



**HAL**  
open science

# Des interfaces reelles metal/MgO(001) au transport dans les jonctions tunnel epitaxiees

Muriel Sicot

► **To cite this version:**

Muriel Sicot. Des interfaces reelles metal/MgO(001) au transport dans les jonctions tunnel epitaxiees. Physique [physics]. Université Henri Poincaré - Nancy I, 2005. Français. NNT : . tel-00011206

**HAL Id: tel-00011206**

**<https://theses.hal.science/tel-00011206>**

Submitted on 2 Jan 2006

**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.

U.F.R Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés  
Ecole doctorale EMMA  
Département de Formation Doctorale de Physique et Chimie  
de la Matière et des Matériaux

---

# Thèse

présentée pour obtenir le titre de

**Docteur de l'Université H. Poincaré, Nancy 1**

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux par

**Muriel SICOT**

---

**DES INTERFACES RÉELLES MÉTAL/MGO(001)  
AU TRANSPORT DANS LES JONCTIONS TUNNEL ÉPITAXIÉES**

---

Composition du jury :

Rapporteurs :	O. FRUCHART	L.Néel,Grenoble
	F. SIROTTI	LURE-SOLEIL,Université Paris-Sud
Examineurs :	G. KRILL	Université Paris-Sud
	P. BEAUVILLAIN	Université Paris-Sud
	M. PIECUCH	Université Henri Poincaré,Nancy I
	S. ANDRIEU	Université Henri Poincaré,Nancy I
Invité :	C. TIUSAN	Université Henri Poincaré,Nancy I

---

Laboratoire de Physique des Matériaux  
Université Henri Poincaré - Faculté des Sciences et Technique Vandœuvre-lès-Nancy





# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Les jonctions tunnel épitaxiées : principes fondamentaux du transport tunnel dépendant du spin et objectifs de thèse</b>	<b>9</b>
2.1	Le transport tunnel . . . . .	9
2.1.1	Les jonctions tunnel magnétiques . . . . .	9
2.1.2	Le modèle de Jullière . . . . .	11
2.1.3	Transport tunnel dans l'approximation des électrons libres . . . . .	12
2.1.4	Influence de la structure de bandes des électrodes . . . . .	15
2.1.5	Symétrie des états de Bloch et efficacité d'injection/extraction . . . . .	17
2.1.6	Structure de bandes complexes de l'isolant . . . . .	20
2.1.7	Effet de la présence d'états de résonance interfaciale . . . . .	22
2.1.8	Conclusion . . . . .	25
2.2	Rôle des interfaces dans le transport tunnel dépendant du spin . . . . .	25
2.2.1	Influence de la nature des liaisons chimiques à l'interface . . . . .	25
2.2.2	Influence de la nature de la barrière . . . . .	26
2.2.3	Influence de l'oxydation à l'interface FM/I . . . . .	27
2.2.4	Comment définir la polarisation de spin ? . . . . .	29
2.2.5	Conclusion . . . . .	30
2.3	Contexte et objectifs du travail de thèse . . . . .	30
2.3.1	Les matériaux d'avenir . . . . .	30
2.3.2	L'épitaxie par jets moléculaires, une passerelle entre théorie et expérimentation . . . . .	31
2.3.3	Vers une nécessité de caractériser les interfaces FM/I . . . . .	31
2.3.4	Contexte scientifique et objectifs . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Sonder les propriétés électroniques des films minces</b>	<b>37</b>
3.1	Sonder les propriétés électroniques : les spectroscopies X-UV . . . . .	37
3.1.1	Généralités sur la photoémission . . . . .	37
3.1.2	La spectroscopie de photoélectrons X ou XPS . . . . .	42
3.1.3	La photoémission UV haute-résolution ou HR-UPS . . . . .	48
3.2	Spectroscopie et Magnétisme . . . . .	50

3.2.1	Mesure de la polarisation à l'aide de la photoémission résolue en spin ou SR-XPS . . . . .	50
3.2.2	Sonder le magnétisme à l'aide du dichroïsme magnétique circulaire ou XMCD . . . . .	55
3.3	Conclusion du chapitre . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Propriétés électroniques des interfaces NiMnSb/MgO(001), Fe/MgO(001), Co/MgO(001) et Mn/MgO(001)</b>	<b>81</b>
4.1	Objectifs et préparation des expériences . . . . .	81
4.2	Conditions d'élaboration des échantillons . . . . .	84
4.3	Mesure de polarisation d'un matériau recouvert d'un isolant . . . . .	88
4.4	Le couple NiMnSb/MgO(001) . . . . .	89
4.4.1	Propriétés du film libre NiMnSb(001) . . . . .	89
4.4.2	Propriétés électroniques de NiMnSb recouvert de MgO(001) . . . . .	94
4.4.3	Conclusion . . . . .	98
4.5	Le couple Fe/MgO . . . . .	98
4.5.1	Croissance des films ultraminces de Fe sur couche tampon . . . . .	98
4.5.2	Hybridation à l'interface Fe/MgO . . . . .	100
4.5.3	Propriétés magnétiques du Fe à l'interface avec MgO . . . . .	101
4.5.4	Structure électronique résolue en spin de Fe recouvert de MgO . . . . .	106
4.5.5	Conclusion . . . . .	115
4.6	Le couple Co/MgO . . . . .	115
4.6.1	Croissance de films minces sur couche tampon . . . . .	115
4.6.2	Hybridation de Co à l'interface Co/MgO . . . . .	120
4.6.3	Propriétés magnétiques de Co à l'interface avec MgO . . . . .	121
4.6.4	Conclusion . . . . .	128
4.7	Le couple Mn/MgO . . . . .	129
4.7.1	Croissance de films ultraminces de Mn sur couche tampon . . . . .	129
4.7.2	Hybridation de Mn à l'interface Mn/MgO . . . . .	130
4.8	Conclusion du chapitre . . . . .	132
<b>5</b>	<b>Techniques d'élaboration et d'analyse de jonctions tunnel magnétiques</b>	<b>135</b>
5.1	Le procédé de structuration des jonctions tunnel par photolithographie . . . . .	135
5.2	Optimisation du procédé en vue de son application au système épitaxié Fe/MgO/Fe . . . . .	139
5.3	Propriétés des jonctions et mesures de résistance . . . . .	140
5.4	Réduction de la quantité d'oxygène à l'interface Fe/MgO . . . . .	141
5.5	Analyse des propriétés magnétiques . . . . .	143
5.6	Conclusion du chapitre . . . . .	145
<b>6</b>	<b>Effet de filtrage de la barrière dans le système épitaxié Fe/MgO/Fe(001)</b>	<b>147</b>
6.1	Approche théorique du transport tunnel dans le système Fe/MgO/Fe(001) . . . . .	147
6.1.1	Propriétés de symétrie du Fe cc (001) . . . . .	147

6.1.2	Hypothèses et méthode de calcul . . . . .	149
6.1.3	Effet de filtrage de la barrière MgO . . . . .	149
6.1.4	Conductance et probabilité de transmission pour $k_{\parallel} \neq 0$ . . . . .	154
6.1.5	Synthèse intermédiaire . . . . .	157
6.2	Résultats expérimentaux dans le système Fe/MgO/Fe . . . . .	158
6.2.1	Mise en place des conventions . . . . .	158
6.2.2	Obtention d'une forte magnétorésistance tunnel à température ambiante . . . . .	158
6.2.3	Influence de l'augmentation de l'épaisseur de Fe sur les mécanismes tunnel dépendant du spin . . . . .	165
6.2.4	Influence du recuit modéré de l'électrode supérieure . . . . .	169
6.2.5	Etude en température . . . . .	172
6.2.6	Influence du recuit élevé sur les propriétés de filtrage . . . . .	176
6.2.7	Influence de la température de dépôt de la barrière . . . . .	180
6.2.8	Influence de la nature chimique d'une des interfaces . . . . .	183
6.2.9	Discussion des résultats et conclusion . . . . .	188

## 7 Conclusion générale et perspectives





# Remerciements

Voici peut être le moment le plus distrayant de la rédaction du manuscrit : les remerciements. En effet, il est possible de sortir du cadre académique et rigoureux des écrits scientifiques. Ceci signifie que je vais pouvoir dire "je" et peut être même mettre des mots et des expressions pas académiques du tout. C'est comme si je portais un col boutonné trop haut et que je pouvais enfin le desserré, m'asseoir dans un bon fauteuil confortable, souffler et fermer les yeux pour penser sereinement à toutes les personnes que j'ai eu la chance de rencontrer durant ces trois-quatre-cinq ans au laboratoire de Physique des Matériaux. Trois-quatre ans car j'ai commencé par traîner dans ce laboratoire pour un stage de licence avec Malte Henkel en physique théorique et ça n'a ensuite jamais cessé : autre stage de Maîtrise en physique théorique avec Malte accompagné Iann Gerber. Je me suis ensuite tournée vers la physique un petit peu moins théorique mais un peu plus pratique pour les années suivantes. A la suite de cette courte chronologie, je voudrais remercier à leur juste valeur les personnes qui ont participées de près ou de loin à ce travail de thèse.

Je tiens, en premier lieu, à remercier Pierre Beauvillain pour avoir accepté de présider ce jury ainsi que Fausto Sirotti et Olivier Fruchart pour avoir été les rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également Michel Piecuch et Gérard Krill pour avoir participé à ce jury en tant qu'examineurs.

Je tiens à remercier également Philippe Mangin et une seconde fois Michel Piecuch de m'avoir accueilli au laboratoire.

Je me sens obligée de refaire un petit retour sur la frise chronologique. Revenons, lors de mon débarquement à la faculté en licence après les classes prépa. J'étais pleine de préjugés sur la faculté, préjugés plutôt négatifs que l'"on" m'avait inculqués. Je préfère laisser la forme indéfinie. Rapidement, grâce à certains professeurs et maîtres de conférences, j'ai vite réalisé que la faculté était un endroit d'enseignement supérieur de très haute qualité scientifique. Je remercie donc, dans un parfait désordre, Messieurs Ourjoumstev, Rinnert, Henkel, Malterre, Karevski, Tête et j'en oublie sûrement, ça fait si longtemps ! Un merci tout particulier à Bertrand Berche pour ces cours d'excellente qualité, pour avoir suscité chez moins un vif intérêt pour les choses de la physique et pour m'avoir indiqué un chemin que j'ai fini par suivre. Aujourd'hui, les amphis des cours de sciences dures sont désertés dans les universités. Cela me laisse perplexe et triste au vu de la qualité de l'enseignement

qui y est dispensé.

Quand je pense au laboratoire, j'y vois un dédale de couloirs, d'escaliers, de portes brunes identiques débouchant tantôt sur des bureaux, tantôt sur des salles de manipes avec toujours quelqu'un penché sur quelque chose posé sur quelque porte-échantillon. Si on passe bien par tous les étages, je suis sûre qu'on croise pas mal de monde, on s'arrête pour faire la bise et discuter un peu et finalement on arrive à notre case courrier quand la matinée est finie.

Je commence en général ma journée en passant devant la MBE du 2ème étage pour vérifier si la pression est toujours bien dans les  $10^{-11}$ . C'est comme un rituel. Au deuxième étage, on croise forcément Christian Senet qui bosse dans la salle info. Christian, je te remercie pour tous les dépannages informatiques express. Je te remercie en particulier pour ton aide lorsque mon portable est tombé en panne en plein milieu de la rédaction.

Au 2ème toujours, il y a Marc Alnot. Marc, je te remercie pour ta disponibilité. Je te remercie d'avoir répondu à mes questions "idiotes" comme je le disais quand j'entrais dans ton bureau. Merci de m'avoir dépanner sur les bobos de l'ultra-vide et de me faire bénéficier de tes connaissances dans ce domaine.

Si je passe la tête à travers la porte de la salle des rayons X, j'y trouve Sylvie Robert que je remercie pour avoir réalisé les mesures X sur mes échantillons.

Je monte les escaliers pour arriver au 3ème. J'y croise en général du monde. C'est un coin plutôt animé. Déjà, il y a mon bureau. Je pose mes affaires et je dis bonjour à Christine. Christine, je suis bien contente d'avoir partagé ce bureau avec toi. Je trouve que les étudiants du CAPES et de l'AGREG ont beaucoup de chance de t'avoir comme enseignante vu l'énergie que tu y mets. Merci aussi pour tous les petits et gros dépannages de la vie quotidienne.

Mon bureau était mitoyen de celui de Cori. Cori, tu m'as énormément aidé au cours de ce travail pour toute la partie concernant le transport tunnel dans le système Fe/MgO/Fe(001). Merci pour tous les conseils concernant aussi bien l'interprétation des mesures de transport que les mesures de transport elles-mêmes ainsi que pour les conseils concernant la litho. Il me paraît évident que sans toi et ce que tu m'as appris sur le sujet, le dernier chapitre de ce manuscrit n'aurait pas vu le jour. J'étais très honorée que tu fasses partie de mon jury de thèse. Quand j'écris ces phrases, je me souviens de nos longues soirées de mesures de jonctions et de quelques rigolades témoignant d'un épuisement et d'un certain désarroi face aux résultats peu encourageant que nous obtenions. Je tiens à t'exprimer ici ma profonde reconnaissance et mon profond respect. Merci pour ton aide, ta patience, tes conseils, tes nombreuses explications, ta disponibilité à toute heure et, sans oublier, pour ton extrême gentillesse.

