i = j$, 0 si $i \neq j$. Le vecteur $\vec{K}$ s'écrit maintenant $\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$. Plus généralement, tout vecteur du réseau réciproque est défini par $\vec{R}^* = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$.

I.2. Théorie cinématique et théorie dynamique

La théorie cinématique est fondée sur plusieurs hypothèses : le rayon incident n'est pas atténué par la diffraction sur le réseau cristallin, son intensité est toujours très grande devant celle des faisceaux diffractés et enfin les rayons diffractés ne sont pas rediffractés. De plus, l'interaction entre le faisceau incident et les faisceaux diffractés est négligeable. Cette théorie s'applique dans le cas de la diffraction à l'infini de la lumière connue sous le nom de diffraction de Fraunhöffer. Une onde émise par un point devient plane à une grande distance de l'objet. Donc si une onde plane interagit avec un objet, une onde plane est récupérée loin de l'objet.

La théorie cinématique ne tient pas compte de plusieurs phénomènes : le rayon incident peut être atténué par la diffraction (cristal épais, défauts, atomes lourds...), les rayons secondaires peuvent être rediffractés et il peut aussi exister des interférences entre l'onde primaire et les diverses ondes diffractées. L'intensité du faisceau incident n'est donc pas toujours très supérieure à celle des faisceaux diffractés. Par exemple, lorsque le faisceau diffracté est en condition de Bragg, la diffraction est décrite par la théorie dynamique. Son développement mathématique est explicité dans de nombreux ouvrages [COW81, REI84]. Cette théorie s'applique au cas de la diffraction des électrons où l'interaction particule - matière est grande.

I.2.1. Relations de Laue

Laue a décrit le phénomène d'interférences en se basant sur le fait que les ondes se renforcent (interférence constructive) quand elles sont en phase, c'est à dire quand elles sont cohérentes. Les ondes sont en phase si la différence de marche entre deux ondes diffusées par deux centres diffuseurs adjacents est un multiple de la longueur d'onde λ.

Si les centres diffuseurs sont séparés de la distance a, que l'onde incidente fait un angle α avec la ligne joignant les deux centres diffuseurs et est diffracté avec un angle α' (figure B.1), la différence de marche AB - CD s'écrit $a(\cos\alpha' - \cos\alpha)$ et la condition de Laue $a(\cos\alpha' - \cos\alpha) = h\lambda$, avec h entier.

En trois dimensions, deux autres relations peuvent être écrites :

$b(\cos\beta' - \cos\beta) = k\lambda$ et $c(\cos\gamma' - \cos\gamma) = l\lambda$.

Ce sont les trois relations de Laue. Lorsque ces trois relations sont vérifiées, un faisceau diffracté est produit.

Bragg a simplifié ces équations en proposant une loi construite dans l'espace réel tandis que Ewald a proposé une relation dans l'espace réciproque.

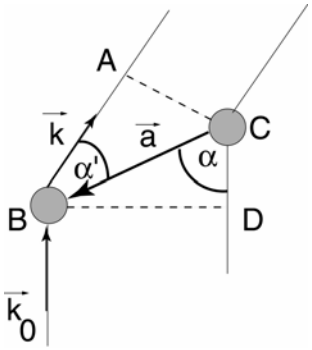


Fig.B.1 : Schéma de centres diffuseurs espacés de a pour modéliser la relation de Laue.

I.2.2. Relations de Bragg

Bragg a énoncé que les ondes se comportaient comme si elles étaient réfléchies par les plans atomiques (figure B.2). Ces ondes vont interférer de manière constructive si leur différence de marche est un nombre entier de longueurs d'ondes, soit $n\lambda = 2d\sin\theta$.

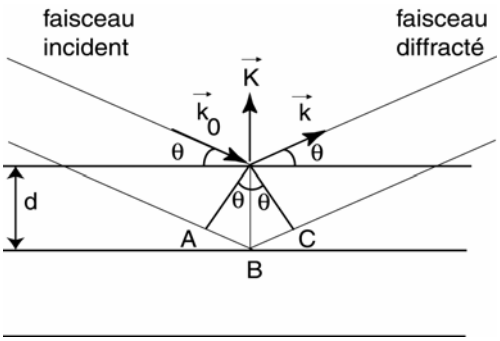


Fig.B.2 : Schéma de la diffraction de plans orientés à θ par rapport au faisceau incident.

Les approches de Bragg et de Laue sont strictement équivalentes. En reprenant celle de Laue (figure B.1) et en considérant les vecteurs de base du réseau direct, les cosinus des angles sont exprimés en fonctions de $\vec{k}$, $\vec{k}_0$ et $\vec{a}_1$:

$$\vec{a}_1.\vec{k}_0 = \|\vec{a}_1\| \times \|\vec{k}_0\| \cos\alpha = \frac{\|\vec{a}_1\|\cos\alpha}{\lambda} \text{ soit } \cos\alpha = \frac{\lambda(\vec{a}_1.\vec{k}_0)}{\|\vec{a}_1\|}$$

De la même manière : $\cos\alpha' = \dfrac{\lambda(\vec{a}_1.\vec{k})}{\|\vec{a}_1\|}$

$(\vec{a}_1.\vec{k} - \vec{a}_1.\vec{k}_0) = h$, et en le répétant suivant les autres dimensions :

$(\vec{a}_2.\vec{k} - \vec{a}_2.\vec{k}_0) = k$ et $(\vec{a}_3.\vec{k} - \vec{a}_3.\vec{k}_0) = l$.

Le vecteur $\vec{K}$ est défini tel que $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ et $\|\vec{K}\| = \dfrac{1}{d_{hkl}}$.

Comme $\|\vec{k} - \vec{k}_0\| = \dfrac{2\sin\theta}{\lambda}$, on obtient $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$.

I.2.3. Construction d'Ewald

La construction d'Ewald définit la direction d'une onde diffractée par l'intersection de deux ensembles de points. Le premier est la sphère d'Ewald de rayon $\left\|\vec{k}\right\| = \left\|\vec{k}_0\right\| = \frac{1}{\lambda}$. Le second décrit le fait que le vecteur $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$ correspond à un vecteur du réseau réciproque. Lorsque la sphère coupe un point du réseau réciproque (figure B.3), la condition de Bragg est respectée.

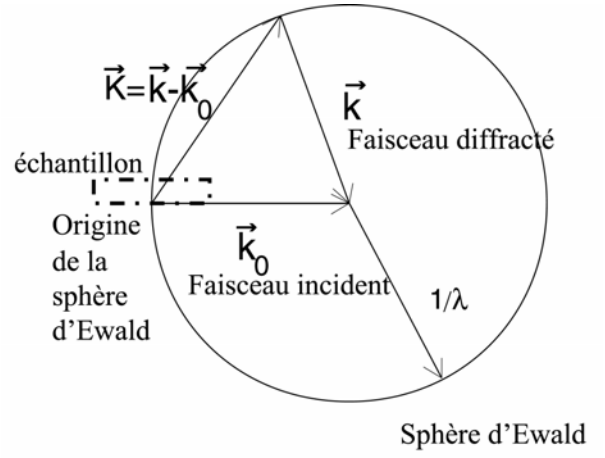


Fig.B.3 : Construction d'Ewald.

I.2.4. Facteur de structure

La position des atomes est définie par le motif de la structure et la périodicité. Parallèlement à la série de plans réticulaires (*hkl*), il peut exister des plans formés par différentes espèces atomiques.

L'interférence des rayons réfléchis par des plans différents donne lieu au facteur de structure. C'est l'équivalent des amplitudes de diffusion atomiques pour les cellules. La théorie de la diffusion exprime le déphasage introduit par un atome sous la forme $2\pi i\vec{K}.\vec{r}_i$ avec $\vec{r} = x_i\vec{a}_1 + y_i\vec{a}_2 + z_i\vec{a}_3$ et $\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$. Le facteur de structure s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \, exp\left(2\pi i\left(hx_i + ky_i + lz_i\right)\right)$$

où f_i est le facteur de diffusion atomique qui dépend de l'espèce chimique. Cette expression se simplifie en considérant des structures particulières.

Pour un réseau cubique simple (cc), quelle que soit la réflexion *hkl* considérée, aucune combinaison ne donne un facteur *F* nul. Ainsi comme aucune amplitude de diffraction n'est nulle, toutes les réflexions sont permises.

Pour le réseau cubique à faces centrées (cfc ou fcc), les coordonnées des quatre atomes de la base sont introduites [(*x*,*y*,*z*)=(0,0,0), (½,½,0), (½,0, ½), (0, ½,½)] dans l'équation générale. Le facteur suivant est obtenu si une seule espèce atomique existe dans la structure :

$$F_{hkl} = f_i\left(1 + exp\left(\pi i\left(h + k\right)\right) + exp\left(\pi i\left(h + l\right)\right) + exp\left(\pi i\left(l + k\right)\right)\right)$$

Si *h*, *k* et *l* sont de même parité, toutes les exponentielles seront de la forme $exp(2\pi in)$ avec *n* entier. Dans ce cas, *F*=4*f* et apparaîtra une onde diffractée. Sinon, *F*=0 et il n'y aura pas d'onde diffractée.

Si deux atomes A et B existent dans la structure, $F=4(f_A+f_B)$ pour les indices de même parité et $F=4(f_A-f_B)$ pour les indices de parité différente. Il faut donc comparer les valeurs de facteurs de diffusions atomiques. Le facteur de diffusion atomique peut

être considéré comme égal au nombre d'électrons de l'atome considéré. Dans la structure MgO, les ions Mg^{2+} et O^{2-} ont le même nombre d'électrons et les taches correspondant à des indices de parités différentes sont peu intenses.

I.3. Particularités de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques et interagissent avec les électrons de la matière. Les électrons de l'échantillon répondent au champ oscillant appliqué par le flux de rayons X. Ces particules chargées émettent leur propre champ magnétique identique en phase avec le rayonnement incident. Tout champ résultant, qui se propage radialement depuis les centres diffractants est l'onde diffusée. L'interaction rayons X - matière est faible aux énergies considérées.

La longueur d'onde des rayons X utilisé en cristallographie est de l'ordre de 0,1nm. Le rayon de la sphère d'Ewald vaut alors $20nm^{-1}$, rayon suffisamment petit pour permettre l'enregistrement de toute l'information sur un film circulaire.

Le diffractomètre utilisé pour les caractérisations structurales est un diffractomètre Seifert 4 cercles avec double monochromateurs avant et une résolution angulaire de 0,01°. Il dispose d'une anti - cathode de cuivre produisant un rayonnement à 0,15406nm. Les mouvements des axes sont rappelés sur la figure B.4.

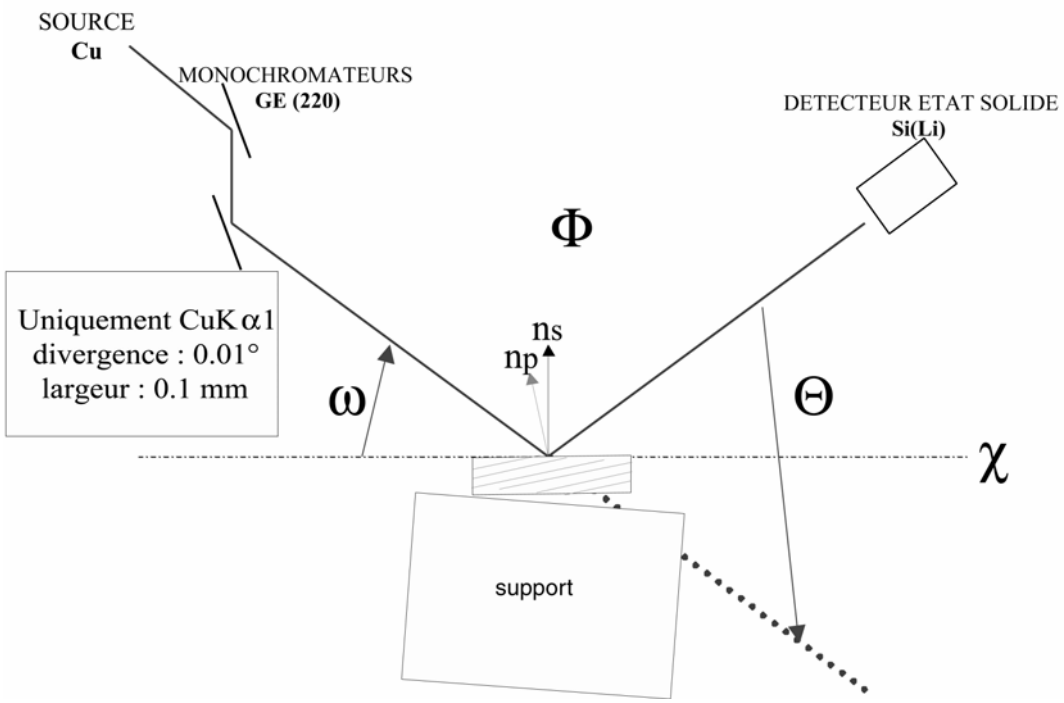


Fig.B.4 : Schéma du diffractomètre utilisé avec les axes.

Les réglages en configuration symétrique θ- 2θ s'effectuent sur le pic du substrat. En plaçant le détecteur à la position théorique, les réglages en χ et en ω sont ajustés

pour obtenir le pic du substrat. Cette mesure donne accès à la distance interréticulaire entre les plans parallèles à la surface.

Pour connaître la distance interréticulaire de plans inclinés par rapport à la surface, il faut se placer en condition asymétrique, i.e. $\omega \neq \frac{2\theta}{2}$. Le réglage en position asymétrique nécessite un choix judicieux de la famille des plans à étudier (figure B.5) et l'ajustement de l'axe φ. En effet, la condition $\alpha+\theta<2\theta$ doit être respectée sinon l'échantillon cache le détecteur.

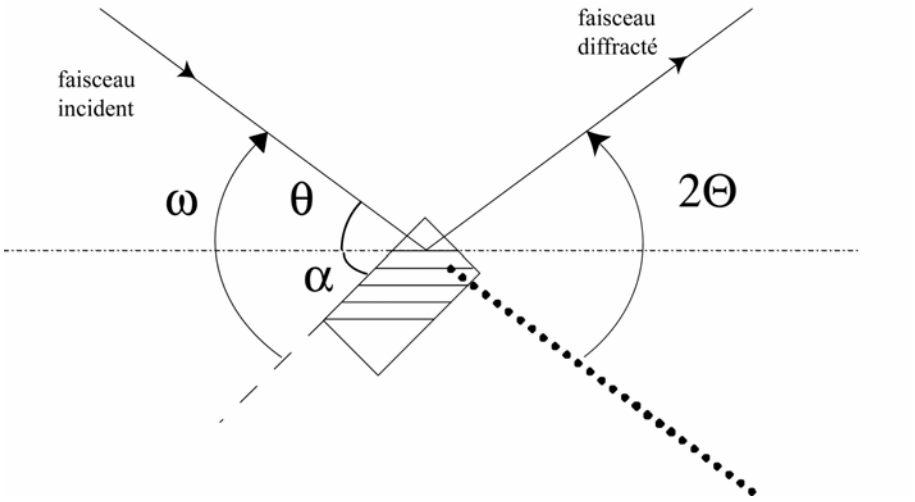


Fig.B.5 : Schéma du réglage en asymétrique.

Les spectres expérimentaux de diffraction en configuration symétrique laissent apparaître différents pics (figure B.6). La présence du pic de diffraction de la couche pour les mêmes réglages que le substrat indique une relation d'orientation entre les plans parallèles à la surface, mais aussi que les plans diffractants du substrat et de la couche sont parallèles. Le substrat est épais et son pic de diffraction ressemble à une fonction Dirac alors que le pic de la couche a une largeur inversement proportionnelle aux nombres de plans diffractants du matériau. Les franges observées de part et d'autre du pic de la couche sont liées à un phénomène d'interférences entre les ondes réfléchies à l'interface couche/air et celles réfléchies à l'interface couche/substrat. Ces franges, nommées oscillations de Pendellösung, indiquent qu'il y a cohérence optique sur toute l'épaisseur de la couche sur des dimensions latérales de l'ordre du diamètre du faisceau incident de rayons X. Ces interférences sont atténuées par la rugosité aux interfaces.

Les spectres expérimentaux sont simulés grâce à un logiciel basé sur la théorie cinématique développé au CEMES par Pierre Baulès. La rugosité entre deux matériaux A et B est introduite dans ce calcul en considérant différentes configurations d'interface. Une rugosité de *n* plans correspond à une variation de l'épaisseur e_A de A entre +/- nd_A. La côte des plans A et B est calculée dans chaque configuration et l'intensité totale est la moyenne des intensités diffractées dans chaque cas.

L'accord simulation - expérience est affiné en considérant la position du pic de la couche, sa largeur et l'atténuation des oscillations. La largeur du pic de la couche et des

oscillations permet de connaître l'épaisseur de la couche. L'amortissement des oscillations donne accès aux rugosités des interfaces.

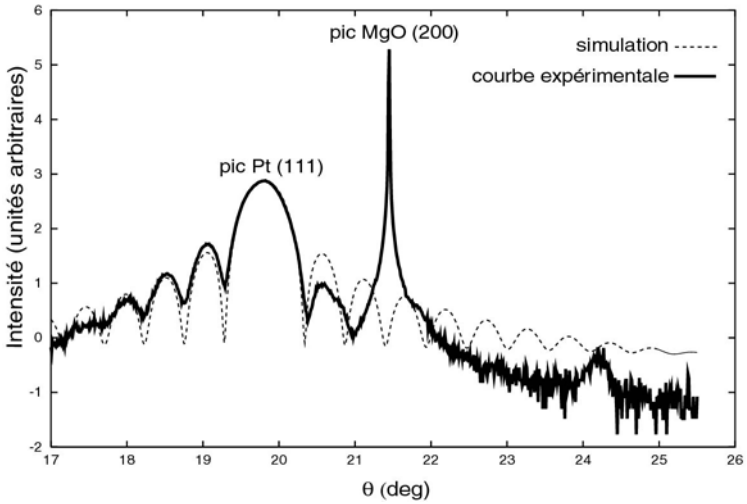


Fig.B.6 : Spectres expérimental et simulé d'une couche de 10nm de Pt déposé à 500°C sur un substrat de MgO(001).

I.4. Particularités de la diffraction des électrons

Les faisceaux électroniques interagissent avec le potentiel électrostatique de la matière donc avec la répartition des noyaux et des électrons. L'interaction électron-matière étant forte, il faudra utiliser un échantillon mince pour une étude en transmission.

I.4.1. Etude en transmission

Avec un faisceau électronique d'énergie 300keV, la longueur d'onde est égale à 0,002nm et le diamètre de la sphère d'Ewald est de $1000nm^{-1}$. La sphère peut être assimilée à un plan. Etant donnée la très faible épaisseur effective de matière dans les modes de diffraction électronique, il y a toujours relâchement des conditions de diffraction selon la normale à la surface de l'objet. Les domaines de diffraction sont réduits à de fins bâtonnets de longueur $2/t$ où t est l'épaisseur de l'échantillon. Pour qu'il y ait excitation d'une réflexion sélective *hkl* d'intensité non nulle, il suffit que la sphère d'Ewald coupe le domaine de diffraction correspondant sans nécessairement passer par un noeud. $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{r}^* + \vec{s}$, $\vec{s}$ étant l'écart à la position de Bragg.

Le mode opératoire le plus souvent utilisé en diffraction dans un MET est la diffraction d'aire sélectionnée. La zone de l'objet est choisie lors de l'observation en mode image et centrée sur l'écran. Cette région est isolée par l'insertion d'un diaphragme dans le plan image de la lentille objectif (cf Annexe C). Seuls les électrons passant au travers de cette ouverture participeront à l'image ou au diagramme de diffraction. Le passage en

mode diffraction permet alors de visualiser sur l'écran le diagramme correspondant à la zone étudiée.

I.4.2. Etude de la diffraction de surface : RHEED

Pour contrôler l'épitaxie en cours ou à la fin du dépôt et connaître le mode de croissance, la diffraction d'électrons en incidence rasante (Reflectivity of High Electrons Energy Diffraction ou RHEED) est utilisée. Une analyse précise permet aussi d'obtenir des informations à l'échelle microscopique et de connaître le paramètre des plans diffractants.

I.4.2.a. Technique expérimentale

Un faisceau d'électrons monocinétique d'énergie comprise entre 10keV et 100keV est envoyé en incidence rasante (0 à 2°) sur le cristal et l'intensité diffractée par la surface est enregistrée. Les mesures sont réalisées sous vide dans le bâti de sputtering à la fin du dépôt avec un faisceau monocinétique d'énergie 20kV soit λ=0,0086nm. Cette technique est compatible avec les techniques de dépôt de couches minces (visualisation possible des électrons sur un écran fluorescent, grande distance source - échantillon et échantillon - récepteur).

I.4.2.b. Longueur de cohérence

La longueur de cohérence permet d'estimer les dimensions sur lesquelles les phénomènes d'interférence interviennent. Elle est liée à la précision avec laquelle la tension d'accélération est régulée et à la focalisation du faisceau. Cette longueur de cohérence est faible en RHEED par rapport à la longueur observée sur l'échantillon. En incidence rasante, on examine toute la longueur de l'échantillon (1cm), il n'y a donc pas cohérence sur toute la longueur analysée.

I.4.2.c. Réseau réciproque d'un réseau 2D

Le faible angle d'incidence conduit à une faible profondeur de pénétration du faisceau. En première approximation, le volume de l'échantillon est remplacé par une couche 2D.

Dans le plan, deux vecteurs $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ sont définis d'après les relations déjà explicitées. Le réseau réciproque d'un réseau 2D est formé de raies infinies normales à la surface. Une représentation graphique permet d'expliquer autrement l'origine de ces

raies. Ce réseau réciproque d'un réseau 2D est représenté en vue plane et en section transverse sur la figure B.7.

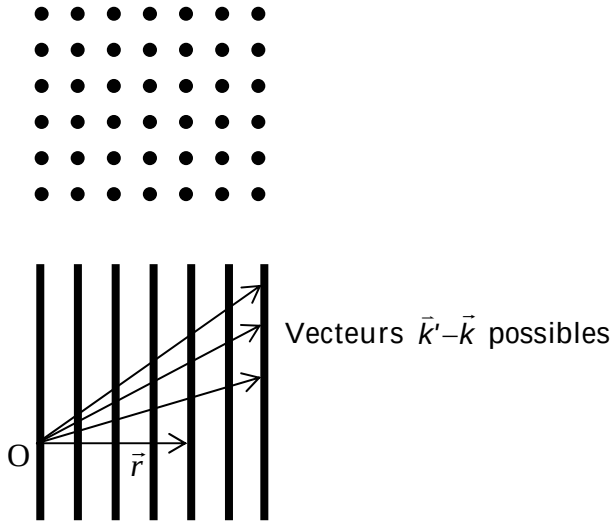


Fig.B.7 : Représentation du réseau réciproque d'un réseau 2D.

La condition de conservation de moment est à respecter dans le plan ; toute projection de $\vec{k}'-\vec{k}$ qui donne un vecteur du réseau réciproque dans le plan va autoriser la diffraction. Il existe un ensemble de vecteurs $\vec{k}'-\vec{k}$ dont la projection correspond au même vecteur du réseau réciproque : des lignes le long desquelles peuvent se trouver tous ces vecteurs $\vec{k}'-\vec{k}$ vont ainsi être observées et expliquent l'apparition des raies normales à la surface [COH86, MAH90].

Dans le cas réel, la troisième dimension n'est jamais totalement absente et il y a superposition de deux réseaux 2D et 3D. Pour une surface lisse, la contribution 3D apparaît avec une modulation de l'intensité diffractée le long des raies.

I.4.2.d. Diagramme RHEED

Il faut maintenant connaître le lieu d'intersection entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque de la surface 2D. L'intersection des lignes du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald donne des points. Ces points sont répartis sur un arc de cercle dans le diagramme RHEED. Ceci est vérifié dans le cas d'une surface parfaite ou présentant des terrasses de dimension supérieure à la longueur de cohérence des électrons (figure B.8(a)).

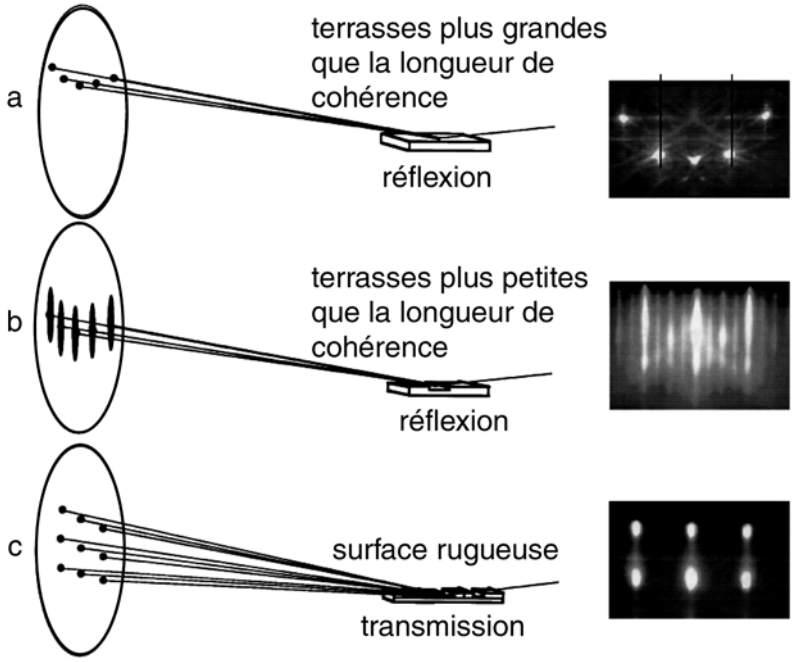


Fig.B.8 : Clichés RHEED selon la morphologie de la surface.

L'observation de tiges sur le cliché (figure B.8(b)) s'explique en tenant compte des imperfections de l'appareillage (largeur et divergence du faisceau d'électrons qui étalent l'origine des *k* et le centre de la sphère d'Ewald, tension fluctuante qui élargit le rayon de la sphère) et de la surface (rugosité, terrasses de dimension inférieure à la longueur de cohérence du faisceau). Si la surface devient très rugueuse, un cliché de diffraction de volume par transmission à travers les "bosses" est observé (figure B.8(c)) [CHA00].

I.4.2.e. Analyse quantitative

L'espacement entre les tiges sur le cliché RHEED est inversement proportionnel au paramètre de maille *a* du réseau dans la direction perpendiculaire au faisceau. Pour calculer simplement la relation distance sur le cliché - distance réelle, il faut que la sphère d'Ewald soit suffisamment « plane » à l'intersection avec le réseau réciproque, c'est à dire que le rayon de la sphère soit grand devant les dimensions du réseau réciproque. Cette condition est respectée pour une tension d'accélération relativement élevée.

Le paramètre est donné par $a = \frac{\lambda D}{e}$, où D est la distance substrat - écran et e la distance entre deux tiges sur un cliché RHEED. L'incertitude sur la mesure de a s'écrit :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta e}{e} = \frac{\Delta V}{2V} + \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta e}{e}.$$

Il faut une grande précision sur D pour obtenir a précisément. La surface balayée en incidence rasante est quasiment toute la surface de l'échantillon. L'incertitude absolue sur la distance est donc la longueur du substrat : $\Delta D = 10$mm. En prenant

D=200mm et pour des incertitudes $\frac{\Delta e}{e}$=0,5% et $\frac{\Delta D}{D}$=5%, la précision est de l'ordre de 5%, ce qui ne permet pas d'accéder à de faibles variations du paramètre cristallin. Quand l'azimuth change, la position du point d'impact sur l'échantillon est modifiée tout comme D.

II. REFLECTIVITE

La réflectivité est une technique d'étude de films minces basée sur la formation d'interférences entre une onde réfléchie et une onde réfractée - réfléchie. Les spectres de réflectivité sont caractérisés par la présence de franges appelées franges de Kiessig. Il s'agit d'interférences entre l'onde incidente réfléchie sur le dioptre air - film et l'onde réfractée transmise jusqu'à l'interface et réfléchie. Un changement de potentiel diffuseur ou de densité chimique peut entraîner des interférences en réflectivité [LU96].

La réflectivité est une technique applicable sur tous les états de la matière (amorphe, liquide ou cristal) puisque c'est une technique purement optique qui ne nécessite pas d'ordre à courte distance.

II.1. Dioptre plan

Pour observer les maxima d'interférences, les ondes réfléchies doivent être en phase. Il faut que la différence de marche Δ entre l'onde réfléchie à l'interface air - couche et l'onde réfléchie à l'interface couche - substrat soit un multiple entier de la longueur d'onde λ. Pour observer au contraire des minima d'intensité, la différence de marche doit être un multiple de $\lambda/2$. Entre ces deux situations, l'intensité oscille. A partir de la figure B.9, on peut écrire :

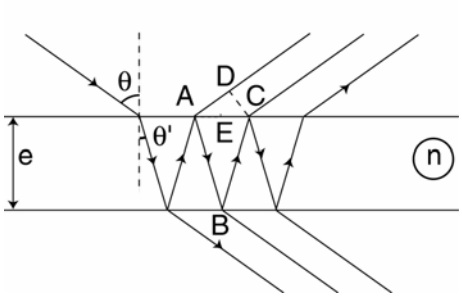


Fig.B.9 : Dioptre plan et interférences entre faisceaux.

$$\Delta = (AB + BC) - AD = p\lambda.$$

La loi de Snell - Descartes nous donne $sin\theta = sin\theta'$, soit

$$AB = BC = \frac{e}{cos\theta'} = \frac{ne}{\sqrt{(n^2 - sin^2\theta)}}$$

où e est l'épaisseur du film, n l'indice de réfraction du film, θ l'angle d'incidence de l'onde par rapport à la normale à la surface et θ' l'angle de réfraction de l'onde par rapport à la normale à la surface. Un calcul géométrique simple permet d'écrire :

$$\Delta = 2e\sqrt{\left(n^2 - sin^2\,\theta\right) = p\lambda}$$

L'expression mathématique de Δ indique que la différence de marche dépend de l'épaisseur de la couche, de son indice et de l'angle θ. La réflectivité consiste à mesurer l'intensité réfléchie en fonction de l'angle θ et la simulation de la période des franges permet de retrouver l'épaisseur de la couche. Cette théorie est applicable en optique classique [PER91].

II.2. Angle critique

Le rayonnement incident ne peut pénétrer dans le matériau que lorsque son vecteur d'onde est réel. La relation de Snell - Descartes est alors vérifiée si θ' est inférieur ou égal à 90°. L'angle critique est déterminé par $sin\,\theta' = 1$, soit $\sin\theta_c = n$. Les valeurs des indices de réfraction pour les rayons X sont notées $n = (1 - \delta) + i\beta$.

La valeur de $1 - \delta$ est d'environ 10^{-5} et l'angle critique est de l'ordre de 0,5° à l'interface air - film. Sur un spectre expérimental, un plateau de réflectivité sera observé jusqu'à l'angle critique avant que les oscillations débutent (figure B.10).

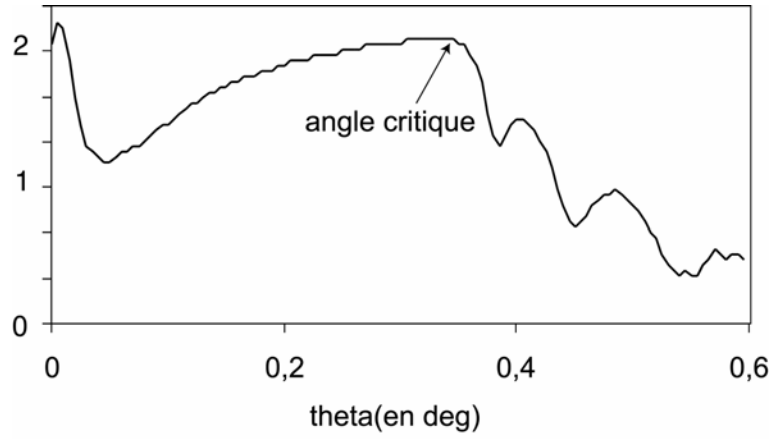


Fig.B.10 : Spectre expérimental avec indication de l'angle critique.

L'angle critique est proportionnel à la racine carrée de la densité du matériau [VDL00] qui peut être déterminée par l'ajustement entre l'expérience et la simulation.

II.3. Effet de la rugosité

Pour un échantillon réel, le développement mathématique utilisé dans le cas du dioptre plan doit tenir compte de la rugosité ou des interdiffusions aux interfaces. La rugosité est introduite en considérant une distribution d'épaisseur. Sur le spectre expérimental, elle entraînera une diminution de l'amplitude des oscillations par rapport

à une couche plane. L'absence de rugosité de surface empêche l'amortissement de ces oscillations.

La rugosité de la couche mesurée par réflectivité (mais aussi par diffraction) s'exprime généralement par la *rms* (root mean square) qui représente la déviation standard de N valeurs de haureur z_i par rapport à la hauteur moyenne z_{moy}. La valeur *rms* est calculée de la façon suivante :

$$rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(z_i - z_{moy}\right)^2}{N}}$$

II.4. Dispositif expérimental

Les mesures sont effectuées sur le diffractomètre Seifert 4 cercles décrit au paragraphe I.3. Il faut atteindre un angle limite θ_l avant que l'échantillon n'intercepte totalement le faisceau : l'intensité mesurée est alors plus faible que l'intensité théorique.

Chaque spectre expérimental est simulé à l'aide du logiciel IMD. Les calculs des fonctions optiques sont basés sur l'application des équations de Fresnel modifiées afin de tenir compte des imperfections de l'interface. Ces équations décrivent la réflexion et la transmission d'une onde plane incidente à une interface entre deux matériaux différents au niveau optique [PER91]. Les imperfections (rugosité, interdiffusion) sont intégrées en considérant un changement progressif de l'indice à l'interface. De plus, le logiciel propose une base de données de constantes optiques pour de nombreux matériaux, mais il est aussi possible de caractériser un matériau par sa densité, paramètre accessible par l'ajustement de l'angle critique.

La période des oscillations caractérise l'épaisseur de la couche tandis que leur amortissement permet de connaître les rugosités aux différentes interfaces. Les paramètres de l'appareil tels que la résolution instrumentale peuvent également être précisés pour améliorer l'accord entre l'expérience et la simulation.

Annexe C :
Microscopie électronique en transmission

I. INTRODUCTION

I.1. Généralités

Les principaux apports de la microscopie électronique en transmission (MET ou TEM) sont d'une part sa très grande résolution dans l'espace réel pouvant atteindre l'échelle atomique, avec des grandissements variant de 10^3 à 10^6, et d'autre part la possibilité de combiner l'information obtenue dans l'espace réel en mode image avec l'information obtenue dans l'espace de Fourier (ou réciproque) en mode diffraction. Ajouté à cela, la nature de l'interaction électron - matière permet de coupler les études structurales ou morphologiques à des études de composition chimique.

La possibilité de réaliser un microscope avec des électrons, c'est à dire de produire des images agrandies d'objets, résulte de plusieurs propriétés :

- La nature ondulatoire des électrons. Un faisceau d'électrons équivaut au rayonnement de longueur d'onde $\lambda = h/mv$ où h, m et v sont respectivement la constante de Planck, la masse et la vitesse de l'électron, ces deux dernières étant dépendantes de la tension d'accélération V. Par exemple, pour une tension V=300kV, λ=0,00197nm.
- L'existence de lentilles adaptées à ce type de rayonnement. Il est possible de focaliser un faisceau parallèle d'électrons monocinétiques à l'aide de lentilles magnétiques
- L'existence de sources à électrons (canons thermoélectroniques à filaments de tungstène ou LaB_6 - canons à émission de champ)

Comparé à d'autres sources de rayonnement, le faisceau électronique offre avant tout l'avantage d'un pouvoir de résolution élevé du fait de ses faibles longueurs d'onde. En effet, la limitation du pouvoir de résolution par des phénomènes de diffraction dans un instrument optique augmente avec la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Si le critère de Rayleigh est appliqué, les images de deux points distincts de l'objet ne sont « séparables » que si la distance entre ces points est au moins égale à $R = 0{,}61\lambda/\alpha$ où λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé et α l'ouverture angulaire effective de la lentille objectif. Le pouvoir de résolution est donc accru par l'utilisation de très faibles longueurs d'ondes.

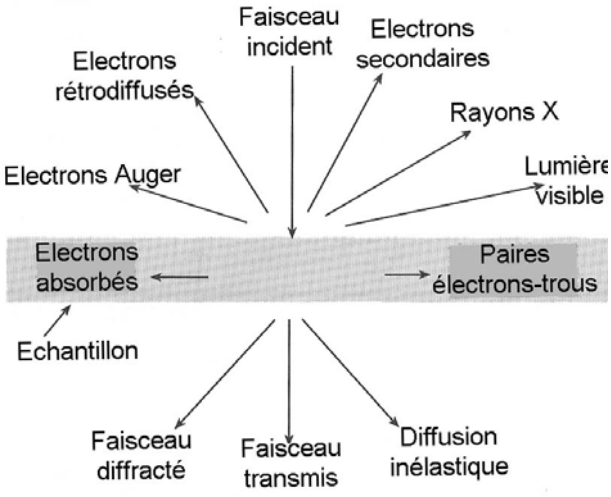
L'ouverture effective de l'objectif est principalement limitée par l'aberration sphérique C_s. Cette aberration crée un disque de confusion de rayon minimum $R_s = C_s\alpha^3$.

Les valeurs de R et de R_s variant en sens opposé avec l'ouverture de l'objectif, il existe une ouverture optimale donnant une résolution $R_{opt}=B\lambda^{3/4}C_s^{1/4}$, où B est proche de l'unité. Les lentilles objectifs ont des C_s de l'ordre de 0,7 à 1,5mm.

I.2. Passage des électrons au travers de l'échantillon

Deux aspects importants sont à prendre en compte dans l'interaction entre les électrons et l'échantillon. D'une part, cette interaction est importante. Comparée à celle des autres rayonnements utilisés pour des études de diffraction (rayons X et neutrons), cette interaction peut être considérée comme très forte. En effet, les volumes d'interaction typiques pour les neutrons thermiques se situent autour de quelques cm^3, les épaisseurs d'interaction pour la diffraction X sont de l'ordre des dizaines de microns. Pour des électrons d'énergie moyenne (200keV) l'épaisseur des échantillons ne doit pas dépasser environ 100nm et il devient donc nécessaire de passer par une étape de préparation des échantillons qui vise à les amincir pour l'observation TEM/STEM (cf paragraphe VIII).

D'autre part, cette interaction électron - matière est complexe et nécessite une théorie adaptée pour la simulation des images obtenues en microscopie : c'est le domaine de la théorie dynamique. La théorie de la diffraction prend en compte les électrons ayant eu une interaction élastique (sans perte d'énergie). Cependant, d'autres interactions sont à considérer : les interactions inélastiques, conduisant à des pertes d'énergie des électrons transmis (de quelques eV à quelques keV - c'est le domaine de la spectroscopie de pertes d'énergies d'électrons (EELS), des cartographies et des images filtrées en énergie), les transfert d'énergie produisant des électrons secondaires et/ou des électrons Auger, les phénomènes de désexcitation produisant des photons X (c'est le domaine de la microanalyse X). On peut également citer d'autres signaux provenant de cette interaction comme les électrons rétrodiffusés, la cathodoluminescence, le courant induit dans l'échantillon,...