Accolé au bureau de Cori, le bureau de mon chef Stéphane Andrieu. Il est pour moi difficile d'écrire des remerciements te concernant qui soient à la hauteur de ma très grande reconnaissance à ton égard. Je te remercie Stéphane pour m'avoir formé à ce métier passionnant. Merci de m'avoir inculqué la rigueur, la patience et la persévérance, qualités indispensables si on veut faire de la recherche de qualité. Tu as su m'encadrer pour m'apprendre les ficelles et à la fois me laisser une certaine liberté afin que j'expérimente par moi-même les succès et les échecs. J'espère avoir absorbé au moins une petite partie de ton enthousiasme face à la recherche. En effet, il reste fort bien que tu es déjà quelques années de route derrière toi. Tu n'as pas perdu le goût de la manipe bien faite même quand elle est longue et fastidieuse. J'espère également avoir absorbé un peu de ton esprit critique et de ta lucidité face au monde de la science. Je te remercie de m'avoir enseigné la culture synchrotron qui sera, j'en suis sûre, un atout considérable dans ma future carrière. Les nuits froides au L.U.R.E. ne sont plus qu'un mauvais souvenir, à moi les nuits automatisées au synchrotron SOLEIL (enfin, j'espère). Tu m'as enseigné les concepts de l'épitaxie mais aussi à "mettre les mains dans le cambouis" avec cette fichue clef de 13. Ta patience face au montage et démontage de chaque pièce de cette Rolls Royce de MBE m'a toujours étonnée. Pour toute cette expérience que tu m'as faite partager, je te serais reconnaissante et redevable à vie à moins qu'un beau jour, je t'apprenne à mon tour quelques petits trucs. Je referme maintenant la porte de ton bureau pour te laisser plancher sur tes nouveaux projets. Encore merci Professeur !

A ce moment, j'entends résonner la voix de Alain Schuhl depuis son bureau. Alain, je te remercie de m'avoir accueilli parmi l'équipe de magnétisme et d'avoir pris la peine, quasiment chaque jour, de passer dans le bureau et de demander comment ça allait. Ta bonne humeur est un modèle.

En quittant le 3ème étage, je passe forcément devant le bureau de Michel Hehn. Michel, merci de m'avoir aidé à réaliser les mesures basses températures et pour assurer le bon fonctionnement continu des manipes qui touchent au transport tunnel.

Le 4ème étage est l'étage des "hommes et femmes de main". Il y a François Mouginet qui, j'en ai l'impression, connaît tout sur tout. Avec lui, les cas ne sont jamais désespérés car il trouve toujours des solutions. Merci pour tes coups de main. Tu m'as montré ton savoir-faire lors d'une séance particulière de détection de fuite (forcément introuvable). Il y a aussi, au 4ème, Damien Ligiardi que je remercie de m'avoir tenu compagnie lors des longues séances de gravure. Je te souhaite de trouver ta voie. Merci également à la femme de main du 4ème, Danielle Pierre. Dans le coin, il y a parfois Jean-Georges Mussot que je remercie aussi et qui m'étonnera toujours de sa culture des cultures.

Dans les escaliers menant au 5ème, je croise forcément François Montaigne toujours en train de courir. Il a été mon co-directeur de thèse. Merci pour ta persévérance et ton acharnement. Ton savoir en terme de "techno" semble quasi incommensurable. Merci d'avoir processer les échantillons même quand on y croyait plus et toujours avec le même

soin. Je te faisais une confiance aveugle lorsque je te remettai presque religieusement les petites boîtes rondes et blanches. Tu n'as jamais cessé de trouver des solutions pour améliorer le fonctionnement des jonctions et grâce à tes conseils avisés, on a réussi! Merci encore pour ces longues heures passées en salle blanche. Je profite de l'instant techno' pour remercier Eric Jouguelet et Frédérique Canet qui furent à une période les quatre mains de la litho. En particulier Eric, je te souhaite une chouette carrière au lycée.

Enfin au 5ème se trouvent les membres de l'équipe de photoémission. Je remercie Daniel Malterre pour m'avoir permis de réaliser des expériences sur cette superbe manipe. Je remercie chaleureusement Yannick Fagot-Revurat qui m'a guidé vers la salle de manipe et a réalisé les expériences. Merci de avoir eu la patience de m'expliquer à moi, novice à l'époque, les secrets de la photoémission haute résolution. Merci également à Bertran Kierren pour son initiation au STM. Je n'oublie pas Hervé Cercellier, thésard à l'époque, qui a filé un sacré coup de main et m'a donné de nombreux conseils.

Et enfin, un peu partout, il y a les petites mains du labo ou, selon Jerome, les forces vives du LPM. Ce sont les thésards. Thomas, les discussions musicales étaient toujours un plaisir, Olivier à qui je souhaite bonne chance et Aymeric à qui je souhaite d'ouvrir son magasin d'antiquités-brocante. Bon vent aussi à toutes les nouvelles recrues.

Merci à Marie-Odile Selme d'avoir été ma tutrice de monitorat pendant ces trois années. Mais l'aventure la plus marrante fut sans aucun doute l'aventure cinématographique récente. J'ai hâte de voir le résultat!

Un merci amical à Martine Gaulier.

Les expériences de photoémission résolue en spin ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne de lumière dirigée par N.B. Brookes. Merci à l'équipe en poste à ce moment-là : Alberto Tagliaferri et Céline De Nadaï.

J'ai parlé plus haut des nuits froides de décembre passées à LURE. Les jours l'étaient tout autant mais la bonne compagnie y était plus nombreuse. François Bertran et Franck Fortuna m'ont appris, en complément des leçons de Stéphane, les secrets du dichroïsme sur la ligne SU23. Je vous remercie pour cela et pour votre investissement lors de ces manipulations d'hiver et même après. sans oublier Gérard Krill qui ne manquait jamais de venir nous dire bonjour et discuter physique. Merci également à Sylvie Jacquot.

Je crois que j'ai vraiment eu beaucoup de chance au cours de cette thèse car j'ai pu voyager. Mon premier voyage exotique fut celui vers Brasov en Transylvanie pour l'école Franco-roumaine de magnétisme. D'ailleurs, beaucoup d'actuels thésards en fin de thèse ou post doc s'en souviennent. Ça crée des liens. Je n'étais pas seuls du labo à faire partie de cette aventure : Thomas Hauet, Jerome Faure-Vincent et Grégory Malinowski. Je me souviens, dans le désordre, de la "Ursus", de la table de billard et de la boule blanche

presque carrée, des longues parties de ping-pong ou des loup-garous de Tiercelieux. Mon autre grand voyage fut celui vers Los Angeles avec Greg et Jerome. Je me souviens de Miami Beach, de nous trois arpentant Hollywood Bvd (de jour), du repas accompagné à la harpe sur le Queen Mary et la dernière nuit en haut de Mulholland Drive à contempler les lumières de la ville. Enfin, une petite pensée aux copains français d'HERCULES et à tous les européens que j'ai rencontrés durant cette formation à Grenoble et particulièrement autour du petit déjeuner du Touring Hotel qui comprenait une fameuse marmelade que même l'anglaise ne voulait pas manger.

Un immense et sincère merci à ma petite famille d'amis que sont Christophe Rivoiron, Thomas Laroppe, Solen Piriou et Florian Baudouin. Merci de me suivre, de m'écouter et de me soutenir dans chaque étape de ma vie. Je vous connais depuis que vous êtes tout petit !

Michael Molinari, je ne sais pas où te placer car tu es un collègue (en tout cas, tu me considères comme tel depuis que je suis docteur) mais tu es aussi un ami. Merci pour ta venue et pour ton aide ce grand jour de la soutenance en particulier. Ne t'abîme pas les mains avec les travaux de la maison car il faut continuer à faire les manipes au labo. Embrasse bien Aline de ma part.

Le dernier et immense merci revient de droit à celui qui m'accompagne dans la vie, Grégory Malinowski. Je te remercie pour ton soutien permanent dans les coups durs, pour ce présent et ce futur charmants que tu m'offres. Ce métier nous a rapproché mais nous sépare aussi aujourd'hui. Puisse nous trouver tous les deux un poste et dans le même pays si possible ! Je fais un bisou à ton brin de soleil et je continue à rêver de cabane et de petits chats.



# Chapitre 1

## Introduction générale

La course à la miniaturisation pour répondre sans cesse aux besoins croissants de stockage et d'accès rapide aux données a stimulé la recherche dans le domaine des nano-objets. La réduction des dimensions des composants à la taille du nanomètre impose de travailler avec la physique adéquate à cette échelle, la physique quantique. Un des effets quantiques les plus remarquables est le transport d'un électron par effet tunnel à travers une barrière fine isolante. Ce phénomène est mis à profit dans les hétérostructures métal ferromagnétique(FM)/isolant(I)/FM appelées jonctions tunnel magnétiques en vue de leur utilisation dans les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memory) par exemple. Chaque brique constitutive est épaisse de quelques nanomètres.

De nombreuses études théoriques traitent des mécanismes dans de telles structures et en particulier de l'importance des interfaces FM/I. La théorie donne la possibilité d'aller explorer l'échelle nanométrique. Elle s'affranchit de toute limite d'échelle. Quant à l'expérience, elle doit s'adapter aux objets dont les tailles sont réduites. Que se passe-t-il, en réalité, à l'échelle du plan atomique aux interfaces, là où tout est déterminant pour les mécanismes tunnel ? Par quels moyens caractériser et étudier ces interfaces ? Ce sont là les deux questions de base sur lesquelles est fondé ce travail.

Une des façons de tester leur qualité est de réaliser des mesures de magnétorésistance tunnel dans les hétérostructures FM/I/FM. En effet, cette grandeur est très sensible aux liaisons chimiques aux interfaces. Dans le but de réaliser ces mesures de magnétorésistance tunnel, un procédé complexe de fabrication de jonctions tunnel magnétiques à l'échelle micrométrique est nécessaire. Cette façon de travailler présente cependant des inconvénients, à savoir qu'elle ne renseigne pas directement sur la qualité de l'interface. De plus, l'interprétation des courbes de transport est souvent complexe et mérite d'obtenir des renseignements par d'autres moyens. Une façon alternative et directe d'analyser la stabilité chimique et les propriétés électroniques de l'interface est d'utiliser des moyens de caractérisation sur des films ultraminces recouverts d'isolant.

Le défi est alors de s'entourer des moyens de caractérisation adaptés permettant d'aller sonder les interfaces à une échelle où se déroulent les phénomènes de transport tunnel. La plupart des moyens de caractérisation repose sur l'interaction des particules (électrons ou photons) avec la matière. Le rayonnement synchrotron s'avère une source puissante parti-

culièrement adaptée à cette problématique en raison de sa sélectivité chimique (accordable en énergie) et de sa sensibilité (brillance).

L'enjeu est ensuite de cibler des matériaux prometteurs et à fort potentiel et d'aller sonder leurs propriétés en vue de les intégrer dans des hétérostructures FM/I/FM. Une méthode de fabrication de couche mince est l'épitanie par jets moléculaires qui permet la fabrication de systèmes nanométriques modèles tout en disposant d'un arsenal de moyens de caractérisation *in situ* puissant et qui a déjà fait ses preuves dans l'élaboration de métaux de transition.

Une fois les propriétés des interfaces bien définies, il devient alors pertinent de les mettre en relation avec les propriétés de transport tunnel observées dans les jonctions magnétiques.

Ce travail de thèse suit cette démarche. Le chapitre 2 a pour objectif, d'une part, d'introduire la physique des jonctions tunnel dans le cas particulier des jonctions totalement épitanies, d'autre part, de cadrer ce travail de thèse dans son contexte scientifique. La stratégie expérimentale ainsi que les objectifs y seront clairement définis. Le choix des matériaux étudiés sera explicité.

Le chapitre suivant sera consacré à la description des moyens de caractérisation employés au cours de ce travail pour aller sonder les propriétés électroniques des films minces.

Ensuite, le chapitre 4 traitera des résultats expérimentaux concernant les interfaces métal/isolant dans le cas de NiMnSb(001), Fe, Co, Mn en contact avec MgO(001).

Le procédé technologique de fabrication des jonctions tunnel magnétiques sera présenté au chapitre 5. Il décrira les différentes améliorations apportées au cours de ce travail.

Enfin, dans le chapitre 6, nous allons effectuer une présentation détaillée des propriétés de transport dans les jonctions tunnel magnétiques totalement épitanies Fe/MgO/Fe(001). Le rôle des interfaces dans ce système sera alors mis en évidence.



# Chapitre 2

## Les jonctions tunnel épitaxiées : principes fondamentaux du transport tunnel dépendant du spin et objectifs de thèse

Ce chapitre décrit les concepts fondamentaux régissant le transport tunnel dépendant du spin dans les hétérostructures monocristallines de type ferromagnétique (FM)/ isolant (I) ou semiconducteur (SC)/ferromagnétique. Ces concepts ont surtout été développés ces huit dernières années. Le cadre scientifique placé, les motivations et objectifs de ce travail pourront être avancés. Dans un premier temps, nous décrirons l'évolution des modèles théoriques concernant les jonctions totalement épitaxiées. Ensuite, nous verrons quelle place prennent les interfaces FM/I ou SC dans les mécanismes régissant le transport tunnel. Enfin, après avoir dégagé les atouts de l'utilisation de telles structures épitaxiées, nous présenterons le contexte et les objectifs de ce travail de thèse.

### 2.1 Le transport tunnel

#### 2.1.1 Les jonctions tunnel magnétiques

Une jonction tunnel magnétique est un ensemble composé de trois éléments que sont une électrode magnétiquement douce séparée d'une électrode magnétiquement dure par une couche fine et électriquement isolante. Si une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes et si la couche isolante est suffisamment fine (typiquement de l'ordre du nanomètre), un courant tunnel s'établit alors. D'un point de vue phénoménologique, lorsqu'on fait varier l'orientation respective des aimantations des électrodes, on observe une variation de résistance (fig. 2.1). L'intérêt premier de tels systèmes réside dans l'obtention de deux comportements résistifs bien distincts dont les plages peuvent être ajustées en fonction des champs coercitifs des électrodes. Ce mode de fonctionnement binaire peut être exploité dans des composants de type mémoire magnétique non vola-

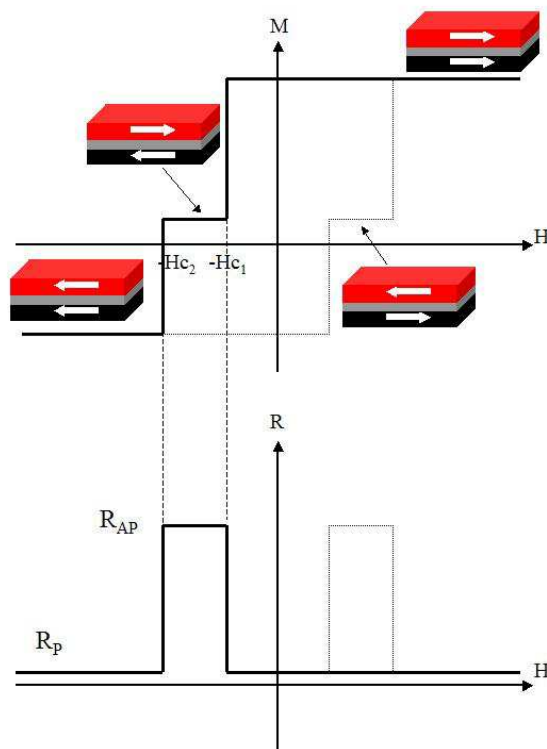
tile (Magnetic Random Access Memory). Par ailleurs, la sensibilité en champ magnétique permet d'entrevoir des applications de type capteur.

Communément, on relie à ces systèmes une grandeur appelée magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunnel MagnetoResistance en anglais) qui rend compte de cette variation de résistance (ou de conductance) en fonction des configurations magnétiques des électrodes :

$$\text{TMR} = \frac{(R_{AP} - R_P)}{R_P} = \frac{(G_P - G_{AP})}{G_{AP}}$$

où  $R_{(P)AP}$  est la résistance de la jonction mesurée dans la configuration d'aimantations parallèles (antiparallèles).  $G$  représente la conductance définie comme étant le rapport du courant sur la tension.

Outre le côté 'application industrielle', les jonctions tunnel magnétiques (abrégées JTM dans la suite) ouvrent une voie sur les mécanismes fondamentaux du transport tunnel grâce à l'étude de la TMR en fonction de paramètres tels que la tension appliquée ou la température.

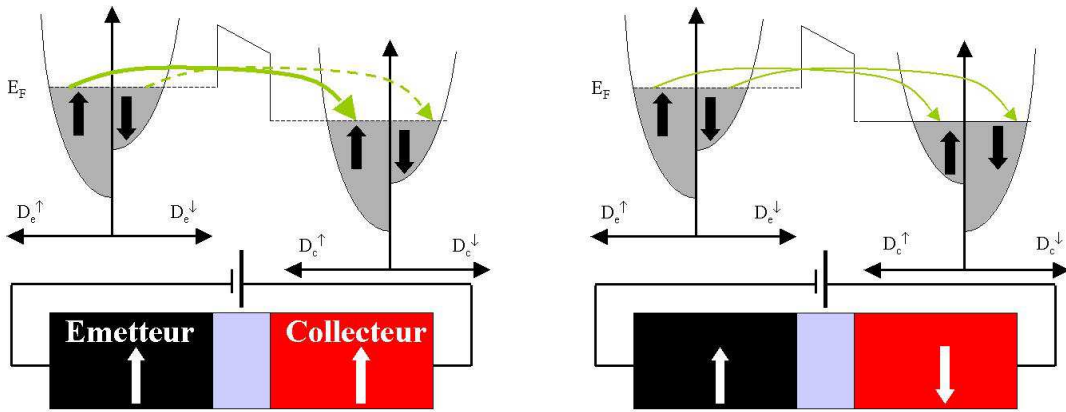


**FIG. 2.1:** Schéma représentatif d'un cycle d'aimantation en fonction du champ magnétique d'une tricouche composée de deux matériaux ferromagnétiques séparés d'une couche isolante. Un des deux matériaux ferromagnétiques est dur, l'autre est doux et leurs axes d'anisotropie sont identiques et dans le plan des couches.

### 2.1.2 Le modèle de Jullière

Le premier modèle, permettant de relier la valeur de la TMR aux grandeurs caractéristiques du système, a été proposé par Jullière en 1975 [1] pour expliquer les mesures obtenues sur le système Fe/Ge/Co. Son raisonnement s'appuyait sur les mesures de polarisation en spin réalisées par Tedrow et Meservey, sur des tricouches matériau ferromagnétique (FM)/isolant (I)/ supraconducteur (S) [2].

La première hypothèse de ce modèle est de dire que le spin des électrons est conservé lors du transport tunnel. Ainsi on peut séparer les processus en fonction du canal de spin. D'autre part, le courant tunnel, pour chaque canal de spin, est proportionnel au produit des densités d'états tunnel des matériaux ferromagnétiques constituant les deux électrodes (d'après la règle d'or de Fermi). La densité d'états est celle prise au niveau de Fermi. Pour comprendre ce modèle, il est possible de raisonner en terme d'électrode émettrice et d'électrode collectrice (fig. 2.2).



**FIG. 2.2:** Illustration du modèle de Jullière. Les densités d'états des électrodes constituant une jonction tunnel magnétique soumise à un potentiel électrique, ainsi que leur configuration magnétique sont représentées. Lors de la traversée de la barrière par effet tunnel, les électrons voient leur spin conservé. Ainsi, le transport tunnel dépendant du spin se fait par deux canaux de conduction distincts symbolisés par les flèches.

Dans le cas d'une configuration des aimantations parallèles, une forte densité d'états est disponible dans l'électrode collectrice pour les spin  $\uparrow$ , ce qui génère un fort courant tunnel. Dans la configuration d'aimantations antiparallèles, la densité d'états de spin  $\uparrow$  dans l'électrode émettrice correspond à une densité d'états faible dans l'électrode collectrice. Le courant tunnel est alors limité par la densité d'états la plus faible. La TMR s'exprime alors par :

$$\text{TMR} = \frac{\Delta R}{R_P} = \frac{\Delta G}{G_{AP}} = \frac{D_e^\uparrow D_c^\uparrow + D_e^\downarrow D_c^\downarrow - D_e^\uparrow D_c^\downarrow - D_e^\downarrow D_c^\uparrow}{D_e^\uparrow D_c^\downarrow + D_e^\downarrow D_c^\uparrow} \quad (2.1)$$

où  $D_i^{\uparrow,\downarrow}$  représente la densité d'états de l'électrode  $i$  pour les spins  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ).

En posant  $P_i$  :

$$P_i = \frac{D_i^{\uparrow}(E_F) - D_i^{\downarrow}(E_F)}{D_i^{\uparrow}(E_F) + D_i^{\downarrow}(E_F)} \quad (2.2)$$

on obtient finalement :

$$TMR = \frac{2P_e P_c}{1 - P_e P_c} \quad (2.3)$$

avec  $P_{e,(c)}$ , la polarisation de l'électrode émettrice (réceptrice).

Ainsi la TMR est directement reliée aux polarisations au niveau de Fermi des matériaux ferromagnétiques qui composent les électrodes. Ce modèle prévoit donc que, plus les polarisations des métaux magnétiques sont proches de 100%, plus la valeur de la TMR sera élevée. Une autre façon de voir est de dire que la mesure de la TMR va permettre de déterminer la polarisation de matériau magnétique.

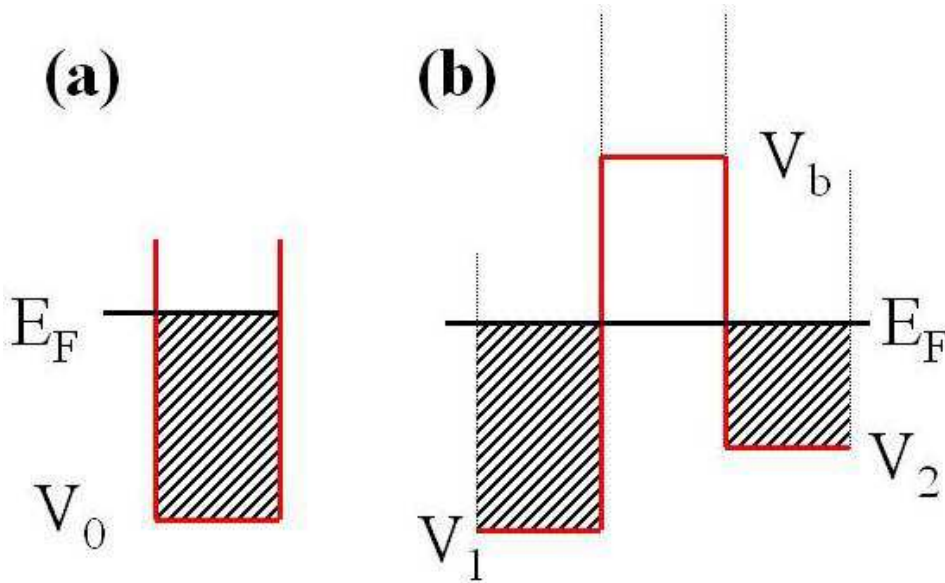
La principale critique à apporter à ce modèle est que la probabilité de transmission des électrons par effet tunnel n'est pas considérée.

### 2.1.3 Transport tunnel dans l'approximation des électrons libres

Nous allons voir comment il est possible de modéliser, en utilisant le modèle des électrons libres, le transport tunnel dans une hétérostructure FM/I/FM.

Dans un premier temps, considérons le modèle de Sommerfeld qui correspond à des électrons sans interaction dans une boîte. Il s'agit d'électrons dits libres (fig.(2.3)(a)). La résolution de l'équation de Schrödinger avec un potentiel  $V_0$  constant donne des états d'énergie  $E$  de  $V_0$  jusqu'à  $E_F$  :

$$E - V_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_z^2 + k_{\parallel}^2) \quad (2.4)$$



**FIG. 2.3:** (a) Modélisation du remplissage des niveaux pour des électrons dans une boîte de potentiel (b) modélisation du profil de potentiel pour une structure FM/I/FM qui consiste en une succession de trois boîtes telles que celle montrée en (a).

Dans un deuxième temps, on envisage des électrons d'une électrode ferromagnétique. Cette électrode est modélisée par une même boîte que celle présentée ci-dessus. Pour rendre compte du magnétisme, on considère que le potentiel est différent pour les deux directions de spin. Il vaut  $V^\uparrow$  pour les spins  $\uparrow$  et  $V^\downarrow$  pour les spins  $\downarrow$ . Les niveaux d'énergie sont alors définis, suivant la direction de spin, par <sup>1</sup> :

$$E - V_\uparrow = \frac{\hbar^2}{2m}(k_z^{\uparrow 2} + k_\parallel^2) \quad (2.5)$$

$$E - V_\downarrow = \frac{\hbar^2}{2m}(k_z^{\downarrow 2} + k_\parallel^2) \quad (2.6)$$

Dans un troisième temps, la structure FM/I/FM se modélise par 2 boîtes ferromagnétiques séparées par une troisième dont le potentiel  $V_b$  est supérieur à  $E_F$  afin d'avoir une boîte vide. On aboutit au profil de potentiel de la figure (2.3(b)). La résolution de l'équation de Schrödinger donne les vecteurs d'onde perpendiculaires au plan de la barrière, dans chaque électrode et pour la direction de spin  $\sigma$  :

<sup>1</sup>il faudrait normalement considérer des termes  $k_\parallel$  dépendant de la direction de spin mais cette contribution du spin peut être intégrée dans  $V^\uparrow$  et  $V^\downarrow$

$$k_1^\sigma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_F - V_1^\sigma) - k_\parallel^2} \quad (2.7)$$

$$k_2^\sigma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_F - V_2^\sigma) - k_\parallel^2} \quad (2.8)$$

Dans la barrière, la fonction d'onde est une onde évanescente dont le vecteur d'onde est donné par :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_b - E_F) + k_\parallel^2} \quad (2.9)$$

Le coefficient de transmission pour cette barrière vaut alors :

$$T_\parallel = \frac{16k_1\kappa^2k_2 \exp(-2\kappa d)}{\{\kappa(k_1 + k_2)[1 + \exp(-2\kappa d)]\}^2 + \{(\kappa^2 - k_1k_2)[1 - \exp(-2\kappa d)]\}^2} \quad (2.10)$$