II. PRESENTATION DU MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

Le développement des microscopes électroniques est le fait d'interactions multiples entre les besoins des utilisateurs, la théorie de la diffraction des électrons, les progrès scientifiques et technologiques dans de nombreux domaines : optique électronique, détecteurs, informatique et électronique, vide, micromécanique, usinage de précision,... Une très bonne description du TEM et de ses applications, reprise en partie ici, a été faite par F. Houdellier sur son site web (http://www.cemes.fr/microscopie).

La colonne du microscope électronique en transmission est schématisée sur la figure C.1 (les schémas sont tirés de la colonne d'un microscope FEI, mais on retrouve la même structure pour tous les microscopes TEM) :

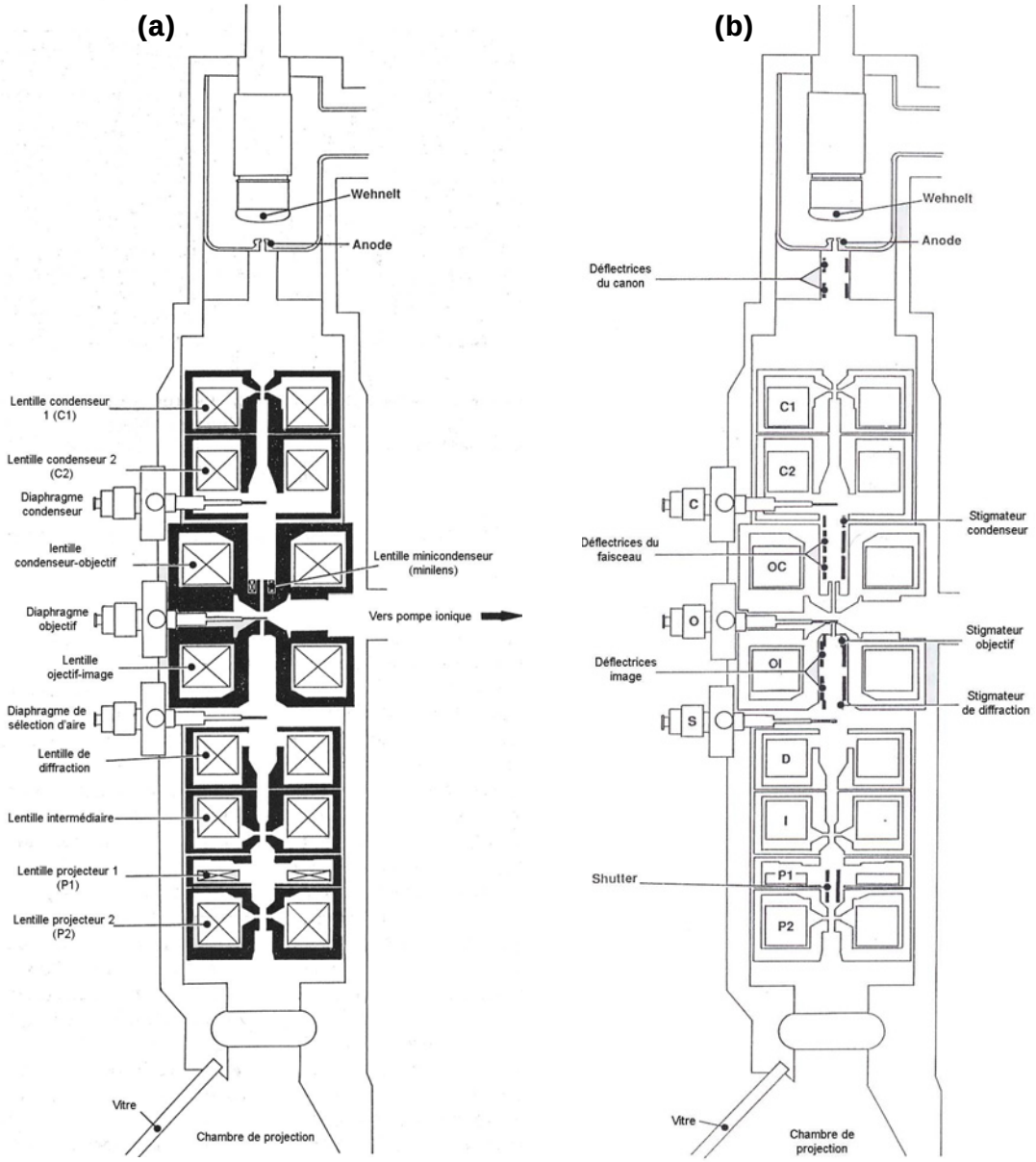


Fig.C.1 : Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission :
(a) : lentilles et diaphragmes
(b) : déflecteurs et stigmateurs

La colonne et le canon sont plongés dans un vide poussé, indispensable pour que les électrons puissent se propager librement avant et après l'échantillon.

Le microscope électronique à transmission est constitué schématiquement d'un système d'illumination de l'échantillon (canon et lentilles condenseur) et d'un système de formation de l'image (lentilles objectifs, lentilles intermédiaires et projecteur).

II.1. Canon

Le faisceau électronique est généré par le canon à électrons. Deux types de canons peuvent être distingués : le canon thermoélectronique et le canon à émission de champ (FEG).

II.1.1. Canons thermoélectroniques

Les canons thermoélectroniques sont constitués de trois éléments : le filament (cathode), le Wehnelt et l'anode (figure C.2) :

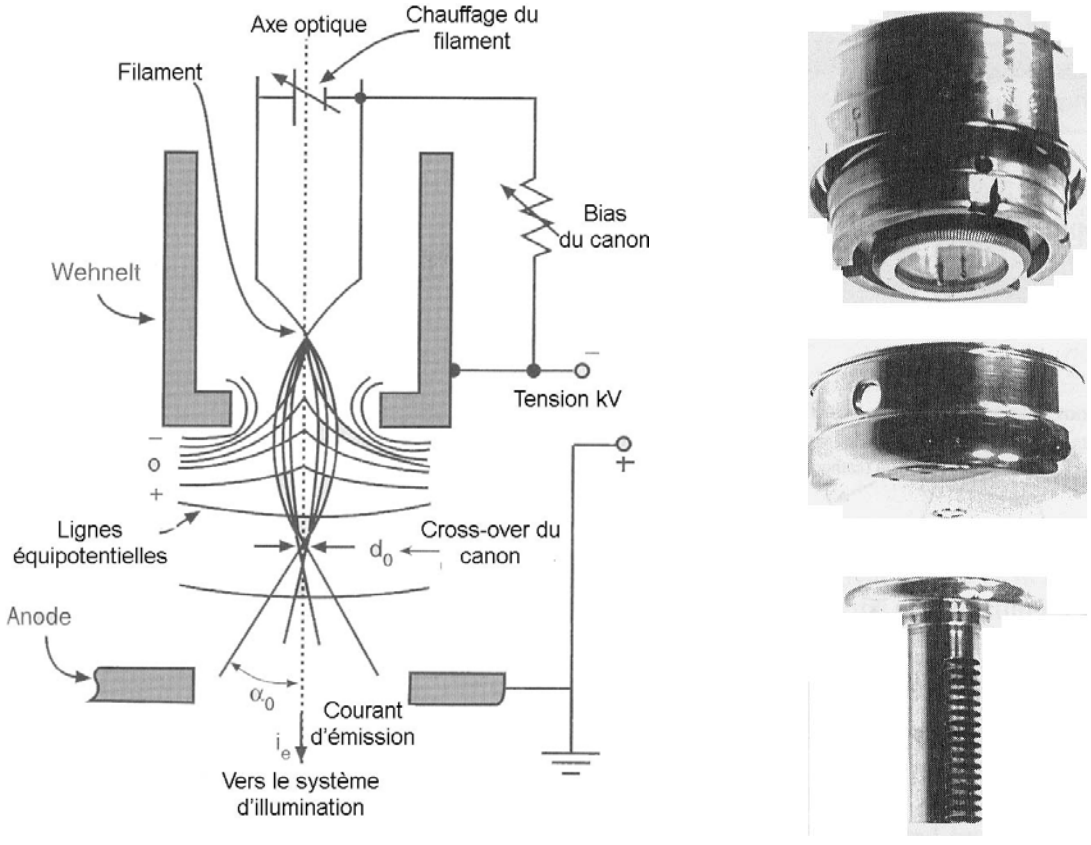


Fig.C.2 : Schéma (a) et photos (b) d'un canon thermoélectronique.

Les électrons sont extraits du filament qui est porté à une certaine température. Une fois sortis, ceux-ci sont attirés par l'anode (positive) mais rencontrent en chemin le Wehnelt.

Le Wehnelt possède un potentiel plus négatif (le Bias) que la cathode. Le Bias est variable et contrôle l'émission du canon (figure C.3) : un Bias élevé (petite émission) restreint l'émission sur une petite zone et réduit le courant total émis, alors qu'un Bias faible augmente la taille de la zone d'émission ainsi que le courant total d'émission.

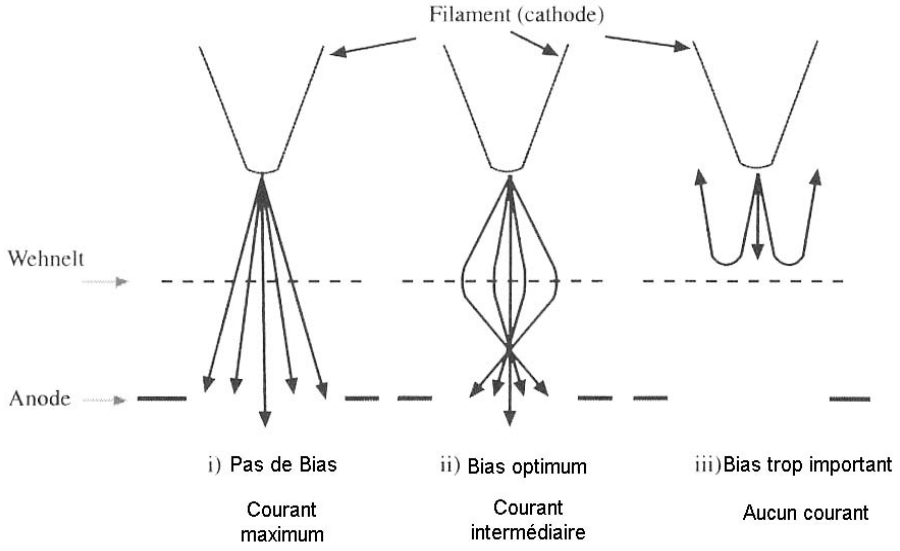


Fig.C.3 : Influence du Bias sur le courant total d'émission.

Les électrons émis qui passent le Wehnelt sont focalisés au cross-over entre la cathode et l'anode. Ce cross-over joue le rôle de source d'électrons pour l'optique du microscope. La taille de ce cross-over d_0 est déterminée par le type de filament, le champ électrique entre la cathode et l'anode et l'angle de sortie des électrons hors du filament. De plus, une forte émission augmente les interactions coulombienne entre électrons appelées « effet Boersch » (certains sont accélérés, d'autre décélèrent) et favorise les écarts d'énergie entre électrons (variation de la longueur d'onde). Ceci est très néfaste vis à vis des aberrations chromatiques des lentilles.

Les canons thermoélectroniques peuvent avoir trois types de filaments : tungstène (W), héxaborure de lanthane (LaB_6) et hexaborure de cerium (CeB_6). Sur les instruments modernes, ces filaments peuvent être interchangeables. Les microscopes à basse tension ont l'anode à la terre et la cathode à un potentiel négatif important alors que les microscopes à forte tension ont la cathode "à la terre" et l'anode à une haute tension positive. Cette différence provient du fait qu'on ne peut faire plus de 150kV en une seule étape. Les hautes tensions sont donc crées en utilisant un accélérateur qui contient des étages d'accélération augmentent à chaque fois la tension de 40kV.

La loi d'émission en fonction du courant traversant le filament est donnée sur la figure C.4 :

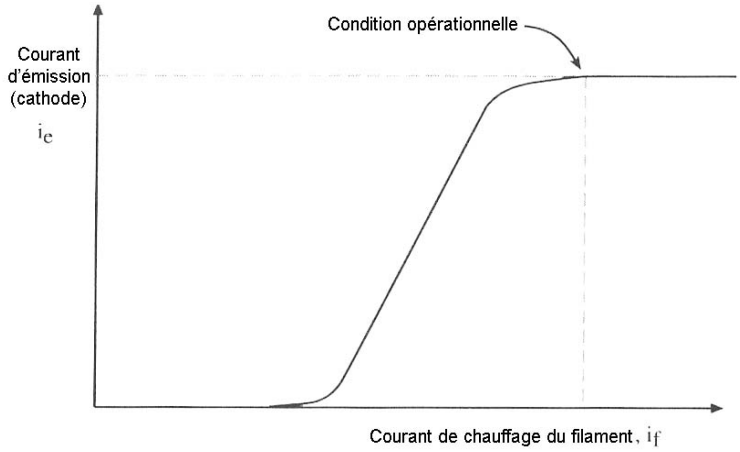


Fig.C.4 : Courant d'émission du filament en fonction de son courant de chauffage.

Il existe ainsi un courant optimum qui produit un bon compromis entre émission et usure du filament.

II.1.2. Canon à émission de champ (FEG)

Dans le cas d'un canon à émission de champ (FEG ou Field Emission Gun), les électrons sont extrait du filament par la force d'extraction du champ électrique existant entre le filament et l'anode (c'est le principe de l'émission de champ : effet tunnel). Parce que ce type de canon requiert un design différent de ceux utilisés dans les canons thermoélectroniques, et un vide plus poussé, on ne les trouve que sur certains microscopes dédiés. Le FEG correspond à un petit cristal de tungstène en forme d'aiguille porté à une tension d'extraction importante (2 à 7kV). Dans le cas d'un FEG à cathode froide (le filament n'est pas chauffé : c'est de l'émission de champ pure) ou d'un FEG à cathode froide thermo - assisté tel que celui représenté figure C.5, l'aiguille est si pointue que les électrons sont directement extraits de la pointe. Un canon FEG Schottky utilise une pointe plus large possèdant une couche en surface de $ZrCO_2$ (zirconia). Le zirconia possède un travail de sortie des électrons plus faible que le tungstène (ce qui augmente l'émission des électrons) et permet ainsi l'utilisation d'une pointe plus large. Contrairement au canon thermoélectronique, les FEG ne produisent pas de petit cross - over juste après le filament, mais les trajectoires électroniques proviennent directement de la pointe, formant ainsi la source virtuelle du microscope (à la place du cross - over). Sous l'anode d'extraction du FEG se trouve une lentille électrostatique (un champ électrique sert à focaliser les électrons). Cette lentille est utilisée pour positionner le premier cross - over après le canon et avant le diaphragme condenseur. Si la lentille est forte, le cross - over se situera très au dessus du diaphragme, alors que si la lentille est faible le cross - over se situera prés du diaphragme donnant ainsi un fort courant. Une forte lentille est utilisée dans le cas de la diffraction, l'analyse ou le STEM. Une faible lentille est utilisée en imagerie TEM classique.

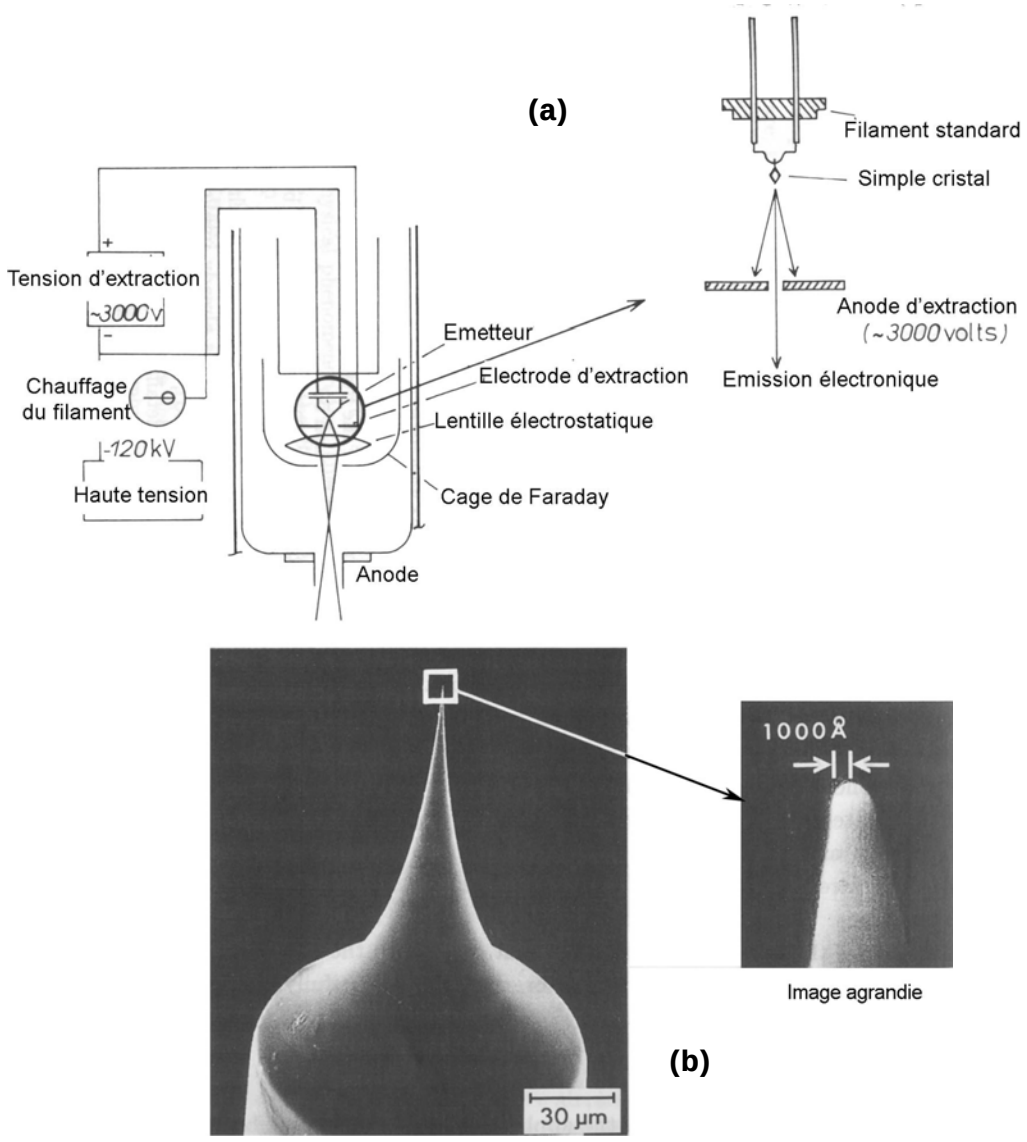


Fig.C.5 : Schéma (a) et photos (b) d'un canon à émission de champ.

L'importante brillance des FEG provient de deux raisons :

- La petite taille de la pointe, qui permet à beaucoup d'électrons d'être émis sur une très petite zone.
- Les électrons sortent du filament avec un angle très petit.

De plus, les FEG ont un écart en énergie, autour de la valeur nominale, très faible dû à leur faible température de travail et à la géométrie du filament.

II.2. Lentilles

II.2.1. Présentation

Les lentilles d'un microscope électronique sont des lentilles électromagnétiques (sauf exception de la lentille électrostatique dans le FEG) et non des lentilles de verre

comme dans le cas des microscopes photoniques. Les lentilles électrostatiques (seul le champ électrique est utilisé pour focaliser les électrons) ont d'abord été employées, celles de Einzel, mais leur utilisation ont posé des problèmes techniques qui n'existaient pas avec les lentilles électromagnétiques beaucoup plus pratiques.

Les lentilles électromagnétiques sont constituées d'un bobinage dans lequel passe un courant, et des pièces polaires en alliage magnétique possédant une forme spéciale. Cet ensemble créé un champ magnétique à l'intérieur du microscope (plus précisément entre les pièces polaires) qui agit directement sur la trajectoire des électrons. Changer le courant dans les bobines fait varier le champ magnétique et ainsi la force de la lentille (plus ou moins focalisante). Malgré cette différence, les lois de l'optique géométrique utilisées en optique photonique, peuvent s'appliquer en optique électronique. Les lentilles électromagnétiques possèdent donc un plan image où se situe l'image de l'objet, et un plan focal où tous les rayons parallèles présents avant la lentille se focalisent. Ce sont les éléments cardinaux de la lentille.

Il est bon de noter que la lentille doit être refroidie, ce qui est réalisé en utilisant un écoulement constant d'eau froide autour de la lentille.

Le principe de la lentille simple (ronde) électromagnétique, ainsi qu'une photo, sont donnés sur la figure C.6 :

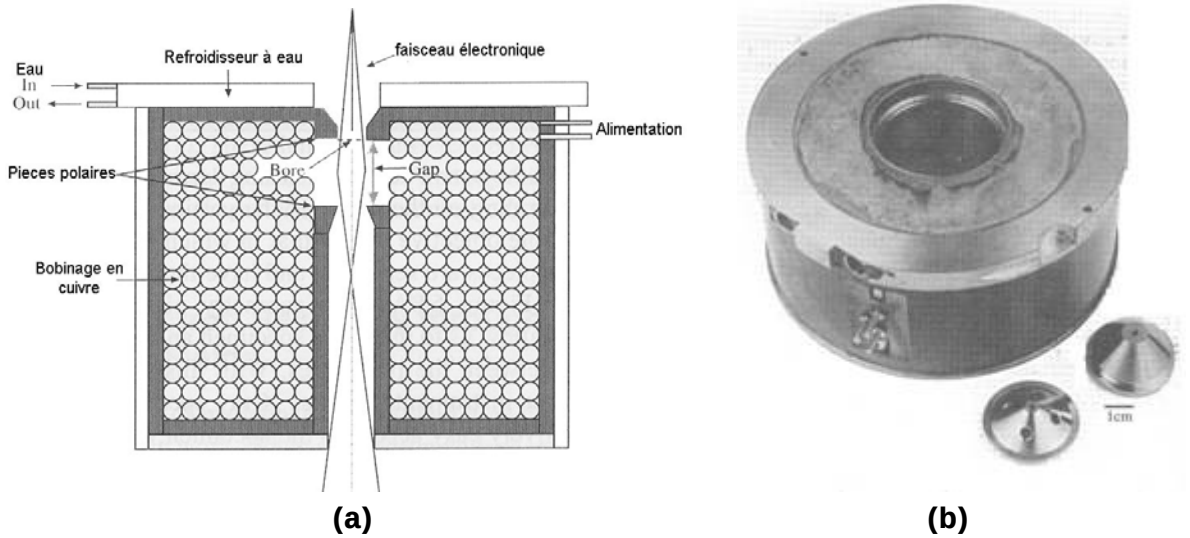


Fig.C.6 : Schéma (a) et photo (b) d'une lentille électromagnétique.

Il existe plusieurs types de lentilles dans le microscope : lentilles condenseurs (2 ou 3 selon les modèles), lentille objectif, et enfin les lentilles de "projection" : lentille de diffraction, lentilles intermédiaires, projecteur (cf figure C.1(a)).

II.2.2. Les condenseurs

La première lentille condenseur (C1) reproduit le cross-over et détermine la taille de la source d'électrons sur l'échantillon : c'est le spot size. La deuxième lentille

condenseur détermine la "force" de convergence du faisceau sur l'échantillon. Il fait ainsi varier l'intensité du faisceau que l'on observe sur l'écran. La figure C.7 représente l'évolution de la taille du spot électronique sur l'écran, ainsi que l'explication de l'influence de C1 dans cette évolution.

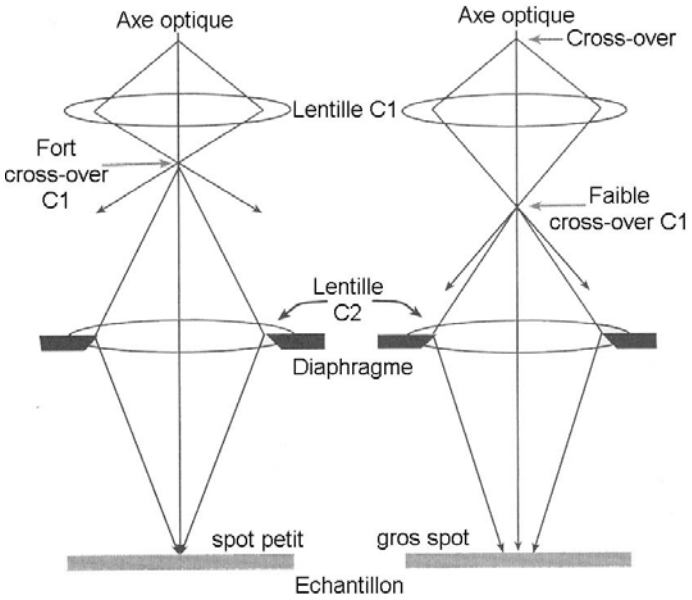


Fig.C.7 : Influence du premier condenseur sur le cross - over et sur la taille du spot.

A l'intérieur du deuxième condenseur (C2) se trouve un diaphragme qui est utilisé pour définir la « brillance » sur l'écran mais surtout la cohérence du faisceau (notion très importante lorsque l'on fait de la haute résolution) (figure C.8).

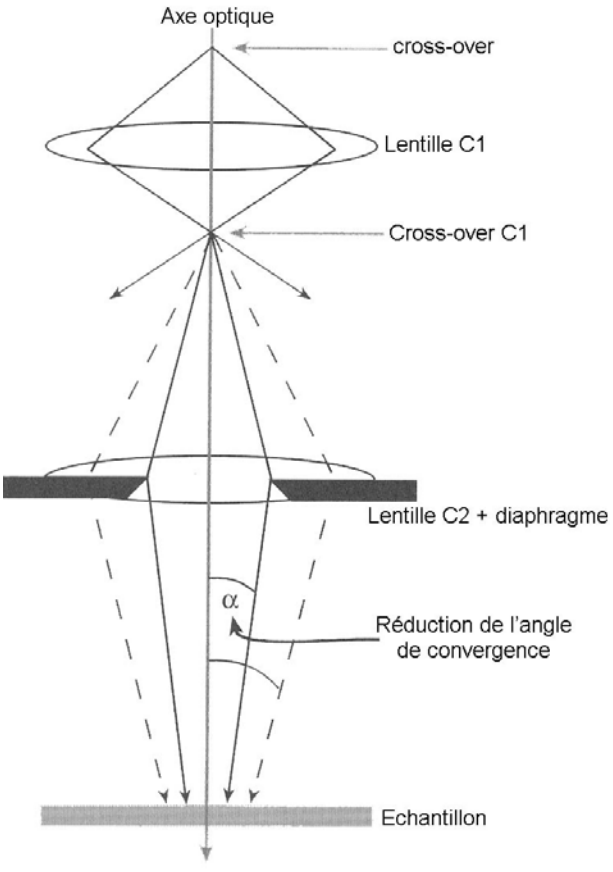


Fig.C.8 : Influence du deuxième condenseur et de son diaphragme sur la convergence et la cohérence du faisceau d'électrons.

II.2.3. La lentille objectif

Il existe plusieurs types de lentille objectif. La plus simple correspond à une lentille conventionnelle (figure C.9) :

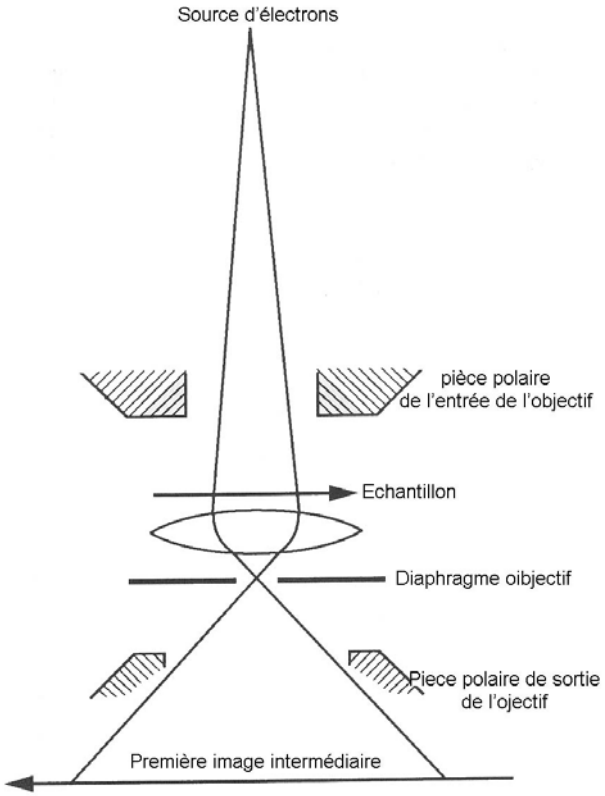


Fig.C.9 : Schéma optique du faisceau d'électrons à la traversée d'une lentille objectif simple.

Ce type d'objectif présente de nombreux désavantages :

- L'espace utilisable pour tilter (réaliser une rotation de l'échantillon autour d'un axe) est extrêmement réduit à cause de la présence du diaphragme objectif (dans le plan focal image de la lentille) trop près de l'échantillon : il y a la présence d'un vide inutile au-dessous du diaphragme.
- L'absence de lentille faisant office d'objectif condenseur ne permet pas d'obtenir des petites tailles de spots, ce qui est très mauvais pour le STEM, les expériences de microanalyse et le faisceau convergent.
- La lentille étant asymétrique, la zone du cliché de diffraction est considérablement réduite (car la figure se fera alors trop haut au dessus de la pièce polaire inférieure).
- Le champ magnétique de la lentille étant très asymétrique, cela produit des changements rapides de ses paramètres. L'utilisateur devra alors travailler toujours avec le même courant objectif pour avoir des images de haute résolution exploitable.

Ces limitations ont emmené les chercheurs à développer une lentille objectif symétrique possédant une lentille objectif condenseur et une lentille objectif image (figure C10).

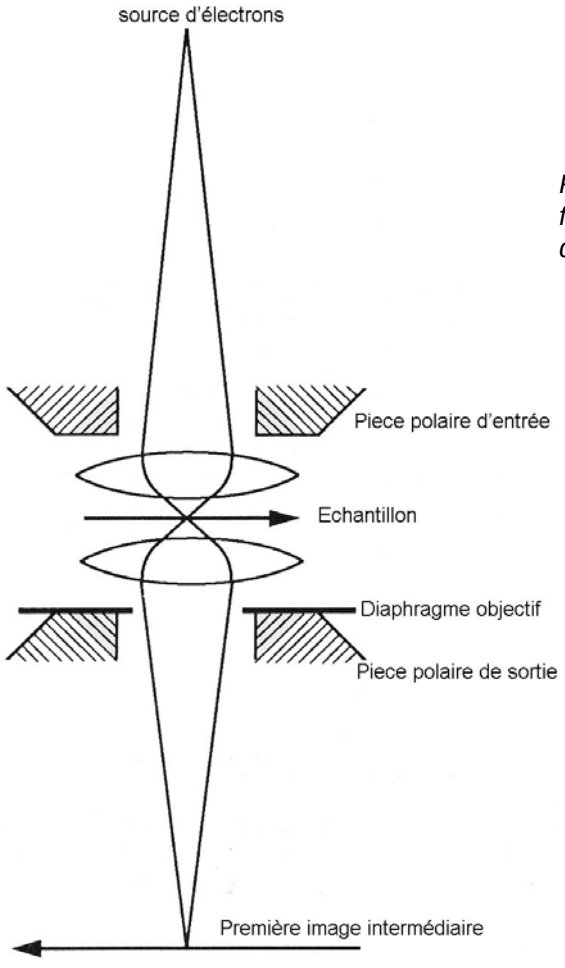


Fig.C.10 : Schéma optique du faisceau d'électrons à la traversée d'une lentille objectif symétrique.

Dans cette lentille, l'échantillon est placé entre les pièces polaires (position eucentrique). Le diaphragme objectif se trouve juste au dessus de la pièce polaire la plus basse et permet ainsi d'éliminer le vide inutile que l'on avait dans la lentille conventionnelle. Les avantages de cette lentille viennent de la réduction de ce vide qui permet à l'échantillon de « tilter » beaucoup plus, les changements de paramètres de la lentille sont considérablement réduits (le champ magnétique est maintenant symétrique), les angles de diffraction sont plus larges avec la possibilité d'avoir beaucoup plus de tailles de spot. Tous ces facteurs font de la lentille symétrique un excellent objectif pour le STEM et le faisceau convergent (nanoprobe). Son principal inconvénient vient du fait qu'elle ne permet pas d'étendre beaucoup le faisceau. Dans les lentilles symétriques, la zone maximum qui peut être « illuminée » vaut approximativement 1µm, ce qui restreint beaucoup le « champ de vision » à bas grandissement. Il y a de plus une perte non négligeable de la cohérence lorsque l'on ouvre le faisceau à cause de l'aberration sphérique de la lentille objectif condenseur (première lentille).

Dans certaines lentilles, ces désavantages sont supprimés. En effet, il existe des lentilles symétriques dans lesquelles est rajoutée une lentille appelée minicondenseur lens (minilens) dans les pièces polaires les plus hautes (figure C.11).

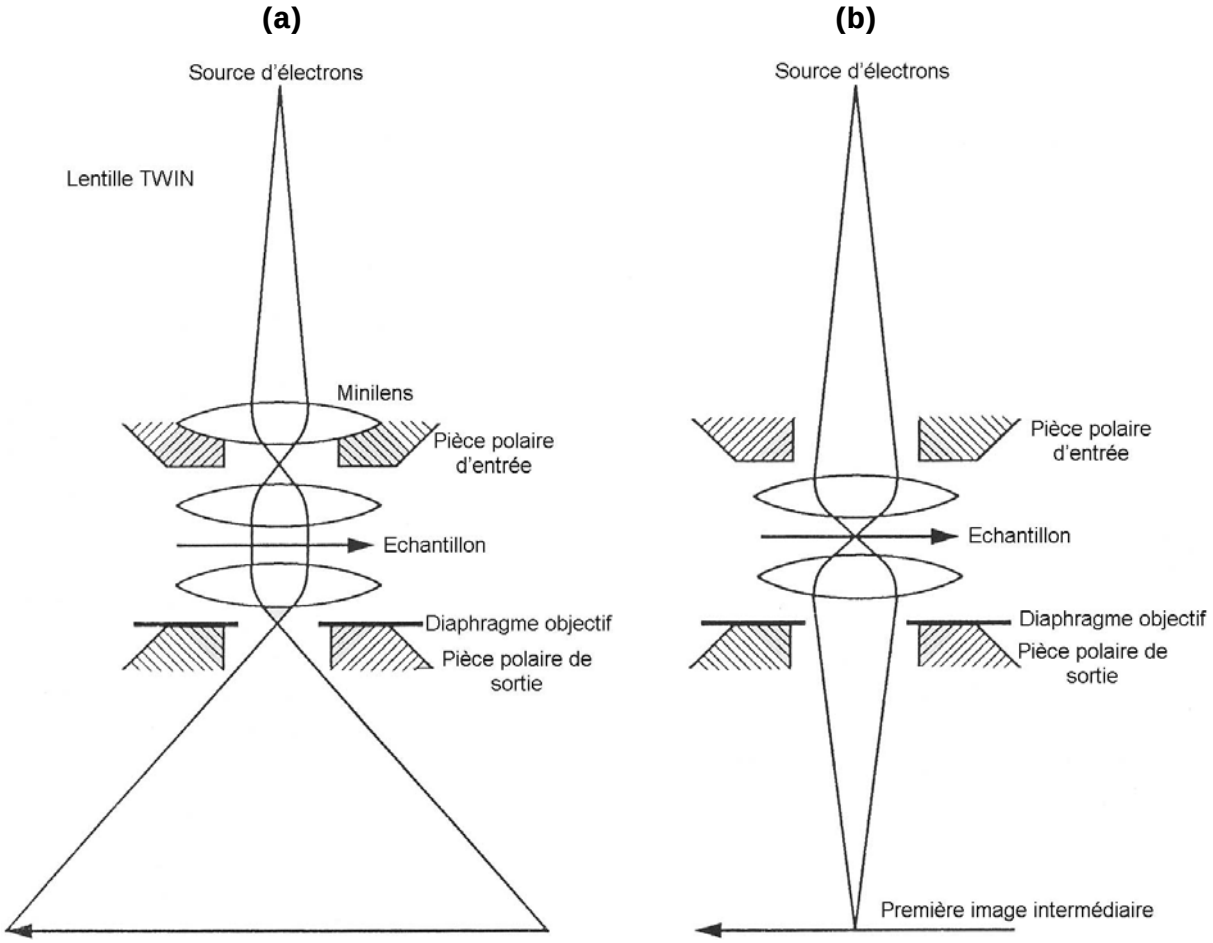


Fig.C.11 : Schéma optique du faisceau d'électrons à la traversée d'une lentille objectif symétrique équipée d'une minilens dans les pièces polaires hautes.
(a) : Minilens activée
(b) : Minilens inactivée

On peut jouer avec la minilens et la rendre ou non optiquement active (tel que cela est schématisé sur la figure C.11(a) où la minilens est active et sur la figure C.11(b) où elle est inactivée redonnant une lentille symétrique). Dans un cas, un cross - over est créé par la minilens dans le plan focal objet de l'objectif condenseur permettant ainsi de produire une zone « illuminée » plus importante ainsi qu'un rayonnement plus cohérent sur l'échantillon : c'est le mode microprobe (figure C.11(a)). Dans l'autre cas, lorsque la minilens est optiquement inactive, on est dans un mode nanoprobe (utilisé essentiellement pour le STEM et la diffraction électronique en faisceau convergent (CBED)) permettant d'avoir un spot très fin (figure C.11(b)). La minilens est optiquement active ou inactive mais jamais éteinte car il passe toujours un courant identique dans la bobine (seul le sens du courant change pour passer d'un mode à l'autre) afin d'éviter la dérive thermique. Dans le cas du mode microprobe, le sens du courant dans la minilens produit un champ magnétique qui renforce celui de la lentille objectif, alors que dans le mode nanoprobe, le sens du courant (le même qu'en microprobe ce qui permet d'avoir la même température) permet de créer un champ qui s'oppose à celui de la lentille.

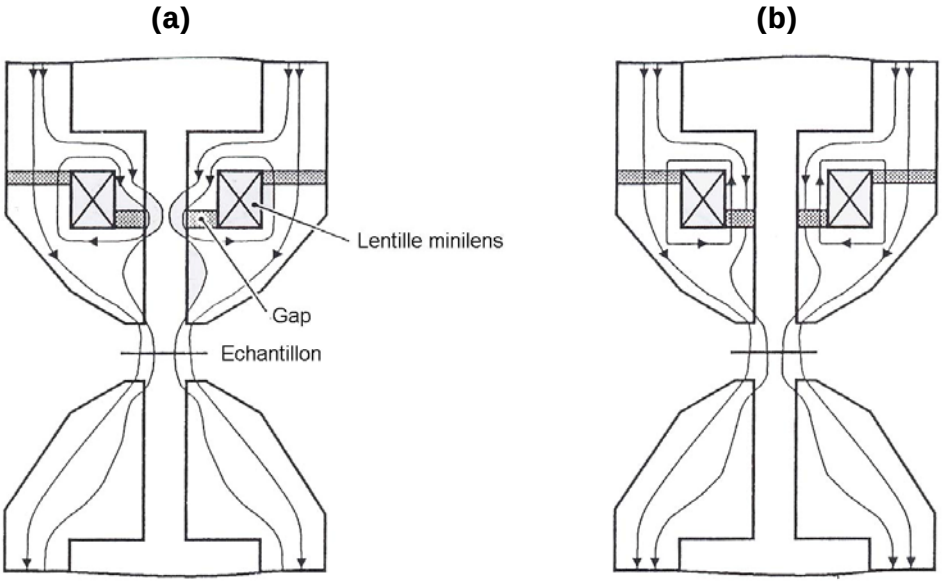


Fig.C.12 : Schéma représentant les lignes de champ magnétique en mode microprobe (a) et en mode nanoprobe (b).