Si les deux électrodes sont identiques alors  $k_1 = k_2 = k^\uparrow$  pour la configuration parallèle :

$$k^\uparrow = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_F - V^\uparrow) + k_\parallel^2} \quad (2.11)$$

et  $k_1 = k_2 = k^\downarrow$  pour la configuration antiparallèle :

$$k^\downarrow = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_F - V^\downarrow) + k_\parallel^2} \quad (2.12)$$

Dans le cas de jonctions tunnel parfaites, la périodicité dans le plan parallèle à l'interface FM/I est assurée. De plus, dans l'hypothèse d'une périodicité transverse, le vecteur d'onde transverse de l'électron  $k_\parallel$  est conservé. Il est alors possible d'utiliser la formule de Landauer-Büttiker [3, 4] sous sa forme :

$$G = \frac{e^2}{(2\pi)^2\hbar} \int d^2k_\parallel T(k_\parallel) \quad (2.13)$$

Un modèle couramment utilisé est le modèle de Slonczewski [5] qui est une approximation du calcul des électrons libres. La valeur de la conductance dans ce modèle est obtenue en considérant les équations (2.10) et (2.13), en intégrant sur  $k_\parallel$  et en ne conservant que les termes au premier ordre en  $1/d$  :

$$G = \frac{e^2}{4\pi\hbar} \frac{\kappa_0}{d} T(0) \quad (2.14)$$

avec  $\kappa_0 = \kappa$  tel que  $k_{\parallel} = 0$

Dans ce cas, on aboutit pour l'expression de la TMR, à un résultat similaire à celui de Jullière mais en remplaçant la polarisation  $P$  par une polarisation effective qui tient compte de la hauteur de la barrière  $V_b$  :

$$P_{eff} = P \frac{\kappa_0^2 - k_{\uparrow}k_{\downarrow}}{\kappa_0^2 + k_{\uparrow}k_{\downarrow}} \text{ avec } P = \frac{k_{\uparrow} - k_{\downarrow}}{k_{\uparrow} + k_{\downarrow}} \quad (2.15)$$

Le modèle de Jullière n'est autre que la limite du modèle de Slonczewski pour une hauteur de barrière très grande.

#### 2.1.4 Influence de la structure de bandes des électrodes

Avant d'aller plus loin dans les explications, nous voulons définir quelques conventions permettant de clarifier le propos. Dans la suite de ce manuscrit, nous remplacerons :

- conductance des spins  $\uparrow$  en configuration d'aimantations parallèles par conductance majoritaire
- conductance des spins  $\downarrow$  en configuration d'aimantations parallèles par conductance minoritaire
- conductance de spins  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ) en configuration d'aimantations antiparallèles par conductance antiparallèle (valable dans le cas de deux électrodes identiques)

Le modèle des électrons libres s'applique difficilement aux matériaux ferromagnétiques réels monocristallins qui présentent une structure de bandes complexe. Mac Laren et collaborateurs [6] proposent des calculs de la conductance tunnel par l'approche LKKR (Layer Korringa Kohn Rostoker), pour le système Fe/barrière/Fe en considérant la structure de bandes réelle du Fe volumique. La barrière, quant à elle, a un profil rectangulaire. Si on considère cette structure de bandes, les électrons qui tunnellent sont décrits par des états de Bloch et le coefficient de transmission  $T$  décrit la diffusion de ces états de Bloch à travers la barrière. Les résultats pour les deux configurations d'aimantation sont comparés à ceux obtenus avec le modèle des électrons libres (fig.2.4).

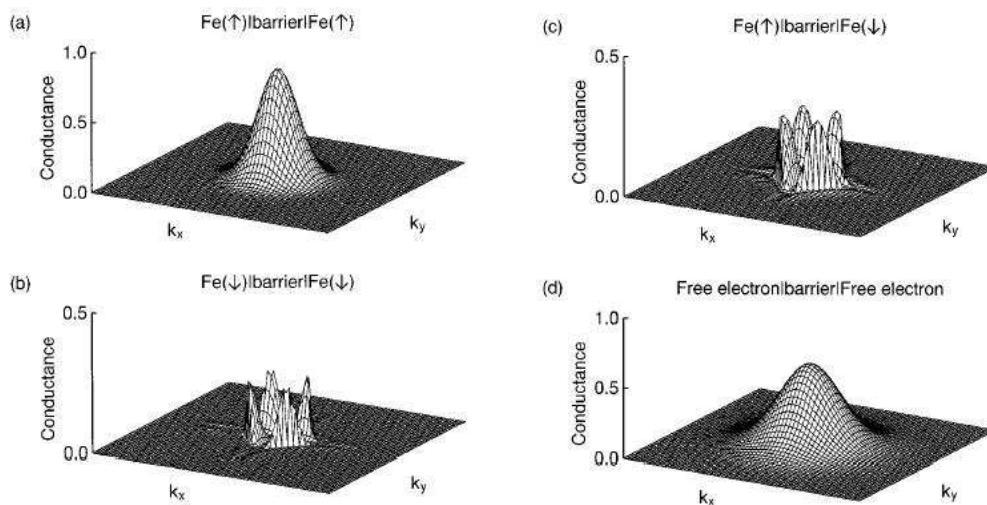


FIG. 2.4: Distribution calculée de la conductance tunnel sur la première zone de Brillouin pour  $Fe|barrière|Fe$ . (a) canal majoritaire pour une configuration d'aimantations parallèles (b) canal minoritaire pour configuration d'aimantations parallèles (c) une configuration d'aimantations antiparallèles et (d) distribution pour les électrons libres pour une configuration d'aimantations antiparallèles. D'après [6].

Tout d'abord, de façon générale, la distribution de courant est plus localisée que pour les électrons libres. L'allure reste la même dans le cas de la conductance majoritaire et des aimantations parallèles. En revanche, la conductance pour le canal minoritaire est bien différente de la conductance des électrons libres. En effet, de forts pics de conductance apparaissent et ils ne sont plus localisés en centre de zone. Ces pics reflètent le détail de la structure de la bande minoritaire du Fe au niveau de Fermi. Les mêmes remarques d'allure sont valables pour la configuration d'aimantations antiparallèles. Comme le canal majoritaire a une structure de bande moins complexe que le canal minoritaire, la conductance reflète les caractéristiques du canal de spin minoritaires.

En plus de ces simulations de conductance, l'influence de l'épaisseur de la barrière a été étudiée. La tendance observée est, à hauteur de barrière constante, une décroissance exponentielle de la conductance avec un taux indépendant de la direction de spin quand l'épaisseur augmente.

Finalement, ces calculs montrent que le modèle des électrons libres est insuffisant pour décrire le courant tunnel entre deux électrodes de Fe puisque la prise en compte de la structure réelle de bandes du Fe fait apparaître de nouvelles caractéristiques dans la conductance. Dans ce travail, la barrière a été modélisée par une simple marche de potentiel. Une vision encore plus élaborée et plus proche du réel serait l'intégration dans le modèle de la nature chimique de la barrière.

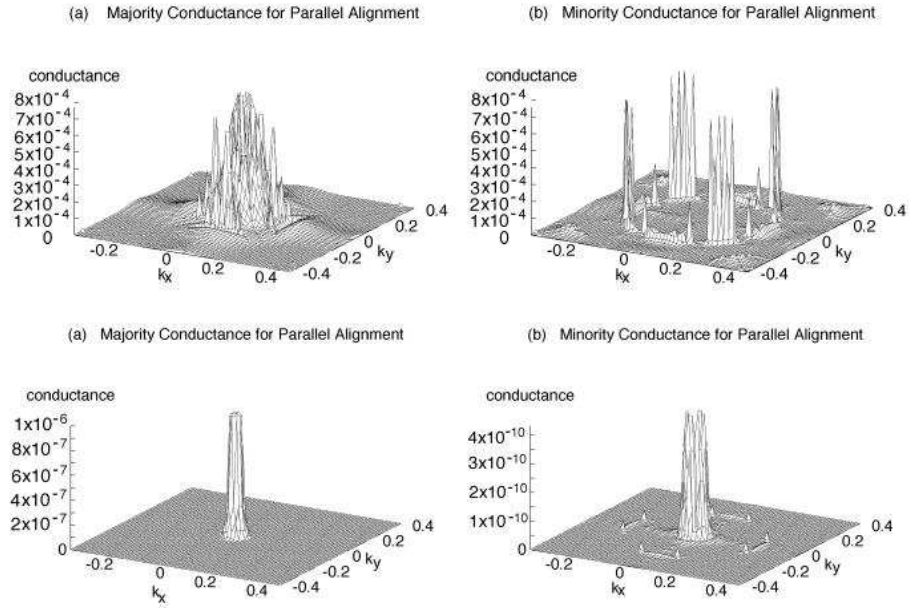


La structure électronique de tricouches Fe|semiconducteur(SC)|Fe a été calculée pour SC=Ge ou GaAs [7]. De fortes redistributions de charge ont lieu aux interfaces Fe/SC modifiant de façon significative la structure électronique sur plusieurs couches. Ce résultat suggère la nécessité de prendre en compte la nature de la barrière afin de voir l'influence sur le transport tunnel.

### 2.1.5 Symétrie des états de Bloch et efficacité d'injection/extraction

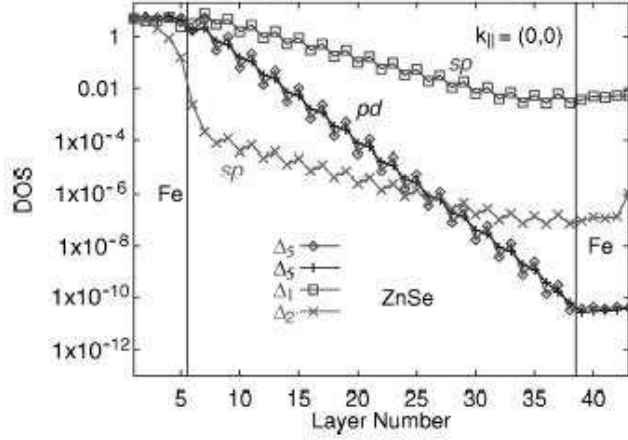
Dans la continuité de leur travail présenté au paragraphe précédent, Mac Laren et collaborateurs se sont penchés sur le système Fe(100)|ZnSe(100)|Fe(100), en considérant la structure de la barrière en plus de la structure de bande du Fe [8]. Ce travail peut être considéré comme précurseur dans le domaine car il pose un certain nombre de concepts du transport tunnel dépendant du spin dans les systèmes monocristallins.

En comparaison avec le système Fe|barrière rectangulaire|Fe, le système Fe|ZnSe|Fe(001) présente des résultats globalement identiques pour des épaisseurs de ZnSe faibles (fig. 2.5). En revanche, pour de fortes épaisseurs de ZnSe, des différences notoires apparaissent. En effet, la forme générale des conductances est globalement la même en conductance majoritaire et minoritaire à faible épaisseur de ZnSe. On remarque juste que ces conductances sont plus "structurées", en ce sens qu'elles présentent des pics en conductance majoritaire qui n'apparaissent pas pour une barrière rectangulaire et que les pics en conductance minoritaire sont cette fois plus prononcés. Ces différences sont liées à la prise en compte du diagramme de bande de ZnSe et ne nous étonnent donc pas. Toujours pour de fortes épaisseurs de ZnSe, les conductances tunnel sont fortement affectées contrairement au cas de la barrière rectangulaire : les conductances majoritaire et minoritaire s'affinent très sensiblement autour de la direction d'injection normale aux interfaces ( $k_{\parallel}=0$ ) et surtout une forte asymétrie apparaît. Alors que la conductance majoritaire reste conséquente, la conductance minoritaire s'écroule. Il existe donc un fort filtrage en spin. Pour faire le lien avec ce qui précède, la grande différence ici repose sur un coefficient d'atténuation à travers la barrière qui dépend du canal de conduction. La conséquence immédiate est que la magnétorésistance tunnel augmente quand l'épaisseur de la barrière augmente. Elle atteint pour ce système une limite de 100%. Ce tout premier résultat va à l'encontre de toutes les observations faites dans les systèmes à base de barrière isolante amorphe pour lesquels la TMR diminue quand l'épaisseur de l'isolant augmente.



**FIG. 2.5:** *Conductance tunnel majoritaire (à gauche) et minoritaire (à droite) pour une configuration d'aimantations parallèles dans le cas d'une faible épaisseur de barrière (en haut) et d'une forte épaisseur de barrière (en bas). D'après [8].*

Une étude plus précise du taux de décroissance dans la barrière montre que celui-ci est fonction de la symétrie des états de Bloch à l'énergie de Fermi. De plus, le coefficient d'extraction/injection aux interfaces que nous allons définir est aussi fonction de cette symétrie. Pour comprendre cela, appuyons-nous sur la figure 2.6.



**FIG. 2.6:** Densité d'états pour chaque état de Bloch majoritaire dans une configuration d'aimantations parallèles et pour  $k_{\parallel} = 0$  pour le système monocristallin  $Fe(100)/ZnSe(100)/Fe(100)$ . D'après [8].