La figure C.12(a) correspond au mode microprobe où les lignes de champ de la minilens viennent renforcer celles de la lentille, alors que la figure C.12(b) représente le mode nanoprobe où les lignes de champ de minilens s'opposent à celles de la lentille (la minilens est optiquement inactive).

Le mode STEM correspond optiquement au mode nanoprobe (spot très fin focalisé sur l'échantillon), mais avec un balayage additionnel du faisceau. Ce balayage peut se réaliser soit en angle sur un point fixe de l'échantillon, soit en position sur l'échantillon, à l'aide de déflecteurs placés dans la lentille objectif.

Les autres lentilles (intermédiaires, projecteur) servent essentiellement au grandissement de l'image donnée par la lentille objectif. Elles correspondent à des lentilles convergentes simples ne nécessitant pas de s'y étendre dessus. Soulignons cependant le rôle important de la première lentille intermédiaire : suivant son excitation, elle peut se servir comme plan objet soit du plan focal (ou plan de Fourier) de l'objectif où se situe le diagramme de diffraction, soit du plan focal. On passe ainsi très facilement du mode diffraction (figure C.13(a)) au mode image (figure C.13(b)).

Au final, lorsque toutes les lentilles sont assemblées dans la colonne, le microscope électronique donnera une image agrandie d'un échantillon. Pour cela, il passe par différentes étapes de grandissements qui se caractérisent par la position du plan image de la lentille objectif, et le grandissement du microscope. On commence par la position Low - Mag (LM) avec une lentille objectif éteinte (de X100 à X10000). Puis le mode Mag correspond aux premiers grandissements avec la lentille objectif allumée (jusqu'à X50000). Dans ce cas, le plan image de la lentille objectif ne se situe pas au même endroit que le diaphragme de sélection d'aire (SA). En grandissant encore

apparaît le mode SA où le plan image de la lentille objectif se situe au même endroit que le diaphragme SA. Le dernier mode est le mode High Mag (X250000) pour la haute résolution. De nouveau, le plan image de la lentille objectif ne se situe pas au même endroit que le diaphragme SA.

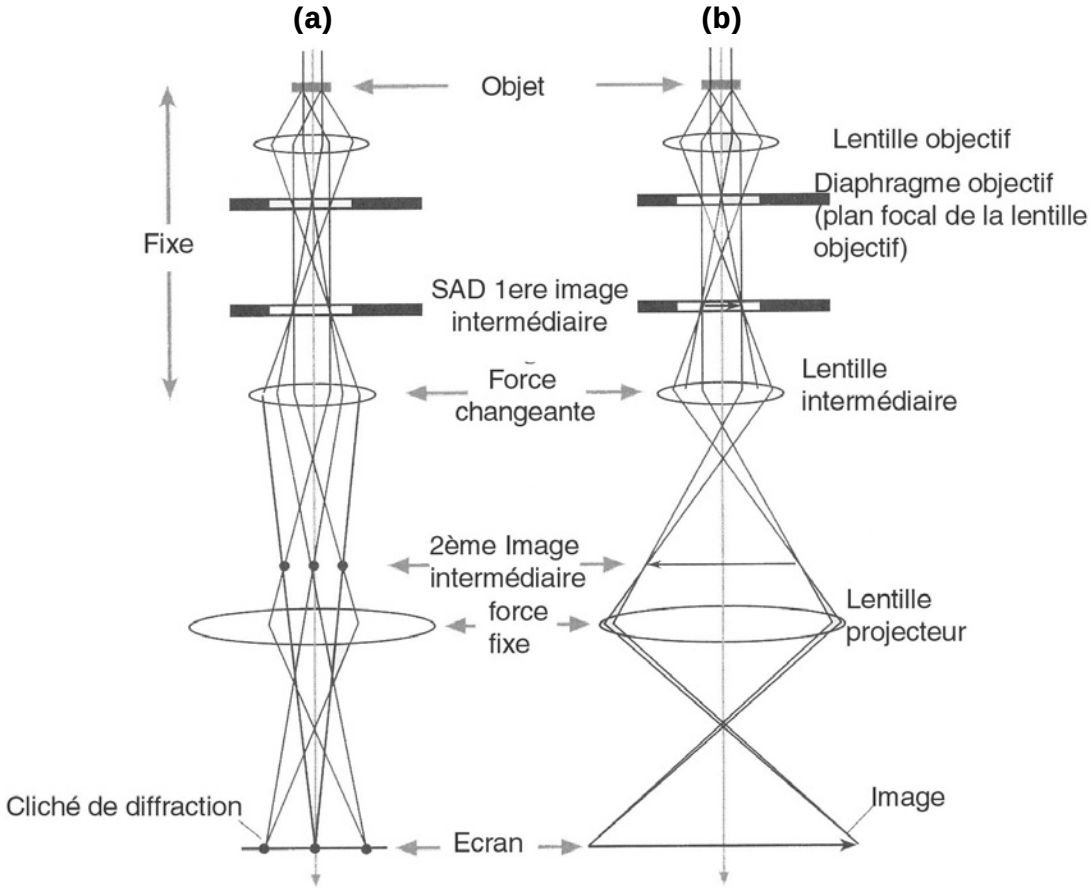


Fig.C.13 : Schémas optiques du mode diffraction (a) et du mode image (b) selon l'excitation de la première lentille intermédiaire.

II.3. Les aberrations

II.3.1. Introduction

La présentation des lentilles électromagnétique introduite dans la sous - partie précédente suppose implicitement les hypothèses suivantes :

- Les trajectoires des électrons sont paraxiales : nous utilisons l'approximation de Gauss pour réaliser les schémas optiques (Stigmatisme).
- Tous les faisceaux sont constitués par des électrons monocinétiques.
- L'effet de répulsion que les électrons exercent entre eux est négligeable (sauf dans le cas de l'effet Boersch au cross - over).

Mais ces conditions ne sont pas rigoureusement remplies et les lentilles électromagnétiques présentent, comme les lentilles de verre de l'optique classique, des défauts ou aberrations qui altèrent la qualité des images obtenues.

Ces défauts ont des origines différentes. On peut les classer, par exemple, de la manière suivante :

- Aberrations géométriques
- Aberrations chromatiques
- Aberrations de charge d'espace

Les deux premiers défauts sont analogues à ceux des lentilles de verre. Par contre, le troisième défaut n'a pas d'équivalent en optique classique. Enfin nous avons également admis que les champs électriques et magnétiques des lentilles sont parfaitement de révolution (puisque l'on ne considérait pour le moment que les lentilles rondes). Cela nous amènera à envisager un quatrième groupe de défauts :

- Défauts inhérents aux imperfections de construction des lentilles
- Diffraction

En effet, à cause des très faibles ouvertures des lentilles électromagnétiques, la diffraction joue un rôle important dans la formation des images.

II.3.2. Aberrations géométriques

On retrouve en optique électronique les cinq aberrations classiques bien connues :

1) Aberration de sphéricité
2) Coma
3) Courbure de champ
4) Astigmatisme
5) Distorsion

Ces défauts sont communs aux lentilles électrostatiques et magnétiques. Leur interprétation est tout à fait analogue à celle donnée en optique classique. Dans le cas des lentilles magnétiques, les choses sont encore plus compliquées en raison du phénomène de rotation des électrons qui accompagne leur focalisation. Lors de leur traversée du champ magnétique de la lentille, les électrons subissent un mouvement de rotation et une focalisation. Trois nouveaux défauts, inconnus pour les lentilles de verre, apparaissent ainsi dans les lentilles électromagnétiques. Ce sont :

- Le coma anisotrope
- L'astigmatisme anisotrope
- La distorsion anisotrope

Cela fait donc en tout huit défauts présents dans les lentilles électromagnétiques. Mais la correction de ces défauts ne peut se faire de manière analogue à celle faite en optique classique. Pour les lentilles de verre, on peut par exemple corriger simultanément les aberrations de sphéricité et les aberrations chromatiques, ce qui ne peut être fait en optique électronique.

Le principe général de ces corrections consiste à associer, en nombre convenable, des éléments présentant des défauts de sens contraires. Mais d'autres voies pour corriger les aberrations en optique électronique ont été préalablement suivies :

1) Diminuer l'angle d'ouverture des lentilles afin de retomber dans le cas de la dioptrique de Gauss. Mais cela se fait au détriment de la luminosité des images.
2) Trouver analytiquement des formes de champ magnétique dans la lentille qui supprimeraient totalement certaines aberrations. Des découvertes ont été réalisées à ce sujet, mais la forme des champs ne pouvait être réalisée en pratique. Cette solution ne peut permettre qu'au mieux la construction de lentilles présentant une aberration minimum.
3) Construire des éléments d'optique électronique (autre que les lentilles rondes vues précédemment) présentant des aberrations de signe opposé à celle des lentilles rondes formant la colonne du microscope. C'est le cas pour la correction de l'astigmatisme et de l'aberration sphérique.

II.3.2.a. Aberration sphérique

Cette aberration provient du fait que les électrons paraxiaux issus du point P vont se couper en P_c, et les électrons marginaux en un autre point P_m plus rapproché de la lentille (figure C.14). Cela revient à dire que les bords de la lentille sont trop convergents. Après réfraction, les trajectoires sont tangentes à une surface que l'on appelle caustique, composée de deux nappes. L'une d'elles est confondue avec la portion P_mP_c de l'axe optique, la seconde est de révolution autour de cet axe ; elle a pour méridienne une courbe AP_cA', qui présente un point de rebroussement en P_c.

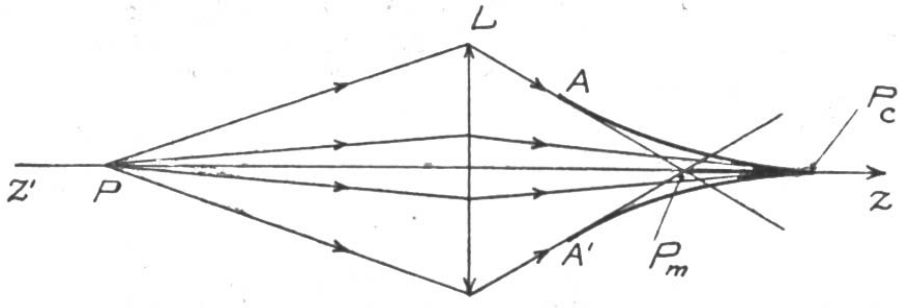


Fig.C.14 : Schéma optique de l'aberration sphérique.

Pour une lentille électronique, comme pour une lentille de verre, le rayon d_0 du cercle d'aberration transversale est proportionnel à la constante C_s appelée constante d'aberration sphérique, multipliée par l'angle d'ouverture α à la puissance 3 : $d_0 = C_s(\alpha)^3$. On dit que l'aberration sphérique est d'ordre 3. La constante C_s dépend de la configuration du champ dans la lentille électromagnétique, c'est-à-dire qu'il est possible de la modifier en agissant sur la forme des pièces polaires. On a ainsi pu déterminer la forme optimale des pièces polaires des lentilles afin de minimiser l'aberration sphérique (distance entre les entrefers, forme du champ magnétique,

saturation des pièces polaires…). Malgré le fait que cette aberration fut minimisée grâce à un « design » performant des lentilles, il reste des traces de ce défaut qui est la principale limitation de la résolution des microscopes électroniques en transmission modernes. Les lentilles électromagnétiques rondes ont toutes des convergences positives, leur aberration de sphéricité est donc aussi positive. Il est ainsi rigoureusement impossible d'obtenir une correction de cette aberration par une combinaison de ce type de lentilles. Par contre, d'autres composants de l'optique électronique, comme les miroirs électroniques, ont des aberrations de sphéricité négatives, permettant ainsi de contrebalancer celles des lentilles rondes positives. Beaucoup de tentatives ont été envisagées, mais seules deux solutions restent viables à l'heure actuelle :

- Un correcteur pour TEM mis au point par l'équipe de M. Haïder sur une idée de H. Rose basée sur une combinaison de lentilles de symétrie 3 (sextupôles) et de lentilles rondes.
- Un correcteur pour STEM réalisé par l'équipe de O.L. Krivanek basée sur une combinaison de quadripôles et d'octopôles.

II.3.2.b. Coma

L'existence de cette aberration a pour effet de transformer l'image du point situé en dehors de l'axe en une figure ayant l'apparence d'une comète (figure C.15) :

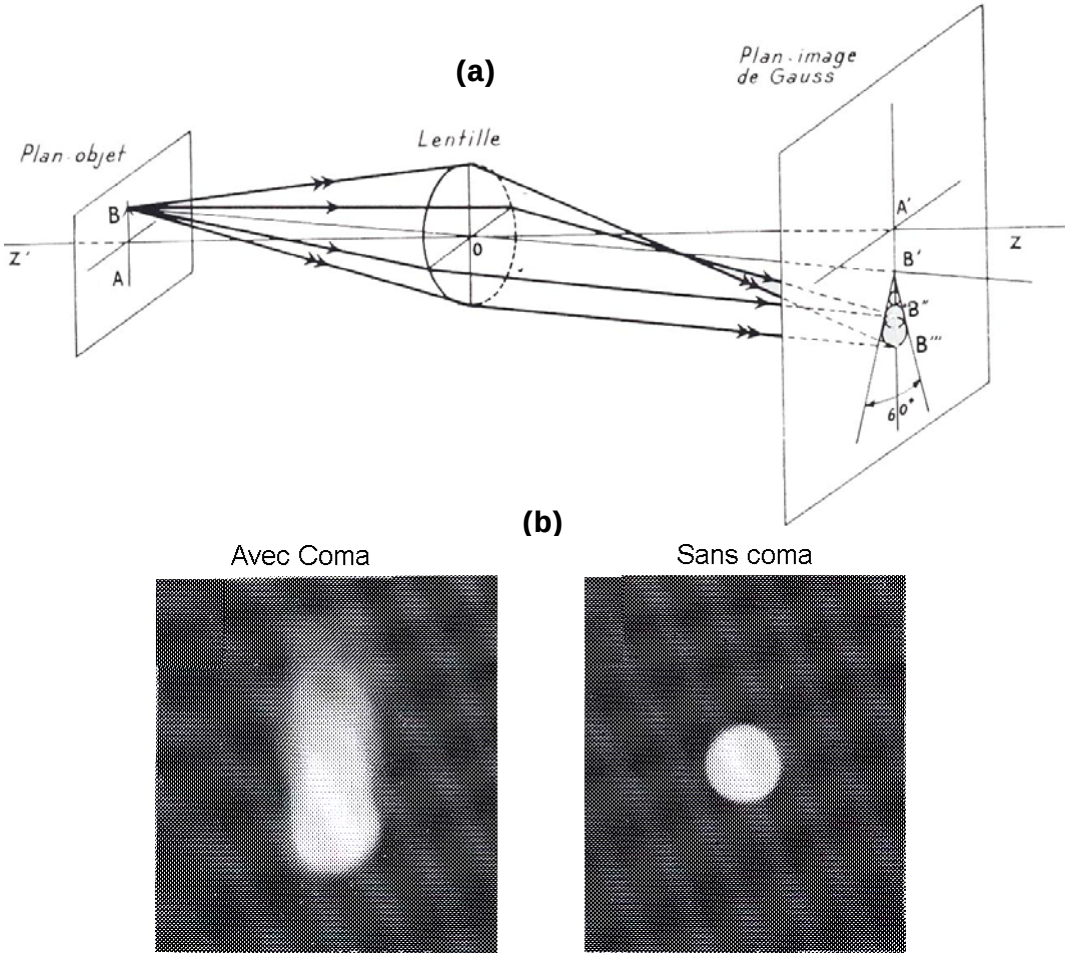


Fig.C.15 : Schéma optique donnant le principe du coma (a) et clichés montrant l'effet de cette aberration (b).

Si l'on considère des rayons situés dans le plan méridien de symétrie contenant l'objet, l'image de *B* est en *B'*. Des rayons traversant une même zone de la lentille sont, en général, disposés obliquement les uns par rapport aux autres et des rayons diamétralement opposés se coupent dans le plan image. Les rayons passant dans des zones concentriques de la lentille frappent le plan image suivant des cercles : ceux - ci ne sont pas concentriques mais disposés entre deux droites par le point *B'* et formant un angle de 60° (figure C.15(a)). La figure observée dans le plan image correspond à une variation du grandissement de l'image suivant les différentes zones. Chaque zone donne une image en forme de cercle, appelé cercle comatique, dont le rayon décroît quand on se rapproche du centre de la lentille. En réalité, ces cercles ne sont pas distincts : ils se fondent en une figure unique ayant l'apparence d'une comète (figure C.15(b)).

Avec des lentilles électromagnétiques, on observe une rotation de la queue des images autour du point correspondant à l'image paraxiale, si bien que l'axe de la figure n'a plus une direction radiale : c'est le coma anisotrope.

Le sens de la rotation est lié à celui du champ magnétique et s'inverse quand le courant change de sens dans les bobines. On minimise cette aberration en utilisant un alignement appelé le « coma - free ». Il est tout de même possible de supprimer cette aberration en utilisant une lentille de Stabenow (deux lentilles l'une à la suite de l'autre avec des courants qui parcourent les bobines en sens inverse).

II.3.2.c. Astigmatisme et courbure de champ

Ces deux défauts apparaissent pour des points éloignés de l'axe, même si le diaphragme d'ouverture de la lentille est petit. On sait que les rayons issus d'un point *P* de l'objet ne convergent pas en un même point mais s'appuient sur deux petites portions de droites appelées focales. La focale sagittale F_s est située dans le plan méridien défini par le point *P* et l'axe *Z* ; la focale méridionale F_m est perpendiculaire à la précédente. C'est l'ouverture du diaphragme qui conditionne la longueur des deux focales.

Comme dans le cas des autres aberrations, les rayons suivent des trajectoires comprises dans une surface caustique. Une coupe, entre la lentille et la focale méridionale, perpendiculairement à cette surface caustique est donnée figure C.16(a). Elle correspond à l'emplacement des électrons déviés d'un cercle parfait par la présence de l'astigmatisme. Les bords de la figure, obtenus sur la figure C.16(b), correspondent à la coupe de la surface caustique. Entre F_m et F_s, on trouve une section circulaire *D* du faisceau, qui constitue le disque de diffusion minimum. Si le point *P* se déplace sur toute la surface de l'objet, F_m et F_s décrivent respectueusement deux surfaces : la surface image sagittale *S* et la surface image méridionale *M*, dont les méridiennes sont représentées sur la figure C.16(a). Ces deux surfaces sont respectivement tangentes, sur l'axe de révolution *Z*, au plan image de gauss. Quant au cercle *D*, il décrit de son côté une surface courbe entre *S* et *M*. Elle correspond à la position de l'image la plus acceptable.

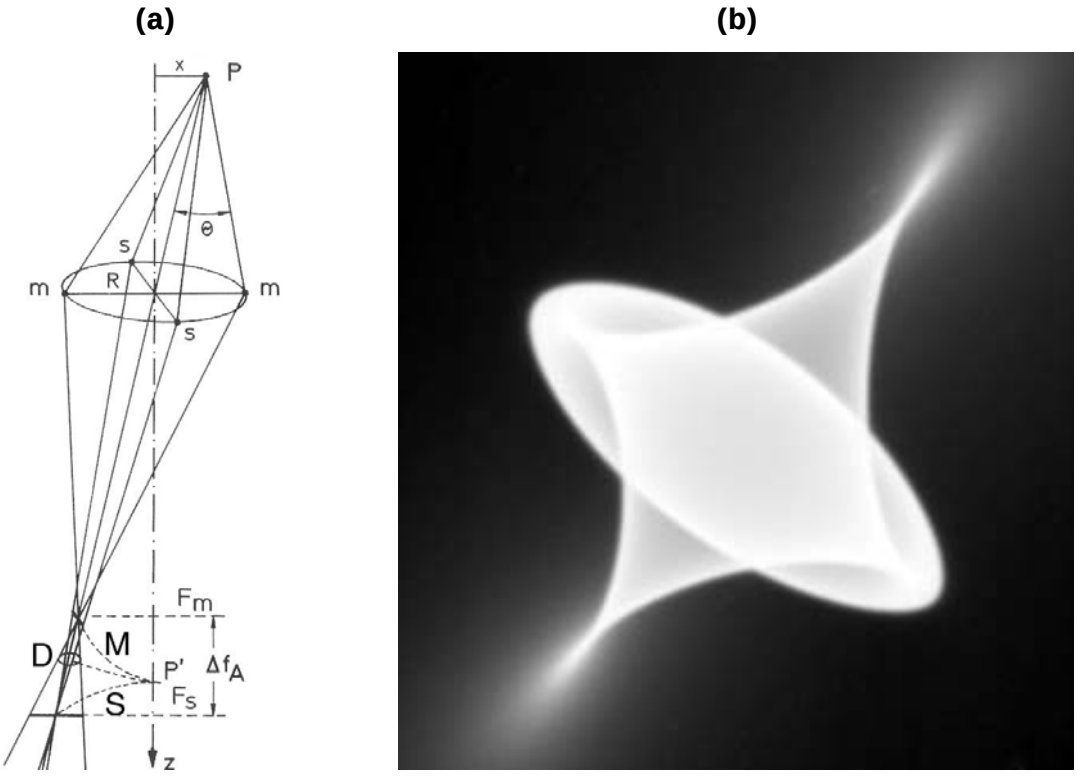


Fig.C.16 : Schéma optique donnant le principe de l'astigmatisme (a) et cliché montrant une coupe de la surface caustique (b) (cliché de F. Houdellier).

L'aberration de courbure de champ de l'image s'explique de la même manière. Cette dernière devient plus importante si l'inclinaison des faisceaux augmente. Les deux défauts apparaissent simultanément dans la formation des images. Pour beaucoup de dispositifs de l'optique électronique, ils n'ont pas une importance qui les rend particulièrement gênants.

Dans la lentille électromagnétique, les deux lignes focales tournent d'un certain angle par rapport aux positions habituelles : elles ne sont plus ni sagittale, ni méridionale. Pourtant elles se trouvent toujours orientées perpendiculairement entre elles. Ce phénomène est appelé l'astigmatisme anisotrope.

L'astigmatisme d'une lentille ronde peut être compensé en utilisant des stigmateurs décrits au paragraphe II.4.

II.3.2.d. Distorsion

Dans un système optique convenablement diaphragmé dans lequel l'astigmatisme et la courbure de champ pour des faisceaux inclinés sur l'axe optique sont supprimés, il peut subsister un autre défaut appelé distorsion : un objet rectiligne qui ne rencontre pas l'axe a comme image une ligne courbe (figure C.17).

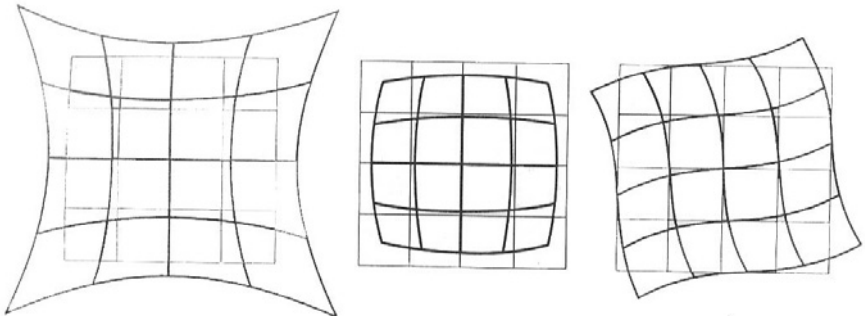


Fig.C.17 : Schémas représentant les différentes distorsions de l'image : en croissant (a), en barillet (b) et anisotrope (c).

Ce défaut affecte la forme de l'image et non sa finesse. Il consiste dans la destruction de la similitude entre l'image et l'objet. On connaît les apparences classiques résultant de la déformation des images : distorsion en croissant (figure C.17(a)) ou en barillet (figure C.17(b)).

En définitive, il s'agit d'une variation progressive du grandissement, quand on s'éloigne de l'axe. Cet effet est proportionnel au cube de la distance du point lumineux à l'axe de révolution de la lentille. La distorsion ne joue pratiquement pas de rôle chaque fois que le système optique est appelé à former l'image d'une très petite portion de l'objet autour de l'axe.

Dans le cas des lentilles électromagnétiques, on observe un phénomène particulier : il se produit une déformation, par rotation, des parties extérieures de l'image (figure C.17(c)). C'est la distorsion anisotrope (ou distorsion de rotation). Il est bon de noter que dans l'optique du TEM, les lentilles projecteurs sont les principales responsables des distorsions de l'image sur l'écran d'observation.

Si l'ouverture et le champ de la lentille sont assez importants, toutes les aberrations géométriques peuvent apparaître simultanément : on observe sur l'image un défaut d'ensemble résultant de leur superposition.

II.3.2.e. Les trois types d'aberrations spécifiques à la lentille électromagnétique

Il est bon de résumer les différents effets introduits précédemment. Pour cela nous utiliserons la figure C.18.

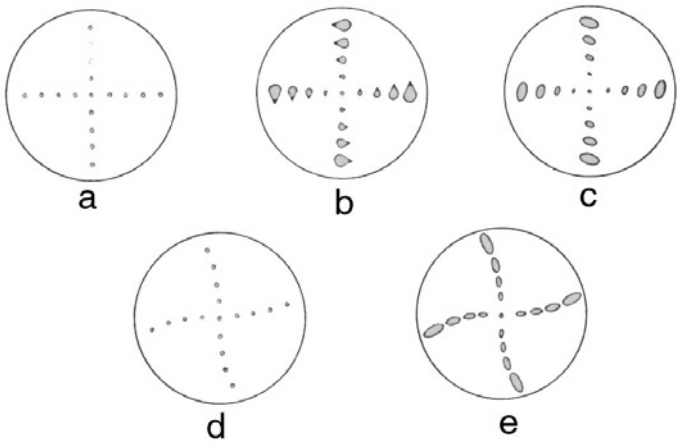


Fig.C.18 : Schémas représentant les différentes aberrations de l'image.

La figure C.18(a) représente l'objet : une série de petit trous ont été percés suivant deux axes rectangulaires :

- Le coma anisotrope se traduit par un effet du type classique (comète), mais dont l'orientation ne se produit pas dans la même direction (figure C.18(b)).
- L'astigmatisme anisotrope est représenté figure C.18(c) : l'image d'un point objet est une petite ellipse dont les axes sont inclinés par rapport à la direction radiale.
- La distorsion anisotrope produit l'effet de la figure C.18(d).

Enfin, si l'astigmatisme anisotrope est accompagné de courbure de champ et de distorsion anisotrope, l'apparence de l'image est celle de la figure C.18(e).

Tous ces défauts, spécifiques aux lentilles électromagnétiques, s'inversent en même temps que le sens du champ magnétique, permettant de les distinguer des autres.

II.3.3. Aberration chromatique

II.3.3.a. Description

Dans l'étude des aberrations géométriques, on suppose implicitement que le faisceau incident est composé d'électrons monocinétiques. Si les électrons ont des vitesses différentes, leurs trajectoires sont distinctes : pendant la traversée d'une lentille électromagnétique, les électrons les moins rapides sont les plus déviés (figure C.19). Il en résulte une succession de foyers entre F_l (foyer des électrons lents) et F_r (foyer des électrons rapide).

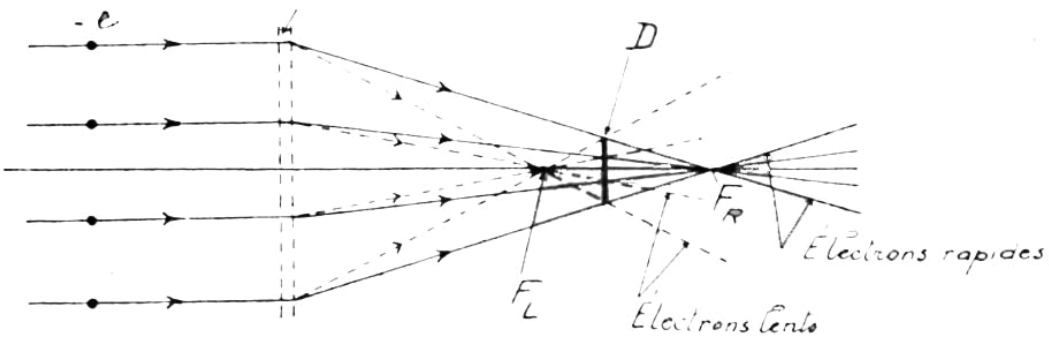


Fig.C.19 : Schéma optique de l'aberration chromatique.

Ceci est à rapprocher du fait bien connu que la distance focale d'une lentille de verre varie avec la couleur (i.e. avec la longueur d'onde des radiations composant la lumière). De même qu'en optique classique, on définira en optique électronique une aberration chromatique longitudinale principale : $l_e=F_lF_r$, et une aberration chromatique transversale principale d_c qui est le rayon du cercle D. Cette valeur d_c est proportionnelle à une constante notée C_c appelée constante d'aberration chromatique.

II.3.3.b. Origine

On s'attache naturellement à produire des faisceaux incidents d'électrons aussi monocinétiques que possible mais trois phénomènes principaux sont à l'origine de la dispersion des vitesses que l'on rencontre en optique électronique :

1) Les électrons sortant de la cathode ont des vitesses initiales différentes, distribuées autour d'une valeur moyenne. Cela dépend du procédé d'émission des électrons (FEG ou émission thermoélectronique). En général les canons FEG ont des dispersions en énergie moins importante.
2) La tension d'accélération des électrons peut éprouver des fluctuations plus ou moins rapide dans le temps.
3) Les électrons subissent des pertes d'énergie pendant la traversée des objets dont on veut former l'image. Ces pertes d'énergies des électrons incidents peuvent provenir de chocs entre ces électrons et la matière (noyaux et électrons) créant une absorption et une diffusion des électrons. Ces pertes sont directement liées aux types d'atomes qui constituent le matériau (numéro atomique, etc ...). En analysant ces effets, il est possible de déterminer la nature des atomes et donc la structure chimique du matériau. C'est le domaine de la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS).

Notons que l'aberration chromatique est indépendante des aberrations géométriques et qu'elle subsiste même pour des rayons paraxiaux. Ajoutons aussi que, pour une valeur de variation ΔV de la tension d'accélération, l'aberration chromatique sera d'autant plus faible que la tension d'accélération V sera élevée.

De la même façon que pour l'aberration sphérique, l'aberration chromatique peut être minimisée en jouant sur la configuration du champ dans la lentille électromagnétique : elle diminue quand la convergence de la lentille croît. Un autre fait intéressant concernant la lentille électromagnétique est l'influence de la dissymétrie du champ magnétique sur le coefficient C_c : il est d'autant plus faible que l'objet se trouve placé dans une région où le champ magnétique varie lentement le long de l'axe de révolution.

En résumé, pour toutes les lentilles électromagnétiques, l'aberration chromatique est positive. Cela signifie que les électrons rapides sont focalisés à une distance plus grande que pour les électrons lents. Par conséquent, il est impossible de trouver une combinaison convenable de lentilles rondes électromagnétiques qui supprime cette aberration.

II.3.4. Aberration de charge d'espace

En optique classique, il n'a pas été constaté d'actions mutuelles entre les rayons constituant un faisceau lumineux, quelle que soit l'intensité de celui - ci. Les défauts des lentilles sont donc indépendants de la brillance de la source qui les éclaire. Les choses se passent différemment en optique électronique, où l'on observe, dans certains cas, des aberrations tenant à une raison un peu inattendue : c'est la répulsion que des électrons d'un même faisceau exercent les uns sur les autres, en vertu d'actions coulombiennes. Ces défauts, dits de charge d'espace, n'ont pas d'équivalent en optique classique.

De plus, si la densité de charge d'espace dans le milieu traversé par les électrons n'est pas négligeable, la trajectoire de l'électron dans la lentille électromagnétique sera aussi modifiée. Mais la charge d'espace joue spécialement son rôle quand les électrons sont lents, ou bien quand la densité de courant est élevée. Ces conditions sont remplies au voisinage de la cathode dans le canon (électrons lents) et dans les régions de moindre section du faisceau (images). Un faisceau d'électrons monocinétiques animés de vitesses parallèles tend à s'ouvrir. Cet effet est négligeable en microscopie électronique contrairement aux tubes cathodiques des téléviseurs.

L'action répulsive entre les électrons est d'ailleurs compensée en partie par un autre phénomène que nous avons négligé jusqu'à présent. Les électrons du faisceau agissent également les uns sur les autres par l'action du champ magnétique qu'ils produisent, surtout dans leur voisinage immédiat. La force électromagnétique résultante est attractive. La compensation entre les deux effets est surtout efficace à grande vitesse.

La charge d'espace peut se manifester également sous un autre aspect : les électrons ionisent les atomes du gaz qu'ils rencontrent dans leur parcours malgré le vide existant à l'intérieur de la colonne et créent des charges positives. Si la répartition de celles - ci est telle que la densité de charges positives décroît suivant une direction radiale, on peut, théoriquement, obtenir une correction partielle des aberrations chromatique et de sphéricité. Mais cela n'a jamais été fait.

Pour minimiser cette aberration, il suffit de minimiser les charges d'espace (vide poussé,...).

II.3.5. Défauts inhérents aux imperfections de construction des lentilles électromagnétiques

Nous avons toujours admis, dans ce qui précède, que le champ magnétique des lentilles rondes est de révolution parfaite. Ceci n'est possible qu'avec un bon usinage des lentilles réduisant les imperfections de celles-ci. En effet, plusieurs difficultés peuvent se présenter :

- La symétrie de révolution doit d'abord être réalisée sur le plan mécanique. Ceci impose la nécessité de rendre les deux pièces polaires rigoureusement coaxiales.
- Mais il est, en outre, indispensable que la matière constituant le circuit magnétique soit parfaitement homogène. Tout défaut dans le métal (soufflure, paille...), même très petit, doit être prohibé. Il en résulterait une déformation du champ.
- Le métal des pièces polaires doit être absolument sain. En général, des contrôles sont effectués aux rayons X.

L'influence de la diffraction est évidente. C'est elle qui, comme pour les microscopes photoniques, limite la résolution théorique du microscope. Dans le cas réel, en considérant toutes les autres aberrations, la résolution du microscope est essentiellement limitée par l'aberration sphérique et l'aberration chromatique. Une fois ces deux aberrations corrigées, l'effet de la diffraction et des aberrations d'ordre supérieur deviennent plus important et doivent être pris en compte pour augmenter la résolution du microscope.

Pour cela, il suffirait d'augmenter la tension d'accélération des électrons afin de diminuer leur longueur d'onde dans un microscope préalablement corrigé pour les aberrations sphérique et chromatique. Cela aurait pour effet de diminuer l'effet de la diffraction et donc d'augmenter la résolution limitée par la règle d'Airy (résolution théorique donnée par la diffraction).

II.4. Quadripôles et stigmateurs

Pour les microscopes à très hautes tensions, certaines personnes ont pensé utiliser des éléments de faible dimension pour focaliser les électrons, en particulier des quadripôles. En effet, ces lentilles possèdent les propriétés d'une très forte focalisation, qui provient du fait que leur champ exerce une force directement sur les électrons, vers ou hors de l'axe de rotation du quadripôle, alors que dans le cas des lentilles rondes la

force de focalisation est plus indirecte dont l'origine provient du couplage entre la composante B_z du champ magnétique et la composante azimutale de la vitesse des électrons. Les lentilles quadripolaires ont donc été beaucoup étudiées comme éléments à utiliser dans les accélérateurs.

Un quadripôle magnétique est caractérisé par la présence de deux plans de symétrie dans le champ (comme aussi les octopôles et autres 2n - pôles). Dans le cas des quadripôles magnétiques représentés sur la figure C20, les plans $x=0$ et $y=0$ sont les plans de symétrie. Lorsque l'on étudie les équations paraxiales des quadripôles, déterminant la trajectoire des électrons dans la lentille, deux éléments cardinaux sont introduits, au lieu d'un élément dans le cas de la lentille ronde. Un élément permet de caractériser le plan (x - z), et l'autre le plan (y - z). L'action du quadripôle peut alors être séparée entre ces deux plans : dans un plan le faisceau sera convergent, dans l'autre il sera divergent. On observe très bien ce phénomène sur les schémas de la figure C.21.

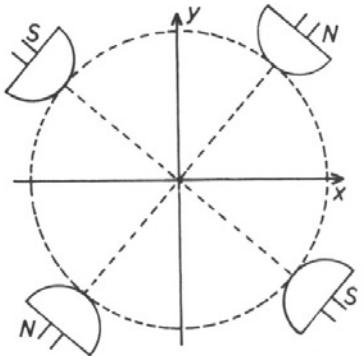


Fig.C.20 : Schéma de deux quadripôles magnétiques et des plans de symétrie du champ.

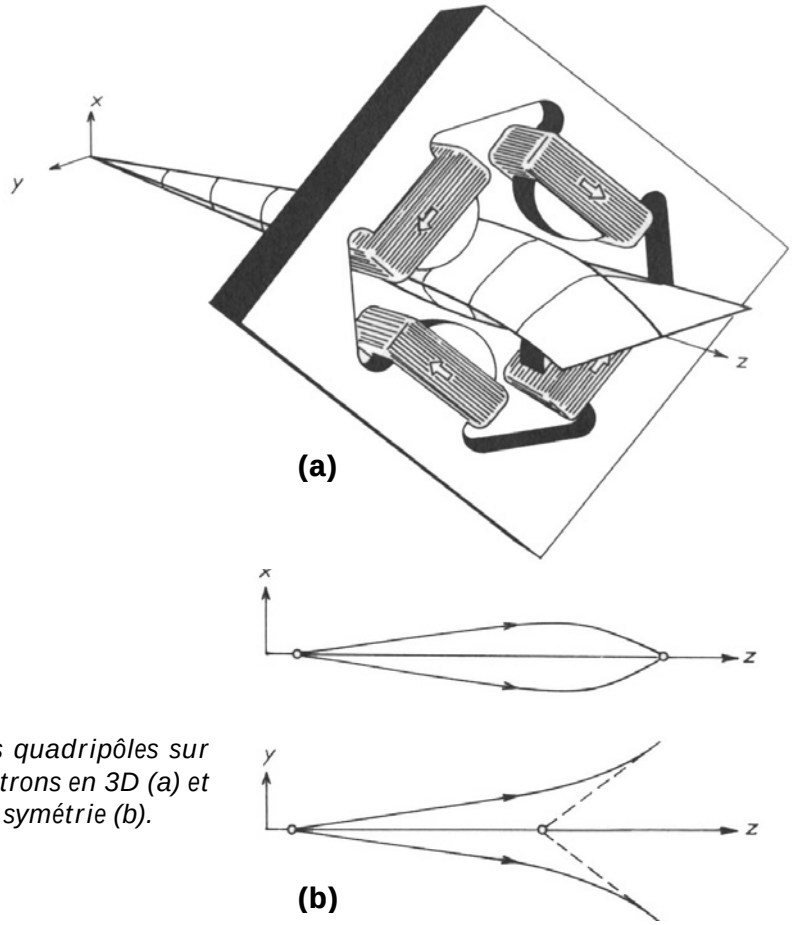


Fig.C.21 : Action des quadripôles sur la trajectoire des électrons en 3D (a) et dans chaque plan de symétrie (b).

Les lois de l'optique dans un quadripôle sont les mêmes que celles utilisées en optique classique, à condition de les prendre séparément dans chaque plans (x - z) et (y - z). En général, les quadripôles sont utilisés dans un multiplet (combinaisons de deux, trois,... quadripôles). Comme les éléments cardinaux sont différents pour les plans (x - z) et (y - z), le quadripôle ne peut pas donner une image stigmatique d'un point objet. Ce fait est très bien illustré dans le schéma 3D du quadripôle (figure 21(a)). On remarque

que le point objet d'où convergent les faisceaux est transformé en une ligne (ellipse « infini ») après le quadripôle. Si on bouge le point objet sur l'axe, la ligne obtenu après le quadripôle bougera aussi, et on aura toujours une position réelle (plan (x - z) dans le cas du schéma) et une position virtuelle de l'objet (plan (y - z)) avec lesquelles se forme l'image astigmate (figure 21(b)). En règle générale, le grandissement dans les deux plans n'est pas égal. On peut donc définir le quadripôle différemment, en disant que l'on a deux images stigmatiques différentes du point objet plutôt qu'une image très astigmate.

Une fois les caractéristiques d'un quadripôle définies, représentées généralement par un objet mathématique appelé matrice de transfert du quadripôle, il est très facile de déterminer les caractéristiques optiques d'un multiplet (éléments cardinaux,...) par simple multiplication des différentes matrices des quadripôles constituants le multiplet, séparées par le vide représenté par la matrice de transfert du vide. La principale contrainte imposée à un multiplet est que son comportement global doit être le même que le comportement d'une lentille ronde classique (cf paragraphe II.2). Dans le cas de deux quadripôles, les éléments cardinaux du plan (x - z) du premier quadripôle et du plan (y - z) du deuxième quadripôle doivent coïncider, avec les distances focales f_x et f_y de chaque quadripôle égales. Pour obtenir une image la plus stigmatique possible d'un objet avec ces lentilles, il est nécessaire d'utiliser les quadripôles au moins par deux, ce qui permet de contrôler l'astigmatisme du faisceau en jouant sur la coïncidence plus ou moins bien réalisée des plans (x - z) et (y - z) des deux quadripôles. On peut obtenir en sortie une image parfaitement stigmatique (un point objet est un point dans le plan image du doublet) si la coïncidence des plans est parfaite. Mais on peut aussi rajouter de l'astigmatisme au faisceau, en jouant sur ces plans (grâce aux courants dans les bobines de chaque pôle), en choisissant librement les paramètres de l'astigmatisme souhaitée (sens, signe,...). Au final, à l'aide des stigmateurs, il suffit de créer un astigmatisme qui compense complètement celui de la lentille ronde à corriger. C'est le principe de la correction de l'astigmatisme d'ordre 2 avec les stigmateurs.

Les stigmateurs ne peuvent malheureusement corriger que l'astigmatisme du deuxième ordre (le plus courant). L'astigmatisme du troisième ordre peut aussi apparaître dans les images. Parfois de l'astigmatisme du quatrième ordre peut être observé lorsque l'on utilise un diaphragme objectif sale et petit.

La plupart des microscopes ont trois paires de stigmateurs (figure C.21(b)) : les stigmateurs condenseur pour permettre de rendre le spot (faisceau convergent) circulaire, les stigmateurs objectif pour corriger l'astigmatisme à fort grandissement et enfin les stigmateurs de la lentille de diffraction.

II.5. Les déflecteurs

Pour faire l'alignement de la colonne et notamment celui du canon, il existe des bobines déflecteurs de shift (déplacement parallèle à l'axe optique) et de tilt (rotation autour de l'axe optique) qui permettent de replacer le faisceau dans l'axe optique de la colonne. Ces bobines se retrouvent à plusieurs endroits de la colonne (figure C.1(b)) : Gun tilt et shift, Beam tilt et shift, Image shift et Diffraction shift. Le principe de fonctionnement de ces bobines est donné figure C.22 :

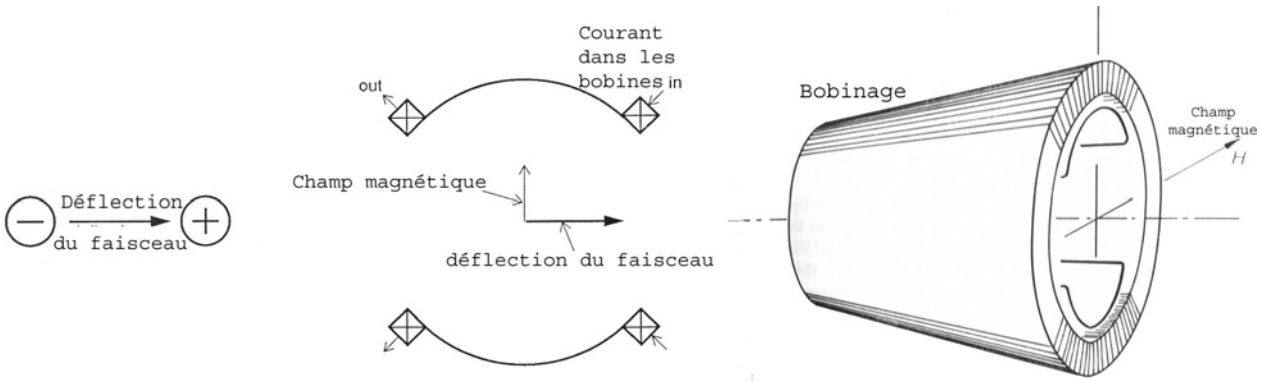


Fig.C.22 : Principe de fonctionnement des déflecteurs.

Les électrons sont déviés car ils sont attirés par la partie positive du déflecteur. Dans la réalité, les déflecteurs génèrent un champ magnétique créé par deux bobines montées chacune en arc de cercle de 120° permettant ainsi un champ magnétique plus homogène. Les paires de bobines sont au nombre de deux montées perpendiculairement entre elles (direction *x* et *y*). Le faisceau peut être ainsi dévié dans n'importe qu'elle direction par une bonne combinaison entre *x* et *y*. Ces déflecteurs sont souvent montés par paire dans le microscope. On trouve également le shutter (déviation dans une seule direction) pour dévier le faisceau lors de la prise de photos.

Les double déflecteurs sont capables de faire deux actions complètement indépendantes : un shift (figure C.23(a)) et un tilt (figure C.23(b)) du faisceau sur l'échantillon.

Normalement ces deux actions sont totalement séparées : un shift ne doit pas introduire de tilt et inversement. Si cette condition n'est pas correctement réalisée :

- en haute résolution, un tilt désalignerait tout le reste du microscope.
- en STEM, les déflecteurs sont très importants car ce sont eux qui rythment le balayage du spot sur l'objet. Un tilt en addition du shift changerait le grandissement.

En champ sombre, un shift additionné au tilt modifierait la direction du faisceau incident et ainsi la nature des conditions de diffraction.

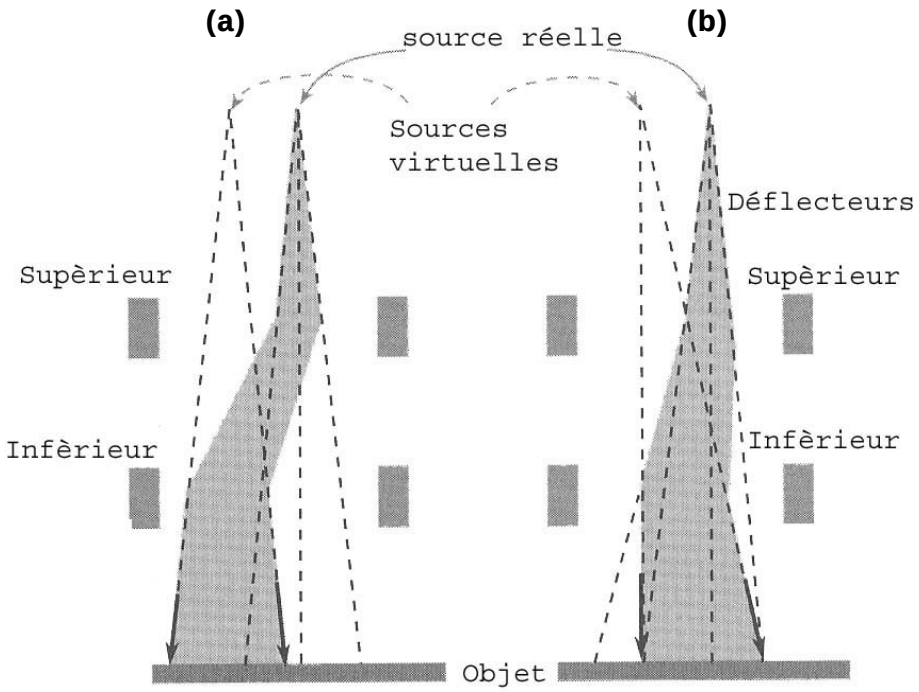


Fig.C.23 : Schémas optiques représentation l'action du shift (a) et du tilt (b) par les déflecteurs sur le faisceau.

Comme dans le cas des lentilles électromagnétiques, les systèmes de déflections ont des aberrations. On retrouve ainsi des défauts d'ordre 1, 2, 3,... (astigmatisme du spot défléchi, distorsion de l'image, coma et aberration sphérique dans le cas des aberrations géométriques, mais aussi aberration chromatique). Après tout, les déflecteurs peuvent être considérés comme des dipôles mais leurs effets sont négligeables comparés à ceux des lentilles rondes.

III. MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION A BALAYAGE

III.1. Présentation

Le principe du STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) est de balayer une sonde électronique très petite (<10nm) sur un échantillon transparent (les électrons peuvent traverser l'échantillon). Ce balayage peut s'effectuer de deux façons :

1. Balayage en position *X* - *Y* sur une surface rectangulaire de l'échantillon : les modes dérivés (STEM classique, nanoprobe scanning,...) sont utilisés principalement pour obtenir des images en électrons secondaires, rétrodiffusés, transmis, diffractés. Ils sont également utiles pour visualiser la zone d'intérêt en microanalyse EDX ou EELS. Ces techniques correspondent à des analyses chimiques de l'échantillon par analyse des rayons X émis (EDX) ou des pertes d'énergies des électrons lors du passage à travers l'échantillon (EELS).

2. Balayages angulaires sur une zone fixe de l'échantillon : les modes dérivés (Rocking beam, SACP) permettent d'obtenir des diagrammes de diffraction dans une large gamme de convergence du faisceau, et ce sur de très petits domaines (<10nm).

Il existe deux types de STEM :

1. Le STEM dédié, qui ne possède que l'étage au dessus de l'échantillon (objectif, condenseurs, canon) ainsi que des détecteurs au dessous de l'échantillon. Ces détecteurs permettent soit de capturer le faisceau transmis (détecteur BF), soit les faisceaux diffractés (détecteur DF), soit les faisceaux diffractés aux grands angles (détecteur HAADF) (BF=Bright Field, DF=Dark Field, HAADF=High Angle Annular Dark Field). L'observation ne se fait plus sur un écran comme en TEM mais par l'intermédiaire d'ordinateurs qui reconstruisent point par point l'intensité soit transmise (BF), soit diffractée (DF) du faisceau balayé sur l'échantillon (principe du microscope électronique à balayage). On obtient une image en champ clair dans le cas BF et en champ sombre dans le cas DF. Le détecteur HAADF permet de faire de la haute résolution ainsi que de l'analyse chimique, car l'intensité des faisceaux diffractés aux grands angles dépend du numéro atomique Z des éléments constituants l'échantillon. Beaucoup d'autres détecteurs peuvent être utilisés : EDX, EELS, détecteurs d'électrons secondaires, rétrodiffusés...
2. Le TEM en configuration TEM/STEM, est une colonne classique de TEM, mais avec des déflectrices pré et post-échantillon pour réaliser le balayage de la sonde sur l'échantillon. Les détecteurs se situent sous l'écran d'observation du TEM et des ordinateurs permettent de reconstruire l'image point par point sur un écran TV. De la même façon, beaucoup de détecteurs peuvent être utilisés dans cette configuration.

III.2. Avantages et inconvénients du STEM sur le TEM

III.2.1. Avantages du STEM sur le TEM

- Absence d'aberrations chromatiques car il n'y a pas formation d'images intermédiaires mais uniquement transfert de l'information transmise et diffractée sur les détecteurs appropriés.
- Manipulation électronique du signal possible (brillance, contraste, mixage des signaux).
- Contrôle aisé du positionnement du faisceau et de la taille de la zone balayée, utile en EDX et EELS.
- Pas de rotation de l'image.

III.2.2. Inconvénients

- Moins de résolution spatiale en STEM (1,5 à 2nm sur un échantillon très mince).
- Le rapport signal sur bruit nécessaire pour obtenir une image de qualité suffisante impose d'utiliser des sondes électroniques véhiculant un fort courant, donc limite la plus petite taille utilisable.

Cet inconvénient majeur est surmonté dans les STEM dédiés grâce aux canons à émission de champ capables de délivrer une brillance 100 à 1000 fois supérieure à celle des canons de W ou LaB_6.

IV. QUELQUES DEFINITIONS

IV.1. Résolution ponctuelle

La résolution effective d'un microscope est sa faculté de séparer dans l'image deux points les plus rapprochés possibles de l'objet. Elle est déterminée par trois effets de l'objectif qui ne s'annulent pas sur l'axe optique : diffraction au diaphragme d'ouverture, aberration sphérique et aberration chromatique. Chacun de ces effets transforme l'image stigmatique d'un point en un disque de confusion. La résolution correspond à la largeur du pic de la transformée de Fourier de la fonction de transfert de la lentille. Pour une lentille parfaite, la fonction de transfert est un plateau et la transformée de Fourier est un pic de Dirac.

IV.2. Limite d'information

La limite d'information est le plus petit détail imagé par le microscope. Le faisceau d'une intensité suffisante dévié avec l'angle maximum de diffraction définit cette limite (la fonction de transfert du microscope coupe toute les informations au - delà de la résolution de l'information).

IV.3. Profondeur de champ

La profondeur de champ *D* est la distance des positions extrêmes du plan objet de part et d'autre du plan de mise au point de l'objectif sans qu'il y ait perte de résolution. En choisissant des épaisseurs d'échantillon appropriées, la profondeur de champ peut être supérieure à l'épaisseur de l'échantillon. Celui - ci semble donc net sur toute son

épaisseur (la localisation d'un point en profondeur par variation de la mise au point n'est pas possible).

IV.4. Profondeur de foyer

La profondeur de foyer *D'* se définit d'une façon analogue à la profondeur de champ mais dans le plan de l'image finale. La profondeur de foyer est pratiquement infinie aux forts grandissements par rapport aux dimensions de l'appareil. Ceci explique pourquoi on peut utiliser, dans des plans différents, l'écran, l'appareil photographique ou la caméra.

V. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE CONVENTIONNELLE ET FIGURES DE MOIRE

V.1. D'où vient le contraste ?

Pour observer un contraste dans une image de microscopie, il est nécessaire de limiter le nombre de faisceaux qui participent à l'image. En microscopie conventionnelle, une seule famille de plans est amenée en condition de diffraction (deux ondes), l'image est formée soit avec le faisceau transmis (image en champ clair), soit avec le faisceau diffracté (image en champ sombre), le faisceau étant sélectionné grâce au diaphragme objectif. Les techniques de champ clair ou de champ sombre sont les deux façons simples de former les images en contraste d'amplitude. Le contraste en microscopie électronique peut aussi provenir de la différence de phase entre les ondes diffractées à travers l'échantillon : c'est le contraste de phase utilisé pour la haute résolution (cf paragraphe VI). Pour cela, il est nécessaire de faire interférer au moins deux faisceaux, leur relation de phase étant alors préservée. Sur les échantillons cristallins, les images obtenues en contraste de phase montrent des franges périodiques dont la période correspond aux distances interréticulaires et la position est fonction des conditions d'imagerie.

V.2. Contraste d'amplitude en microscopie conventionnelle

V.2.1. Intensité dans l'image

Dans ce mode d'imagerie, un seul faisceau produit l'image : le faisceau transmis ou un des faisceaux diffractés par l'échantillon.

Pour comprendre les images de MET, il faut étudier l'intensité dans l'image reliée aux modules carrés des amplitudes des faisceaux. L'amplitude ϕ_g d'un faisceau diffracté pour une réflexion *g* s'écrit : $\phi_g = \frac{ai\pi}{\xi_g} exp(-2\pi i\vec{K}.\vec{r}) exp(2\pi i\vec{k}.\vec{r})$

où *a* est la distance entre les plans parallèles à la surface de l'échantillon, ξ_g la distance d'extinction pour la réflexion *g* et $\vec{K}$ un vecteur du réseau réciproque. La distance d'extinction dépend des paramètres du réseau, du numéro atomique et de la longueur d'onde des électrons.

Dans l'approximation à deux ondes, il n'existe qu'un seul faisceau diffracté de forte intensité. Les deux seules réflexions considérées sont donc celle du faisceau transmis, noté 0 et *g*. Les changements d'amplitude des deux faisceaux sont couplés dynamiquement :

$$\frac{d\phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g}\phi_0 + 2\pi i s\phi_g \text{ et } \frac{d\phi_0}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g}\phi_g$$

La résolution de ce système d'équations nécessite quelques réécritures mathématiques développées dans tous les ouvrages traitant de la diffraction dynamique (par exemple [WIL96]). Elle aboutit à :

$$I_g = |\phi_g|^2 = \left(\frac{\pi t}{\xi_g}\right)^2 \frac{sin^2(\pi t s_{eff})}{(\pi t s_{eff})^2} \text{ et } I_0 = 1 - I_g$$

où *t* est l'épaisseur de l'échantillon et s_{eff} l'écart effectif à la position de Bragg, égal à *s* si *s* est très grand.

V.2.2. Dislocations

Pour observer des défauts étendus, il faut se placer en configuration deux ondes. En champ clair, les régions distordues autour de la dislocation diffractent le faisceau et apparaissent en sombre sur le cliché. Par contre, en champ sombre, les dislocations ressortent si les plans distordus sont en position de diffraction. Pour déterminer le vecteur de Burgers d'une dislocation, il faut éteindre les dislocations en sélectionnant la bonne tache *g*. L'extinction d'une dislocation signifie que les plans réflecteurs, caractérisés par *g*, ne sont pas distordus par cette dislocation, c'est - à - dire $\vec{g}.\vec{b} = 0$.

V.2.3. Faisceau faible

La microscopie en faisceau faible est utilisée pour imager les dislocations par des segments fins et pour les positionner précisément par rapport aux cœurs. Pour former les images, un *g* particulier est choisi, excité en conditions deux ondes puis l'échantillon est incliné pour rendre *s*, écart à la position de Bragg, grand. S'il existe un défaut, les

plans diffractants seront courbés localement dans l'orientation de diffraction (figure C.24). Les images réalisées dans ces conditions sont notées *g - ng* où *g* est la tache servant à la formation de l'image et *ng* la tache en position de diffraction de Bragg.

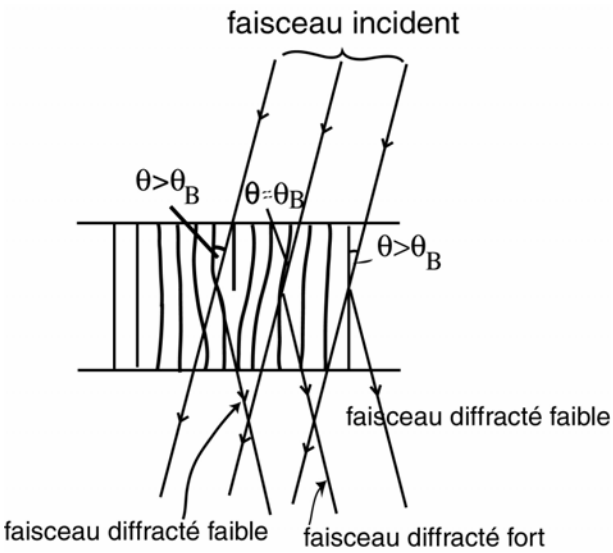


Fig.C.24 : Schéma de la diffraction et de la transmission des faisceaux électroniques au travers de l'objet.

V.3. Figures de Moiré

La superposition de cristaux A et B de paramètres différents et/ou d'orientations légèrement différentes dans la direction d'observation peut donner lieu à des franges d'interférence appelées franges de moiré. Ces franges, apparaissant aussi bien en microscopie conventionnelle qu'en haute résolution, sont obtenues en sélectionnant deux faisceaux dans le plan focal image, l'un diffracté par le cristal A, l'autre par le cristal B. La réflexion attribuée au cristal B n'est pas forcément une réflexion directe car elle peut être issue d'une double diffraction (un faisceau diffracté du cristal A agissant comme faisceau incident pour B). Chaque faisceau diffracté du cristal A génère alors un second diagramme de diffraction du cristal B centré sur la réflexion associée $\vec{g}_A$.

Les figures correspondent à l'interférence entre les deux faisceaux sélectionnés. Leur espacement est fonction à la fois des paramètres des deux matériaux, d_A et d_B, et de l'angle de désorientation, β. Dans le cas le plus général et pour les matériaux cubiques, l'interfrange D et l'angle α entre les moirés et la bissectrice de β s'expriment sous la forme suivante :

$$D = \frac{d_A}{\tan\beta}\cos\arctan\left(\frac{d_A d_B \cos\beta}{d_B \sin\beta}\right) = \frac{d_A d_B \cos\beta}{\sqrt{(d_A - d_B\cos\beta)^2 + d_B^2 \sin^2\beta}}$$

avec $\alpha = \frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{d_B - d_A\cos\beta}{d_A \sin\beta}\right) + \frac{\beta}{2}$

Pour des moirés de translation pure : $\alpha=0$ et $D=\frac{d_A d_B}{d_B - d_A}=\frac{d_A}{f}$ où f est le désaccord paramétrique résiduel entre les couches A et B.

Pour des moirés de rotation pure, $d_A=d_B$, $\alpha=\frac{\pi}{2}$ et $D=\frac{d_A}{2\sin\frac{\beta}{2}}$

Dans le cas de couches minces épitaxiées et lorsque la direction de croissance est un axe de même symétrie pour le substrat et la couche, la valeur moyenne de l'angle de désorientation est nulle. Les franges obtenues sont donc proches d'un simple moiré de translation pure. Dans le cas d'un désaccord résiduel de 1% à 5%, toute variation locale du paramètre cristallin est grossie d'un facteur allant de 20 à 100.

Les moirés servent ainsi de loupe permettant de mettre en évidence les faibles écarts paramétriques entre la couche et le substrat.

VI. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE HAUTE RESOLUTION

VI.1. Introduction

La microscopie électronique à haute résolution (MEHR ou HREM) consiste à explorer la matière à l'échelle atomique en utilisant les très petites longueurs d'onde quantiques, de l'ordre du picomètre (1pm=10^{-12}m), qui sont associées à des électrons relativistes, c'est-à-dire des électrons dont la vitesse est voisine de celle de la lumière. En effet, nous savons que l'électron peut aussi être considérée comme une onde avec les grandeurs associées comme la longueur d'onde. L'observation des atomes a toujours été l'un des buts ultimes de la microscopie électronique, sinon le thème central de son développement. Il suffit de se rappeler qu'en 1928, quatre années seulement après que Louis de Broglie ait proposé l'idée de la dualité onde-particule, Leo Szilard disait déjà à son ami Dennis Gabor : « Hans Bush vient de montrer qu'on peut réaliser des lentilles électroniques, Louis de Broglie a montré que les électrons avaient des longueurs d'onde inférieures à l'Angström : pourquoi ne construisez-vous pas un microscope « électronique », vous pourriez voir des atomes !? » Gabor répondit : »Oui, je sais, mais sous le faisceau électronique, tout sera probablement réduit en cendres ! ». Cette conversation rapporté par Gabor lui-même se passait il y a plus de 70 ans au café Wien à Berlin. Les microscopes électroniques haute résolution ont aujourd'hui envahi les grands laboratoires du monde entier. Ils ont atteint un pouvoir de résolution proche de l'Angström, c'est-à-dire un dixième de nanomètre (1Angström =10^{-10}m).

Les recherches actuelles en HREM présentent ainsi deux intérêts fondamentaux : comprendre ce que l'on observe au niveau atomique, ce qui fait appel à l'optique

théorique et à la physique quantique, et connaître la structure locale de la matière, ce qui relève de la physique des solides et de la cristallographie.

VI.2. Formation de l'onde sortante

Pour simplifier la présentation, supposons d'abord que l'onde associée à un électron incident est plane et monochromatique, et qu'elle se propage suivant la direction de l'axe du microscope.

En microscopie électronique à haute résolution, l'ouverture du diaphragme est plus grande que dans le cas de la microscopie conventionnelle. Plusieurs faisceaux participent à l'image et leur relation de phase est préservée. L'image est le résultat de l'interférence du faisceau transmis avec un ou plusieurs faisceaux diffractés. L'intensité recueillie en mode image est alors fonction de l'amplitude et de la phase relative des différents faisceaux. Ce mode permet d'obtenir des informations sur les périodicités du réseau cristallin. L'imagerie en contraste de phase nécessite tout de même que l'échantillon soit orienté de telle façon que le faisceau incident, aligné sur l'axe optique du microscope, soit parallèle à un axe cristallin de haute symétrie, ou axe de zone. Le faisceau incident est alors diffracté par les plans cristallins contenant cet axe et dans certaines conditions liées à l'échantillon et aux réglages du microscope, des images représentatives du réseau cristallin sont obtenues selon la direction d'observation.

Le déphasage correspondant est proportionnel à l'intégrale du potentiel atomique (dit potentiel projeté) le long de la trajectoire électronique (autrement dit la somme de chaque petit potentiel atomique le long de la trajectoire) et inversement proportionnel à la vitesse de l'électron. Vis-à-vis d'un électron incident, un atome se comporte donc comme un objet de phase :

VI.3. Calcul de l'intensité dans l'image

Pour décrire l'interaction électron-matière, le faisceau d'électrons de haute énergie est assimilé à une onde plane de vecteur d'onde $\vec{k}_0$, $\psi(\vec{r}) = exp(2\pi i \vec{k}_0.\vec{r})$, et le matériau à un champ de potentiel. Lorsque le matériau est cristallin, ce potentiel est périodique et la fonction d'onde à l'intérieur de l'échantillon peut s'écrire comme la somme du faisceau transmis et des différents faisceaux diffractés. Ainsi, à la sortie de l'échantillon, la fonction d'onde $\psi_s(\vec{r})$ s'exprime sous la forme d'une somme d'ondes planes correspondant aux différents faisceaux qui se sont propagés au travers du cristal :

$$\psi_s(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}}(z) exp(i\varphi_{\vec{g}}(z)) exp(2\pi i(\vec{k}_0 + \vec{g}).\vec{r})$$

où $a_{\vec{g}}(z)$ et $\varphi_{\vec{g}}(z)$ représentent respectivement l'amplitude et la phase des différents faisceaux et $\vec{g}$ le vecteur du réseau réciproque associé à chaque faisceau diffracté. Les

amplitudes complexes $a_{\vec{g}}\,exp(i\varphi_{\vec{g}}(z))$ des faisceaux transmis et diffractés dépendent de l'épaisseur z de l'échantillon mais également du potentiel cristallin, de l'orientation et de la tension accélératrice.

La transformée de Fourier de la fonction d'onde à la sortie de l'objet est décrite par l'équation :

$$\tilde{\psi}_s(\vec{v}) = exp(2\pi i k_0 z)\sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}}(z)\,exp(i\varphi_{\vec{g}}(z))\delta(\vec{v}-\vec{g})$$

où $\vec{v}$ est la fréquence spatiale. Le module au carré de la fonction $\psi_s(\vec{v})$ correspond au diagramme de diffraction du cristal.

La lentille objectif permet le transfert de la fonction d'onde en sortie de l'objet, ψ_s, jusqu'au plan image, ψ_i. Or les aberrations de l'optique de cette lentille ainsi que la dispersion en énergie des électrons incidents et autres instabilités induisent lors de ce transfert de fortes modifications des amplitudes et phases des faisceaux diffractés.

Si le microscope est considéré comme un système linéaire, la théorie d'Abbe permet de décrire le transfert de l'information par un produit dans l'espace de Fourier :

$$\begin{array}{ccc} \tilde{\psi}_s(\vec{r}) & \xrightarrow{TF} & \tilde{\psi}_s(\vec{\upsilon}) \\ & & \downarrow \textit{Objectif du microscope} \\ \psi_i(\vec{r}) & \xleftarrow{TF^{-1}} & \tilde{\psi}_i(\vec{\upsilon}) = T(\vec{v}).\psi_s(\vec{v}) \end{array}$$

où $\psi_i(\vec{r})$ et $\tilde{\psi}_i(\vec{v})$ sont respectivement la fonction d'onde dans le plan image et sa transformée de Fourier, et $T(\vec{v})$ est la fonction de transfert du microscope. Celle-ci peut s'écrire sous la forme d'un produit de deux termes :

$$T(\vec{v}) = G(\vec{v}).exp(iX(\vec{v}))$$

où $X(\vec{v})$ est le déphasage introduit par la lentille objectif. Il dépend de l'aberration sphérique C_s et de l'écart à la mise au point Δf (défocalisation) par la relation :

$$X(\vec{v}) = -(\pi\Delta f\lambda v^2 + \frac{1}{2}\pi C_s\lambda^3 v^4)$$

Ce déphasage est une fonction paire nulle pour $\vec{v} = \vec{0}$. Dans l'approximation des objets de phase faible, valable uniquement pour les échantillons de très faibles épaisseurs, seule la partie imaginaire de la fonction de transfert, la fonction $sin\,X(\vec{v})$, contribue à l'intensité dans l'image. Cette fonction présente une bande passante étendue pour un certain nombre de défocalisations. La bande la plus large est obtenue pour la défocalisation de Scherzer : $D_s = -1.2\sqrt{C_s\lambda}$.

Notons que la connaissance de $T(\vec{v})$ nécessite un calcul approprié selon les caractéristiques du microscope (figure C.25). La présence de zéros dans la fonction de transfert signifie qu'il existe des fréquences du spectre qui ne participent pas à l'image : il s'agit d'un filtre passe-bas. La « meilleure » fonction de transfert est liée à la plus large bande passante, elle est obtenue pour la défocalisation de Scherzer : à cette défocalisation, tous les faisceaux de la bande passante sont faiblement affectés par l'objectif.

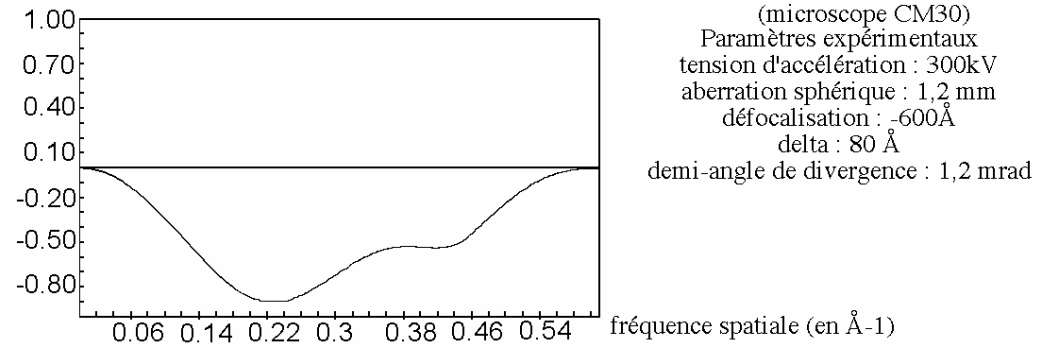


Fig.C.25 : Fonction de transfert de contraste du microscope Philips CM30.

La fonction enveloppe, $G(\vec{v})$, n'agit en première approximation que sur les amplitudes des faisceaux diffractés. Elle s'exprime comme le produit de trois termes. Le premier terme rend compte de l'atténuation due à l'ouverture du faisceau. Un deuxième terme traduit l'effet de l'aberration chromatique. Le dernier terme correspond à l'introduction d'un diaphragme dans le plan focal de l'objectif afin de sélectionner un nombre réduit de faisceaux pour la formation de l'image.

En remplaçant la fonction de transfert par son expression, la fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$ s'écrit :

$$\psi_i(\vec{r}) = exp(2\pi i k_0 z)\sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}}(z)\,exp(i\varphi_{\vec{g}}(z))G(\vec{g})\,exp(iX(\vec{g}))\,exp(2\pi i\vec{g}.\vec{r})$$

où $X(\vec{g})$ est le déphasage introduit par la lentille objectif. Par l'intermédiaire de la fonction $G(\vec{v})$, cette sommation ne se fait que pour les vecteurs $\vec{g}$ sélectionnés par un diaphragme placé dans le plan focal de la lentille. Lorsque ce diaphragme est centré sur l'axe optique et l'échantillon orienté le long de l'axe de haute symétrie, l'image est composée du faisceau central non dévié, g_0, et des faisceaux diffractés g_i, deux à deux opposés. L'intensité $I(\vec{r})$ de l'image, égale au module carré de $\psi_i(\vec{r})$, s'exprime ainsi sous la forme :

$$I(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} a^2_{\vec{g}}(z)G(\vec{g})$$

$$+ \sum_{\vec{g}\neq\vec{0}} 2a^2_{\vec{0}}(z)a_{\vec{g}}(z)G(\vec{g})\cos[2\pi\vec{g}.\vec{r} + X(\vec{g}) + \varphi_{\vec{g}}(z) - \varphi_{\vec{0}}(z)]$$

+ termes non linéaires

Les termes de la première ligne sont des termes constants qui participent au fond continu et ceux de la troisième ligne correspondent aux termes d'intermodulation. Ce sont les termes de la deuxième ligne (termes linéaires) qui portent l'information de la position des colonnes atomiques. Pour obtenir une image proche de la structure cristalline, il est nécessaire de minimiser l'influence des autres termes, en particulier celle des termes d'intermodulation susceptibles d'introduire des artefacts dans l'image (doublement de fréquence spatiale par exemple).

Généralement, en MEHR, les objets étudiés sont observés le long d'un axe de haute symétrie. Dans ce cas, l'amplitude du faisceau transmis est très grande devant

celle des faisceaux diffractés et les termes linéaires produisent l'essentiel du contraste. Cependant, étant affectés par le déphasage $\chi(\vec{g})$, ces termes peuvent être fortement atténués pour certaines défocalisations. Les termes non linéaires deviennent alors prépondérants.

VI.4. Simulation

L'interprétation des micrographies nécessite la simulation numérique des images. Les calculs sont basés soit sur la méthode multislice, soit sur la méthode des ondes de Bloch fondée sur la théorie dynamique.

Dans la méthode multislice, le cristal est fractionné en couches très minces (d'épaisseur inférieure à 0,5nm). Chaque couche peut être ainsi considérée comme un objet de phase : la densité de courant de probabilité dans l'onde émergente, que l'on peut appeler l'intensité de l'onde, reste uniforme et identique à celle de l'onde incidente. L'onde émergente est alors déterminée théoriquement d'une façon relativement simple car le fractionnement de l'objet en fines couches successives est fait de manière que la diffusion par une fraction et la propagation de l'onde incidente entre chaque fraction sont traitées séparément, avec un degré d'approximation convenable. Le principe de l'algorithme multislice est donné figure C.26 :

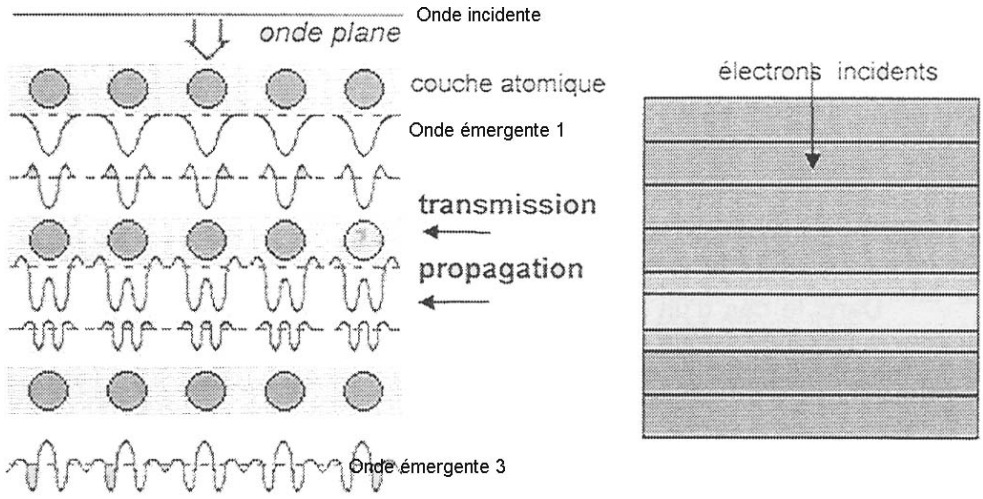


Fig.C.26 : Principe de l'algorithme multislice.

L'onde qui émerge d'une couche donnée dépend du potentiel projeté de cette couche. Le déphasage introduit par le potentiel d'une couche est calculé pour connaître la fonction de transmission $q(x,\Delta z)=\exp(i\sigma\varphi)$. Puis le faisceau se propage jusqu'à une nouvelle couche suivant une propagation de Fresnel. Le calcul s'effectue ainsi de manière récursive sur l'ensemble des couches.

VII. SPECTROSCOPIE PAR PERTES D'ENERGIE D'ELECTRONS (EELS)

VII.1. Interaction électron - matière

VII.1.1. Phénomènes observés

Pour un rayonnement incident d'intensité I_0, d'énergie E_0, de longueur d'onde λ_0, on définit un vecteur d'onde k_0 par le module $k_0 = 1/\lambda_0$. Ce vecteur d'onde permet de rendre compte simultanément de la direction de propagation (direction du vecteur d'onde), de la longueur d'onde et de l'énergie. L'interaction électron - matière peut être considérée sous deux aspects complémentaires (figure C.27) :

- Modification du rayonnement sous l'action de la matière : l'analyse du rayonnement après traversée de la matière peut mettre en évidence des modifications qui sont essentiellement une diminution de l'intensité (absorption), une diminution de l'énergie (pertes d'énergie), changement de direction du vecteur d'onde (diffusion élastique ou inélastique).
- Modification de la matière sous l'action du rayonnement : l'énergie perdue par les électrons est transférée aux atomes de la matière sous différentes formes : énergie potentielle d'excitation, énergie cinétique de particules éjectées, énergie de vibrations thermiques, énergie de défauts induits. Une partie de cette énergie peut être réémise sous forme de rayonnements secondaires (rayons X, électrons Auger...).