Cette figure représente la densité d'états calculée pour chaque état de Bloch majoritaire dans une configuration d'aimantations parallèles et pour  $k_{\parallel} = 0$ . Cette dernière condition est justifiée par le fait qu'à forte épaisseur, la conductance est dominée par les états à  $k_{\parallel} = 0$ . La densité d'états est donnée pour différents endroits de la structure tri-couche (électrode ou barrière). Ce qui frappe au premier abord, ce sont les trois taux de décroissance dans la barrière fonction du moment angulaire. La décroissance de la densité d'états dans ZnSe est plus lente pour les électrons à caractère  $s$  et plus rapide pour les électrons à caractère pur  $d$ . En plus de cette atténuation dans la barrière, il faut aussi considérer l'efficacité du raccordement à l'interface FM/SC. Un mauvais raccordement à l'interface correspond à une mauvaise injection de spin qui se caractérise par une chute de la densité d'états à l'interface. Par exemple, dans le canal majoritaire, les états de symétrie  $\Delta_1$  à caractère  $s$  se couplent bien avec les états  $sp$  dans la barrière qui ont un faible taux de décroissance. En revanche, les états  $\Delta_2'$  avec un caractère purement  $d$  se couplent très mal avec les états  $sp$  de la barrière. Aussi, l'injection de ces électrons dans la barrière est très faible. Par conséquent, outre le taux d'atténuation dans la barrière, l'efficacité du raccordement à l'interface est un paramètre qui va jouer sur les propriétés du transport.

De façon générale, les bandes à caractère  $s$  se raccordent mieux à l'interface et décroissent plus lentement dans la barrière que les autres électrons à symétrie différente. Pour Fe, Co et Ni, les états majoritaires au niveau de Fermi sont plus à caractère  $s$  que les états minoritaires qui sont principalement à caractère  $d$ . Au vu de ce qui vient d'être dit, la conductance majoritaire sera donc plus grande que la conductance minoritaire et donc sa décroissance en fonction de l'épaisseur de ZnSe sera plus lente.

Enfin, une nouvelle piste est ouverte grâce à ce travail. Les calculs montrent que cette asymétrie des conductances en fonction de l'épaisseur du semiconducteur est fonction de l'orientation cristallographique des plans parallèles aux interfaces. Si par exemple, on compare la structure de bandes du Fe pour les directions [100],[110] et [111], les bandes majoritaires ont toutes un caractère  $s$  quelle que soit l'orientation cristallographique. Par contre, seule la direction [100] ne présente pas de bande de cette symétrie pour les électrons minoritaires. Ainsi, sur les trois directions étudiées, la direction [100] aura la plus forte asymétrie de conductance.

En résumé, ce travail souligne l'importance de la symétrie des états de Bloch, de leur raccordement aux états évanescents dans la barrière et de l'importance des différents taux d'atténuation. Enfin, l'influence de l'orientation cristallographique est mise en avant. Les résultats les plus prometteurs en terme de magnétorésistance élevée sont attendus pour les plans (100).

## 2.1.6 Structure de bandes complexes de l'isolant

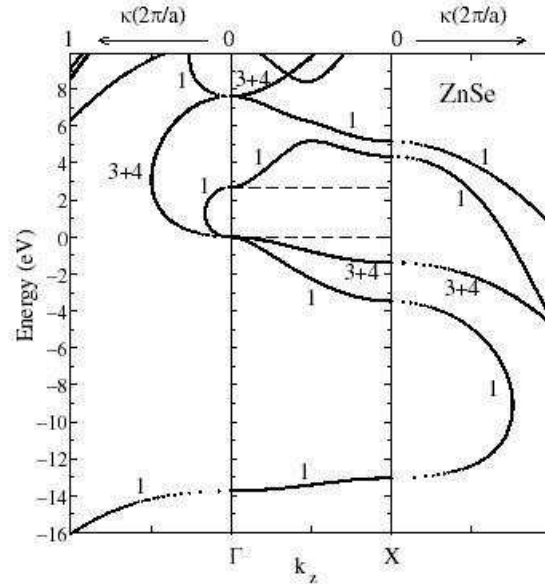
Dans ce paragraphe, nous allons montrer que le courant tunnel à travers l'isolant ou le semi-conducteur peut être compris en terme de MIGS ( Metal Induced Gap States) et que les propriétés du transport dans les structures FM/I ou SC/FM peuvent être déterminées en s'appuyant sur la structure de bandes complexes de l'isolant (ou semiconducteur).

Un cristal infini peut être représenté par un potentiel périodique. Dans ce cas, les solutions de l'équation de Schrödinger sont des fonctions de Bloch de vecteur d'onde  $k$  réel. Une surface ou une interface correspond à une rupture de symétrie, le potentiel change brusquement. Les solutions de l'équation de Schrödinger pour le cristal semi-infini sont des fonctions d'ondes de vecteur d'onde complexe qui satisfont aux conditions de raccordement avec une autre fonction d'onde en dehors du cristal. La partie imaginaire du vecteur d'onde confère à la fonction d'onde un caractère évanescent dans la direction perpendiculaire à la surface (ou interface). Pour une interface métal(M)/isolant(I) ou métal/semiconducteur(SC), le niveau de Fermi se trouve dans le gap de l'isolant. Pour une jonction M/I ou SC/M, les états métalliques à l'énergie de Fermi qui sont responsables du courant tunnel se raccordent aux états de l'isolant de vecteur d'onde complexe. On peut séparer le vecteur d'onde en deux parties : une partie égale à  $k_{\parallel}$ , parallèle à l'interface et conservée lors du processus de diffusion (on considère l'interface parfaite) et une partie égale à  $k_z$  telle que  $k_z = q + i\kappa$ .  $\kappa$  est le taux de décroissance dans la barrière. Autrement dit, la décroissance de la fonction d'onde est en  $\exp(-\kappa z)$ . Les MIGS sont donc des ondes de Bloch issues du métal et évanescents dans l'isolant avec un vecteur d'onde complexe  $(k_{\parallel}, k_z)$ .

Dans les limites des fortes épaisseurs de barrière, seuls les états à faible taux de décroissance dans l'isolant contribuent au courant tunnel. La détermination du taux de

décroissance minimum  $\kappa_{min}$  ainsi que sa symétrie permet de connaître les états qui vont prédominer dans le transport tunnel. La symétrie correspondant à cet état est primordiale puisque seuls les états provenant du métal et de même symétrie peuvent s'y raccorder. Pour déterminer ce taux minimum de décroissance, on trace le diagramme de bandes complexes de la barrière. La figure (2.7) représente la structure de bandes complexes du semiconducteur ZnSe(100) pour  $k_{\parallel} = 0$ . Elle est composée de trois panneaux. Le panneau central représente la structure de bande "traditionnelle" dans la direction  $\Gamma X$ . Les panneaux de gauche et de droite représentent les variations du vecteur d'onde complexe  $k_z$  pour des valeurs de  $q$  fixées. Examinons ces bandes. Si on regarde la symétrie, les bandes complexes ont la symétrie des bandes réelles auxquelles elles sont raccordées. Choisissons une énergie dans le gap. Dans cet exemple, la bande qui aura le plus petit  $\kappa$  sera celle de symétrie  $\Delta_1$  connectée du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction. Pour la boucle de symétrie (3+4), les valeurs de  $\kappa$  sont plus grandes. Il en est de même pour les autres bandes complexes de symétrie  $\Delta_1$  pour des énergies comprises dans le gap.

Une autre façon simple de comprendre cela est de remarquer que, sur le diagramme de bandes de l'isolant, le gap dans l'oxyde est beaucoup plus grand pour les électrons de symétrie  $\Delta_5$  que pour les électrons de symétrie  $\Delta_1$ . Or, puisque la TMR est proportionnelle à  $\exp(-2\kappa d)$  alors, on déduit rapidement que ces derniers électrons seront moins atténués que les premiers. A partir de là, nous allons essayer de comprendre le transport tunnel dans le système Fe(100)/ZnSe/Fe(100).



**FIG. 2.7:** Structure de bandes complexes pour ZnSe(001) pour  $k_{\parallel} = 0$  et pour  $q = 0$  (à gauche) et  $q = \frac{2\pi}{a}$  (à droite). D'après [9].

Pour une faible tension appliquée à la jonction FM/SC/FM, les électrons qui vont participer au courant tunnel sont ceux proches du niveau de Fermi. Les états pertinents pour le tunnel sont ceux autour du point  $\Gamma$ . Nous avons vu que la boucle correspondant à  $\kappa_{min}$  est de symétrie  $\Delta_1$ . Pour qu'un électron du Fe tunnelle via cet état, il est nécessaire que lui aussi possède cette symétrie afin que le raccordement soit possible. Pour l'électrode de Fe, la direction [100] correspond à la direction  $\Gamma - H$ . Si on regarde la structure de bandes dans cette direction, on remarque qu'il y a les états  $\Delta_1$  à  $E_F$  mais seulement pour la bande des électrons de spin majoritaires. Le Fe(100) est demi-métallique au regard de cette symétrie. Ces états vont alors se coupler à ceux de ZnSe à l'énergie de Fermi et passer à travers la barrière. Les électrons d'autres symétries seront filtrés par des épaisseurs de barrière suffisantes. Pour avoir un ordre de grandeur, le régime asymptotique est atteint pour ZnSe à 24 monocouches. Cet électron qui a traversé la barrière doit ensuite se raccorder à un état disponible et de même symétrie de la deuxième électrode. Si la configuration d'aimantation est parallèle alors il peut se coupler à un autre état de symétrie  $\Delta_1$ . Par contre, si la configuration est antiparallèle, il n'y plus de bande  $\Delta_1$  à  $E_F$  et donc la conductance est nulle. Ces arguments concernant l'état à  $\kappa_{min}$  sont exactes pour  $k_{\parallel} = 0$ . Cependant, ils sont aussi valables pour  $k_{\parallel}$  autour du point  $\Gamma$  où  $\kappa$  est très proche de  $\kappa_{min}$  pour des raisons de continuité.

Cette analyse est exactement en accord avec les résultats obtenus ci-dessus par Mac Laren et collaborateurs [8]. En effet, nous avons vu plus haut que dans le cas d'une configuration parallèle, la transmission des électrons de spin majoritaires est concentrée autour de  $k_{\parallel} = 0$  et de plus en plus concentrée à mesure qu'on augmente l'épaisseur de la barrière. De plus, la faible transmission des électrons de spin minoritaire est confinée dans un anneau centrée en  $k_{\parallel} = 0$ . Ceci correspond aux états qui n'ont pas une assez faible valeur de  $\kappa$  et qui ont une symétrie différente de  $\kappa_{min}$  et qui se raccordent assez mal. Pour expliquer les résultats dans la configuration antiparallèle, le même type d'argument permet d'expliquer les résultats.

En conclusion, nous venons de voir qu'il est possible de sortir des conclusions probantes sur le transport tunnel dans les jonctions de type FM/I ou SC/FM grâce à l'étude de la structure de bandes des électrodes couplée à l'étude de celle de l'isolant (ou SC) mais représentée dans l'espace complexe.

### 2.1.7 Effet de la présence d'états de résonance interfaciale

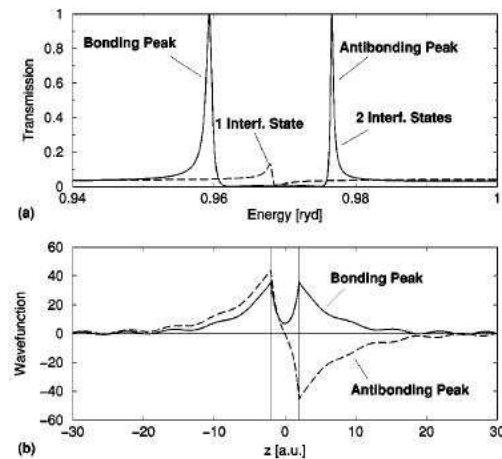
La densité d'états du Fe(100) présente un état de surface pour les électrons de spin minoritaire [10]. Nous allons voir que la présence de ces états d'interface joue sur la transmission tunnel et que ces états peuvent, dans certains cas, dominer le transport.

Tous les calculs *ab initio* [8, 11, 12] de la conductance dans l'espace des  $k_{\parallel}$  pour les systèmes monocristallins montrent des pics très intenses et très fins pour certaines valeurs de  $k_{\parallel}$  discrètes. Ils sont appelés "pics" ou "point chauds" ("spikes" ou "hot spots" en an-

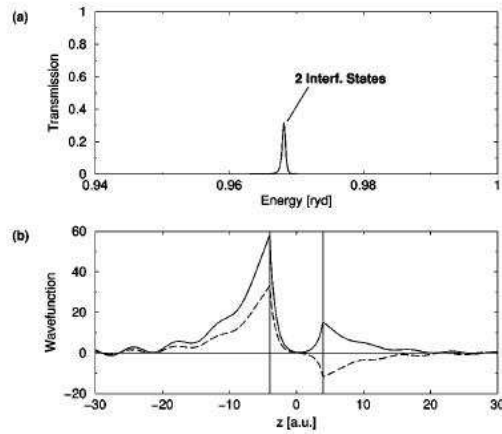
glais). Les électrons correspondant à ces valeurs du vecteur d'onde traversent la barrière avec très peu d'atténuation tandis que les autres électrons sont fortement atténués. Remarquons que cet effet n'a lieu que pour la conductance minoritaire dans la configuration d'aimantations parallèles. Cet effet domine les caractéristiques tunnel dans le régime des épaisseurs intermédiaires. Dans le régime asymptotique, le comportement est déterminé par la structure de bandes complexes de l'isolant.