En MET, la frontière entre interactions élastiques et inélastiques est souvent difficile à définir, elle est presque toujours considérée en fonction de la valeur de l'énergie perdue par rapport à celle mesurable par les spectrométries utilisées.

Les interactions définies comme inélastiques sont à l'origine de la plupart des méthodes d'analyse utilisées en MET, qu'elles soient basées sur l'analyse du faisceau d'électrons transmis (EELS) ou bien sur l'analyse des rayonnements secondaires (EDXS, électrons Auger).

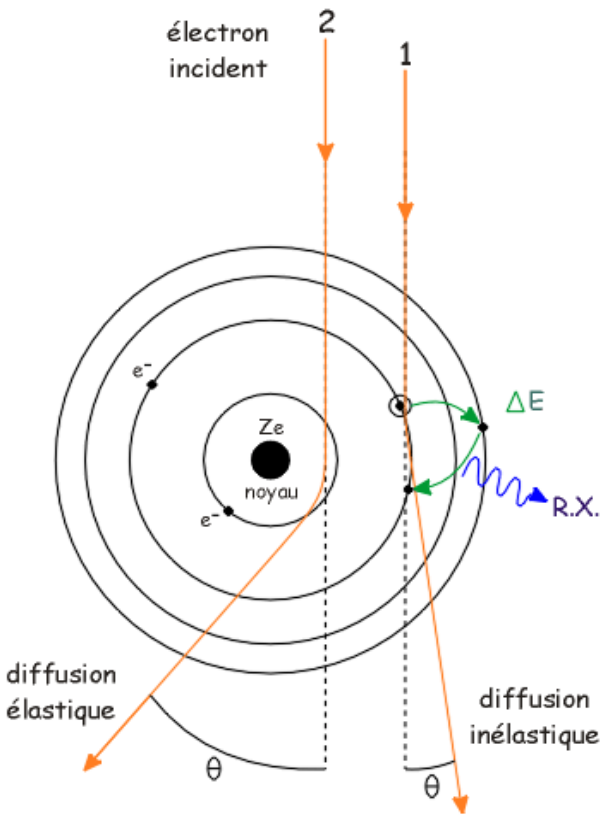


Fig.C.27 : Diffusion élastique et diffusion inélastique d'un électron par un atome.

VII.1.2. Interactions élastiques

Lorsque l'interaction a lieu entre l'électron incident et l'atome dans son ensemble, en première approximation, la structure interne et l'énergie de l'atome ne sont pas modifiées. Le transfert relatif d'énergie est nul ou très faible, d'où $\lambda \approx \lambda_0$ et $k \approx k_0$.

Le rayonnement ayant subi ce type d'interaction conserve sa cohérence : on parle de diffusion cohérente ou élastique. Pour les matériaux cristallisés, c'est la diffraction électronique.

La théorie élémentaire du transfert d'énergie par choc élastique est interprétée de façon élémentaire en la comparant au choc élastique en mécanique, avec conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique. Les effets produits sont les suivants :

- Effets thermiques : vibrations individuelles des atomes (effet Debye) et oscillations collectives à états d'énergie quantifiés (phonons) [énergie de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1}eV].
- Effets chimiques : rupture de liaisons chimiques [énergie transférée de l'ordre de 3 à 5eV].
- Effet de déplacement atomique : dommage d'irradiation [énergie de l'ordre de 15 à 30eV].

La section efficace de diffusion élastique varie comme Z^2/E_0^2 et la largeur angulaire à mi - hauteur est de quelques 10^{-2} rd.

VII.1.3. Interactions inélastiques

Lorsqu'il y a interaction électron incident - électron atomique, la structure et l'énergie interne de l'atome sont modifiées et l'électron incident perd une partie de son énergie. Les effets produits sont les suivants :

- Excitation de niveaux de valence ou de conduction : excitation collective des électrons libres ou quasi - libres avec des pertes d'énergie quantifiée sous forme de plasmons ($\Delta E < 50eV$).
- Excitation de niveaux atomiques profonds : ionisation des atomes (pertes d'énergie >50eV).
- Le retour des atomes à leur état fondamental s'effectue soit par émission de rayonnements caractéristiques (rayons X), soit par émission d'électrons secondaires (électrons Auger).
- Conversion en énergie électromagnétique : apparition d'un rayonnement électromagnétique de freinage.

La section de diffusion inélastique varie comme Z/E_0^2. La diffusion inélastique des électrons est concentrée autour de la direction incidente (largeur à mi - hauteur de l'ordre de quelques milliradians).

VII.1.4. Excitation et désexcitation des niveaux atomiques

Les interactions électron incident - électron atomique sont interprétées à partir de l'aspect corpusculaire du rayonnement. Une partie de l'énergie cinétique des électrons incidents est transférée aux atomes dont l'énergie potentielle est augmentée. L'ionisation par excitation des niveaux atomiques profonds fait passer l'atome de l'état fondamental à un état excité dont la durée de vie est faible. L'atome retourne à son état fondamental par désexcitation au cours de laquelle l'énergie potentielle reçue est libérée sous forme de rayonnements secondaires.

VII.2. Théorie atomique de la matière

Un atome de numéro Z dans la classification périodique est constitué par :

- un noyau de charge positive +Ze (Z protons de charge +e, un certain nombre de neutrons).
- un nuage électronique formé par Z électrons de charge -e répartis dans des orbitales.

La mécanique quantique permet de déterminer la répartition des électrons dans ce nuage par la résolution de l'équation de Schrödinger, dont les solutions sont les fonctions d'onde ψ qui définissent les orbitales.

VII.2.1. Nombres quantiques

Une orbitale est entièrement définie par trois nombres quantiques : **n**, **l** et **m**.

- **n : nombre quantique principal**

Il correspond aux valeurs possibles de la distance au noyau et définit la couche électronique. A partir du noyau, les couches sont notées **K**, **L**, **M**, **N**,... pour les valeurs respectives de **n**=1,2,3,4,...

- **l : nombre quantique azimutal**

Il correspond aux valeurs possibles du moment angulaire de l'électron par rapport au noyau et détermine la forme de l'orbitale. Il définit les sous-couches notées **s**, **p**, **d**, **f**,... pour des valeurs respectives de **l**=1,2,3,4... avec $\mathbf{l} \leq \mathbf{n} - 1$.

- **m : nombre quantique magnétique**

Il correspond aux valeurs possibles du moment angulaire de l'électron dans un champ magnétique et ne peut prendre que les valeurs définies par $-\mathbf{l} \leq \mathbf{m} \leq \mathbf{l}$.

- **s :nombre quantique de spin**

Chaque électron d'une orbitale est en outre caractérisé par son nombre quantique de spin **s** correspondant au moment angulaire propre **S** ou spin de l'électron. Il ne peut prendre que les deux valeurs opposées **s**= +½ et **s**= -½**.**

Les quatre nombres quantiques **n**, **l**, **m** et **s** caractérisent l'état d'un électron**.** On introduit un nouveau nombre quantique **j**=**l**+**s** (sauf **j**= -½). L'énergie d'un état est alors caractérisée par **n**, **l** et **j**. Une orbitale comprend deux états correspondant à **s**= +½ et **s**= -½.

VII.2.2. Principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome, les électrons ne peuvent occuper de façon quelconque tous les divers états possibles : il peut y avoir au plus un électron avec une combinaison donnée des quatre nombres quantiques, c'est à dire qu'il y a un seul électron par état et au maximum deux électrons par orbitale.

Trois cas sont possibles pour une orbitale donnée :

- les deux états sont vacants
- un seul état est occupé : électron célibataire
- les deux états sont occupés : électrons appariés et de spins opposés

VII.2.3. Transitions permises

Lors de la désexcitation des atomes ionisés, il y a transition d'un électron situé sur une couche plus externe vers le niveau excité. Toutes les transitions par combinaison de deux niveaux quelconques ne sont pas observées. En fonction des nombres quantiques **n**, **l** et **j**, la mécanique quantique permet d'énoncer les règles de sélection suivantes :

$$\Delta \mathbf{n} \geq 1 \qquad \Delta \mathbf{l} = \pm 1 \qquad \Delta \mathbf{j} = 0 \text{ ou } \Delta \mathbf{j} = \pm 1$$

En spectrométrie X, dans une série donnée les raies sont notées par des lettres grecques indexées par ordre par ordre d'intensité décroissante (Siegbahn)

(ex : $\mathbf{K}L_3$ - $K\alpha_1$, $\mathbf{K}L_2$ - $\mathbf{K}\alpha_2$, $\mathbf{K}M_3$ - $\mathbf{K}\beta_1$, $\mathbf{K}M_2$ - $\mathbf{K}\beta_3$)

VII.2.4. Section efficace

Si on considère une particule de matière présentant une section *S* dans la direction du rayonnement incident, chaque électron passant à l'intérieur de la section *S* ne produit pas une interaction donnée. Pour un mode donné d'interaction électron - matière, on peut définir une section σ équivalente telle que tout électron passant par cette section subisse cette interaction (figure C.28). σ est appelée section efficace de l'interaction. On peut définir plusieurs sections efficaces pour une même interaction :

- Section efficace différentielle de diffusion : elle exprime la diffusion dans une direction donnée faisant un angle 2θ avec la direction incidente. Elle est définie par unité d'angle solide.
- Section efficace intégrée de diffusion : elle exprime la diffusion dans un angle solide Ω déterminé.
- Section efficace totale de diffusion : elle exprime la diffusion dans tout l'espace, dans un angle solide de 4π.

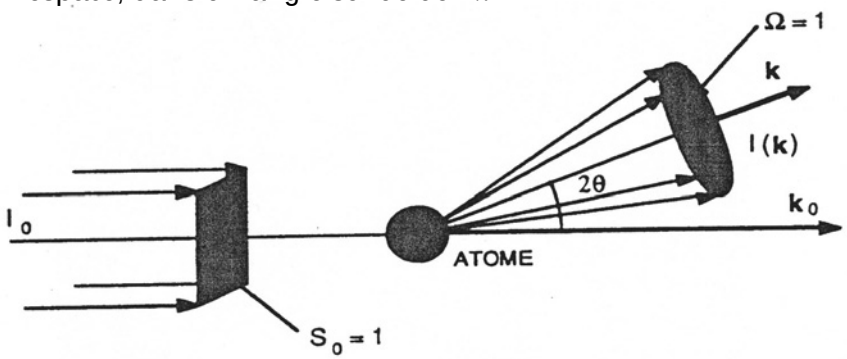


Fig.C.28 : Définition géométrique de la section efficace.

La section efficace a les dimensions d'une surface : 1 barn = $10^{-24}m^2$. La mesure de la section efficace de diffusion est égale au rapport de l'intensité diffusée à l'intensité incidente.

VII.3. Spectromètre EELS

Actuellement, les dispositifs expérimentaux qui permettent l'acquisition de spectres de pertes d'énergie d'électrons sont constitués d'un ou plusieurs secteurs magnétiques, associés à un système de détection et à un système informatique qui permet le pilotage de l'expérience et la numérisation des spectres. Les dispositifs se distinguent essentiellement par la position qu'ils occupent par rapport à la colonne du MET, sous la colonne (déviation à 90°, un seul secteur magnétique (figure C.29)) ou dans la colonne (de type filtre Ω, 3 ou 4 secteurs). Selon les dispositifs de projection entre secteur magnétique et détecteur, on peut avoir uniquement un spectromètre ou bien un filtre de vitesses permettant l'acquisition d'images sélectives en énergie, de cartographiques élémentaires, de diagrammes de diffraction élastiques.

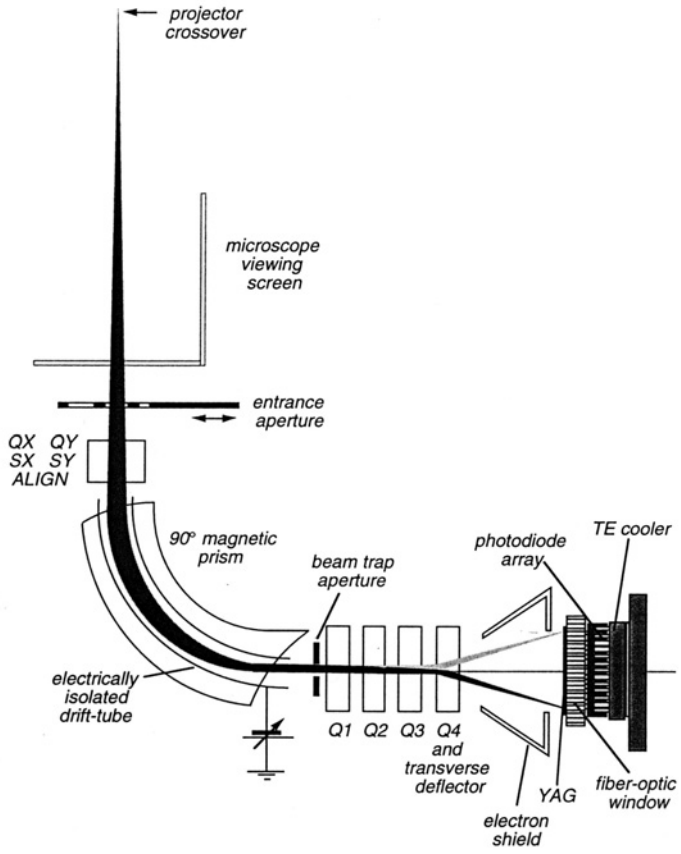


Fig.C.29 : Schéma d'un spectromètre post - colonne à détection parallèle.

VII.4. Le spectre de pertes d'énergie

Un spectre EELS peut être défini comme l'histogramme du nombre d'électrons collectés en fonction de la perte d'énergie subie (figure C30). On a l'habitude de partager les spectres en plusieurs parties délimitées d'une part par la valeur de l'énergie

considérée et à l'intérieur d'une même zone par les types de « signatures » observables d'autre part.

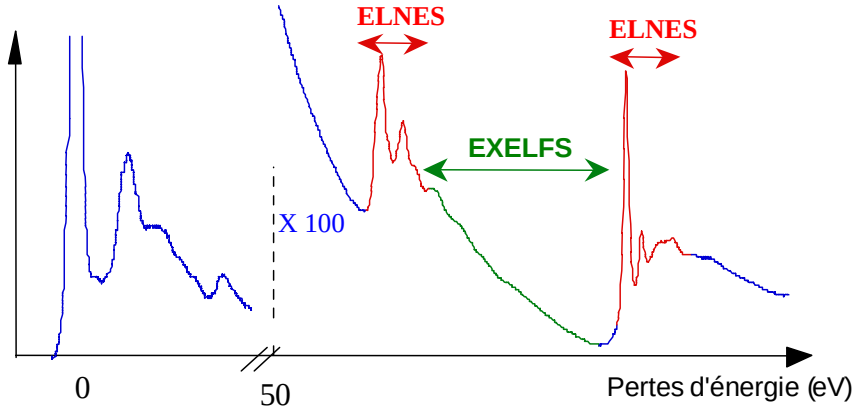


Fig.C.30 : Différentes parties d'un spectre EELS.

VII.4.1. Zone des « faibles pertes » (ΔEÂ50eV)

Cette partie du spectre contient un pic très intense correspondant aux électrons transmis élastiquement ou avec des pertes d'énergie inférieures à la résolution des appareils actuels. Ce pic ne contient pas d'information analytique et est appelé le plus souvent le pic sans perte.

Dans la zone des faibles pertes, les distributions principales qui apparaissent sont appelées plasmons et correspondent à l'excitation collective des électrons de valence du matériau. D'autres structures, d'intensité souvent plus faible, sont également présentes. Elles sont identifiées comme correspondant à des excitations individuelles d'électrons de valence ou à des transitions inter - ou intra - bandes (en particulier par des traitements de Kramers - Krönig du spectre).

VII.4.2. Zone des « pertes lointaines » (ΔEÃ50eV)

Dans la zone de pertes plus lointaines (50 à 3000 eV), superposés à un fond continu monotone dû aux diffusions multiples, des signaux de section efficace plus faibles de plusieurs ordres de grandeur, apparaissent à partir de seuils correspondant aux excitations individuelles d'électrons de cœur des atomes du matériau. Ce sont ces seuils qui sont à la base de l'analyse chimique élémentaire.

Sur les seuils d'excitation des électrons profonds, on distingue des variations d'intensité rapides et importantes sur les 30 premiers eV du spectre, généralement désignées sous l'acronyme ELNES (Energy Loss Near Edge Structure), et au - delà de 30eV après le seuil, des structures fines de moindre intensité appelées EXELFS (Extended Energy Loss Fine Structure) qui s'étendent sur plusieurs centaines

d'électron - volts. Les structures fines ELNES reflètent la densité d'états inoccupés au - dessus du niveau de Fermi. Les modulations EXELFS par leur fréquence et leur amplitude, sont reliées à l'arrangement atomique autour de l'atome excité. Ces structures ELNES et EXELFS sont tout à fait comparables respectivement aux structures XANES et EXAFS en spectroscopie d'absorption X.

VII.4.3. Analyse chimique quantitative

La relation de base pour une analyse élémentaire quantitative relie l'intensité du signal caractéristique mesuré S_A au nombre d'atomes par unité d'aire dans le volume analysé :

$$S_A(\theta_c,\Delta E) = N_A.\sigma_A(\theta_c,\Delta E).I_0(\theta_c,\Delta E)$$

N_A : nombre d'atomes de l'élément A dans le volume analysé.

$\sigma_A(\theta,\Delta E)$: section efficace de diffusion par excitation d'un niveau profond partiellement intégrée sur l'angle de collection θ_C et sur la fenêtre de pertes d'énergie ΔE.

$I_0(\theta_C,\Delta E)$: intensité mesurée sur la fenêtre d'énergie ΔE et dans l'angle de collection θ_C.

S_A $(\theta_C,\Delta E)$: signal caractéristique après extraction du fond continu.

Le rapport des concentrations de deux éléments A et B peut être obtenu en considérant que la relation précédente est valable pour chacun des éléments détectés sur un même spectre (figure C.31) :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{S_A(\theta_c,\Delta E)}{S_B(\theta_c,\Delta E)}\frac{\sigma_B(\theta_c,\Delta E)}{\sigma_A(\theta_c,\Delta E)}$$

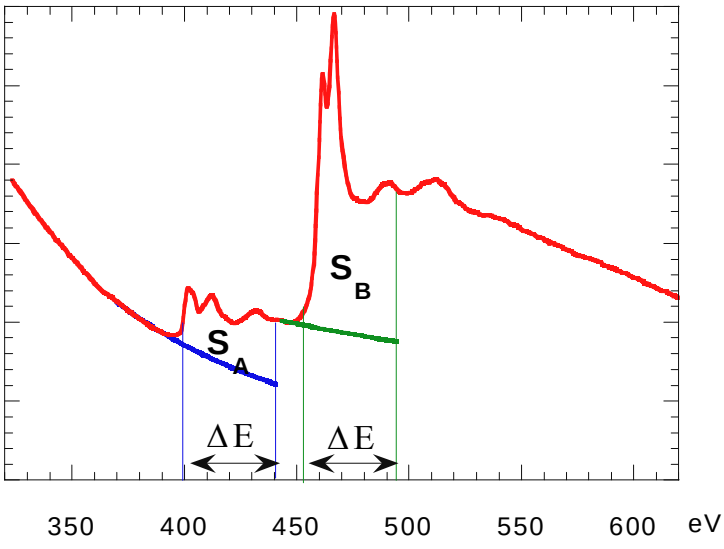


Fig.C.31 : Principe de l'analyse quantitative EELS.

La détermination du rapport des concentrations se réduit donc à la mesure des intensités des signaux caractéristiques et à la détermination des sections efficaces correspondantes.

VII.4.4. Evaluation de l'intensité du signal caractéristique

Le signal caractéristique est défini comme l'intensité de la portion de spectre sous la distribution après extraction du fond continu. L'évaluation du signal revient à déterminer le fond continu sous la distribution caractéristique. Ceci est généralement effectué par une extrapolation suivant une loi en $A\Delta E^{-r}$ dont les paramètres A et r sont définis par une méthode des moindres carrés sur la partie du fond continu qui précède le seuil de la distribution. Le signal caractéristique est ensuite obtenu par simple soustraction de ce fond continu

VII.4.5. Détermination des sections efficaces partiellement intégrées

Les sections efficaces partiellement intégrées en angle et en énergie sont la plupart du temps évaluées par le calcul.

Dans l'approximation de Born et dans la théorie de Bethe, en supposant que les états initial et final de l'électron incident sont décrits par des ondes planes, la section efficace différentielle peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} = \frac{4m^2e^4}{\hbar^4 q^4}\sum_f \left|\langle i\left|exp\left(i\vec{q}\vec{r}\right)\right|f\rangle\right|^2 \delta\left(E_f - E_i - E\right)$$

où $\vec{q}$ est le vecteur de diffusion de l'électron incident.

Pour les diffusions aux petits angles, et dans le cadre de l'approximation dipolaire, on arrive à une expression montrant que la section efficace est proportionnelle à la force d'oscillateur. L'atome d'hydrogène est le seul pour lequel la force d'oscillateur est connue pour toutes les transitions. C'est pourquoi les sections efficaces des seuils *K* et *L* sont estimées de façon satisfaisante en utilisant un modèle de l'atome d'hydrogène. Pour les couches plus externes associées aux seuils *M*, *N* ou *O*, on utilisera plutôt des sections efficaces calculées de manière autocohérente suivant une description de type Hartree - Slater.

Dans la pratique, les calculs sont effectués par des logiciels basés sur des programmes (SIGMAK et SIGMAL) qui tiennent compte de l'intégration partielle en angle et en énergie. Ces calculs rendent bien compte du profil général des distributions, mais négligent les structures de seuil et les raies blanches présentes sur les seuils des métaux de transition ou des terres rares. Dans la mesure où ces sections efficaces doivent reproduire la forme générale du seuil, il est important d'ajuster la fenêtre d'intégration en énergie ΔE afin de moyenner correctement les structures fines.

Dans certains cas, il est préférable d'utiliser une méthode de "k - facteur", en déterminant un rapport de sections efficaces de deux éléments à partir d'échantillon - test contenant ces éléments.

VII.4.6. EXELFS : Analyse de la structure atomique locale

Bien que tout l'ensemble du spectre d'énergie contienne les informations sur l'arrangement atomique local dans l'échantillon, seule l'exploitation des modulations EXELFS apportera directement des informations quantitatives. Le phénomène physique, la formulation mathématique et la nature des informations accessibles sont très semblables à ceux des modulations EXAFS observées sur les spectres XAS. Les oscillations EXELFS résultent d'un phénomène d'interférence entre l'onde sortante émise par l'atome excité et les ondes rétrodiffusées par les atomes environnants. Le libre parcours moyen de l'électron étant faible, on ne considérera généralement que les rétrodiffusions simples par les atomes premiers voisins.

La partie oscillante $\chi(k)$ des oscillations EXELFS dans l'espace des vecteurs d'onde k peut être isolée et une formulation simple est :

$$k.\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{r_i^2}.\left|f_i(\pi,k)\right|.e^{-2r_i/\lambda(k)}.e^{-2\sigma_i^2 k^2}.\sin(2kr_i + \phi_i(\pi,k))$$

avec $k = \sqrt{\frac{2m(E-E_f)}{\hbar^2}}$, f et ϕ étant l'amplitude et la phase de rétrodiffusion, λ le libre parcours moyen de l'électron éjecté, σ le facteur de Debye et Waller, N le nombre d'atomes rétro-diffuseurs, r les distances inter-atomiques et S_0 le terme de recouvrement qui reflète l'intensité perdue lors de la transition monélectronique par les effets multiélectroniques (voisin de 1).

Les oscillations se présentent comme une superposition de sinusoïdes. Celles-ci sont amorties par deux facteurs qui mettent en jeu le libre parcours moyen de l'électron éjecté (prise en compte des durées de vie finies du trou et de l'électron éjecté) et le facteur Debye-Waller (prise en compte du désordre statique).

La transformée de Fourier de ces sinusoïdes permet d'atteindre la fonction de distribution radiale. C'est une somme de fonctions gaussiennes dont les maxima sont centrés sur les distances interatomiques, à un terme de déphasage près, autour de l'atome excité.

Les distances interatomiques et les nombres de coordination sont déterminés avec une précision théorique respectivement de 2/1000 de nanomètre et de 20 %. Compte tenu de la faible intensité des modulations sur le spectre (quelques % relativement au signal total), les facteurs de Debye-Waller ne seront atteints que dans des cas limités.

Dans la plupart des cas, une mesure des distances des deux premières couches est accessible. L'obtention des nombres de coordination impose déjà un signal de grande qualité (précision 20%). Du point de vue des programmes d'analyse des oscillations EXELFS, ils sont nombreux et principalement issus de la communauté des RX. Ils permettent l'extraction, le traitement et la simulation des données expérimentales.

VII.4.7. Les structures ELNES

Les structures fines de seuil reflètent la densité d'états inoccupés au-delà du niveau de Fermi. Elles permettent d'accéder à des informations sur la symétrie du site, la nature de la liaison, la longueur des liaisons, le transfert de charge et l'état de valence. L'interprétation la plus simpliste de ces signatures se fait par comparaison avec des références. Une voie en plein développement consiste à passer par des calculs de type structure de bandes, réflexions multiples et multiplets.

VII.4.8. Exploitation des signaux de la zone « faibles pertes »

La réponse d'un solide à une onde électromagnétique (l'électron incident dans le cas de l'EELS) peut-être considérée comme une série d'ondes de Fourier, chacune avec une fréquence ω.

Elle est caractérisée par la fonction diélectrique $\varepsilon(q,\omega)$ qui est dépendante du vecteur de diffusion q (donc de l'angle de diffusion) et de la fréquence ω (donc de la perte d'énergie E). Dans ce formalisme diélectrique, le processus de diffusion inélastique peut-être décrit en termes de section efficace différentielle, qui fait apparaître le produit d'un terme de diffusion cinématique et un terme dépendant du solide :

$$Im(-1/\varepsilon(\mathbf{q},\omega))$$

Cette fonction, qui varie lentement avec q, définit donc essentiellement la dépendance en pertes d'énergie du signal mesuré et par conséquent la forme des structures observées dans le spectre EELS. La géométrie de diffusion est représentée sur la figure C.32. Cette fonction peut-être utilisée pour déterminer, les valeurs réelle et imaginaire de ε grâce à une transformation de Kramers-Krönig du spectre de faibles pertes.

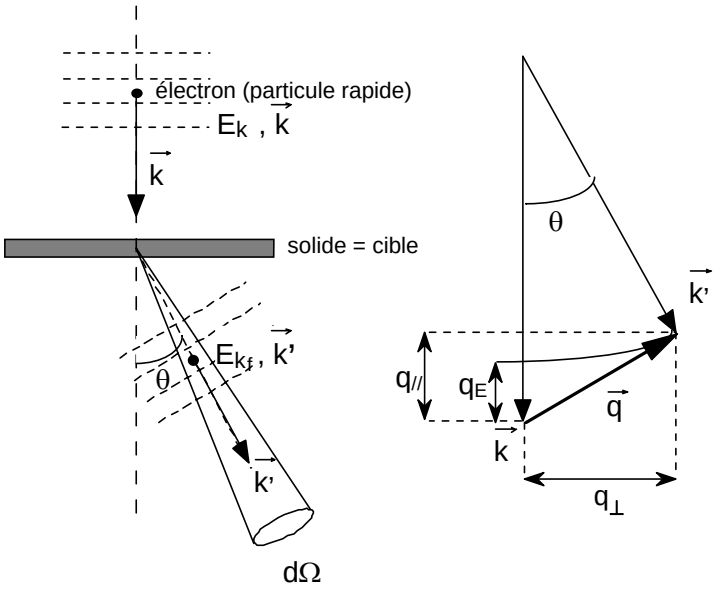


Fig.C.32 : Géométrie de diffusion.

De façon courante, les zéros de ε_1 rendent compte de l'instabilité du matériau par rapport à l'excitation du faisceau d'électrons incidents. Cette instabilité se manifeste par une oscillation collective des porteurs libres des couches externes sous forme d'un plasmon de fréquence ω qui annule la partie réelle de la fonction diélectrique.
L'étude des zéros de ε_1 donne accès à trois grandeurs concernant les porteurs de charges libres : la densité *n*, la masse effective m^* et la vitesse de Fermi v_F.

Dans le modèle de Drude d'un gaz d'électron libres, la densité *n* et la masse effective peuvent être évaluées à partir de la relation qui définit l'énergie plasmon :

$$E_p = \hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{ne^2}{m^*\varepsilon_0}}$$

La vitesse de Fermi v_F est accessible à partir de la relation de dispersion de l'énergie plasmon qui s'écrit :

$$\hbar\omega_p(q) = \hbar\omega_p(0) + Aq^2$$

Les maxima de ε_2 rendent compte de l'absorption du matériau excité par le faisceau d'électrons et $\varepsilon_2(\omega)$ est donnée par la relation $\varepsilon_2(\omega) \propto \frac{1}{q^2}\left|M_{if}\right|^2 . JDOS(\hbar\omega)$.

L'élément de matrice variant peu, cette fonction est donc directement corrélée à la densité d'états jointe entre les états occupés de la bande de valence et les états vides de la bande de conduction.

L'exploitation de cette partie du spectre, outre la détermination de l'épaisseur de la zone analysée ou de la densité, est très large. Elle est souvent utilisée pour caractériser les transitions intra ou inter-bandes dans le matériau, et ce localement dans la structure. Celles-ci peuvent être identifiées dans différentes régions du réseau réciproque, par des expériences résolues angulairement (soit en *q*) et apportent des informations précises sur la structure électronique locale du matériau. En outre les excitations surfaciques (plasmon de surface) dans le matériau (expériences de near-field, encore peu défrichées) sont aussi très prometteuses pour l'étude de la matière.

VIII. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Pour assurer une bonne exploitation des images MEHR, il faut disposer d'échantillons d'épaisseur inférieure à quelques dizaines de nanomètres. L'objet peut être étudié parallèlement au film (section transverse ou cross-section) ou perpendiculairement aux interfaces (vue plane).

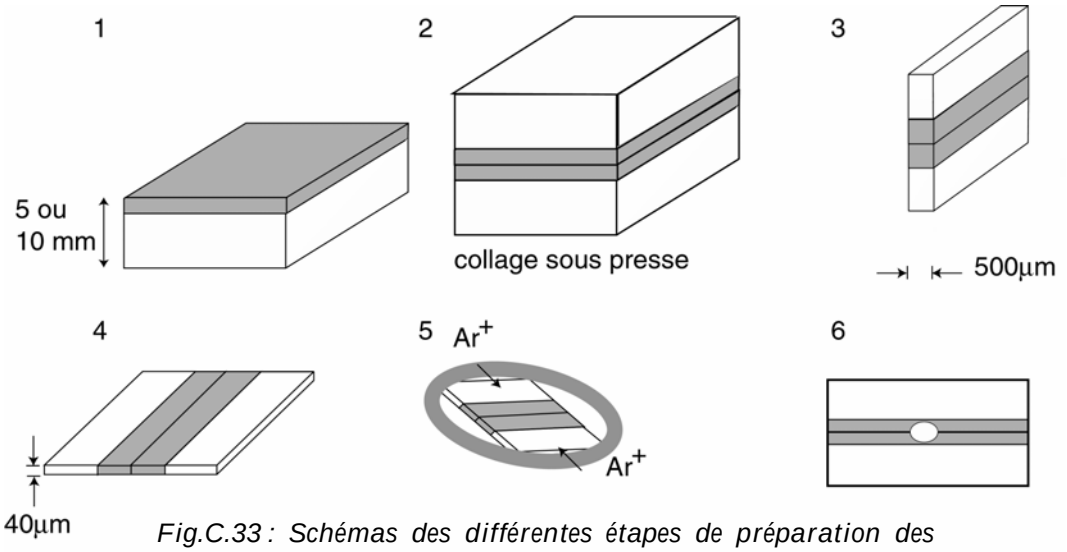


Fig.C.33 : Schémas des différentes étapes de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission.

La préparation pour l'observation en section transverse de l'échantillon (1) consiste tout d'abord à en couper deux lamelles de 2mm de largeur parallèlement à la direction d'orientation souhaitée (figure C.33). Les deux lamelles sont ensuite collées face à face (2), les couches à observer se retrouvant en vis à vis. Des sandwichs d'environ 500µm d'épaisseur sont découpés à la scie à fil diamanté (3). Un polissage mécanique amincit l'échantillon jusqu'à 20 à 40µm (4) puis la lame mince est collée sur une rondelle de cuivre. L'amincissement ionique est réalisé par des ions Ar^+ à l'aide d'un PIPS (Precision Ion Polishing System). Cette étape est stoppée quand un trou apparaît au centre de la lame (6), l'étude en MEHR étant possible dans les zones minces autour du trou.

La préparation pour l'observation en vue plane consiste à polir le substrat jusqu'à environ 30µm puis à obtenir un trou par amincissement ionique. Le faisceau d'électrons traverse alors en bord de trou la couche ou la couche et le substrat.

Annexe D :
Analyse quantitative des images – Méthode des phases

I. NOTIONS THEORIQUES

Le but de la méthode est de déterminer les champs de déplacements et de déformations dans les échantillons à partir d'images haute résolution.

Comme cela a été développé dans l'Annexe C, le contraste en microscopie électronique à haute résolution n'est pas une fonction simple de la position des atomes mais la combinaison de paramètres définis par les conditions d'imagerie (tension, défocalisation de la lentille objectif, aberrations sphériques) avec les paramètres liés à l'échantillon (épaisseur, orientation...). Lorsque les colonnes atomiques apparaissent sous forme de pics d'intensité gaussiens, on peut les localiser et évaluer les déplacements par comparaison avec une zone de référence [KIL94]. Cependant, dans les cas où les colonnes atomiques ne respectent pas cette distribution d'intensité, la méthode ne s'applique pas. La méthode décrite ici permet d'éviter la recherche de pics et de minimiser l'importance des conditions d'imagerie [HYT97, HYT98, HYT03]. Le calcul consiste à considérer l'image haute résolution d'un cristal comme une somme de franges sinusoïdales. La phase de ces franges correspond à la phase des coefficients de la transformée de Fourier de l'image et renseigne sur les déplacements ainsi que sur les déformations.

Un exemple est présenté sur la figure D.1. L'image est formée de deux régions A et B, chacune représentant une fonction cosinus (de période λ pour la région A et 2λ pour la région B). La région A est la zone de référence. Le déphasage φ de la région B par rapport à la région A (figure D.2) s'exprime de façon simple en fonction du déplacement $u(\vec{r})$ (figure D.3) des franges de la région B par rapport à la position qu'elles auraient dans la région A :

$$\varphi = -2\pi \frac{u(\vec{r})}{\lambda_{ref}}$$

La mesure de la phase d'une des deux régions par rapport à l'autre (considérée comme la référence) permet donc le calcul du déplacement des franges et le calcul de leur variation relative de périodicité par rapport à la zone de référence (figure D.4).

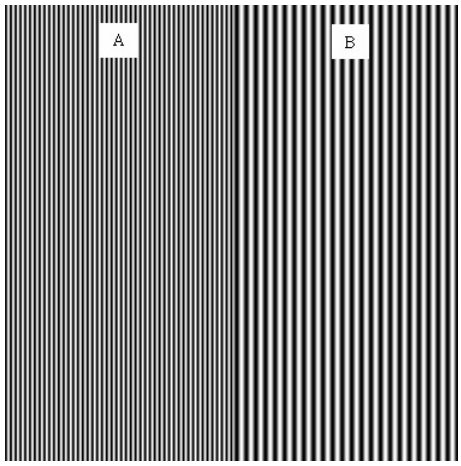


Fig.D.1 : Image des deux cosinus de périodes différentes de la forme cos{2π$\vec{g}$.$\vec{r}$ + φ}, rapport de ½ entre les périodes.

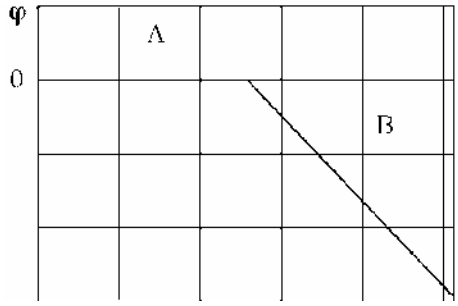


Fig.D.2 : Phase $\varphi(\vec{r})$ de l'image précédente, la zone de gauche est choisie comme référence.

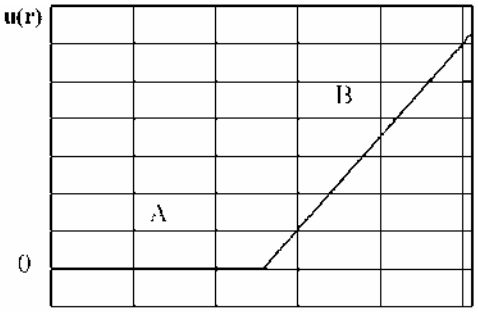


Fig.D.3 : Déplacements des franges de B par rapport à celles de A dans l'image précédente.

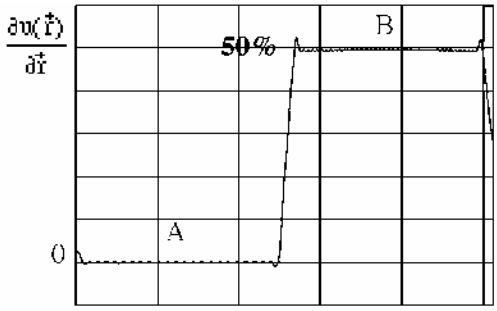


Fig.D.4 : Variation de périodicité des franges de B par rapport à celles de A dans l'image précédente, $\frac{\partial u(\vec{r})}{\partial \vec{r}} = -\frac{1}{2\pi g}\frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial \vec{r}}$.

Cette méthode peut se transférer simplement à des images quasi-périodiques telles que des clichés MEHR obtenus sur des structures cristallines.

II. DECOMPOSITION DE L'IMAGE

L'intensité à la position $\vec{r}$ d'une image à haute résolution peut être décomposée en une somme de Fourier, ainsi pour une image parfaitement périodique d'un cristal parfait :

$$I(\vec{r}) = \sum_{g} H_g \exp\{2\pi i \vec{g}.\vec{r}\}$$

où $\vec{g}$ représente une tache de réflexion de Bragg, H_g la composante de Fourier associée. La sommation s'effectue dans l'espace réciproque où seuls les vecteurs $\vec{g}$ correspondant

aux périodicités présentes dans l'image ont une amplitude importante. Les écarts d'un cristal réel par rapport au cristal parfait sont introduits en rendant H_g dépendant de la position :

$$I(\vec{r}) = \sum_g H_g(\vec{r}) exp\{2\pi i \vec{g}.\vec{r}\}$$

Les images complexes $H_g(\vec{r})$ peuvent se décomposer en terme d'amplitude et de phase sous la forme $H_g(\vec{r}) = A_g(\vec{r}) exp\{iP_g.(\vec{r})\}$. En ne sélectionnant qu'une seule tache dans la transformée de Fourier de l'image et en calculant la transformée de Fourier inverse, l'intensité dans l'image s'écrit :

$$B_g(\vec{r}) = 2A_g(\vec{r}) cos\{2\pi \vec{g}.\vec{r} + P_g(\vec{r})\}$$

A partir de cette équation, il est possible de séparer les deux termes de phase et d'amplitude et de créer les deux images correspondantes.

L'image d'amplitude exprime le contraste d'un ensemble de franges à une position particulière de l'image. Les variations d'amplitude sont liées à des changements dans l'épaisseur de l'échantillon, dans sa composition, à des modifications des conditions d'imagerie ou à la perte de périodicité (au voisinage d'un défaut par exemple).

L'image de phase représente l'écart de la position des franges à la position idéale. Pour une image non périodique, un défaut de périodicité peut être considéré dans l'espace réel ou dans l'espace réciproque :

- Dans l'espace réel, il correspond au déplacement de la position des franges. On écrit $B_g(\vec{r}) = 2A_g(\vec{r}) cos\{2\pi \vec{g}.\vec{r} - 2\pi \vec{g}.\vec{u}(\vec{r})\}$ ce qui correspond à un déplacement du maximum du cosinus d'une valeur $\vec{u}(\vec{r})$. La relation entre la phase et le déplacement s'écrit $P_g = -2\pi \vec{g}.\vec{u}$. La composante du champ de déplacement $\vec{u}(\vec{r})$ peut donc être connue à partir de l'image de phase.
- Dans l'espace réciproque, un défaut équivaut à une variation de la périodicité des franges. Dans ce cas, $B_g(\vec{r}) = 2A_g(\vec{r}) cos\{2\pi \vec{g}.\vec{r} + 2\Delta \vec{g}.\vec{r}\}$ et $P_g = -2\pi \Delta \vec{g}.\vec{r}$.

La position des franges d'intensité maximale ne correspond pas forcément à la position des plans atomiques. Cependant, les périodicités des franges dans l'image correspondent aux périodicités des plans atomiques dans le cristal étudié.

III. RECONSTRUCTION DE L'IMAGE

La transformée de Fourier de l'image, qui est l'analogue du diagramme de diffraction du cristal (sans considérer les intensités des taches qui dépendent des facteurs de structure), est constituée de taches reliées aux périodicités du réseau. Une tache, correspondant à une seule périodicité spatiale, est sélectionnée à l'aide d'un

masque et l'image liée à cette périodicité est reconstruite en amplitude et en phase. L'image de phase de la forme $2\pi(\vec{g}+\Delta\vec{g}).\vec{r}+P_g(\vec{r})$ doit être traitée pour éliminer le terme $2\pi\Delta\vec{g}.\vec{r}$. Il représente l'écart entre la valeur réelle de *g* et la valeur mesurée lors de la sélection de la tache. Pour éliminer ce terme, une zone de référence est choisie pour laquelle $\vec{g}$ est fixé à la valeur réelle. L'écart entre la valeur de la périodicité imposée et la valeur de la périodicité dans la zone sélectionnée est soustrait à toute l'image.

IV. DETERMINATION DU CHAMP DE DEPLACEMENT

Pour déterminer $\vec{u}(\vec{r})$, deux taches différentes sur le diagramme de diffraction $\vec{g}_1$ et $\vec{g}_2$ sont choisies. Les deux images de phase obtenues sont alors :

$$P_{g1}(\vec{r}) = -2\pi\vec{g}_1.\vec{u}(\vec{r}) = -2\pi(g_{1x}\times u_x(\vec{r}) + g_{1y}\times u_y(\vec{r}))$$

$$P_{g2}(\vec{r}) = -2\pi\vec{g}2.\vec{u}(\vec{r}) = -2\pi(g_{2x}\times u_x(\vec{r}) + g_{2y}\times u_y(\vec{r}))$$

La zone de référence choisie doit être la même pour les deux images afin d'éviter toute variation de périodicité.

Les expressions des déplacements en *x* et en *y* se déduisent des deux équations précédentes :

$$u_x(\vec{r}) = -\frac{1}{2\pi}\frac{P_{g1}(\vec{r})\times g_{2y} - P_{g2}(\vec{r})\times g_{1y}}{g_{1x}\times g_{2y} - g_{1y}\times g_{2x}}$$

$$u_y(\vec{r}) = -\frac{1}{2\pi}\frac{P_{g2}(\vec{r})\times g_{1x} - P_{g1}(\vec{r})\times g_{2x}}{g_{1x}\times g_{2y} - g_{1y}\times g_{2x}}$$

Les deux vecteurs $\vec{g}_1$ et $\vec{g}_2$ sélectionnés ne doivent pas être colinéaires sinon les images de phase P_{g1}et P_{g2} sont similaires (et le dénominateur est nul).

V. DETERMINATION DU CHAMP DE DISTORSION

Le calcul des dérivées du champ de déplacement donne accès à la distorsion locale par rapport à la zone de référence :

$$\frac{\partial u_x(\vec{r})}{\partial x} = \varepsilon_{xx}(\vec{r}) \qquad \frac{\partial u_y(\vec{r})}{\partial y} = \varepsilon_{yy}(\vec{r})$$

$$\frac{\partial u_y(\vec{r})}{\partial x} = \varepsilon_{yx}(\vec{r}) \qquad \frac{\partial u_x(\vec{r})}{\partial y} = \varepsilon_{xy}(\vec{r})$$

Pour éviter une accumulation des erreurs, les composantes du tenseur des distorsions sont calculées directement à partir des images de phase et non pas à partir des images de déplacement.

Les dérivées partielles des images de phase s'écrivent :

$$\frac{\partial}{\partial x}(P_{g_1}(\vec{r})) = -2\pi\vec{g}_1.(\frac{\partial\vec{u}(\vec{r}))}{\partial x}) = -2\pi(g_{1x}\times\frac{\partial\vec{u}_x(\vec{r})}{\partial x} + g_{1y}\times\frac{\partial\vec{u}_y(\vec{r})}{\partial x})$$

$$\frac{\partial}{\partial y}(P_{g_1}(\vec{r})) = -2\pi\vec{g}_1.(\frac{\partial\vec{u}(\vec{r}))}{\partial y}) = -2\pi(g_{1x}\times\frac{\partial\vec{u}_x(\vec{r})}{\partial y} + g_{1y}\times\frac{\partial\vec{u}_y(\vec{r})}{\partial y})$$

$$\frac{\partial}{\partial x}(P_{g_2}(\vec{r})) = -2\pi\vec{g}_2.(\frac{\partial\vec{u}(\vec{r}))}{\partial x}) = -2\pi(g_{2x}\times\frac{\partial\vec{u}_x(\vec{r})}{\partial x} + g_{2y}\times\frac{\partial\vec{u}_y(\vec{r})}{\partial x})$$

$$\frac{\partial}{\partial y}(P_{g_2}(\vec{r})) = -2\pi\vec{g}_2.(\frac{\partial\vec{u}(\vec{r}))}{\partial y}) = -2\pi(g_{2x}\times\frac{\partial\vec{u}_x(\vec{r})}{\partial y} + g_{2y}\times\frac{\partial\vec{u}_y(\vec{r})}{\partial y})$$

On en déduit les expressions des dérivées partielles des déplacements :

$$\frac{\partial u_x(\vec{r})}{\partial x} = \varepsilon_{xx}(\vec{r}) = -\frac{1}{2\pi}\frac{\frac{\partial}{\partial x}(P_{g_1}(\vec{r}))\times g_{2y} - \frac{\partial}{\partial x}(P_{g_2}(\vec{r}))\times g_{1y}}{g_{1x}\times g_{2y} - g_{1y}\times g_{2x}}$$

$$\frac{\partial u_x(\vec{r})}{\partial y} = \varepsilon_{xy}(\vec{r}) = -\frac{1}{2\pi}\frac{\frac{\partial}{\partial y}(P_{g_1}(\vec{r}))\times g_{2y} - \frac{\partial}{\partial y}(P_{g_2}(\vec{r}))\times g_{1y}}{g_{1x}\times g_{2y} - g_{1y}\times g_{2x}}$$

$$\frac{\partial u_y(\vec{r})}{\partial y} = \varepsilon_{yy}(\vec{r}) = -\frac{1}{2\pi}\frac{\frac{\partial}{\partial y}(P_{g_2}(\vec{r}))\times g_{1x} - \frac{\partial}{\partial y}(P_{g_1}(\vec{r}))\times g_{2x}}{g_{1x}\times g_{2y} - g_{1y}\times g_{2x}}$$

$$\frac{\partial u_y(\vec{r})}{\partial x} = \varepsilon_{yx}(\vec{r}) = -\frac{1}{2\pi}\frac{\frac{\partial}{\partial x}(P_{g_2}(\vec{r}))\times g_{1x} - \frac{\partial}{\partial x}(P_{g_1}(\vec{r}))\times g_{2x}}{g_{1x}\times g_{2y} - g_{1y}\times g_{2x}}$$

La méthode ne donne pas directement accès à la déformation du cristal par rapport à son état massif. Dans le cas où le matériau de référence n'est pas le même que celui sur lequel on mesure la déformation, la distorsion et la déformation du matériau étudié sont liées par $\frac{\partial u_x}{\partial x} = \varepsilon_{xx} + \frac{\Delta a}{a}$ où Δa représente le désaccord paramétrique entre la zone de référence et la zone étudiée, et a est le paramètre du matériau de référence.

Annexe E :
Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un VSM (« Vibrating Sample Magnetometer ») au CEA de Saclay et d'un SQUID (« Superconducting Quantum Interference Device ») au LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination) de Toulouse.

I. MAGNETOMETRE A ECHANTILLON VIBRANT (VSM)

Le principe de la mesure consiste à faire vibrer verticalement (axe *z*) l'échantillon magnétique avec une amplitude constante et une fréquence au centre d'un bobinage de détection. Le flux induit dans les bobines de détection par un échantillon de moment magnétique μ est obtenu à partir du théorème de réciprocité :

$$F = \frac{B}{I}\mu$$

où *B* est le champ magnétique qui serait produit par un courant fictif *I* circulant dans les bobines de détection. La tension induite est donnée par la relation :

$$e = -\frac{df}{dt} = -\mu\frac{d(B/I)}{dz}\frac{dz}{dt}$$

Le générateur des oscillations est synchronisé avec le détecteur de tension induite. L'un des intérêts de cette méthode de mesure est sa rapidité car les dérives parasites gênantes sont des signaux pseudo-continus facilement éliminés par la détection synchrone.

Le VSM que nous avons utilisé est un modèle commercial « Digital Measurement Systems ». L'échantillon est placé dans un champ magnétique de ±20 kOe à des températures allant de 100K à 1000K grâce à la présence d'un four et d'un système de refroidissement sous azote gazeux. Le VSM possède de plus un système de rotation permettant de réaliser des mesures angulaire (dans le plan et hors-plan de la couche). Le bobinage de détection est inclus dans la bobine principale et présente une sensibilité de l'ordre de 1.10^{-6} emu.

II. MAGNETOMETRE SQUID

Un SQUID est une boucle supraconductrice avec une (rf SQUID) ou deux (dc SQUID) jonctions Josephson. La jonction peut être réalisée soit par une partie

supraconductrice plus étroite que le reste de la boucle, soit par une fine barrière isolante. La principale caractéristique d'un SQUID est que, sous l'application d'un flux magnétique Φ, le courant critique maximum I_C qui circule dans la boucle sans appliquer de différence de potentiel à travers la jonction s'exprime :

$$I_C = I_0 \left| \cos \frac{\pi \phi}{\phi_0} \right|$$

où I_0 dépend de la jonction et $\Phi_0 = h/2e$ est le quantum de flux ($\Phi_0 = 2.10^{-15}$ Wb). La mesure de ce courant critique permet de détecter le flux traversant la boucle avec une résolution bien meilleure que Φ_0, ce qui fait du SQUID un détecteur de flux extrêmement sensible.

Le SQUID utilisé est un appareil commercial Quantum Design. Le schéma de détection est représenté sur la figure E.1. Le flux créé par l'échantillon est mesuré par un système de détection formé de quatre boucles supraconductrices disposées de sorte à éliminer les flux magnétiques parasites. Dans une boucle supraconductrice, le flux magnétique total est forcément un multiple de Φ_0. Si on applique un flux magnétique différent de Φ_0 en y plaçant un échantillon magnétique, on va induire un courant dans la boucle qui va générer un flux égal et de signe opposé au flux appliqué. L'échantillon créé ainsi un courant dans le système de détection, et ce courant engendre à son tour un flux Φ dans le rf SQUID, ce dernier étant couplé avec un circuit oscillant radio fréquence (d'où le nom de rf SQUID). Le circuit oscillant induit un courant d'une valeur fixe et l'énergie nécessaire pour maintenir ce courant, traduite par la tension aux bornes du circuit, dépend du flux dans le rf SQUID via la relation déterminant le courant critique I_C.

En résumé, la tension aux bornes du circuit oscillant dépendra du flux créé par l'échantillon. En pratique, on utilise une méthode de compensation, c'est à dire qu'est injecté dans le transformateur de flux, via une boucle d'asservissement, le courant nécessaire pour compenser le courant créé par l'échantillon. Cela permet de maintenir le flux dans le rf SQUID à une valeur constante appelée point de fonctionnement et choisie autour de $\Phi_0/4$, là où la réponse du SQUID est linéaire. C'est en fait ce courant injecté dans le circuit oscillant qui donnera la tension mesurée.

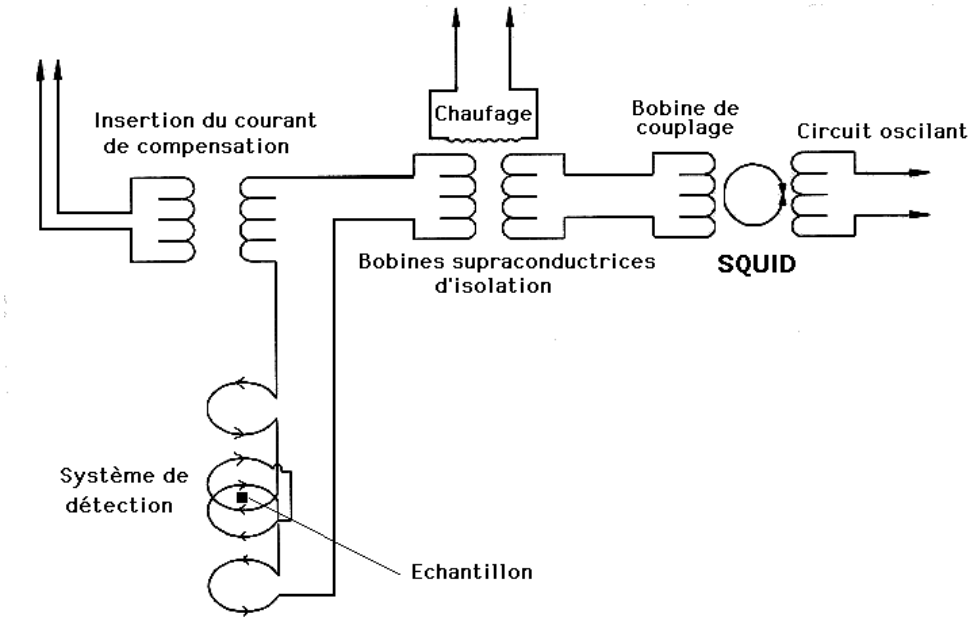


Fig.E.1 : Schéma de détection du magnétomètre utilisé : le flux détecté est transmis au SQUID via deux bobines supraconductrices permettant d'isoler le SQUID des fortes variations de flux engendrées par la variation du champ magnétique appliqué sur l'échantillon.

Liste des figures

Introduction

Fig.Intro.1 : Densité d'état des bandes de conduction de spin ↑ et spin ↓ dans un métal de transition ferromagnétique.

Fig.Intro.2 : Modèle de Mott : les électrons empruntent un canal de conduction différent selon leur spin. Chaque canal a sa propre résistivité et l'ensemble se comporte comme deux résistances en parallèle.

Fig.Intro.3 : Illustration du mécanisme de GMR : (a) configuration antiparallèle, (b) configuration parallèle.

Fig.Intro.4 : Variation de la résistance en fonction du champ appliqué H.

Fig.Intro.5 : Schéma de principe d'une vanne de spin : la couche dure est ici durcie artificiellement par couplage d'échange avec un antiferromagnétique.

Fig.Intro.6 : Cycle d'hystérésis (a) et variation de la résistivité électrique en fonction du champ externe appliqué (b) pour une vanne de spin avec une couche magnétiquement dure « naturelle ».

Fig.Intro.7 : Cycle d'hystérésis (a) et variation de la résistivité électrique en fonction du champ externe appliqué (b) pour une vanne de spin avec une couche magnétique « durcie » artificiellement par anisotropie d'échange avec un antiferromagnétique.

Fig.Intro.8 : Mécanisme de GMR par réflexions des électrons aux interfaces métal/oxyde : (a) configuration antiparallèle, (b) configuration parallèle.

Chapitre I : Croissance épitaxiale et propriétés magnétiques des couches minces

Fig.I.1 : Schémas d'une croissance épitaxiale pseudomorphe (a) ou relaxée (b) dans le cas d'un matériau cubique.

Fig.I.2 : Schéma d'une maille cfc. En gris clair est représenté un plan dense de type {111}. La flèche noire indique une des directions de type <110> du plan dense. La direction de glissement des dislocations aura lieu préférentiellement selon ces directions.

Fig.I.3 : Cycles d'hystérésis réalisés suivant une direction facile (a) et une direction difficile (b).

Fig.I.4 : Aimantation et champ démagnétisant d'un ellipsoïde uniformément aimanté (a) et d'une couche mince aimantée dans la direction normale au plan (b).

Fig.I.5 : Calcul du champ d'anisotropie H_A à partir d'un cycle réalisé selon une direction difficile.

Fig.I.6 : Rotation des moments magnétiques à l'intérieur d'une paroi de Bloch et d'une paroi de Néel. Ces parois séparent deux domaines magnétiques à 180°.

Fig.I.7 : Rotation des moments magnétiques le long de l'axe x.

Fig.I.8 : Paroi à 180° plane (a) ou courbée (b). Apparition des pôles magnétiques le long de la paroi courbée.

Fig.I.9 : Courbure d'une paroi à 180° sans création de pôles magnétiques.

Tab.I.1 : Tableau de conversion des principales unités magnétiques du système mksa au système cgs et quelques constantes universelles. T : tesla, G : gauss, m : mètre, Oe : oersted, A : ampère, uem : unité électromagnétique, J : joule et K : kelvin.

Chapitre II : Couches minces d'oxydes magnétiques

Fig.II.1 : Structure NaCl de MgO.

Fig.II.2 : Clichés RHEED obtenus sur la surface (001) de MgO.

Fig.II.3 : Clichés RHEED obtenus sur la surface (0001) de Al_2O_3.

Fig.II.4 : Clichés RHEED obtenus sur la surface (001) de NiO.

Fig.II.5 : Clichés RHEED obtenus sur la surface (111) de NiO.

Fig.II.6 : Cliché MEHR en section transverse d'une couche de NiO déposée sur MgO(111).

Fig.II.7 : Schéma des pyramides apparaissant sur la surface (111) de NiO.

Fig.II.8 : Maille de NiO : les plans (111) sont couplés antiferromagnétiquement (ici selon la direction $[11\bar{2}]$).

Fig.II.9 : Schémas des surfaces (001) et (111) de NiO : la surface (001) est compensée en spin alors que la surface (111) (b) est non compensée.

Fig.II.10 : Moments magnétiques couplés ferromagnétiquement à l'intérieur du plan (111) selon les trois directions faciles $[\bar{2}11]$, $[11\bar{2}]$ et $[1\bar{2}1]$.

Fig.II.11 : Structure spinelle inverse de Fe_3O_4.

Fig.II.12 : Schémas des empilements selon les directions [001] (a) et [111] (b).

Fig.II.13 : Formation des APBs lors de la croissance de la première monocouche de Fe_3O_4 sur la surface (001) de MgO : la monocouche de référence (A) peut être translatée dans le plan par les vecteurs ¼[110] (B) ou ¼[$\bar{1}$10] (C). La plus faible symétrie de la structure de Fe_3O_4 par rapport à celle de MgO peut donner des îlots désorientés de 90° (D).

Fig.II.14 : Décalage ¼[110] parallèle au plan de la paroi. Paroi contenue dans le plan ($\bar{1}$10).

Fig.II.15 : Décalage ¼[110] perpendiculaire au plan de la paroi. Paroi contenue dans le plan (110).

Fig.II.16 : Décalage ¼[101] qui, projeté, apparaît comme un décalage ¼[100] parallèle au plan de la paroi. Paroi contenue dans le plan (010).

Fig.II.17 : Décalage ¼[011] qui, projeté, apparaît comme un décalage ¼[010] perpendiculaire au plan de la paroi. Paroi contenue dans le plan (010).

Fig.II.18 : Mécanisme du double échange entre Fe^{2+} et Fe^{3+} : le transfert d'électron est largement favorisé par un alignement ferromagnétique des cations.

Fig.II.19 : Densité d'états de Fe_3O_4. Pour les cations en sites octaédriques sont donnés les diagrammes de bandes à $T<T_V$ et à $T>T_V$.

Fig.II.20 : Structure des sites B dans la maille de Fe_3O_4. Les tétraèdres formés par les sites B sont reliés par leurs coins.

Fig.II.21 : Spectre EELS d'une couche de 50nm de Fe_3O_4. La raie K de l'oxygène et les raies L_2 et L_3 du fer sont indiquées.

Fig.II.22 : Spectre Mössbauer sans champ et à 300K d'une couche de 187,5nm de Fe_3O_4. Les croix correspondent à la courbe expérimentale et le trait plein à la simulation dont les paramètres hyperfins sont donnés au tableau II.2.

Fig.II.23 : Cliché MET en section transverse d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 déposée sur MgO(001).

Fig.II.24 : Diffraction électronique en vue plane d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001).

Fig.II.25 : Clichés RHEED d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001).

Fig.II.26 : Réflectivité X d'une couche de Fe_3O_4 (19,8nm) épitaxiée sur MgO(001).

Fig.II.27 : Cliché MEHR en section transverse de l'interface Fe_3O_4/MgO(001).

Fig.II.28 : Cliché MEHR en section transverse (a) et simulation (b) de la structure de Fe_3O_4 en axe de zone [100].

Fig.II.29 : Mise en évidence par MEHR de dislocations à l'interface Fe_3O_4/MgO(001).

Fig.II.30 : Champ sombre (g=220 de Fe_3O_4) en vue plane d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001). Les contrastes noirs sont dus aux APBs.

Fig.II.31 : Champ sombre (g=022 de Fe_3O_4) en section transverse d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001).

Fig.II.32 : Cliché MEHR en section transverse d'une APB perpendiculaire à la couche de Fe_3O_4.

Fig.II.33 : Images de phase du cliché MEHR de la figure II.32. Le déphasage correspondant à la paroi est égal à π et permet de remonter aux vecteurs de décalage apparents.

Fig.II.34 : Schéma représentant les différents vecteurs de décalage possibles pour l'APB de la figure II.32. La projection de ces vecteurs sur le plan de l'image (ici (100)) donne des vecteurs apparents de type ¼<100>.

Fig.II.35 : Cliché MET en section transverse d'une couche de 50nm de Fe_3O_4 déposée sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.36 : Diffraction électronique en vue plane d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.37 : Clichés RHEED d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.38 : Cliché MEHR en section transverse de l'interface Fe_3O_4/Al_2O_3(0001).

Fig.II.39 : Cliché MEHR en section transverse (a) et simulation (b) de la structure de Fe_3O_4 en axe de zone [111].

Fig.II.40 : Cliché MEHR avec un correcteur d'aberration sphérique de la structure de Fe_3O_4.

Fig.II.41 : Champs sombres en vue plane d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001). Chaque image correspond à une réflexion de type 220 sélectionnée à partir de la diffraction électronique.

Fig.II.42 : Cliché MEHR en vue plane d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001). Les APBs visibles sont parallèles aux directions <112> dans le plan. Les moirés sont dus à une fine couche de 2nm de Pt qui recouvre Fe_3O_4.

Fig.II.43 : Schéma d'une paroi perpendiculaire dans une couche d'orientation [111] due au vecteur de décalage ¼[110]. Les projections de ce vecteur sur les plans des images obtenues en vue plane (plan (111)) et en section transverse (pour un axe de zone $[11\bar{2}]$, plan $(\bar{1}10)$) sont indiquées.

Fig.II.44 : Cliché MEHR en vue plane d'APBs dans une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001). En encadré sont indiquées les zones où plusieurs APBs se rejoignent.

Fig.II.45 : Cliché MEHR de la paroi ε de la figure II.44. Cette APB est parallèle à la direction [$0\bar{1}1$].

Fig.II.46 : Champ sombre (g=111 de Fe_3O_4) en section transverse d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.47 : Cliché MEHR en section transverse d'une APB perpendiculaire à la couche de Fe_3O_4.

Fig.II.48 : Images de phase du cliché MEHR de la figure II.47. Le déphasage dû à la paroi est égal à π et correspond à un déplacement équivalent à ½ d_{111}.

Fig.II.49 : Schéma représentant les parois perpendiculaires dans une couche d'orientation [111] dues aux vecteurs ¼[101] et ¼[011]. Les projections de ces vecteurs sur les plans des images obtenues en vue plane (plan (111)) et en section transverse (pour un axe de zone [$11\bar{2}$], plan ($\bar{1}10$)) sont indiquées.

Fig.II.50 : Schéma de la paroi observée sur la figure II.47. Le décalage cationique crée un fort couplage antiferromagnétique entre les deux domaines séparés par la paroi.

Fig.II.51 : Cliché MEHR en section transverse d'une APB inclinée de 30° par rapport à l'axe de croissance [111].

Fig.II.52 : Schéma représentant une paroi inclinée dans une couche d'orientation [111] due au vecteur ¼[011]. La projection de ce vecteur sur le plan (111) est indiquée.

Fig.II.53 : Cliché MEHR en section transverse d'une couche de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001). Le contraste au milieu de l'image pourrait correspondre à une APB due à un vecteur de décalage dans le plan de la couche (¼[$\bar{1}10$], ¼[$\bar{1}01$] ou ¼[$0\bar{1}1$]).

Fig.II.54 : Cliché MEHR en section transverse d'une couche de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001) traversée de plusieurs APBs.

Fig.II.55 : Cycles d'hystérésis à 300K et à 20K mesurés par SQUID d'une couche de 30nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001).

Fig.II.56 : Cycles d'hystérésis à 300K mesurés par VSM selon les directions [100], [110] et [001] d'une couche de 30nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001).

Fig.II.57 : Cycles d'hystérésis à 300K et à 20K mesurés par SQUID d'une couche de 30nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.58 : Cycles d'hystérésis à 300K mesurés par VSM selon les directions [111], [$\bar{1}10$] et [$11\bar{2}$] d'une couche de 20nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.59 : Mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température d'une couche de 50nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001) : la transition de Verwey apparaît pour une température de 103K.

Fig.II.60 : Mesure de la résistivité en fonction de la température sous un champ de 60 kOe d'une couche de 50nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.61 : Mesure de la résistivité en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan à différentes températures d'une couche de 50nm de Fe_3O_4 épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.62 : Schémas des empilements selon les directions [001] (a) et [111] (b).

Fig.II.63 : Clichés RHEED d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée sans O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.64 : Cliché MET en section transverse d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée sans O_2 à 400°C sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.65 : Cliché MET en section transverse d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée sans O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.66 : Spectre de diffraction X $\theta/2\theta$ en configuration symétrique de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée sans O_2 à 400°C sur Al_2O_3(0001). Les flèches signalent la présence de pics adjacents au pic principal.

Fig.II.67 : Cliché MEHR en section transverse d'un grain à la surface de la couche de $CoFe_2O_4$ déposée à 600°C. Un agrandissement de la structure cristallographique de ce grain montre un empilement ABABAB... caractéristique d'une structure hexagonale. La distance entre les plans est environ égale à 0,2nm.

Fig.II.68 : Cliché MEHR en section transverse d'une inclusion à l'interface $CoFe_2O_4/Al_2O_3$(0001).

Fig.II.69 : Cliché MEHR en section transverse mettant en évidence la présence d'une couche monocristalline de structure hexagonale à l'interface $CoFe_2O_4/Al_2O_3$(0001).

Fig.II.70 : Cliché MEHR en section transverse et profil chimique en % atomique déduit des spectres EELS réalisés parallèlement à l'axe de croissance de la couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée sans O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.71 : Clichés RHEED d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.72 : Cliché MET en section transverse d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.73 : Champ sombre (g=111 de $CoFe_2O_4$) en section transverse d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.74 : Spectre de diffraction X $\theta/2\theta$ en configuration symétrique de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.75 : Cliché MEHR en section transverse de l'interface entre une couche de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C et Al_2O_3(0001).

Fig.II.76 : Spectre EELS d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C sur Al_2O_3(0001). La raie K de l'oxygène et les raies L_2 et L_3 du fer et du cobalt sont indiquées.

Fig.II.77 : Comparaison des structures fines des raies L_2 et L_3 entre CoO, Co_3O_4 et les couches de 120nm épitaxiées sur Al_2O_3(0001) à 400°C et 600°C.

Fig.II.78 : Cliché MET en section transverse d'une couche de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C sur MgO(001).

Fig.II.79 : Cliché MEHR en section transverse de l'interface entre une couche de $CoFe_2O_4$ déposée avec 10% d'O_2 à 600°C et MgO(001).

Fig.II.80 : Cycles d'hystérésis mesurés par VSM des couches épitaxiées de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposées sur Al_2O_3(0001) à 400°C et 600°C.

Fig.II.81 : Cycles d'hystérésis mesurés par VSM d'une couche de 120nm épitaxiée sur Al_2O_3(0001) à différentes températures.

Fig.II.82 : Evolution du champ coercitif en fonction de la température pour une couche de 120nm épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.II.83 : Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la température pour une couche de 120nm épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Tab.II.1 : Liste des différentes interactions d'échange possibles à travers une APB. Cette liste précise la nature et la force de l'interaction.

Tab.II.2 : Paramètres hyperfins à 300K déterminés à partir de la simulation du spectre Mössbauer.
IS : Décalage relatif de l'isomère par rapport au fer α
B_{hf} : Champ hyperfin
2ε : Décalage quadrupolaire

Tab.II.3 : Tableau récapitulatif des différents résultats magnétiques obtenus sur les couches épitaxiées de 120nm de $CoFe_2O_4$ déposées sur Al_2O_3(0001) à 400°C et 600°C.

Chapitre III : Croissance et anisotropie d'échange de bicouches épitaxiées NiO/Fe_3O_4 sur MgO(001) et Al_2O_3(0001)

Fig.III.1 : Cycles d'hystérésis d'une couche ferromagnétique (F) non couplée (a) et de cette même couche couplée à une couche antiferromagnétique (b).

Fig.III.2 : Modèle schématique du retournement des spins ferromagnétiques dans une bicouche AF/F.

Fig.III.3 : Effet de la rugosité sur une interface théoriquement non compensée : une partie de l'interface se compense à la moindre marche atomique.

Fig.III.4 : Définition des angles impliqués dans un système AF/F.

Fig.III.5 : Formation d'une paroi dans la couche AF parallèle à l'interface lors du retournement de la couche F d'après le modèle de Mauri.

Fig.III.6 : Effet de la rugosité pour une interface théoriquement compensée. Les carrés représentent les frustrations dans le cas d'un couplage direct supposé ferromagnétique : (a) est énergétiquement plus favorable que (b).

Fig.III.7 : Formation d'une paroi dans la couche AF parallèle à l'interface lors du retournement de la couche F d'après le modèle de Koon. Les spins de la couche AF sont à 90° de l'aimantation de la couche F.

Fig.III.8 : Processus de blocage d'une paroi F par une paroi d'antiphase AF.

Fig.III.9 : Clichés RHEED d'une bicouche NiO/Fe_3O_4 épitaxiée sur $Al_2O_3(0001)$.

Fig.III.10 : Réflectivité X d'une bicouche $NiO(66nm)/Fe_3O_4(20nm)$ épitaxiée sur $Al_2O_3(0001)$.

Fig.III.11 : Diffraction électronique en vue plane d'une bicouche NiO/Fe_3O_4 épitaxiée sur $Al_2O_3(0001)$.

Fig.III.12 : Cliché MEHR en section transverse de l'interface AF/F d'une bicouche NiO/Fe_3O_4 épitaxiée sur $Al_2O_3(0001)$. La flèche pointe la zone diffuse.

Fig.III.13 : Champ sombre ($g= \bar{2}20$ de Fe_3O_4) d'une bicouche NiO/Fe_3O_4 épitaxiée sur $Al_2O_3(0001)$. Les flèches pointent le contraste noir parallèle à l'interface AF/F.

Fig.III.14 : Profil chimique en % atomique déduit des spectres EELS réalisés sur la bicouche $NiO(66nm)/Fe_3O_4(20nm)$ épitaxiée sur $Al_2O_3(0001)$. La flèche pointe la large diffusion du Ni dans la couche de Fe_3O_4.

Fig.III.15 : Clichés RHEED d'une bicouche Fe_3O_4/NiO épitaxiée sur MgO(001).

Fig.III.16 : Réflectivité X d'une bicouche $Fe_3O_4(31nm)/NiO(68nm)$ épitaxiée sur MgO(001).

Fig.III.17 : Diffraction électronique en vue plane d'une bicouche Fe_3O_4/NiO épitaxiée sur MgO(001).

Fig.III.18 : Cliché MEHR en section transverse de l'interface AF/F d'une bicouche Fe_3O_4/NiO épitaxiée sur MgO(001).

Fig.III.19 : Profil chimique en % atomique déduit des spectres EELS réalisés sur une bicouche Fe_3O_4(50nm)/NiO(66nm) épitaxiée sur MgO(001).

Fig.III.20 : Clichés RHEED d'une bicouche NiO/Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001).

Fig.III.21 : Cliché MEHR en section transverse de l'interface AF/F d'une bicouche NiO/Fe_3O_4 épitaxiée sur MgO(001).

Fig.III.22 : Cycles d'hystérésis à 20K mesurés par SQUID d'une couche simple de 20nm de Fe_3O_4 et de la bicouche NiO(66nm)/Fe_3O_4(20nm) épitaxiées sur Al_2O_3(0001).

Fig.III.23 : Variations de H_D et de H_C à 300K et à 20K en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 pour le système NiO/Fe_3O_4/Al_2O_3(0001). En pointillé figure aussi le fit en $1/t_F$ pour les deux températures.

Fig.III.24 : Cycles d'hystérésis à 20K mesurés par SQUID d'une couche simple de 30nm de Fe_3O_4 et des bicouches Fe_3O_4(30nm)/ NiO(66nm) et NiO(66nm)/Fe_3O_4(35nm) épitaxiées sur MgO(0001).

Fig.III.25 : Variations de H_D et de H_C à 300K et à 20K en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 pour le système Fe_3O_4/NiO/MgO(001).

Fig.III.26 : Variations de H_D et de H_C à 300K et à 20K en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 pour le système NiO/Fe_3O_4/MgO(001).

Fig.III.27 : Comparaison des variations de H_D à 300K et à 20K en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 entre les systèmes NiO/Fe_3O_4/Al_2O_3(0001) et Fe_3O_4/NiO/MgO(001).

Fig.III.28 : Comparaison des variations de H_C à 20K en fonction de l'épaisseur de Fe_3O_4 entre les systèmes NiO/Fe_3O_4/Al_2O_3(0001), NiO/Fe_3O_4/MgO(001) et Fe_3O_4/NiO/MgO(001). Les valeurs moyennes de H_C à 20K du Fe_3O_4 massif sont également représentées.

Chapitre IV : Croissance de Pt, Au et Ag sur Fe_3O_4(001) et (111)

Fig.IV.1 : Schémas d'une croissance 3D (a) ou 2D (b).

Fig.IV.2 : Travail d'adhésion de plusieurs métaux sur Al_2O_3 en fonction de l'énergie libre de formation de l'oxyde d'après le modèle de McDonald - Eberhart [MDO65].

Fig.IV.3 : Relation entre le travail d'adhésion normalisé et l'énergie libre de formation de l'oxyde défini par $\Delta G_{mo}^{eff} = \Delta G_{mo} - \Delta G_{MO}$ pour plus de 50 métaux fondus sur différents substrats d'oxyde, d'après Naidich [NAI81].

Fig.IV.4 : Divergence apparente entre le travail d'adhésion et l'énergie libre de formation de l'oxyde pour une gamme plus large de métaux sur Al_2O_3 que ceux présentés sur la figure IV.2.

Fig.IV.5 : Comparaison entre le travail d'adhésion déterminé expérimentalement et celui calculé par le modèle de Chatain.

Fig.IV.6 : Schéma détaillant les étapes de nucléation et de croissance.

Fig.IV.7 : Clichés RHEED obtenus sur une couche de 7nm de Ag déposée à 200°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.8 : Images AFM de Ag déposé sur Fe_3O_4(001) en fonction de la température et de l'épaisseur: (a) : 200°C - 3nm, (b) : 400°C - 3nm, (c) : 200°C - 7nm et (d) : 400°C - 7nm.

Fig.IV.9 : Cliché MET et diffraction électronique en vue plane de 7nm de Ag déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.10 : Cliché MET en vue plane d'un grain Ag déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.11 : Cliché MEHR en section transverse d'un grain Ag déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.12 : Schéma représentant la structure adoptée par les grains [001].

Fig.IV.13 : Répartition des grains de Ag selon leur aire en fonction de la température et de l'épaisseur: (a) : 200°C - 3nmn, (b) : 400°C - 3nm, (c) : 200°C - 7nm, (d) : 400°C - 7nm

Fig.IV.14 : Clichés RHEED obtenus sur une couche de 7nm de Ag déposée à 750°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.15 : Image AFM de 3 nm (a) et de 7 nm (b) de Ag déposés à 750°C et profils de « bâtonnets ».

Fig.IV.16 : Cliché MET en vue plane d'un « bâtonnet » de Ag déposé à 750°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.17 : Schémas possibles représentant la structure adoptée par les »bâtonnets » à faible épaisseur (a) et à forte épaisseur (b).

Fig.IV.18 : Cliché MET et diffraction électronique en vue plane de 3nm de Au déposé à 200°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.19 : Cliché MET en vue plane de 7nm de Au déposé à 200°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.20 : Cliché MET et diffraction électronique en vue plane de 3nm de Au déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.21 : Cliché MET en vue plane de 7nm de Au déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.22 : Schémas des deux orientations dans le plan du réseau direct de Au(111) déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.23 : Cliché MEHR en vue plane d'un grain Au déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.24 : Clichés MEHR en section transverse de grains Au déposés à 400°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.25 : Schéma représentant la morphologie adoptée par les grains Au [111].

Fig.IV.26 : Cliché MEHR en section transverse d'un grain de Au déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001). Les macles sont indiquées par les flèches.

Fig.IV.27 : Diffraction X $\theta/2\theta$ de 7nm de Au déposé à 750°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.28 : Clichés MET, MEHR, et diffraction électronique en vue plane de 3nm de Au déposé à 750°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.29 : Cliché MET en vue plane de 7nm de Au déposé à 750°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.30 : Diffraction électronique en vue plane d'une couche de Au déposée sur Fe_3O_4(111).