Un modèle analytique a été proposé afin de montrer que ces points chauds n'apparaissent que dans le cas d'une barrière symétrique ou presque symétrique. De plus, leur origine provient de la formation d'hybridation liante et antiliante des états d'interfaces de chaque côté de la barrière.

Pour comprendre ce point, intéressons-nous au système Co(cfc)/vide/Co. D'une part, dans le cas d'une barrière de faible épaisseur et symétrique, deux pics de forte transmission sont observables lorsque deux états d'interface existent (fig. 2.8). Les fonctions d'onde correspondant aux énergies de ces pics (fig. 2.8) ont la même amplitude de chaque côté de la barrière signifiant que la probabilité de présence est la même de chaque côté. Elle est maximale aux interfaces. Ainsi, un électron dans cet état a autant de chance de se trouver d'un côté que de l'autre de la barrière. La transmission est totale, la barrière apparaît transparente à l'électron. Pour de plus fortes épaisseurs, un seul pic de forte transmission est observé. Cependant, cette transmission n'est plus totale (égale à un). La fonction d'onde correspondant (fig. ??) est fortement asymétrique.



**FIG. 2.8:** Résultats du modèle analytique pour une barrière fine. En haut : transmission en fonction de l'énergie pour un état d'interface et pour deux états d'interface et une barrière symétrique. En bas : fonction d'onde correspondant aux énergies des pics de transmission dans le cas de 2 états d'interfaces. D'après [13].



**FIG. 2.9:** Résultats du modèle analytique pour une barrière d'épaisseur intermédiaire. En haut : transmission en fonction de l'énergie pour deux états d'interface et une barrière symétrique. En bas : fonction d'onde correspondant à l'énergie du pic de transmission. D'après [13].

L'influence du nombre d'états d'interfaces sur la transmission est synthétisée à la figure 2.10. Sans état d'interface, la transmission décroît exponentiellement en accord avec le comportement "classique". La présence d'un état d'interface augmente sensiblement cette transmission et conserve la décroissance exponentielle. Par contre, le comportement observé dans le cas de deux états d'interface, c'est-à-dire dans le cas d'une barrière symétrique, est complètement différent des deux autres. On observe deux régimes. La transmission est d'abord maximale et indépendante de l'épaisseur de la barrière puis dans le régime des épaisseurs "intermédiaires" la transmission chute rapidement.

Les pics de transmission ne sont observés que dans le cas d'une barrière symétrique. Ainsi peut-on s'attendre à les voir disparaître lors de l'application d'un potentiel aux bornes de la jonction d'une part et lorsque les interfaces sont rugueuses d'autre part, puisque cette rugosité tue les états d'interfaces.



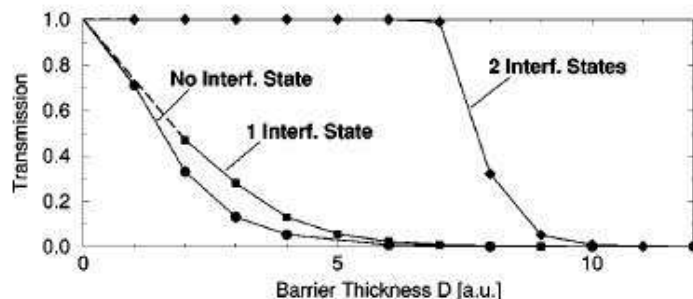


FIG. 2.10: Dépendance en épaisseur du maximum de la transmission aux énergies de résonance pour zéro, un ou deux états d'interfaces. D'après [13].

### 2.1.8 Conclusion

Nous venons de voir que le processus tunnel dans les systèmes totalement monocristallins de type FM/I/FM ne peut plus s'expliquer en terme de modèle de Jullière ou de modèle des électrons libres comme c'est le cas pour les barrières amorphes. Mais il est décrit par un modèle basé sur la symétrie des états de Bloch des électrodes ferromagnétiques et sur la structure de bande complexe de l'isolant.

## 2.2 Rôle des interfaces dans le transport tunnel dépendant du spin

Toutes les simulations présentées au paragraphe précédent sont réalisées pour des jonctions tunnel parfaites en considérant le régime ballistique. Ce caractère idéal n'est jamais justifié au regard des systèmes réels avec lesquels doivent travailler les expérimentateurs. Des paramètres supplémentaires tels que la rugosité interfaciale, la présence d'impuretés dans la barrière et autres types de désordre comme l'interdiffusion, la ségrégation d'espèces chimiques ou encore la présence de lacunes, perturbent les propriétés du système. En particulier, la nature chimique des interfaces peut modifier significativement les propriétés du transport tunnel. C'est ce que nous allons illustrer, au travers de quelques exemples, dans la section suivante.

### 2.2.1 Influence de la nature des liaisons chimiques à l'interface

Les premières mesures de polarisation des métaux 3d à l'aide de tricouches FM/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  donnaient des valeurs de polarisation positive quel que soit le matériau ferromagnétique étudié [14]. Ce résultat est contradictoire avec le fait que le Co possède une polarisation négative au niveau de Fermi puisque la bande des électrons majoritaires est complètement remplie. Pour tenter de trouver une réponse à cette contradiction apparente, Tsymbal et

Pettifor en 1997 modélisent et étudient l'influence de la nature des liaisons chimiques à l'interface FM/I sur la conductance tunnel pour un système FM/I/NM (NM= matériau non magnétique) avec FM= cfc Co(001) ou cc Fe(001) dans le régime ballistique [15]. Les contributions à la conductance tunnel des différents types d'électrons ( $s$ ,  $p$  ou  $d$ ) sont analysées en changeant le type des liaisons de valence à l'interface ( $ss\sigma$ ,  $sp\sigma$  ou  $sd\sigma$ ). Pour le Co et pour les liaisons  $ss\sigma$ , seuls les électrons  $s$  participent au transport tunnel et la polarisation est positive. Dans le cas des liaisons  $sd\sigma$ , la contribution des électrons  $d$  est dominante ce qui a pour conséquence de réduire la polarisation du courant tunnel et amène à un changement de signe de celle-ci. Puisque les liaisons entre le Co et l'alumine sont du type  $ss\sigma$ , ceci explique les valeurs positives mesurées pour le Co. Pour le Fe(100) cc, la polarisation est de 45% mais chute à 8% si on élimine les liaisons de type  $sd\sigma$  qui favorisent le tunnel des électrons  $d$ . Ainsi, les auteurs soulèvent la nécessité de prendre en compte les liaisons chimiques entre le matériau ferromagnétique et l'isolant. Ils entrevoient la possibilité que cette mesure de polarisation dépende de la nature de la barrière.

### 2.2.2 Influence de la nature de la barrière

Le travail théorique présenté au paragraphe précédent met en exergue la forte influence de la nature des liaisons chimiques à l'interface FM/I. Les travaux de De Teresa *et al.* [16] corroborent ces résultats. Pour des jonctions tunnel magnétiques épitaxiées de composition Co/SrTiO<sub>3</sub>/LaSrMnO<sub>3</sub>, une forte TMR négative à très faible tension est obtenue, amenant à la conclusion que la polarisation du Co est négative ( la manganite est un demi-métal qui sert dans cette structure d'analyseur de spin). Simultanément, des mesures de TMR négatives sont obtenues pour des jonctions Co/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Co pour lesquelles la barrière est amorphe [17]. L'influence de la nature de la barrière est claire. La polarisation en spin du matériau magnétique seul n'est plus un paramètre pertinent. Le couple FM/I doit être considéré comme un seul élément où les propriétés de l'interface jouent un rôle clef dans les mécanismes de transport tunnel.

Des calculs de structure électronique pour une tricouche Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co comprenant une barrière amorphe sont trop complexes. Pour mener à bien ce genre de calculs, il faut augmenter la symétrie. Oleinik et collaborateurs ont cherché à trouver un compromis en intégrant des paramètres qui restent pertinents par rapport aux expériences tout en conservant une structure monocristalline [12]. Dans ce cas, la polarisation en spin de la densité d'états dans la barrière est positive. Ceci signifie que la polarisation du courant tunnel doit également être positive en accord avec les expériences. Ce résultat est confirmé par une étude semi-quantitative réalisée sur des interfaces métal de transition/ barrière d'alumine amorphe [18].

### 2.2.3 Influence de l'oxydation à l'interface FM/I

Les expérimentateurs, quant à eux, doivent faire face à des problèmes concrets qui limitent leur champ d'investigation. Par exemple et de façon générale, la barrière d'alumine est obtenue par oxydation plasma d'une fine couche d'aluminium. Les paramètres d'oxydation sont déterminants dans l'obtention d'une valeur "acceptable" de la TMR. En effet une sur ou sous-oxydation peut amener à des valeurs faibles de TMR [19]. Une autre contrainte expérimentale provient de l'environnement d'élaboration des multicouches. Bien que les échantillons soient préparés sous vide secondaire pour les bâtis de pulvérisation cathodique et sous ultra-vide pour l'épitaxie par jets moléculaires, des espèces chimiques polluantes peuvent venir s'adsorber à la surface des couches. Citons comme exemple, l'adsorption d'oxygène à la surface des métaux de transition. Il a été montré qu'une couche d'oxygène déposée sur une couche de Fe cc (100) inverse la polarisation en spin amenant à une polarisation positive dans le vide causé par le fort décalage d'échange des états antiliants de l'oxygène [20]. Une conclusion similaire est obtenue en étudiant la polarisation du courant tunnel dans une structure Co/O/vide/Al ou une monocouche d'oxygène est déposée à la surface (111) du Co fcc [21,22]. La figure 2.11 représente la transmission dans l'espace  $k_{\parallel}$  pour une surface propre et une surface oxydée à travers la barrière faite du vide vers l'électrode d'Al. Pour une surface de cobalt propre, la polarisation est négative et vaut -60%. Les électrons majoritaire dominant la conductance à forte épaisseur. Pour la surface oxydée, la conductance minoritaire est filtrée par la couche d'oxygène. La polarisation de spin est alors de 100%.

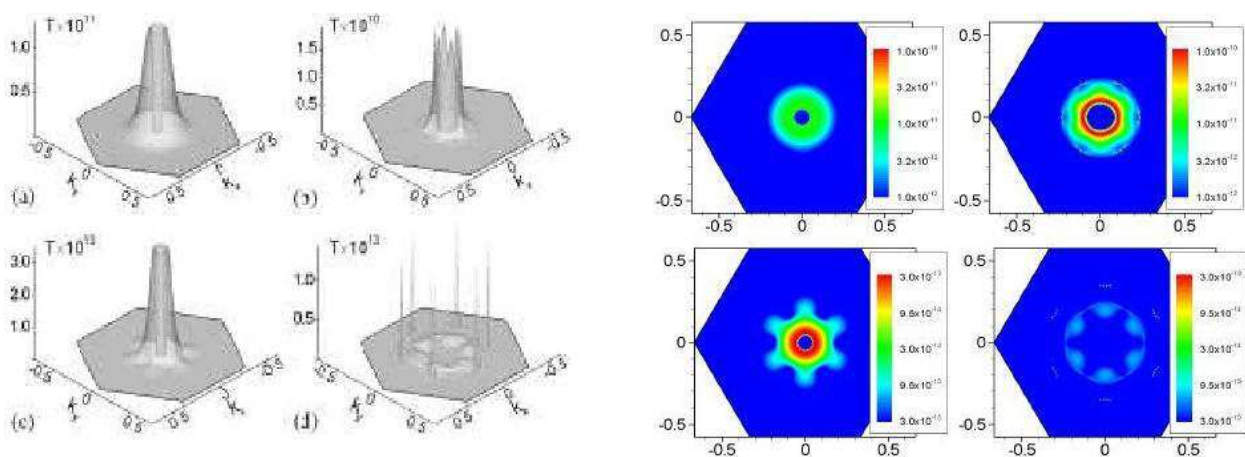
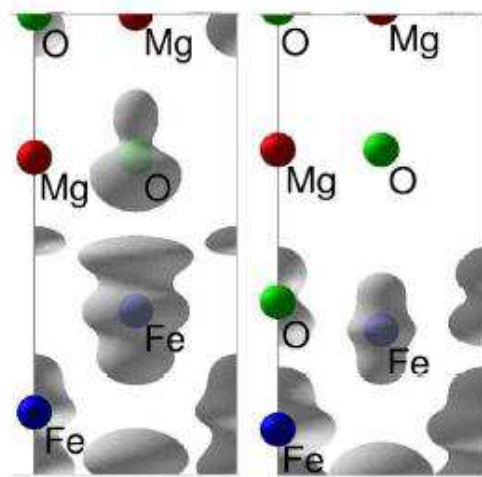


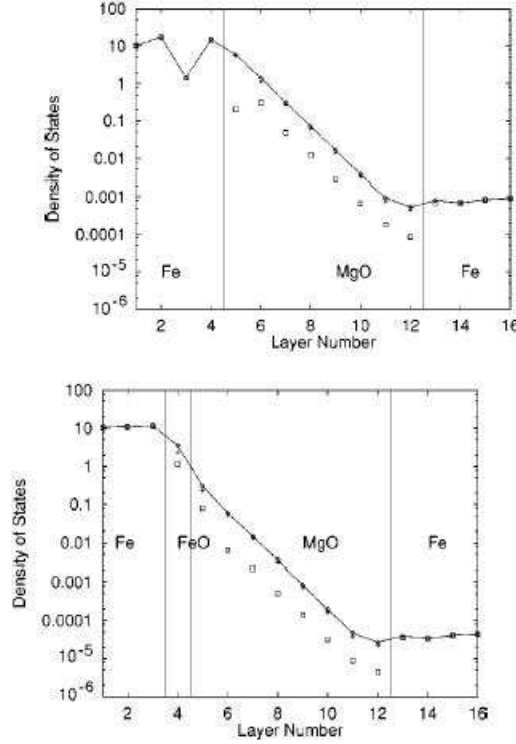
FIG. 2.11: En haut : Transmission dans l'espace  $k_{\parallel}$  pour une surface de Co(111) à travers le vide vers une électrode d'Al pour une surface propre pour les spins majoritaires (à gauche) et pour les spins minoritaires (à droite) et représentation 2D couleurs correspondante. En bas : même légende pour une surface oxydée. D'après [21, 22].