Fig.IV.31 : Cliché MET en vue plane de 3nm de Au déposé à 200°C sur Fe_3O_4(111).

Fig.IV.32 : Cliché MET en vue plane de 7nm de Au déposé à 200°C sur Fe_3O_4(111).

Fig.IV.33 : Cliché MET en vue plane de 3nm de Au déposé à 400°C sur Fe_3O_4(111).

Fig.IV.34 : Cliché MET en vue plane de 7nm de Au déposé à 400°C sur Fe_3O_4(111).

Fig.IV.35 : Cliché MET en vue plane de 3nm de Au déposé à 750°C sur Fe_3O_4(111).

Fig.IV.36 : Cliché MET en vue plane de 7nm de Au déposé à 750°C sur Fe_3O_4(111).

Fig.IV.37 : Cliché MEHR en section transverse d'un grain Au déposé à 750°C sur Fe_3O_4(111).

Fig.IV.38 : Cliché MET et diffraction électronique en vue plane de 5nm de Pt déposé à 200°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.39 : Réflectivité X de 2nm et 5nm de Pt déposé à 200°C sur Fe_3O_4(001) : la simulation des spectres mesures donne une rugosité de 0,3nm pour 2nm de Pt et 0,32 nm pour 5nm de Pt.

Fig.IV.40 : Spectre de diffraction X $\theta/2\theta$ en configuration symétrique de 2nm de Pt déposé à 200°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.41 : Clichés MEHR en section transverse de 2nm de Pt déposé à 200°C sur Fe_3O_4(001). Les encadrements montrent des directions de croissance différentes de grains.

Fig.IV.42 : Cliché MET et diffraction électronique en vue plane de 2nm de Pt déposé à 400°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.43 : Clichés MET, MEHR, et diffraction électronique en vue plane de 2nm de Pt déposé à 750°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.44 : Cliché MEHR en section transverse et image de phase associée de 5nm de Pt déposé à 750°C sur Fe_3O_4(001) : la période moyenne de l'espacement des dislocations à l'interface vaut environ 3nm et correspond à la valeur théorique.

Fig.IV.45 : Schéma représentant la structure adoptée par les grains de Pt [001] déposés à 400°C et 750°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.46 : Cliché MET en vue plane de 5nm de Pt déposé à 750°C sur Fe_3O_4(001).

Fig.IV.47 : Spectres de diffraction X $\theta/2\theta$ obtenus sur une couche de 2nm de Pt déposée aux trois températures sur Fe_3O_4(111).

Fig.IV.48 : Clichés RHEED obtenus sur une couche de 5nm de Pt déposeé aux trois températures sur Fe_3O_4(111).

Fig.IV.49 : Diffraction électronique en vue plane d'une couche de Pt déposée sur Fe_3O_4(111).

Fig.IV.50 : Cliché MET en vue plane de 2nm de Pt déposé à 400°C sur Fe_3O_4(111).

Fig.IV.51 : Réflectivité X de 2nm de Pt déposé à 200°C et 400°C sur Fe_3O_4(111) : la simulation des spectres donne une rugosité du Pt de 0,45nm à 200°C et 0,5nm à 400°C.

Fig.IV.52 : Cliché MET en vue plane de 2nm de Pt déposé à750°C sur Fe_3O_4(111).

Fig.IV.53 : Cliché MEHR en section transverse de 2nm de Pt déposé à750°C sur Fe_3O_4(111) : on distingue le facetage de deux bords de grains.

Tab.IV.1 : Taux de couverture de Ag sur Fe_3O_4(001) à 200°C et 400°C pour deux épaisseurs différentes.

Tab.IV.2 : Taux de couverture de Ag sur Fe_3O_4(001) à 750°C pour deux épaisseurs différentes.

Tab.IV.3 : Récapitulatif des principaux résultats de la croissance de Ag sur Fe_3O_4(001) en fonction de la température.

Tab.IV.4 : Taux de couverture de Au sur Fe_3O_4(001) à 200°C et 400°C pour deux épaisseurs différentes.

Tab.IV.5 : Taux de couverture de Au sur Fe_3O_4(001) à 750°C pour deux épaisseurs différentes.

Tab.IV.6 : Taux de couverture de Au sur Fe_3O_4(111) pour trois températures et deux épaisseurs différentes.

Tab.IV.7 : Récapitulatif des principaux résultats de la croissance de Au sur les surfaces (001) et (111) de Fe_3O_4 en fonction de la température.

Tab.IV.8 : Rugosités mesurées par réflectivité X sur des couches de Pt de 2 et 5nm déposées à 200°C et 400°C sur Fe_3O_4(111).

Tab.IV.9 : Récapitulatif des principaux résultats de la croissance de Pt sur les surfaces (001) et (111) de Fe_3O_4 en fonction de la température.

Tab.IV.10 : Energies de surfaces des plans {111}, {100} et {110} de Ag, Au et Pt en $J.m^{-2}$ [VEN00].

Chapitre V : Etude des tricouches Fe_3O_4/M(M=Au,Pt)/$CoFe_2O_4$

Fig.V.1 : Illustration du couplage de type « peau d'orange ».

Fig.V.2 : Cliché MET en section transverse de la tricouche Fe_3O_4(25nm)/Pt(10nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) déposée sur MgO(001).

Fig.V.3 : Cliché MEHR en section transverse et image de phase associée de la tricouche Fe_3O_4(25nm)/Pt(10nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) déposée sur MgO(001) : la période moyenne de l'espacement des dislocations à l'interface vaut environ 3nm et correspond à la valeur théorique.

Fig.V.4 : Cliché MEHR en section transverse de la couche de Fe_3O_4 et de l'interface Fe_3O_4/Pt(001) : la couche de Fe_3O_4 présente une texturation [111].

Fig.V.5 : Cliché MEHR en section transverse d'une APB dans la couche texturée [111] de Fe_3O_4 déposée sur la surface (001) de Pt.

Fig.V.6 : Cliché MET en section transverse de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.7 : Réflectivité X de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.8 : Clichés RHEED de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.9 : Cliché MEHR en section transverse de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.10 : Cycles d'hystérésis mesurés à 10K et à 300K par SQUID de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.11 : Mesure de la résistivité en fonction de la température à champ nul de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.12 : Mesure de la résistivité en fonction du champ magnétique à 10K, 50K, 90K et 130K de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001). Le champ appliqué est parallèle au courant.

Fig.V.13 : Evolution de la GMR en fonction de la température de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.14 : Comparaison des mesures de la résistivité en fonction du champ magnétique à 10K et 130K de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Au(6,5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001) entre un champ parallèle et un champ perpendiculaire au courant.

Fig.V.15 : Cliché MET en section transverse de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.16 : Cliché MET en section transverse de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.17 : Réflectivité X de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.18 : Clichées RHEED de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.19 : Cliché MEHR en section transverse de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.20 : Cliché MEHR en section transverse et image de phase associée de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001) : la période moyenne de l'espacement des dislocations à l'interface vaut environ 2,1nm et correspond à la valeur théorique.

Fig.V.21 : Cycles d'hystérésis mesurés à 10K et à 300K par SQUID de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.22 : Cycles d'hystérésis mesurés à 10K et à 300K par SQUID de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.23 : Mesure de la résistivité en fonction de la température à champ nul de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.24 : Mesure de la résistivité en fonction de la température à champ nul de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.25 : Mesure de la résistivité en fonction du champ magnétique à 10K, 50K, 90K et 130K de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001). Le champ appliqué est parallèle au courant.

Fig.V.26 : Evolution de la GMR en fonction de la température de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001).

Fig.V.27 : Comparaison des mesures de la résistivité en fonction du champ magnétique à 10K et 130K de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001) entre un champ parallèle et un champ perpendiculaire au courant.

Fig.V.28 : Mesure de la résistivité en fonction du champ magnétique à 10K, 130K, 200K et 300K de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/Pt(5nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001). Le champ appliqué est parallèle au courant.

Fig.V.29 : Comparaison des mesures de la résistivité en fonction du champ magnétique à 10K et 130K de la tricouche Fe_3O_4(40nm)/ Pt(2nm)/$CoFe_2O_4$(120nm) épitaxiée sur Al_2O_3(0001) entre un champ parallèle et un champ perpendiculaire au courant.

Conclusion et perspectives

Fig.Conclu.1 : Cycles d'hystérésis à 20K et 300K mesurés par SQUID de la multicouche [Fe_3O_4/NiO] * 4 épitaxiée sur MgO(001).

Fig.Conclu.2 : Mesures de la résistivité en fonction du champ magnétique à 10K de la multicouche Fe_3O_4/Co/Au/Co/$CoFe_2O_4$ épitaxiée sur Al_2O_3(0001). Le champ appliqué est parallèle au courant.

Annexe A : Pulvérisation cathodique (sputtering)

Fig.A.1 : Principe de la pulvérisation cathodique.

Fig.A.2 : Vue d'un magnétron en coupe.

Fig.A.3 : Schéma du bâti Plassys.

Fig.A.4 : Schéma du porte - substrat au - dessus des cibles face à face.

Annexe B : Diffraction et réflectivité

Fig.B.1 : Schéma de centres diffuseurs espacés de a pour modéliser la relation de Laue.

Fig.B.2 : Schéma de la diffraction de plans orientés à θ par rapport au faisceau incident.

Fig.B.3 : Construction d'Ewald.

Fig.B.4 : Schéma du diffractomètre utilisé avec les axes.

Fig.B.5 : Schéma du réglage en asymétrique.

Fig.B.6 : Spectres expérimental et simulé de 10nm de Pt déposé à 500°C sur un substrat de MgO(001).

Fig.B.7 : Représentation du réseau réciproque d'un réseau 2D.

Fig.B.8 : Clichés RHEED selon la morphologie de la surface.

Fig.B.9 : Dioptre plan et interférences entre faisceaux.

Fig.B.10 : Spectre expérimental avec indication de l'angle critique.

Annexe C : Microscopie électronique en transmission

Fig.C.1 : Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission : (a) : lentilles et diaphragmes, (b) : déflecteurs et stigmateurs.

Fig.C.2 : Schéma (a) et photos (b) d'un canon thermoélectronique.

Fig.C.3 : Influence du Bias sur le courant total d'émission.

Fig.C.4 : Courant d'émission du filament en fonction de son courant de chauffage.

Fig.C.5 : Schéma (a) et photos (b) d'un canon à émission de champ.

Fig.C.6 : Schéma (a) et photo (b) d'une lentille électromagnétique.

Fig.C.7 : Influence du premier condenseur sur le cross-over et sur la taille du spot.

Fig.C.8 : Influence du deuxième condenseur et de son diaphragme sur la convergence et la cohérence du faisceau d'électrons.

Fig.C.9 : Schéma optique du faisceau d'électrons à la traversée d'une lentille objectif simple.

Fig.C.10 : Schéma optique du faisceau d'électrons à la traversée d'une lentille objectif symétrique.

Fig.C.11 : Schéma optique du faisceau d'électrons à la traversée d'une lentille objectif symétrique équipée d'une minilens dans les pièces polaires hautes : (a) : Minilens activée et(b) : Minilens inactivée.

Fig.C.12 : Schéma représentant les lignes de champ magnétique en mode microprobe (a) et en mode nanoprobe (b).

Fig.C.13 : Schémas optiques du mode diffraction (a) et du mode image (b) selon l'excitation de la première lentille intermédiaire.

Fig.C.14 : Schéma optique de l'aberration sphérique.

Fig.C.15 : Schéma optique donnant le principe du coma (a) et clichés montrant l'effet de cette aberration (b).

Fig.C.16 : Schéma optique donnant le principe de l'astigmatisme (a) et cliché montrant une coupe de la surface caustique (b) (cliché de F. Houdellier).

Fig.C.17 : Schémas représentant les différentes distorsions de l'image : en croissant (a), en barillet (b) et anisotrope (c).

Fig.C.18 : Schémas représentant les différentes aberrations de l'image.

Fig.C.19 : Schéma optique de l'aberration chromatique.

Fig.C.20 : Schéma de deux quadripôles magnétiques et des plans de symétrie du champ.

Fig.C.21 : Action des quadripôles sur la trajectoire des électrons en 3D (a) et dans chaque plan de symétrie (b).

Fig.C.22 : Principe de fonctionnement des déflecteurs.

Fig.C.23 : Schémas optiques représentation l'action du shift (a) et du tilt (b) par les déflecteurs sur le faisceau.

Fig.C.24 : Schéma de la diffraction et de la transmission des faisceaux électroniques au travers de l'objet.

Fig.C.25 : Fonction de transfert de contraste du microscope Philips CM30.

Fig.C.26 : Principe de l'algorithme multislice.

Fig.C.27 : Diffusion élastique et diffusion inélastique d'un électron par un atome.

Fig.C.28 : Définition géométrique de la section efficace.

Fig.C.29 : Schéma d'un spectromètre post - colonne à détection parallèle.

Fig.C.30 : Différentes parties d'un spectre EELS.

Fig.C.31 : Principe de l'analyse quantitative EELS.

Fig.C.32 : Géométrie de diffusion.

Fig.C.33 : Schémas des différentes étapes de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission.

Annexe D : Analyse quantitative des images – Méthode des phases

Fig.D.1 : Image des deux cosinus de périodes différentes de la forme $cos\{2\pi \vec{g}.\vec{r} + \varphi\}$, rapport de ½ entre les périodes.

Fig.D.2 : Phase $\varphi(\vec{r})$ de l'image précédente, la zone de gauche est choisie comme référence.

Fig.D.3 : Déplacements des franges de B par rapport à celles de A dans l'image précédente.

Fig.D.4 : Variation de périodicité des franges de B par rapport à celles de A dans l'image précédente $\frac{\partial u(\vec{r})}{\partial \vec{r}} = -\frac{1}{2\pi g}\frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial \vec{r}}$.

Annexe E : Mesures magnétiques

Fig.E.1 : Schéma de détection du magnétomètre utilisé : le flux détecté est transmis au SQUID via deux bobines supraconductrices permettant d'isoler le SQUID des fortes variations de flux engendrées par la variation du champ magnétique appliqué sur l'échantillon.

Bibliographie

[ADA87]: M. Adachi, T. Matsuzaki, T. Yamada, T. Shiosaki and A. Kawabata, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 550 (1987)

[AHD99]: J. Ahdjoudj, C. Martinsky, C. Minot, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai, Surf. Sci. **443**, 133 (1999)

[AHN97]: J. Ahn and J.W. Rabalais, Surf. Sci. **388**, 121 (1997)

[AMB97]: T.Ambrose, R. Sommer and C. Chien, Phys. Rev. B **56**, 83 (1997)

[AND56]: P.W. Anderson, Phys. Rev. **102**, 1008 (1956)

[AND87 - 1]: P.M. Anderson, J. - S. Wang and J.R. Rice, *Proceedings of the 34th Sagamore Army Materials Research Conference on Innovations in Ultrahigh - Strength Steel Technology*, edited by G.B. Olson, M. Azrin and E.S. Wright (Watertown, MA: US Army Laboratory Command) (1987)

[AND87 - 2]: A.B. Anderson, Ch. Ravimohan and S.P. Mehandru, Surf. Sci. **183**, 438 (1987)

[ANI96]: V.I. Anisimov, I.S. Elfimov, N. Hamada and K. Terakura, Phys. Rev. B **54**, 4387 (1996)

[ANT94]: T.C. Anthony, J.A. Brug ans S. Zhang, IEEE Trans. Magn. **30**, 3819 (1994)

[ARA86]: R. Aragon, R.J. Rasmussen, J.P. Shepherd, J.W. Koenitzer and J.M. Honig, J. Magn. Magn. Mater. **54 - 57**, 1335 (1986)

[ARA92]: R. Aragon, Phys. Rev. B **46**, 5328 (1992)

[ATK94]: P.W. Atkins, *Physical Chemistry* 5th edition, Oxford University Press (1994)

[BAG79]: J.E. Baglin and F.M. d'Heurle, J. Electrochem. Soc. **126**, 277 (1979)

[BAI88]: M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F.Petroff, P.Etienne, G.Creuzet, A.Friederich and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988)

[BAI93]: J.A. Bain, B. Clemens and S. Brennan, in : *Common Themes and Mechanisms of Epitaxial Growth Symposium*, Materials Research Society, p. 291 (1993)

[BAL96]: A.R. Ball, H. Fredrikze, D.M. Lind, R.M. Wolf, P.J.H. Bloemen, M.Th. Rekveldt and P.J. van der Zaag, Physica B **221**, 388 (1996)

[BAR91]: A. Barthelemy and A. Fert, Phys. Rev. B **43**, 13124 (1991)

[BAR94]: A. Barbieri, W. Weiss, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai Surf. Sci. **302**, 259 (1994)

[BAR00]: A. Barbier, G. Renaud and J. Jupille, Surf. Sci. **454 - 456**, 979 (2000)

[BAR03]: W.L. Barnes, A. Dereux and T.W. Ebbesen, Nature, **424**, 824 (2003)

[BEN83]: M.J. Bennett, in: R.A. Rapp (Ed.), High Temperature Corrosion, NACE, Houston, TX, 1983, p. 145

[BER65]: A.E. Berkowitz and J.H. Greiner, J. Appl. Phys. **36**, 3330 (1965)

[BER93]: S.D. Berry, D.M. Lind, G. Chern and H. Mathias, J. Magn. Magn. Mater. **123**, 126 (1993)

[BER97]: P.G. Bercoff and H.R. Bertorello, J. Magn. Magn. Mater. **169**, 314 (1997)

[BES]: J.J. Bessot, "Les nouvelles techniques de dépôts sous vide, évolution et tendance", extraits des numéros 124 à 128 de la revue Surfaces

[BIC49]: J.L.R. Bickford, Phys. Rev. **76**, 137 (1949)

[BIC53]: L.R. Bickford Jr., Rev. Mod. Phys. **25**, 75 (1953)

[BIN89]: G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989)

[BLO90]: P. Blöch et al., in: *Metal - Ceramic Interfaces*, eds M. Rhüle, A.G. Evans, M.F. Ashby and J.P. Hirth,Pergamon Press, Oxford (1990)

[BOB93 - 1]: J.F. Bobo, H. Fischer and M. Piecuch, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **313**, 467 (1993)

[BOB93 - 2]: J.F. Bobo, M. Piecuch, S. Pizzini, A. Fontaine, E. Dartyge, C. Giorgetti and F. Baudelet, J. Magn. Magn. Mater. **126**, 251 (1993)

[BOB94]: J.F. Bobo, E. Snoeck, M. Piecuch and M.J. Casanove, Mater. Res. Symp. Proc. **343**, 423 (1994)

[BOB99]: J.F. Bobo, H. Kikuchi, O. Redon, E. Snoeck, M. Piecuch and R.L. White, Phys. Rev. B **60**, 4131 (1999)

[BOB01]: J.F. Bobo, D. Basso, E. Snoeck, C. Gatel, D. Hrabovsky, R. Mamy, S. Visnovsky, J. Hamrle, J. Teillet and A. R. Fert, Eur. Phys. J. B **24**, 43 (2001)

[BOO62]: J. Booth and J. Crangle, Proc. Phys. Soc. **79**, 1278 (1962)

[BOR95]: J.A. Borchers, R.W. Erwin, S.D. Berry, D.M. Lind, .F. Ankner, E. Lochner, K.A. Shaw and D. Hilton, Phys. Rev. B **51**, 8276 (1995)

[BOR98]: J.A. Borchers, Y. Ijiri, S.H. Lee, C. Majkrzak, P.Felcher, K. Takano, R.H. Kodama and A.E. Berkowitz, J. Appl. Phys. **83**, 7219 (1998)

[BOR99]: J.A. Borchers, Y. Ijiri, D.M. Lind, P.G. Ivanov, R.W. Erwin, S.H. Lee and C. Majkrzak, J. Appl. Phys. **85**, 5883 (1999)

[BOR00]: J.A. Borchers, Y. Ijiri, D.M. Lind, P.G. Ivanov, R.W. Erwin, A.Qasba, S.H. Lee, O'Donovan and D. Dender, Appl. Phys. Lett. **77**, 4187 (2000)

[BOZ55]: R.M. Bozorth, E.F. Tilden and A.J. Williams, Phys. Rev. **99**, 1788 (1955)

[BRA70]: J. Bransky, I. Bransky and A.A. Hirsch, J. Appl. Phys. 41, 183 (1970)

[BRA95]: V.A.M. Brabers, *Handbook of magnetic materials*, vol. 8, Elsevier Science, Amsterdam (1995)

[BRA98]: V.A.M. Brabers, F. Walz and H. Kronmuller, Phys. Rev. B **58**, 14163 (1998)

[BRA99 - 1]: J.H.V.J. Brabers, F. Walz and H. Kronmüller, Physica B **266**, 321 (1999)

[BRA99 - 2]: J.H.V.J. Brabers, F. Walz and H. Kronmüller, J. Phys.: Condens. Matter, **11**, 3679 (1999)

[BRA00]: J.H.V. Brabers, F. Walz and H. Kronmüller, J. Phys.: condens. Matter, **12**, 5437 (2000)

[BRO68]: A. Broese van Groenou, P.F. Bongers, A.L. Stuyts, Mater. Sci. Eng. **3**, 317 (1968/1969)

[BRU91 - 1]: P. Bruno and C. Chappert, Phys. Rev. Lett. **67**, 1602 (1991)

[BRU91 - 2]: P. Bruno and C. Chappert, Phys. Rev. Lett. **67**, 2592 (1991)

[BUL95]: B. R. Bulka and J. Barnas, Phys. Rev. B **51**, 6348 (1995)

[CAM72]: D.L. Camphausen, J.M.D. Coey and B.K. Chakraverty, Phys. Rev. Lett. **29**, 657 (1972)

[CAM89]: R. E. Camley and J. Barnas, Phys. Rev. Lett. **63**, 664 (1989)

[CAR87]: Carbone and S.F. Alvarado, Phys. Rev. B **36**, 2433 (1987)

[CAR02 - 1]: M. Cartier, S. Auffret, P. Bayle - Guillemaud, F. Emult, F. Fettar, B. Dieny, J. Appl. Phys **91**, 1436 (2002)

[CAR02 - 2]: J. Carrey, J. - L. Maurice, F. Petroff and A. Vaurès, Surf. Sci. **504**, 75 (2002)

[CAT75]: C.R.A. Catlox and B.E.F. Fender, J. Phys. C **8**, 3267 (1975)

[CHA80]: B. Chapman, "Glow discharge processes: sputtering and plasma etching", ed. John Wiley and sons, New York, (1980)

[CHA86]: D. Chatain, I. Rivollet and N. Eustathopoulos, J. Chim. Phys. **83**, 561 (1986)

[CHA87]: D. Chatain, I. Rivollet and N. Eustathopoulos, J. Chim. Phys. **84**, 201 (1987)

[CHA88]: D. Chatain, L. Coudurier and N. Eustathopoulos, Rev. Phys. Appl. **23**, 1055 (1988)

[CHA91]: C. Chappert and J.P. Renard, Europhys. Lett. **15**, 553 (1991)

[CHA95]: A. Chainani, T. Yokoya, T. Morimoto and T. Takahashi, Phys. Rev. B **51**, 17976 (1995)

[CHA96]: C. Chang and J. Yang, IEEE **32**, 714 (1996)

[CHA00]: S.A. Chambers, Surf. Sci. Reports, **39**, 105 (2000)

[CHA02]: S.A. Chambers, R.F.C. Farrow, S. Maat, M.F. Toney, L. Folks, J.G. Catalano, T.P. Trainor and G.E. Brown Jr, J. Magn. Magn. Mater. **246**, 124 (2002)

[CHE91]: G. Chern, S.D. Berry, D.M. Lind, H. Mathias and L.R. Testardi, Appl. Phys. Lett. **58**, 2512 (1991)

[CHE97]: W. Chen and H. Ahmed, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 1402 (1997)

[CHE04]: Y.X. Chen, C. Chen, W.L. Zhou, Z.J. Wang, J. Tang, D.X. Wang and J.M. Daughton **95**, 7282 (2004)

[CHO00]: H.D. Chopra, D.X. Yang, P.J. Chen, D.C. Parks and W.F. Egelhoff, Phys. Rev. B **61**, 9642 (2000)

[CIL93]: J.F.M. Cillessen, R.M. Wolf and D.M. Leeuw, Thin Solid Films **226**, 53 (1993)

[COE91]: R. Coehoorn, Phys. Rev. B **44**, 9331 (1991)

[COE98]: J.M.D. Coey, A.E. Berkowitz, L. Balcells, F.F. Putris and F.T. Parker, Appl. Phys. Lett. **72**, 734 (1998)

[COH86]: P.I. Cohen, P.R. Pukite, J.M. Van Hove and C.S. Lent, J. Vac. Sci. Technol. A **4(3)**, 1251 (1986) [COL90]: M.L. Colainni, P.J. Chen and J.J.T. Yates, Surf. Sci. **238**, 13 (1990)

[CON94]: N.G. Condon, P.W. Murray, F.M. Leibsle, G. Thornton, A.R. Lennie and D.J. Vaughan, Surf. Sci. **310**, L609 (1994)

[COW81]: J.M. Cowley, "Diffraction Physics", ed. North - Holland Publishing, Amsterdam, (1981)

[COW84]: J.M. Cowley and K.D. Neumann, Surf. Sci. **145**, 301 (1984)

[COW96]: C. Cowache, B. Dieny, A. Chamberod, D. Benizri, F. Berthet, S. Auffret, L. Giacomoni and S. Nossov, Phys. Rev. B **53**, 15027 (1996)

[COX95]: P.A. Cox, *Transition Metal Oxides*, Oxford University Press, (1995)

[DAU92]: J. M. Daughton, Thin Solid Film **216**, 162 (1992)

[DAU97]: J. M. Daugthon, J. Appl. Phys. **81**, 3758 (1997).

[DAV94]: M.J. Davies, S.C. Parker and G.W. Watson, J. Mater. Chem. **4**, 813 (1994)

[DEG87]: L. Degiorgi, P. Watcher and D. Ihle, Phys. Rev. B **35**, 9259 (1987)

[DEL95]: N.H. de Leeuw, G.W. Watson and S.C. Parker, J. Phys. Chem. **99**, 17219 (1995)

[DEV99]: A.J. Devasahayam and M.H. Kryder, J. Appl. Phys. **99**, 5519 (1999)

[DIE91 - 1]: B. Dieny, D. Givord and J. M. B. Ndjaka, J. Magn. Magn. Mater. **93**, 503 (1991)

[DIE91 - 2]: B. Dieny, V.S. Speriosu, B.A. Gurney, S.S.P. Parkin, D.R. Wilhoit, K.P. Roche, S. Metin, D.T. Peterson and S. Namidi, J. Magn. Magn. Mater. **93**, 101 (1991)

[DIE94]: B. Dieny, J. Magn. Magn. Mater. **136**, 355 (1994)

[DIJ04]: S. van Dijken, X. Fain, S.M. Watts, K. Nakajima and J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mater. **280**, 322 (2004)

[DIM98]: D. Dimitrov, S. Zhang, J. Xiao, G. Hadjipanayis and C. Prados, Phys. Rev. B **58**, 12090 (1998)

[DIM98]: D.V. Dimitrov, G.C. Hadjipanayis, V. Papaefthymiou and A. Simopoulos, Mater. Res. Symp. Proc. **4947**, 89 (1998)

[DIM99]: D.V. Dimitrov, K. Unruh, G.C. Hadjipanayis, V. Papaefthymiou and A. Simopoulos, Phys. Rev. B **59**, 14499 (1999)

[DIO03]: B. Diouf, L. Gabillet, A.R. Fert, D. Hrabovsky, V. Prochazka, E. Snoeck, J.F. Bobo, J. Magn. Magn. Mater. **265**, 204 (2003)

[DOR96]: P.C. Dorsey, P. Lubitz, D.B. Chrisey and J.S. Horwitz, J. Appl. Phys. **79**, 6338 (1996)

[DRA92]: G. Drager, W. Czolbe and J. Leiro, Phys. Rev. B **42**, 8283 (1992)

[DRU00 - 1]: P. Drude, Annalen der Physik **1**, 566 (1900)

[DRU00 - 2]: P. Drude, Annalen der Physik **3**, 369 (1900)

[DUQ01]: J.G. dos S. Duque, M.A. Macêdo, N.O. Moreno, J.L. Lopez and H. - D. Pfanes, J. Magn. Magn. Mater. **226 - 230**, 1424 (2001)

[DUR90]: C. Duriez, C. Chapon, C.R. Henry and J.M. Rickard, Surf. Sci. **230**, 123 (1990)

[ECK04]: J. C. Eckert, N. P. Stern, D. S. Snowden, J. G. Checkelsky, P. D. Sparks and M. J. Carey, J. Magn. Magn. Mater. **272 - 276**, 1898 (2004)

[EER01]: W. Eerenstein, T.T.M. Palstra and T. Hibma, Thin Solid Films **400**, 90 (2001)

[EER02 - 1]: W. Eerenstein, T.T.M. Palstra, S.S. Saxena and T. Hibma, Phys. Rev. Lett. **88**, 247204 (2002)

[EER02 - 2]: W. Eerenstein, T.T.M. Palstra, T. Hibma and S. Celotto, Phys. Rev. B **66**, 201101(R) (2002)

[EER03 - 1]: W. Eerenstein, L. Kalev, L. Nielsen, T.T.M. Palstra and T. Hibma, Phys. Rev. B **258 - 259**, 73 (2003)

[EER03 - 2]: W. Eerenstein, T.T.M. Palstra, T. Hibma and S. Celotto, J. Magn. Magn. Mater. **68**, 014428 (2003)

[EER03 - 3]: W. Eerenstein, *Spin - dependent transport across anti - phase boundaries in magnetite films*, PhD - Thesis (University of Groningen, The Nederlands 2003)

[EGE95]: W.F. Egelhoff, T. Ha, R.D.K. Misra, Y. Kadmon, J. Nir, C.J. Powell, M.D. Stiles, R.D. McMichael, C.L. Lin, J.M. Siversten, J.H. Judy, K. Takano, A.E. Berkowitz, T.C. Anthony and J.A. Brug, J. Appl. Phys. **78**, 273 (1995)

[EGE96]: W.F. Egelhoff, P.J. Chen, C.J. Powell, M.D. Stiles, R.D. McMichael, C.L. Lin, J.M. Siversten, J.H. Judy, K. Takano, A.E. Berkowitz, T.C. Anthony and J.A. Brug, J. Appl. Phys. **79**, 5277 (1996)

[EGE97]: W.F. Egelhoff, P.J. Chen, C.J. Powell, M.D. Stiles, R.D. McMichael, J.H. Judy, K. Takano and A.E. Berkowitz, J. Appl. Phys. **82**, 6142 (1997)

[EGE01]: W.F. Egelhoff et al., Mat. Res. Symp. Proc. **674** T.1.2.1 (2001)

[EHR04]: A. Ehresmann, I. Krug, A. Kronenberger, A. Ehlers and D. Engel, J. Magn. Magn. Mater.**280**, 279 (2004)

[ETI91]: P. Etienne, J. Massies, S. Lequien, R. Cabanel and F.Petroff, J. Crystal. Growth **111**, 1003 (1991)

[EUS91]: N. Eustathopoulos, D. Chatain and L. Coudurier, Mater. Sci. Engng A **135**, 83 (1991)

[FAR93]: R.F.C. Farrow, G.R. Harp, R.F. Marks, T.A. Rabedeau, M.F. Toney, D. Weller and S.S.P. Parkin, J. Crysal. Growth **133**, 47 (1993)

[FAR94]: R.F.C. Farrow, R.F. Marks, T.A. Rabedeau, M.F. Toney, D. Dobbertin, R. Beyers and S.S.P. Parkin, J. Appl. Phys. **76**, 3688 (1994)

[FIT74]: A.G. Fitzgerelad and R. Engin, Thin Solid Films, **20**, 317 (1974)

[FIT76]: A.G. Fitzgerelad and T.G. May, Thin Solid Films, **35**, 35 (1976)

[FON02]: J. Fontcuberta, Ll. Balcells, M. Bibes, J. Navarro, C. Frontera, J. Santiso,J. Fraxedas, B. Mart!ınez, S. Nadolski,M. Wojcik, E. Jedryka and M.J. Casanove, J. Magn. Magn. Mater. **242 - 245**, 98 (2002)

[FRA00]: M. Fraune, U. Rüdiger, G. Güntherodt, S. Cardoso and P. Freitas, Appl. Phys. Lett. **77**, 3815 (2000)

[FRO66]: A.T. Fromhold and E.L. Cook, Phys. Rev. Lett. **17**, 1212 (1966)

[FUC38]: K. Fuchs, Proc. Cambridge Philos. Soc. **34**, 100 (1938)

[FUJ86]: A. Fujimori, M. Saeki, N. Kimizuka, M. Taniguchi and S. Suga, Phys. Rev. B **34**, 7318 (1986)

[FUL95]: D.B. Fulghum and R.E. Camley, Phys. Rev. B **52**, 13436 (1995)

[GAI97 - 1]: J.M. Gaines, P.J.H. Bloemen, J.T. Kohlhepp, C.W.T. Bulle - Lieuwma, R.M. Wolf, A. Reinders, R.M. Jungblut, P.A.A. van der Heijden, J.T.W.M. van Eemeren, J. aan de Stegge and W.J.M. de Jonge, Surf. Sci. **373**, 85 (1997)

[GAI97 - 2]: J.M. Gaines, P.J.H. Bloemen, R.M. Wolf, A. Reinders and R.M. Jungblut, J. Magn. Magn. Mater. **165**, 439 (1997)

[GAN94]: U. Gangopadhyay and P. Wynblatt, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **318**, 393 (1994)

[GAN95]: U. Gangopadhyay and P. Wynblatt, J. Mater. Sci. **30**, 94 (1995)

[GAO97]: Y. Gao and S.A. Chambers, J. Crystal Growth **174**, 446 (1997)

[GAO98]: Y. Gao, Y.J. Kim and S.A. Chambers, J. Mater. Res. **13**, 2003 (1998)

[GAR91]: S.D. Garner, G.B. Hoflund, B.T. Upchurch, D.R. Schryer, E.J. Kielin and J. Schryer, J. Catal. **129**, 114 (1991)

[GAT03]: C. Gatel, P. Baulès and E. Snoeck, J. Crystal Growth **252**, 424 (2003)

[GEU96]: P. Guénard, G. Renaud and B. Villette, Physica B **221**, 205 (1996)

[GIL93]: B. Gilles, A. Marty and J. Eymery, Appl. Surf. Sci. **68**, 203 (1993)

[GIL00]: M. Gillet, A. Al Mohammad, K. Masek and E. Gillet, Thin Sold Films **374**, 134 (2000)

[GIL01]: M.F. Gillies and A.E.T. Kruiper, J. Appl. Phys. **89**, 6922 (2001)

[GIO90]: S. Giorgio, C.R. Henry, C. Chapon and J.M. Penisson, J. Crystal Growth **100**, 254 (1990)

[GIO91]: S. Giorgio, C. Chapon, C.R. Henry, G. Nihoul and J.M. Penisson, Phil. Mag. A **64**, 87 (1991)

[GOG99]: P. Gogol, "*Mécanismes de renversement de l'aimantation dans des couches couplées par échange direct avec du NiO et dans des jonctions tunnels*", Thèse de doctorat, Université Paris IX Orsay (2000)

[GON94]: J. Goniakowski and C. Noguera, Surf. Sci. **319**, 68 (1994)

[GON99]: J. Goniakowski and C. Noguera, Phys. Rev. B **60**, 16120 (1999)

[GOO63]: J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Wiley New - Yok (1963)

[GOT00]: S. Gota, E. Guiot, M. Henriot and M. Gautier - Soyer, Surf. Sci. **454**, 796 (2000)

[GOT01]: S. Gota, J. - B. Moussy, M. Henriot, M. - J. Guittet and M. Gautier - Soyer, Surf. Sci. **482 - 485**, 809 (2001)

[GRA75]: C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, Appl. Phys. Lett. **27**, 693 (1975)

[GRA76 - 1]: C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, Appl. Phys. **47**, 2200 (1976)

[GRA76 - 2]: C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, Solid State Commun. **18**, 123 (1976)

[GRA93]: E.D. Grave, R.M. Persoons, R.E. Vandenberghe and P.M.A. de Bakker, Phys. Rev. B **43**, 5881 (1993)

[GRE79]: A.K. Green, J. Dancy and E. Bauer, J. Vac. Sci. Technol. **7**, 159 (1979)

[GRI96]: V.V. Gridin, G.R. Hearne and J.M. Hornig, Phys. Rev. B **53**, 15518 (1996)

[GRU86]: P. Grünberg, R. Shreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky and H. Sowers, Phys. Rev. Lett., 2442 (1986)

[GU97]: B.X. Gu and H. Wang, J. Magn. Magn. Mater. **173**, 163 (1997)

[GUO02]: Z. B. Guo, K. B. Li, G. C. Han, Z. Y. Liu, P. Luo and Y. H. Wu, J. Magn. Magn. Mater. **251**, 323 (2002)

[HAA00]: G. Haas, A. Menck, H. Brune, J.V. Barth, J.A. Venables and K. Kern, Phys. Rev. B **61** (16), 11105 (2000)

[HAL89]: G.L. Haller and D.E. Resasco, Adv. Catal. **36**, 173 (1989)

[HAN01]: B. Handke, J. Haber, T. Slezak, M. Kubik and J. Korecki, Vacuum **63**, 331 (2001)

[HAR71]: R.S. Hargrove and W. Kundig, Solid State Com. **8**, 303 (1971)

[HAR89]: M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima, J. Catal. **115**, 301 (1989)

[HAR93]: M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet and B.Delmon, J. Catal. **144**, 175 (1993)

[HEI96]: P.A.A. van der Heijden, P.J.H. Bloemen, J.M. Gaines, J.T.W.M. van Eemeren, R.M. Wolf, P.J. van der Zaag and W.J.M. de Jonge, J. Magn. Magn. Mater. **159**, L - 293 (1996)

[HEI98]: P.A.A. van der Heijden, T.F. M.M. Maas, J.M. de Jonge, J.C.S. Kools, F. Roozeboom and P.J. van der Zaag, Appl. Phys. Lett. **72**, 492 (1998)

[HEN91]: C.R.Henry, C.Chapon, C.Duriez and S.Giorgio, Surf. Sci. **253**, 177 (1991)

[HEN94]: V.E. Henrich and P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge (1994)

[HEN98]: C.R. Henry, Surf. Sci. Rep. **31**, 231 (1998)

[HIB99]: T. Hibma, F.C. Voogt, L. Nielsen, P.A.A. van der Heijden, W.J.M. de Jonge, J.J.T.M. Donkers and P.J. van der Zaag, J. Appl. Phys. **85**, 5291 (1999)

[HIR80]: J.P. Hirth and J.R. Rice, Metal. Trans. **11A**, 1501 (1980)

[HON93 - 1]: T. Hong, J.R. Smith and D.J. Srolovitz, Phys. Rev. B **47**, 13615 (1993)

[HON93 - 2]: T. Hong, J.R. Smith and D.J. Srolovitz, Phys. Rev. Lett. **70**, 615 (1993)

[HON95]: T. Hong, J.R. Smith and D.J. Srolovitz, Acta Metall. **43**, 2721 (1995)

[HON01]: J. Hong, K. Noma, H. Kanai and J. Kane, J. Appl. Phys. **89**, 6940 (2001)

[HON03]: J. Hong, K. Noma, E. Kanda and H. Kanai, Appl. Phys. Lett. **83**, 960 (2003)

[HOO92]: R. Q. Hood and L. M. Falicov, Phys.Rev. B **46**, 8287 (1992)

[HOR04]: L. Horng, G. Chern, M.C. Chen, P.C. Kang and D.S. Lee, J. Magn. Magn. Mater. **270**, 389 (2004)

[HOU02]: C. Hou, K. Zhang and H. Fujiwara, J. Magn. Magn. Mater. **251**, 9 (2002)

[HU91]: S.M.Hu, J. Appl. Phys. **69**, 7901 (1991)

[HU00]: G. Hu, J.H. Choi, C.B. Eom, V.G. Harris and Y. Suzuki, Phys. Rev. B **62**, R779 (2000)

[HUB64 - 1]: J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London, Ser A, **281**, 401 (1964)

[HUB64 - 2]: J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London, Ser A, **277**, 237 (1964)

[HUM54]: M. Humenik and W.D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc. **37**, 18 (1954)

[HUT72]: M.T. Hutchings and E.J. Samuelsen, Phys. Rev. B **6**, 3447 (1972)

[HYT97]: M.J. Hÿtch, Micros. Microanal. Microstruct. **8**, 41 (1997)

[HYT98]: M.J. Hÿtch, E. Snoeck and R. Kilaas, Ultramicroscopy **74**, 131 (1998)

[HYT03]: M.J. Hÿtch, J. - L. Putaux and J. - M. Penisson, Nature **423**, 270 (May 2003)

[IBM]: Voir par exemple le site web IBM Almaden Research Center: http://www.almaden.ibm.com/sst/

[IHL84]: D. Ihle, Phys. Stat. Sol. B **121**, 217 (1984)

[IHL85]: D. Ihle, Z. Phys. B **58**, 91 (1985)

[IHL86]: D. Ihle and B. Lorenz, J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 5239 (1986)

[IIZ82]: M. Iizumi, T.F. Koetzle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui and S. Todo, Acta Cristallogr. B **38**, 2121 (1982)

[IJI98 - 1]: Y. Ijiri, J.A. Borchers, R.W. Erwin, S.H. Lee, P.J. van der Zaag and R.M. Wolf, Phys. Rev. Lett. **80**, 608 (1998)

[IJI98 - 2]: Y. Ijiri, J.A. Borchers, R.W. Erwin, S.H. Lee, P.J. van der Zaag and R.M. Wolf, J. Appl. Phys. **83**, 6882 (1998)

[INT62]: International Crystallography Tables, Phys. Lett. **1**, 251 (1962)

[JEN02]: H. - T. Jeng and G.Y. Guo, J. Magn. Magn. Mater. **239**, 88 (2002)

[JIA03]: H. W. Jiang, M. H. Li, G. H. Yu, F. W. Zhu, J. W. Cai and W. Y. Lai, J. Magn. Magn. Mater. **264**, 1 (2003)

[JUL75]: M. Jullière, Phys. Lett. **54A**, 225 (1975)

[JUR03]: I.S. Jurca, C. Meny, N. Viart, C. Ulhaq - Bouillet, P. Panissod and G. Pourroy, Thin Solid Films **444**, 58 (2003)

[KAL01]: S. Kale, S.M. Bhagat, S.E. Lofland, T. Scabarozi, S.B. Ogale, A. Orozco, S.R. Shinde, T. Venkatesan, B. Hannoyer, B. Mercey and W. Prellier, Phys. Rev. B **64**, 205413 (2001)

[KAM99]: Y. Kamiguchi, H. Yuasa, H. Fukuzawa, K. Koi, H. Iwasaki and M. Sahashi, Digest of intermag. **DB - 1** (1999)

[KAN63]: J. Kanamori, in *Magnetism*, edited by G.T. Rado and H. Suhl (Academic, New - York, 1963), Vol. 1, pp. 198 - 199

[KAS76]: D. Kashchiev, Surf. Sci. **55**, 477 (1976)

[KAW00]: M. Kawamura, T. Mashima, Y. Abe and K. Sasaki, Thin Solid Films **377 - 378**, 537 (2000)

[KER68]: R. Kern, A. Masson and J.J. Metois, C.R. Acad. Sci.; Paris B **267**, 142 (1968)

[KID04]: A. Kida, C. Yamamoto, M. Doi, H. Asano and M. Matsui, J. Magn. Magn. Mater. **272 - 276**, e1559 (2004)

[KIL94]: R. Kilaas, S. Paciornik, A.J. Schwartz and L.E. Tannr, J. of Computer - Assisted Microscopy **6**, 129 (1994)

[KIM97]: Y.J. Kim, Y. Gao and S.A. Chambers, Surf. Sci. **371**, 358 (1997)

[KIM98]: Y.J. Kim, C. Westphal, R.X. Ynzunza, Z. Wang, H.C. Galloway, M. Salmeron, M.A. Van Hove and C.S. Fadley, Surf. Sci. **416**, 68 (1998)

[KIM00]: S.J. Kim, S.W. Lee, S.Y. An and C.S. Kim, J. Magn. Magn. Mater. **215 - 216**, 210 (2000)

[KIM01]: K.Y. Kim, S.H. Jang, K.H. Shin, H.J. Kim and T. Kang, J. Appl. Phys. **89**, 7612 (2001)

[KIM02]: M. J. Kim, H. J. Kim, K. Y. Kim, S. H. Jang and T. Kang, J. Magn. Magn. Mater. **239**, 195 (2002)

[KIM03]: D.-W. Kim, T. W. Noh, H. Tanaka and T. Kawai, Solid State Com. ***125****, 305 (2003)*

[KIM04]: N.-T.H. Kim-Ngan, W. Soszka and A. Kozlowski, J. Magn. Magn. Mater. **279**, 125 (2004)

[KLE95]: C.A. Kleint, H.C. Semmelhack, M. Lorenz and M.K. Krause, J. Magn. Magn. Mater. **140 - 144**, 725 (1995)

[KLE98]: C.A. Kleint, M.K. Krause, R. Höhne, T. Walter, H.C. Semmelhack, M. Lorenz and P. Esquinazi **84**, 5097 (1998)

[KLO85]: J.T. Klomp, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **40**, 381 (1985)

[KLO87]: J.T. Klomp, *Fundamentals of Diffusion Bonding*, edited by Y. Ishida (New-York: Elsevier), p. 3 (1987)

[KNE92]: A. Knell, P. Barnickel, A. Baiker and A. Wokaun, J. Catal. **137**, 306 (1992)

[KON04]: P. Konova, A. Naydenov, Cv. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva and T. Tabakova, J. Mol. Catal. A **213**, 235 (2004)

[KOO96]: J.C.S. Kools, IEEE **32**, 3165 (1996)

[KOO97]: N.C. Koon, Phys. Rev. Lett. **78**, 4865 (1997)

[KOO99]: J.C.S. Kools, W. Kula, D. Mauri and T. Lin, J. Appl. Phys. **85**, 4466 (1999)

[KOO01]: J.C.S. Kools, S.B. Sant, K. Rook, W. Xiong, F. Dahmani, W. Ye, J. Nunez-Reguiero, Y. Kawana, M. Mao, K. Koi, H. Iwasaki and M. Sahashi, IEEE Trans. Magn. **37**, 1783 (2001)

[KOR96]: V. Korenivski, R.B. van Dover, Y. Suzuki, E.M. Gyorgy, J.M. Phillips and R.J. Felder, J. Appl. Phys. **79**, 5926 (1996)

[KOU94]: S. Koutani and G. Gavoille, J. Magn. Magn. Mater. **138**, 237 (1994)

[KRA04]: S.A. Krasnikov, A.S. Vinogradov, K.-H. Hallmeier, R. Höhne, M. Ziese, P. Esquinazi, T. Chassé and R. Szargan, Mater. Sci. Eng. B **109**, 207 (2004)

[KUB95]: M. Kubo, R. Miura, R. Yamauchi, R. Vetrivel and A. Miyamoto, Appl. Surf. Sci. **89**, 131 (1995)

[KUM04]: T. Kume, Y. Sugiyama, T. Kato, S. Iwata and S. Tsunashima, J. Magn. Magn. Mater. **272 - 276**, E827 (2004)

[KUR80]: K. Kurosawa, M. Miura and S. Saito, J. Phys. C **13**, 1521 (1980)

[KUR99]: R.L. Kurtz, J. Karunamuni and R.L. Stockbauer, Phys. Rev. B **60**, R16342 (1999)

[LAD89]: R.J. Lad and V.E. Henrich, Phys. Rev. B **39**, 13478 (1989)

[LAI92]: B.M. Lairson, M.R. Visokay, R. Sainclair, S. Hagstrom and B. Clemens, Appl. Phys. Lett. 61, 1390 (1992)

[LAI96]: C. Laï, H. Matsuyama, R.White, T. Anthony and G. Bush, J. Appl. Phys. **79**, 6389 (1996)

[LEE03]: J.-G. Lee, K.P. Chae and J.C. Sur, J. Magn. Magn. Mater. **267**, 161 (2003)

[LEE04]: Y.-W. Lee, S. Hong, C. Kim and C.-O.Chong-Oh Kim, J. Magn. Magn. Mater. **272 - 276**, E943 (2004)

[LEI91]: G.W.R. Leibrandt, S. Deckers, M. Wiegel and F.H.P. Habraken, Surf. Sci. **244**, L101 (1991)

[LEI92]: G.W.R. Leibrandt, G. Hoogers and F.H.P. Habraken, Phys. Rev. Lett. **68**, 1947 (1992)

[LEI00]: C. Leighton, J. Noguès, B. Jönsson - Åkerman and I.K. Schuller, Phys. Rev. Lett. **84**, 3466 (2000)

[LEM04]: C. Lemire, R. Meyer, Sh.K. Shaikhutdinov and H. - J. Freund, Surf. Sci. **552**, 27 (2004)

[LEN96]: A.R. Lennie, N.G. Condon, F.M. Leibsle, P.W. Murray, G. Thornton, and D.J. Vaughan, Phys. Rev. B **53**, 10224 (1996)

[LEV90]: P. M. Levy, S. Zhang and A. Fert, Phys. Rev. Lett. **65**, 1643 (1990)

[LI32]: C.H. Li. Phys. Rev. **40**, 1002 (1932)

[LI98]: X.W. Li, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian and V.P. Dravid, Appl. Phys. Lett. **73**, 3282 (1998)

[LI00]: Z. Li and S. Zhang, Phys. Rev. B **61**, R14897 (2000)

[LIN91]: D.M. Lind, S.D. Berry, G. Chern, H. Mathias and L.R. Testardi, J. Appl. Phys. **70**, 6218 (1991)

[LIN93]: S.D. Lin, M. Bollinger and M.A. Vannice, Catal. Lett. **17**, 245 (1993)

[LIN94]: D.M. Lind, J.A. Borchers, R.W. Erwin, J.F. Ankner, E. Lochner, K.A. Shaw, R.C. DiBari, W. Portwine, P. Stoyonov and S.D. Berry, J. Appl. Phys. **76**, 6284 (1994)

[LIP97]: D.M. Lipkin, J.N. Israelachvili and D.R. Clarke, Phil. Mag. A **76**, 715 (1997)

[LOR74]: D.G. Lord and M. Prutton, Thin Solid Films 21, **341** (1974)

[LU96]: J.R. Lu, E.M. Lee and R.K. Thomas, Acta Cryst., **A52**, 11 (1996)

[LUD4]: U. Lüders, M. Bibes, J. - F. Bobo and J. Fontcuberta, à paraître dans Appl. Phys. A (2004)

[LUE03]: A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan and E. Gulari, Catal. Commu. **4**, 221 (2003)

[MA93]: Y. Ma, P.D. Johnson, N. Wassdahl, J. Guo, P. Skytt, J. Nordgren, S.D. Kevan, J. - E. Rubensson, T. Boske and W. Eberhart, Phys. Rev. B **48**, 2109 (1993)

[MAG99]: *Magnétisme*, vol. 1 et 2, Collection Grenoble Sciences, Presses Universitaires de Grenoble (1999)

[MAH90]: J.E. Mahan, K.M. Geib, G.Y. Robinson and R.G. Long, J. Vac. Sci. Technol. A **8(5)**, 3692 (1990)

[MAJ86]: C.F. Majkrzak, J.W. Cable, J. Kwo, M. Hong, D.B. McWhan, Y. Yafet, J.V. Waszcak and C. Vettier, Phys. Rev. Lett. **56**, 2700 (1986)

[MAL87]: A.P. Malozemoff, Phys. Rev. B **35**, 3679 (1987)

[MAL88]: A.P. Malozemoff, Phys. Rev. B **37**, 7673 (1988)

[MAN93]: I. Manassidis, A. de Vita and M.J. Gillan, Surf. Sci. **285**, L517 (1993)

[MAR87]: P.M.J. Marée, J.C. Barbara, J.F. VanderVeen ,K.L. Kavanagh, C.W. Bulle - Lieuwma and M.P.A. Viegers, J. Appl. Phys. **62**, 4413 (1987)

[MAR96]: 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)

[MAR97]: D. T. Margulies, F. T. Parker, M.L. Rudee, F. E. Spada, J.N. Chapman, P.R. Aitchison and A. E. Berkowitz, Phys. Rev. Lett. **79**, 5162 (1997)

[MAS41]: H. Masumoto and Y. Shirakawa, Phys. Rev. **60**, 835 (1941)

[MAS02]: R. de Masi, D. Reinicke, F. Müller, P. Steiner and S. Hüfner, Surf. Sci **515**, 523 (2002)

[MAT70]: J.W.Matthews, S.Mader and T.B.Light, J. Appl. Phys. **41**, 3800 (1970)

[MAT92]: N. Matsushita, S. Nakagawa and M. Naoe, IEEE Trans. Magn. **28**, 3108 (1992)

[MAU87]: D. Mauri, H.C. Siegmann, P.S. Bagus and E. Kay, J. Appl. Phys. **62**, 3047 (1987)

[MDO65]: J.E. McDonald and J.G. Eberhart, Trans. Met. Soc. AIME **233**, 512 (1965)

[MEI56]: W.H. Meiklejohn and C.P. Bean, Phys. Rev. **102**, 1413 (1956)

[MEI57]: W.H. Meiklejohn and C.P. Bean, Phys. Rev. **105**, 904 (1957)

[MEI58]: W.H. Meiklejohn, J. Appl. Phys. **29**, 454 (1958)

[MEI62]: W.H. Meiklejohn, J. Appl. Phys. **33**, 1328 (1962)

[MEN98]: J.L. Menéndez, P. Caro and A. Cebollada, J. Crystal Growth **192**, 164 (1998)

[MIC98]: R. Michel, A. Chaiken, C. Wang and L. Johnson, Phys. Rev. B **58**, 8566 (1998)

[MIJ00]: A.V. Mijiritskii, M.H. Langelaar and D.O. Boerma, J. Magn. Magn. Mater. **140 - 211**, 278 (2000)

[MIJ01]: A.V. Mijiritskii and D.O. Boerma, Surf. Sci. **486**, 73 (2001)

[MIL00]: P. Miltényi, M. Gierlings, J. Keller, B. Beschoten and G. Güntherodt, Phys. Rev. Lett. **84**, 4224 (2000)

[MIN95]: P.C. McIntyre, C.J. Maggiore and M. Nastasi, J. Appl. Phys. **77**, 6201 (1995)

[MIN96]: T.J. Minvielle, R.L. White, M.L. Hildner and R.J. Wilson, Surf. Sci. Lett. **366**, L755 (1996)

[MIN97 - 1]: P.C. McIntyre, C.J. Maggiore and M. Nastasi, Acta Metall. **45**, 869 (1997)

[MIN97 - 2]: P.C. McIntyre, C.J. Maggiore and M. Nastasi, Acta Metall. **45**, 879 (1997)

[MIS77]: R.K. Mishra and G. Thomas, J. Appl. Phys. **48**, 4576 (1977)

[MIZ78]: M. Mizoguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **44**, 1501 (1978)

[MLA50]: T.A. MacLaughan, R.S. Sennet, G.D. Scott, Can. J. Res. **28A**, 530 (1950)

[MOO95]: J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995)

[MOR95]: T.J. Moran, J.M. Gallego and I.K. Schuller, J. Appl. Phys. **78**, 1887 (1995)

[MOR96]: T.J. Moran and I.K. Schuller, J. Appl. Phys. **79**, 5109 (1996)

[MOR00]: M. Morcrette, A. Gutierrez - Llorente, W. Seiler, J. Perrière, A. Laurent and P. Barboux, J. Appl. Phys. **88**, 5100 (2000)

[MOT36]: N. F. Mott and H. H. Wills, Proc. Roy. Soc. **A156**, 368 (1936)

[MOT49]: N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. London, sec. A, **62**, 416 (1949)

[MOT61]: N.F. Mott, Philos. Mag., **6**, 287 (1961)

[MOT90]: N.F. Mott, *Metal - Insulator Transitions*, 2nd Edition, Taylor and Francis, London (1990)

[MOT95]: S.N. Mott and A.S. Alexandrov, *Polarons and bipolarons*, World Scientific (1995)

[MOU01]: A. Mougin, T. Meves, M. Jung, D. Engel, A. Ehresmann, H. Schmoranzer, J. Fassbender and B. Hillebrands, Phys. Rev. B **63**, 060409 (R) (2001)

[MOU04]: 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)

[NAI81]: Yu.V. Naidich, Prog. Surf. Membrane Sci. **14**, 353 (1981)

[NAR94]: J. Narayan, P. Tiwari, K. Jagannadham and O.W. Holland, Appl. Phys. Lett. **64**, 2093 (1994)

[NEE48]: L. Néel, Ann. Phys. **3**, 137 (1948)

[NEE62 - 1]: L. Néel, C. R. Acad. Sci. **255**, 1545 (1962)

[NEE62 - 2]: L. Néel, C. R. Acad. Sci. **255**, 1676 (1962)

[NEE67]: L. Néel, Ann. Phys. Tome 2, 61 (1967)

[NGU96]: C. Noguera, Physique et chimie des surfaces d'oxyde, ed. Eyrolles, Paris (1995)

[NOG96]: J. Nogués, D. Lederman, T.J. Moran and I.K. Schuller, J. Magn. Magn. Mater. **192**, 203 (1996)

[NOG99]: J. Nogués and I.K. Schuller, J. Magn. Magn. Mater. **192**, 203 (1999)

[NOG00]: J. Nogués, C.Leighton, I.K. Schuller, Phys. Rev. B **62**, 1315 (2000)

[OGA98]: S.B. Ogale, K. Ghosh, R.P. Sharma, R.L. Greene, R. Ramesh and T. Venkatesan, Phys. Rev. B **57**, 7823 (1998)

[OKA91]: T. Okamura, M. Adachi, T. Shiosaki and A. Kawabata, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1034 (1991)

[OLI95]: P.M. Oliver and G.W. Watson and S.C. Parker, Phys. Rev. B. **52**, 5323 (1995)

[PAL67]: P. Palmberg, T. Rhodin and C. Todd, Appl. Phys. Lett. **11**, 33 (1967)

[PAR26]: G.S. Parks and K.K. Kelley, J. Phys. Chem. **30**, 47 (1926)

[PAR93]: S.S.P. Parkin, Phys. Rev. Lett. **71**, 1641 (1993)

[PAR97]: J. - H Park, L.H. Tjeng, J.W. Allen, P. Metcalf and C.T. Chen, Phys. Rev. B **55**, 12813 (1997)

[PARK90]: S.S.P. Parkin, N. More and K.P. Roche, Phys. Rev. Lett. **64**, 2304 (1990)

[PAS62]: J.A. Pask and R.M. Fulrath, J. Am. Ceram. Soc. **45**, 592 (1962)

[PAS89]: M.D. Pashley, Phys. Rev. B **40**, 10481 (1989)

[PEA60]: R.F. Pearson and R. Cooper, Proc. Phys. Soc. **78**, 717 (1960)

[PEN03]: Y. Peng, C. Park and D.E. Laughlin, J. Appl. Phys. **93**, 7957 (2003)

[PEO85]: R.People and J.C.Bean, Appl.Phys.Lett. **47**, 322 (1985)

[PER91]: J. - P. Perez, « Optique géométrique, ondulatoire et polarisation », ed. Masson, Paris, (1991)

[PHI94]: J.M. Phillips, R.B. van Dover, E.M. Gyorgy, J.H. Marshall, in: S.M. Yalisov, C.V. Thompson, D.J. Eaglesham (Eds.), Mechanisms of Thin Film Evolution, Materials Research Society Proceedings, Vol. **317**, p.87, Pittsburgh, PA, (1994)

[POJ97]: A. Pojani, F. Finocchi, J. Goniakowski and C. Noguera, Surf. Sci. **387**, 354 (1997)

[POU01]: P. Poulopoulos, F. Wilhelm, H. Wende, G. Ceballos, K. Baberschke, D. Benea, H. Ebert, M. Angelakeris, N.K. Flevaris, A. Rogalev and N.B. Brookes, J. Appl. Phys. **89**, 3874 (2001)

[POU03]: P. Poulopoulos, M. Angelakeris, E.Th. Papaioannou, N.K. Flevaris, D. Niarchos, M. Nyvlt, V. Prosser, S. Visnovsky, Ch. Mueller, P. Fumagalli, F. Wilhelm and A. Rogalev, J. Appl. Phys. **94**, 7662 (2003)

[QIA98]: Z. Qian, J.M. Sivertsen and J.H. Judy, J. Appl. Phys. **83**, 6825 (1998)

[QIA99]: Z. Qian, M. Kief, P. George, J.M. Sivertsen and J.H. Judy, J. Appl. Phys. **85**, 5525 (1999)

[RAK78]: V.C. Rakhecha and N.S. Satia - Murthy, J. Phys. C **11**, 4389 (1978)

[REI84]: L.Reimer, "Transmission Electron Microscopy", ed. Springer - Verlag, Berlin, (1984)

[RIC89]: J.R. Rice and J. - S. Wang, Mater. Sci. Engng A **107**, 23 (1989)

[RIC90]: J.R. Rice, Z. Suo and J. - S. Wang, *Metal - Ceramic Interfaces*, edited by M. Rühle, A.G. Evans, M.F. Ashby and J.P. Hirth (New - York: Pergamon Press), pp. 269 - 94 (1990)

[RIC94]: A. Richardt and A.M. Durand, « Le Vide, les Couches Minces, les Couches Dures », éd. IN FINE (1994)

[RIT97]: M. Ritter, H. Over and W. Weiss, Surf. Sci. **371**, 245 (1997)

[RIT99]: M. Ritter and W. Weiss, Surf. Sci. **432**, 81 (1999)

[ROB66]: J.L. Robins, T.N. Rhodin and R.L. Gerlach, J. Appl. Phys. **37**, 3893 (1966)

[ROD01]: V.V. Roddatis, D.S. Su, C. Kuhrs, W. Ranke and R. Schlögl, Thin Solid Films **39**6, 78 (2001)

[ROD03]: J.A. Rodriguez, M. Perez, T. Jirsak, J. Evans, J. Hrbek and L. Gonzales, Surf. Sci. **378**, 526 (2003)

[ROH97]: F. Rohr, M. Bäuner, H. - J. Freund, J.A. Mejias, V. Staemmler, S. Müller, L. Hammer and K. Heinz, Surf. Sci. **372**, L291 (1997)

[RUB96]: C. Ruby and J. Fusy, Appl. Surf. Sci. **99**, 393 (1996)

[RUB99]: C. Ruby, J. Fusy and J. - M.R. Génin, Thin Solid Films **352**, 22 (1999)

[RUD54]: M.A. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev. **96**, 99 (1954)

[RUD99]: M.L. Rudee, D.J. Smith and D.T. Margulies, Phys. Rev. B **59**, 11633 (1999)

[RUS99]: J.R. Rustad, E. Wasserman and A.R. Felmy, Surf. Sci. **432**, L - 583 (1999)

[SAI80]: S. Saito, M. Miura and K. Kurosawa, J. Phys. C **13**, 1513 (1980)

[SAL86]: M.B. Salomon, S. Sinha, J.J. Rhyne, J.E. Cunningham, R.W. Erwin, J. Borchers and C.P. Flynn, Phys. Rev. Lett. **56**, 259 (1986)

[SAT90]: M. Sato, G. Nakajima, T. Namikawa and Y. Yamazaki, IEEE Trans. Mag. **26**, 1825 (1990)

[SCH68]: C. Schenkler, J. de Phys. **29**, C2 - 157 (1968)

[SCH71 - 1]: C. Schlenker and R. Buder, Czech. J. Phys. B 21, 506 (1971)

[SCH71 - 2]: C. Schlenker and R. Buder, Phys. Stat. Sol. A **4**, K79 (1971)

[SCH73]: J.M. Schroeer, T.N. Rhodin and R.C. Bradley, Surf. Sci. **34**, 571 (1973)

[SCH92]: U. Schönberger, O.K. Andersen and M. Methfessel, Acta Metall. Mater. **40**, S1 (1992)

[SCH95]: D.M. Schleich and Y. Zhang, Mater. Res. Bull. **30**, 447 (1995)

[SCH97]: K.M. Schep, J.B.A.N. van Hoof, P.J. Kelly, G.E.W. Bauer and J.E. Inglesfield, Phys. Rev. B **56**, 10805 (1997)

[SCH98]: T. Schultess and W. Butler, Phys. Rev. Lett. **81**, 4516 (1998)

[SCH04 - 1]: F. Schedin, P. Morrall, V.N. Petrov, S. Case, M.F. Thomas, E. Dudzik, G. van der Laan and G. Thornton, J. Magn. Magn. Mater. **211**, 266 (2000)

[SCH04 - 2]: F. Schedin, E.W. Hill, G. van der Laan and G. Thornton, J. Appl. Phys. **96**, 1165 (2004)

[SEN97]: S.P. Sena, R.A. Lindley, H.J. Blythe, Ch. Sauer, M. Al - Kafarji and G.A. Gehring, J. Magn. Magn. Mater. **176**, 111 (1997)

[SEO99]: C. Seoighe, J. Naumann and I.V. Shvets, Surf. Sci. **116**, 116 (1999)

[SHA02]: P. Shah, M. Sohma, K. Kawaguchi and I. Yamaguchi, J. Magn. Magn. Mater **247**, 1 (2002)

[SHE85]: J.P. Shepherd, J.W. Koenitzer, R. Aragon, C.J. Sandberg and J.M. Honig, Phys. Rev. B **31**, 1107 (1985)

[SLA60]: G.A. Slack, J. Appl. Phys. **110**, 1571 (1960)

[SLO58]: J.C. Slonczewski, Phys. Rev. **31**, 1571 (1958)

[SLO61]: J.C. Slonczewski, J. Appl. Phys. Suppl. **32**, 252S (1961)

[SLO91]: J.C. Slonczewski, Phys. Rev. Lett. **67**, 3172 (1991)

[SLO93]: J.C. Slonczewski, J. Appl. Phys. **73**, 5957 (1993)

[SMA96]: J.B. Smathers and L.R. Testardi, Phys. Rev. Lett. **77**, 1147 (1996)

[SME90]: V.S. Smentowski and J.T. Yates, Surf. Sci. **232**, 113 (1990)

[SMI94]: J.R. Smith, T. Hong and D.J. Srolovitz, Phys. Rev. Lett. **72**, 4021 (1994)

[SMI00]: J.R. Smith and W. Zhang, Acta Mater. **48**, 4395 (2000)

[SON52]: H. Sondheimer, Adv. Phys. **1**, 1 (1952)

[SRI79]: C.M. Srivastava, G. Srinivasa and N.G. Nanadikar, Phys. Rev. B **19**, 499 (1979)

[SRO74]: Z.Sroubek, Surf. Sci. **44**, 47 (1974)

[STA00]: B. Stanka, W. Hebenstreit, U. Diebold and S.A. Chambers, Surf. Sci. **448**, 49 (2000)

[STE03]: D.A. Stewart, W.H. Butler, X. - G. Zhang and V.F. Los, Phys. Rev. B **66**, 014433 (2003)

[STO48]: E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, Phil. Trans. Roy. Soc. London. **240 A**, 599 (1948)

[STR65]: S. Strässler and C. Kittel, Phys. Rev. **139**, A758 (1965)

[STR99]: G.J. Strijkers, J.T. Kohlhepp, P.A.A. van der Heijden, H.J.M. Swatgen, W.J.M. de Jonge and J.M. Gaines, J. Appl. Phys. **85**, 5294 (1999)

[STU69]: M.D. Sturge, E.M. Gyorgy, R.C. LeCraw and J.P. Remeika, Phys. Rev. **180**, 413 (1969)

[SUJ96]: Y. Sujita, Y. Kawawake, M. Satomi and H. Sakakima, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 5984 (1996)

[SUZ96]: Y. Suzuki, R.B. van Dover, E.M. Gyorgy, J.M. Phillips and R.J. Felder, Phys. Rev. B **53**, 14106 (1996)

[SUZ99]: Y. Suzuki, G. Hu, R.B. van Dover and R.J. Cava, J. Magn. Magn. Mater. **191**, 1 (1999)

[SWA96]: H.J.M. Swagten, G.J. Strijkers, P.J.H. Bloemen, M.M.H. Willekens and W.J.M. de Jonge, Phys. Rev. B **53**, 9108 (1996)

[TAC60]: M. Tachiki, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) **23**, 1055 (1960)

[TAG81]: K. Tagami, K. Nishimoto and M. Ayama, IEEE Trans. Mag. **17**, 3199 (1981)

[TAK97]: K. Takano, R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, W. Cao and G. Thomas, Phys. Rev. Lett. **79**, 1130 (1997)

[TAN92]: S.K. Tanielyan and R.L. Augustine, Appl. Catal. A **85**, 73 (1992)

[TAN99]: Y.J. Tang, B. Roos, T. Mewes, S.O. Demokritov, B. Hillebrands and Y.J. Wang, Appl. Phys. Lett. **75**, 707 (1999)

[TAS79]: P.W. Tasker, J. Phys. C **12**, 4977 (1979)

[TAS84]: P.W. Tasker and D.M. Duffy, Surf. Sci. **91**, 137 (1984)

[TAU87]: S.J. Tauster, Acc. Chem. Res. **20**, 389 (1987)

[TEG01]: S. Tegen, I. M nch, J. Schuman, H. Vinzelberg and C.M. Schneider, J. Appl. Phys. **89**, 8169 (2001)

[TER04]: M.C. Terzzoli, S. Duhalde, S. Jacobo, L. Steren and C. Moina, Alloy and Compounds **369**, 209 (2004)

[THO00]: L. Thomas, M.G. Samant and S.P.P. Parkin, Phys. Rev. Lett. **84**, 1816 (2000)

[TRA00]: A. Trampert, F. Ernst, C.P. Flynn, H.F. Fischmeister and M. Rühle, Acta. Metall. Mater. **40**, S227 (2000)

[TRO90]: E. Tronc, J.P. Jolivet and J. Livage, Hyperfine Interaction **54**, 737 (1990)

[TSA94]: C. Tsang, R.E. Fontana, T. Lin, D.H. Heim, V.S. Speriosu, B.A. Gurney and M.L. Williams, IEEE Trans. Magn. **30**, 3801 (1994)

[TSU00]: M. Tsunoda, Y. Tsuchiya, T. Hashimoto and M. Takahashi, J. Appl. Phys. 4375 (2000)

[UHL95]: M. Uhl and B. Siberchiot, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 4227 (1995)

[VAL01]: S. Valeri, S. Altieri, A. di Bona, C. Giovanardi and T.S. Moia, Thin Solid Films **400**, 16 (2001)

[VDL00]: A. van der Lee," Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications", Solid State Sciences, **2**, 257 (2000)

[VDM88]: J.H.Van der Merwe and W.A.Jesser, J. Appl. Phys. **64**, 4968 (1988)

[VEN73]: J.A. Venables, Phil. Mag. **27**, 697 (1973)

[VEN96]: S. Venzke, R.B. van Dover, J.M. Phillips, E.M. Gyorgy, T. Siegrist, C. - H. Chen, D. Werder, R.M. Fleming, R.J. Felder, E. Coleman, Opila, J. Mater. Res. **11**, 1187 (1996)

[VEN00]: J.A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000

[VER39]: E.J.W. Verwey, Nature **144**, 327 (1939)

[VER41]: E.J.W. Verwey and P.W. Haayman, Physica **8**, 979 (1941)

[VER47]: E.J.W. Verwey, P.W. Haayman and F.C. Romeijn, J. Chem. Phys. **15**, 181 (1947)

[VIL94]: J. Villain, A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Alé - Saclay Eyrolles, 1994

[VIT98]: L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollar, Surf. Sci. **411**, 186 (1998)

[VOO98 - 1]: F.C. Voogt, *NO_2 Assisted Molecular Beam Epitaxy of Iron Oxide Films*, PhD - Thesis (University of Groningen, The Nederlands 1998)

[VOO98 - 2]: F.C. Voogt, T.T.M. Palstra, L. Nielsen, O.C. Rogojanu, M.A. James and T. Hibma, Phys. Rev. B **57**, R8107 (1998)

[VOU99]: C. Vouille, A. Barthélémy, F. Elokan Mpondo, A. Fert, P.A. Schroeder, S.Y. Hsu, A. Reilly and R. Loloee, Phys. Rev. B **60**, 6710 (1999)

[WAN91]: H.C. Wang, D.F. Ogletree and M. Salmeron, J. Vac. Sci. Technol. **9**, 853 (1991)

[WAN98]: X. - G Wang, W. Weiss, Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998)

[WAN04]: Y.C. Wang, J. Ding, J.B. Yi, B.H. Liu, T. Yu and Z.X. Shen, Appl. Phys. Lett. **84**, 2596 (2004)

[WAR01 - 1]: B. Warot, E. Snoeck, P. Baulès, J.C. Ousset, M.J. Casanove, S. Dubourg and J.F. Bobo, Appl. Surf. Sci. **177**, 287 (2001)

[WAR01 - 2]: B. Warot, E. Snoeck, P. Baulès, J.C. Ousset, M.J. Casanove, S. Dubourg and J.F. Bobo,, J. Crystal Growth, **224**, 309 (2001)

[WAR02]: B. Warot, E. Snoeck, J.C. Ousset, M.J. Casanove, S. Dubourg and J.F. Bobo, Appl. Surf. Sci. **188**, 151 (2002)

[WEI93 - 1]: W. Weiss and G.A. Somorjai, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 2138 (1993)

[WEI93 - 2]: W. Weiss, A. Barbieri, M.A. van Hove and G.A. Somorjai, Phys. Rev. Lett. **71**, 1848 (1993)

[WEI29]: P. Weiss and R. Forrer, Ann. Phys. **12**, 279 (1929)

[WEI97]: W. Weiss, Surf. Sci. **377**, 943 (1997)

[WEI99]: W. Weiss and M. Ritter, Phys. Rev. B **59**, 5201 (1999)

[WIL90]: K.J. Williams, A.B. Boffa, J. Lahtinen, M. Salmeron, A.T. Bell and G.A. Somorjai, Catal. Lett. **5**, 385 (1990)

[WIL96]: D.B. Williams, C.B. Carter, “Transmission Electron Microscopy”, ed. Plenum Press, New York, (1996)

[WIN98]: H. Winkes and D. Schumacher, A. Otto, Surf. Sci. **400**, 44 (1998)

[WOL92]: D. Wolf, Phys. Rev. Lett. **68**, 3315 (1992)

[WOL99]: J. Wollschläger, J. Viernow, C. Tegenkamp, D. Erdös, K.M. Schröder and H. Pfnür, Appl. Surf. Sci. **142**, 129 (1999)

[WOL01]: J. Wollschläger, D. Erdös, H. Goldbach, R. Höpken and K.M. Schröder, Thin Solid Films **400**, 1 (2001)

[WYC65]: R.W.G. Wyckoff, Crystal structures, Vol. 1, ed. John Wiley and sons, New York, (1965)

[WYC82]: R.W.G. Wyckoff, Crystal structures, 2nd ed. Vols 1 - 3 (Krieger, Malabar, FL 1982)

[XI99 - 1]: H. Xi and R. White, J. Appl. Phys. **86**, 5169 (1999)

[XI99 - 2]: H. Xi, M. Kryder and R. White, Appl. Phys. Lett. **74**, 2687 (1999)

[YAG94]: K.Yang, T.Anan and L.J.Schowalter, Appl. Phys. Lett. **65**, 2789 (1994)

[YAN98]: J. Yang, J. Lee and C. Chang, IEEE **34**, 2469 (1998)

[YAN00]: D. Yang, H. Chopra, P. Chen, H. Brown, L. Swartzendruber and W. Egelhoff, J. Appl. Phys. **87**, 4942 (2000)

[ZAA85]: J. Zaanen, G.A. Zawatsky and J.W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985)

[ZAA95]: P.J. van der Zaag, R.M. Wolf, A.R. Ball, C. Bordel, L.F. Feiner, R. Jungblut, J. Magn. Magn. Mater. **148**, 346 (1995)

[ZAA96]: P.J. van der Zaag, A.R. Ball, L.F. Feiner, R.M. Wolf, P.A.A. van der Heilden, J. Appl. Phys. **79**, 5103 (1996)

[ZAA00]: P.J. van der Zaag, Y. Ijiri, J.A. Borchers, L.F. Feiner, R.M. Wolf, J.M. Gaines, R.W. Erwin and M.A. Verheijen, Phys. Rev. Lett. **84**, 6102 (2000)

[ZAW84]: G.A. Zawatsky and J.W. Allen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2239 (1984)

[ZHA91]: Z. Zhang and S. Satpathi, Phys. Rev. B **44**, 13319 (1991)

[ZHA92]: S. Zhang and P. M. Levy, Phys. Rev. B **45**, 8689 (1992)

[ZHA95]: H.Y. Zhang, B.X. Gu, H.R. Zhai, M. Lu and H.B. Haung, J. Magn. Magn. Mater. **140 - 144**, 699 (1995)

[ZHA96]: J. Zhang and R.M. White, IEEE **32**, 4630 (1996)

[ZHA99]: S. Zhang, D. Dimitrov, G. Hadjipanayis, J. Cai and C. Chien, J. Magn. Magn. Mater. **198 - 199**, 468 (1999)

[ZHO98]: S. Zhou, K. Liu and C. Chien, Phys. Rev. B **58**, R14717 (1998)

[ZHO00]: S. Zhou, K. Liu and C. Chien, J. Appl. Phys. **87**, 6659 (2000)

[ZHU98]: Y.F. Zhukovskii, M. Alfredsson, K. Hermansson, E. Heifets and E.A. Kotomin, Nuclear Inst. Meth. Phys. Res. B **141**, 73 (1998)

[ZHU01]: Y.F. Zhukovskii, E.A. Kotomin, D. Fuks, S. Dorfman and A. Gordon, Surf. Sci. **482 - 485**, 66 (2001)

[ZIN69]: G. Zinsmeister, Thin Solid Films 363 (1969)

[ZUO90]: J.M. Zuo and J.C.H. Spence, Phys. Rev. B **42**, 8451 (1990)