Enfin, un autre exemple permet d'illustrer le rôle des interfaces : si on insère une couche de FeO à l'interface Fe/MgO dans le système Fe/MgO/Fe(100), la TMR est réduite d'un

ordre de grandeur [23]. L'insertion d'atomes d'oxygène dans le plan interfacial de Fe induit une forte réduction de la densité d'états des atomes de Fe au niveau de Fermi (fig. 2.12). La réduction du couplage des états de symétrie  $\Delta_1$  (à caractère s, p et d) avec la barrière va réduire le courant tunnel du canal de spin majoritaire et par conséquent, va réduire le filtrage en spin et donc la TMR. On retrouve dans cet exemple la notion d'efficacité d'injection dans la barrière. Ceci est illustré à la figure (2.13) pour une configuration d'aimantations parallèles, dans laquelle on peut voir clairement la chute de la densité d'états tunnel lors du passage dans la couche de FeO vers la barrière. Par contre, aucun problème d'extraction de spin n'est observé de la barrière vers la couche de Fe. Le courant tunnel est cependant peu affecté par la présence de cette couche pour la configuration antiparallèle (conduction  $\Delta_5$ ). Il en résulte ainsi une baisse de la TMR par rapport à une interface parfaite.



**FIG. 2.12:** Densité d'états partielle au niveau de Fermi attribuée à l'état  $\Delta_1$  dans le canal de spin majoritaire proche de l'interface sans couche de FeO (à gauche) et avec FeO (à droite). D'après [24].



**FIG. 2.13:** Densité d'états tunnel pour  $k_{\parallel} = 0$  pour  $Fe(100)$ -8 monocouches  $MgO$ -  $Fe(100)$  (en haut) et  $Fe(100)$ - $FeO$ -8 monocouches  $MgO$ -  $Fe(100)$  (symboles connectés). D'après [24].

## 2.2.4 Comment définir la polarisation de spin ?

De façon générale et indépendamment de toute méthode de mesure, la polarisation d'un matériau ferromagnétique se définit comme étant :

$$P_i = \frac{D_i^{\uparrow}(E_F) - D_i^{\downarrow}(E_F)}{D_i^{\uparrow}(E_F) + D_i^{\downarrow}(E_F)} \quad (2.16)$$

où  $D_i^{\uparrow,\downarrow}$  représente la densité d'états de l'électrode  $i$  pour les spins  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). Jullière relie cette polarisation à la TMR [1]. Ceci laisse entendre que la mesure de la TMR donne accès à la polarisation telle qu'elle vient d'être définie. Toutefois, nous venons de voir au premier paragraphe que ce modèle est inadéquat pour décrire le transport tunnel dans les systèmes épitaxiés. Par ailleurs, les mesures de transport tunnel d'un FM vers un supraconducteur donnent des résultats différents suivant la nature de la barrière. Ainsi, la polarisation a-t-elle été redéfinie pour prendre en compte ce paramètre. Ces expériences fournissent en réalité, la polarisation :

$$P_T = \frac{D_i^{\uparrow}(E_F)|T^{\uparrow}|^2 - D_i^{\downarrow}(E_F)|T^{\downarrow}|^2}{D_i^{\uparrow}(E_F)|T^{\uparrow}|^2 + D_i^{\downarrow}(E_F)|T^{\downarrow}|^2} \quad (2.17)$$

où  $|T^{\uparrow,\downarrow}|$  représentent les éléments de matrice de transfert des fonctions d'onde à l'interface en fonction de la direction du spin. Ceci signifie que les mesures tunnel ne donnent pas accès à la *polarisation* au sens où on l'entend habituellement (éq.2.16) mais à une *polarisation tunnel*. Il faut bien voir que même la définition donnée en (2.17) reste approximative puisqu'il faudrait tenir compte, pour les systèmes monocristallins, de la symétrie des électrons qui joue sur le comportement dans la barrière. La seule méthode donnant accès à la polarisation "réelle" d'un matériau ferromagnétique, est la mesure de photoémission résolue en spin. Dans la suite de ce manuscrit, nous prendrons toujours garde à bien préciser s'il s'agit de polarisation ou de polarisation *tunnel*.

### 2.2.5 Conclusion

Ce paragraphe accentue l'idée qu'il ne faut plus considérer l'électrode et la barrière comme deux éléments distincts mais plutôt comme un couple dont les deux éléments sont interdépendants. Les types de liaisons chimiques, à l'interface conditionnent les propriétés du tunnel. Effectivement, elles "sélectionnent" les électrons qui vont traverser par effet tunnel modifiant ainsi parfois de façon drastique les caractéristiques du transport.

## 2.3 Contexte et objectifs du travail de thèse

### 2.3.1 Les matériaux d'avenir

Jusqu'ici, cette introduction nous a permis de souligner l'importance de la polarisation tunnel. Plus elle est élevée, plus la TMR présente de fortes valeurs. L'expérience accumulée ces vingt dernières années en matière d'élaboration et d'optimisation de jonctions tunnel magnétiques à base de barrière amorphe, a permis d'aboutir à une valeur de TMR maximum de 70% à température ambiante, à partir d'électrode de CoFeB [25]. La facilité et la rapidité d'élaboration de ces structures sont un avantage certain pour les applications industrielles. Cependant, ceci semble être la limite supérieure.

D'autres matériaux tels que les demi-métaux suscitent l'intérêt des chercheurs de part leur polarisation de 100% au niveau de Fermi. Ils font alors entrevoir un fort potentiel. Aujourd'hui, un des résultats les plus marquants est obtenu avec des manganites à structure perovskite : des valeurs de TMR de 1800% ont été mesurées sur

$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{2/3}\text{TiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{2/3}\text{TiO}_3$  à 4K [26]. Malgré cette TMR énorme, des applications à partir de ces matériaux ne sont envisageables uniquement si une forte TMR persiste à température ambiante. Or, toutes les études faites sur des jonctions tunnel à base de manganites ont montré que la magnétorésistance tunnel décroît rapidement quand la température augmente et s'annule pour une température inférieure à l'ambiante [27–29]. De plus, la température de Curie reste relativement faible puisqu'elle atteint au maximum 400 K et ce, même en jouant sur la composition et la stœchiométrie [30]. Il faut donc trouver un matériau demi-métallique ayant une température de Curie bien supérieure à l'ambiante. Le défi est double puisqu'il doit être élaboré en couche mince tout en

conservant des propriétés magnétiques satisfaisantes et une température de Curie élevée. L'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  remplit le critère de la température de Curie élevée puisqu'elle vaut 860 K. De même, l'alliage demi-heusler NiMnSb perd son caractère ferromagnétique pour une température supérieure à 730 K [31].

Un autre mécanisme à exploiter pour atteindre de forte valeur de TMR est le filtrage en spin par une barrière dans les systèmes à forte symétrie cristalline (structure totalement épitaxiée). Les calculs *ab initio* prévoient des TMR aussi élevée que 100 % pour Fe/ZnSe/Fe(100) [8] ainsi que 1000 % pour le système Fe/MgO/Fe(100) [11]. Ces valeurs sont attendues pour des barrières épaisses ainsi que pour des interfaces FM/I parfaites du point de vue de la chimie et de la structure.

En résumé, les matériaux à fort potentiel pour l'obtention de valeurs élevées de TMR dans la gamme 100%-1000% et à température ambiante sont les demi-métaux ferromagnétiques (HMF pour Half Metals Ferromagnets en anglais) à température de Curie très supérieure à l'ambiante ainsi que les couples FM/I permettant le filtrage en spin.

### 2.3.2 L'épitaxie par jets moléculaires, une passerelle entre théorie et expérimentation

Dans le but de tester les prédictions théoriques concernant le filtrage en spin, la fabrication de monocristaux est nécessaire. Pour cela, on peut exploiter la croissance épitaxiale d'un matériau sur un autre matériau—support monocristallin. Cet arrangement régulier des atomes permet de s'approcher des systèmes modèles employés dans les études théoriques. La technique parfaitement adaptée à ce genre de problématique est l'épitaxie par jets moléculaires (MBE en anglais pour Molecular Beam Epitaxy). Il s'agit d'une technique de dépôt sous ultra-vide qui permet la croissance de films, de métaux de transition comme d'oxydes, d'épaisseur nanométrique. L'environnement ultra-vide imposé est en général exploité en y insérant des instruments de caractérisation utilisant des particules (électrons ou photons) adaptés à l'étude des surfaces. Un tel bâti offre la possibilité de fabriquer des monocristaux de qualité.

### 2.3.3 Vers une nécessité de caractériser les interfaces FM/I

L'hybridation à l'interface, l'interdiffusion, la présence de défauts d'empilements sont autant de paramètres à considérer à partir du moment où l'étape de fabrication des tranches est entamée. Par précaution et rigueur scientifique, avant même de se lancer dans la fabrication de jonctions tunnel magnétiques par photolithographie UV, procédé complexe et coûteux en temps et au rendement statistique faible, il s'avère primordial de caractériser les interfaces, tant du point de vue structural que du point de vue électronique et magnétique. Ces renseignements permettent à la fois d'écarter les couples de matériaux "à risque" pour le transport tunnel afin de se concentrer sur des couples FM/I présentant des caractéristiques optimales. Les informations obtenues permettent aussi de mieux

comprendre et de coupler les phénomènes tunnel aux propriétés électroniques mesurées.

### 2.3.4 Contexte scientifique et objectifs

Dans ce paragraphe, nous allons d'abord resituer ce travail de thèse dans son contexte scientifique afin d'en comprendre les motivations. Nous ciblerons ensuite les objectifs. Enfin, nous expliciterons la stratégie scientifique employée pour les atteindre. De manière générale, on s'intéresse à NiMnSb(001) qui présente en volume une polarisation de 100% au niveau de Fermi ainsi qu'au couple Fe/MgO(001) qui présente des propriétés de filtrage de spin dans une structure FM/I/FM.

#### 1<sup>er</sup> temps : le couple NiMnSb/MgO

Nous venons de voir que les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques sont de bons candidats pour l'élaboration de jonctions tunnel à forte TMR. Parmi la liste de matériaux à forte  $T_C$ , nous avons choisi NiMnSb. De Groot *et al.* démontrent les premiers, son caractère demi-métallique à  $T=0K$  avec un gap de 0.5 eV pour une structure cristalline parfaite [32].

Expérimentalement, la demi-métallicité de NiMnSb massif a été largement montrée à l'aide de plusieurs méthodes [33–35]. Cependant, des mesures de polarisation résolue en spin ont donné une valeur loin de ces 100% [36]. Seules des mesures par photoémission inverse en incidence normale, réalisées sur des films minces épitaxiés par pulvérisation cathodique, ont donné 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi [37]. Néanmoins, ces résultats sont à prendre avec précaution car ces dernières expériences n'ont pas été intégrées en angle et donc rien ne prouve que le gap observé amenant à cette polarisation existe dans toute la zone de Brillouin. Au sein du laboratoire, le travail réalisé par Pascal Turban lors de sa thèse a abouti à l'élaboration de films minces de grande qualité cristallographique avec des propriétés magnétiques en accord avec la théorie [38,39]. Cependant, une mesure de polarisation résolue en spin sur ces films n'a révélé qu'une polarisation de 50% à 30K, valeur très en dessous de celle attendue de 100% et cela, malgré de bonnes caractéristiques magnétiques et structurales. Cette dispersion des résultats reste à éclaircir. La question sur la nature de la surface de NiMnSb reste entière. On peut en effet envisager que la brisure de symétrie, engendrée par la présence de la surface, tue le caractère demi-métallique. Ceci a d'ailleurs été confirmé plus tard par des calculs théoriques sur NiMnSb(001) [40]. Ces calculs ont montré la perte de la demi-métallicité à la surface. Par la suite, ce travail de thèse a débouché sur un protocole expérimental permettant la réalisation d'hétérostructures épitaxiées NiMnSb/MgO/NiMnSb(100) dans le but de réaliser des JTM pour déterminer la polarisation tunnel. Nous prenons alors le relais de ce travail ici, où toutes les conditions de croissance de cette tricouche sont connues. L'étape ultime étant le passage à la fabrication de JTM. A cette époque, aucune expérience de magnéto-transport à partir d'électrode NiMnSb ne révèle de résultats probants. Des jonctions à base d'électrodes polycristallines de NiMnSb et de barrière d'alumine amorphe donnent



une TMR maximum de 3.7% à l'ambiante. Tanaka *et al* mesurent une polarisation tunnel de seulement 28% à 0.4K [41].

Avant d'entamer la procédure de fabrication, nous voulons savoir si l'interface NiMnSb/MgO possède les qualités chimiques et magnétiques requises pour justifier de son emploi dans des structures tunnel.

Pour répondre à ces interrogations, notre stratégie scientifique sera de monter un protocole expérimental permettant de déterminer les propriétés électroniques de NiMnSb recouvert de MgO pour pouvoir les comparer à celles obtenues sur film libre. La densité d'états du demi-métal peut fournir de précieuses informations. Cependant, nous insistons à nouveau sur la nécessité de raisonner en terme de couple HMF/I. C'est pourquoi, le paramètre pertinent n'est plus la densité d'état du métal seul mais la densité d'états du métal recouvert de la barrière isolante. La détermination de la densité électronique pour chaque direction de spin, autrement dit la mesure de la polarisation proche du niveau de Fermi du métal ferromagnétique recouvert de l'isolant est la clef de voûte de ce travail.

## 2<sup>eme</sup> temps : Les interfaces métal de transition/MgO(001) et le transport tunnel dans Fe/MgO/Fe(001)

Forts de l'expérience au laboratoire en élaboration par épitaxie par jets moléculaires, nous nous sommes focalisés sur le système Fe/MgO(001) car il présente un caractère modèle du point de vue de la croissance. En effet, Vassent *et al.* montrent que la croissance de MgO sur Fe est bidimensionnelle [42]. Ceci s'explique par une énergie de surface de MgO plus faible que celle du Fe (1.16 J.m<sup>2</sup> et 2.9 J.m<sup>2</sup> respectivement). Ce choix est ensuite justifié par les travaux de Butler *et al.* [11], publiés en 2001, qui nous confortent dans notre volonté de développement de l'électronique de spin au sein de l'équipe. De ces travaux théoriques, ressortent les mécanismes fondamentaux de transport tunnel dans les systèmes à symétrie cristallographique. Cette tricouche Fe/MgO/Fe est d'ailleurs choisie comme base de calculs pour son caractère modèle du point de vue de l'empilement structural. Cette qualité a été démontré à l'origine par les études expérimentales de l'équipe du Max Planck Institut dirigée par J. Kirschner [43–45].

Cependant, malgré cette perfection cristalline apparente et des prévisions théoriques prometteuses, les premiers résultats obtenus sur jonctions tunnel magnétiques restent décevants. Bowen et collaborateurs sont les premiers à obtenir des effets magnétorésistifs à partir de tricouches Fe/MgO/Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>. La TMR vaut 60% à 30 K et chute à 27 % à température ambiante. De notre côté, au laboratoire, débute la thèse de J. Faure-Vincent en 2001 dont un des objectifs est la fabrication et l'optimisation de jonctions tunnel magnétiques totalement épitaxiées Fe/MgO/Fe(001). Les premières valeurs de TMR sont de 17% à l'ambiante puis montent à 67%, ce qui reste faible compte tenu des prédictions. Une des explications de cet écart à la théorie peut provenir de la nature des interfaces FM/I qui n'est pas aussi idéale que celle utilisée dans les calculs *ab initio*. En effet, nous avons

vu au cours de cette introduction, l'influence possible des paramètres réels (pollution à l'interface, hybridation, interdiffusion et dislocations dans la barrière) sur les mécanismes de transport. Meyerheim et collaborateurs déduisent de leurs spectres X l'existence d'une couche de FeO qui se forme à l'interface Fe/MgO [46]. Cette couche intermédiaire a pour impact direct, la réduction de la TMR de 1000 % à 76 % à  $T=0K$  [23, 46]. Ces résultats pourraient être une des réponses aux faibles valeurs de TMR mesurées. Cependant, ils sont en désaccord avec les prédictions de Li et Freeman [47] qui montrent une faible hybridation entre une ou deux monocouches de Fe en contact avec un substrat de MgO(001). De plus, des images LEED observées par le même groupe sur surface de Fe indiquent clairement une pollution en C qui n'est pas mentionnée. Ce C à l'interface pourrait également être à l'origine des spectres X mesurés. C'est pourquoi, nous restions sceptiques, à l'époque, quant à l'interprétation de leurs résultats. Ici, commence alors notre travail qui va consister à étudier la nature chimique exacte de l'interface Fe/MgO(001).

Nous avons étendu notre étude aux systèmes Co/MgO(001) et Mn/MgO(001). Tout d'abord, le Co est un matériau qui est ferromagnétique et qui peut servir d'électrode magnétique au même titre que le Fe. Il présente aussi la particularité d'avoir un niveau de Fermi plus élevé que le Fe puisqu'il possède un électron de plus par atome. Ainsi, à long terme, en l'incorporant dans des systèmes Fe/Co/MgO/Fe, il est possible de jouer avec cette valeur du niveau de Fermi et donc de contrôler la nature des électrons qui vont traverser par effet tunnel. La pertinence de ce choix sera soulignée au milieu de ce travail par la publication d'un article théorique, à la fin de l'année 2004, prévoyant une TMR de 6000% à  $T=0K$  [23].

Ensuite, concernant le Mn, la motivation provient du fait que ce matériau est souvent utilisé comme élément d'alliage (CoMn, FeMn, NiMnSb, NiMn...). Il aurait également été intéressant, pour les mêmes raisons, de traiter le cas de Ni/MgO(001). Malheureusement, les contraintes de limite de temps imposées par la thèse ne nous ont pas permis de mener à bien ce projet.

En résumé de cette première approche, le cadre de cette thèse est le suivant : le système Fe/MgO/Fe(001) est un système modèle du point de vue de la croissance d'après de nombreux travaux expérimentaux. Les travaux théoriques sur les propriétés du transport tunnel lui confèrent une valeur ajoutée. Cependant, les résultats de magnéto-transport ne reflètent pas ce caractère idéal. Les premières explications se basent sur la présence d'une couche de FeO à l'interface qui aurait un rôle néfaste sur le transport tunnel. C'est ici que commence le travail de thèse avec pour objectifs fixés (i) l'étude de la nature électronique des interfaces Fe/MgO(001) étendue aux systèmes Co/MgO(001) et Mn/MgO(001) et (ii) l'étude de l'influence de la nature des interfaces sur les mécanismes de transport tunnel dans le système Fe/MgO/Fe(001). La question sous-jacente étant : existe-t-il une limite supérieure à la TMR, limite qui serait imposée par la nature réelle des interfaces ?

Pour atteindre ces objectifs, la stratégie scientifique est la suivante :

- (i) utiliser des méthodes directes de spectroscopie sur des films ultraminces de métaux de transition (de l'ordre de la monocouche) recouverts et non recouverts d'isolant dans le but de ne conserver que des informations chimiques ou magnétiques à caractère surfacique/interfacial.
- (ii) monter un protocole expérimental permettant de déterminer les propriétés électroniques du Fe recouvert de MgO.
- (iii) réaliser des jonctions tunnel magnétiques présentant une forte TMR comme gageure d'une bonne qualité d'interface et d'une maîtrise des techniques d'élaboration pour ensuite modifier volontairement la nature des interfaces dans le but de voir l'influence sur les mécanismes tunnel.

### **3<sup>ème</sup> temps : Transport tunnel dans Fe/MgO/NiMnSb(001)**

Après avoir rempli les objectifs du 1<sup>er</sup> et 2<sup>me</sup> temps, l'ultime étape serait de conjuguer l'avantage d'une croissance modèle du couple Fe/MgO et une polarisation forte du matériau NiMnSb et donc de créer des jonctions tunnel magnétiques Fe/MgO/NiMnSb. En effet, P. Turban a clairement montré lors de son travail de thèse [38] que la qualité de la barrière de MgO sur une première électrode NiMnSb(001) est médiocre en raison de la croissance 3D de MgO sur ce métal. Une alternative serait donc d'utiliser une première brique modèle, à savoir Fe/MgO. Si on réussit à optimiser la qualité de l'interface Fe/MgO, le couple Fe/MgO servira alors de référence pour l'étude du matériau NiMnSb (001). Il faut bien voir ici que seules les propriétés structurales de Fe/MgO peuvent être exploitées. En effet, le filtrage dans le système Fe/MgO/Fe(100) ne peut pas être extrapolé au système Fe/MgO/NiMnSb du fait de la brisure de symétrie induite par une électrode différente et d'états de symétries différentes.

Je tiens à souligner ici que, malgré le ton donné à cette introduction, ce n'est pas l'obtention de fortes valeurs de TMR qui nous intéresse mais bien les nouveaux phénomènes et mécanismes tunnel sous-jacents. Il faut plutôt comprendre que la forte valeur de TMR serait le gage de l'existence d'interfaces presque parfaites se rapprochant du modèle théorique et témoignant d'une certaine maîtrise expérimentale.

En conclusion, dans cette introduction, nous avons montré l'importance d'avoir une vision globale des tricouches FM/I/FM plutôt qu'une vision tripartite. Nous avons, dans un premier temps, mis en exergue l'intérêt de telles tricouches totalement épitaxiées pour l'étude des mécanismes tunnel. Cette symétrie cristallographique imposée par l'épitaxie est le point clef des nouveaux phénomènes de transport tunnel dans ces systèmes. Dans un deuxième temps, le rôle des interfaces a été largement souligné. Enfin, nous avons inscrit ce travail de thèse dans son contexte scientifique et nous en avons spécifié les objectifs à remplir.



# Chapitre 3

## Sonder les propriétés électroniques des films minces

Ce troisième chapitre présente et décrit les différentes techniques expérimentales de caractérisation des films minces après leur élaboration dans notre bâti d'épitanie<sup>1</sup>. Dans un premier temps, nous montrerons qu'en exploitant l'interaction rayonnement - matière dans la gamme des rayons X mous-UV, les propriétés électroniques des matériaux peuvent être sondées. Nous détaillerons en particulier les spectroscopies de photoémission X (X-ray Photoemission Spectroscopy) et UV haute résolution (High-Resolved Ultra-violet Photoemission Spectroscopy). Par ailleurs, nous montrerons qu'en s'intéressant à l'orientation de spin, il est possible de remonter à la dépendance en spin de la structure électronique, grâce à la photoémission X résolue en spin (Spin-Resolved XPS). Enfin, nous verrons qu'en modifiant une des propriétés du rayonnement, à savoir sa polarisation, les propriétés magnétiques peuvent être déterminées. Ce procédé est à la base d'une technique puissante qu'est le dichroïsme circulaire magnétique (X-Ray Circular Dichroism) permettant de remonter au magnétisme atomique.

### 3.1 Sonder les propriétés électroniques : les spectroscopies X-UV

#### 3.1.1 Généralités sur la photoémission

##### Principes de base

Le principe de base d'analyse des solides est le suivant : des particules sont envoyées sur l'échantillon à sonder. Elles interagissent avec les atomes du matériau, qui, pour retourner

---

<sup>1</sup> Toutes les techniques d'élaboration et de caractérisation des films minces lors de leur fabrication comme l'épitanie par jets moléculaires, la spectroscopie Auger, la diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED) ne seront pas décrites dans ce manuscrit malgré leur large utilisation au cours de ce travail. Nous considérons ces techniques d'utilisation suffisamment répandues pour ne pas avoir à les détailler.

à l'équilibre émettent à leur tour des particules. La nature des particules impliquées dans les spectroscopies de photoélectrons X et UV est contenue dans leur nom puisque les photoélectrons sont des électrons émis, suite à l'excitation du matériau, par des photons. Pour bien comprendre ce qui se passe, décomposons le processus en deux étapes. Nous pouvons distinguer, dans un premier temps, l'excitation qui comprend l'interaction rayonnement matière suivie de l'émission d'électrons. Dans un deuxième temps a lieu la désexcitation qui n'est autre que le retour à l'équilibre du système.

### Interaction rayonnement-matière et section efficace d'absorption

Commençons par nous pencher sur les propriétés de l'interaction rayonnement-matière. Le principe de la photoémission est basé sur la photoabsorption (du point de vue des photons) ou sur les effets photoélectriques (point de vue des électrons). A l'intérieur du matériau, suite à l'évènement perturbatif causé par le rayonnement incident, des électrons vont transiter d'états occupés vers des états vides avec une certaine probabilité. Ce sont ces électrons qui vont nous intéresser. Ce processus perturbatif est régi par la règle d'or de Fermi obtenue à partir de la théorie des perturbations dépendant du temps au premier ordre. Dans l'approche à un électron, le hamiltonien d'un système à plusieurs électrons  $H$  en interaction avec le potentiel vecteur de l'onde électromagnétique  $\vec{A}(\vec{r}, \vec{t})$  s'écrit au premier ordre comme étant la somme de l'hamiltonien non perturbé  $H_0$  et de l'hamiltonien d'interaction  $H_{int}$  tel que :

$$H = H_0 + H_{int} \text{ avec } H_{int} = \sum_i \frac{q}{2m} (\vec{p}_i \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}_i) \quad (3.1)$$

où  $\vec{p}_i$  est la quantité de mouvement de l'électron  $i$ .

En se plaçant dans l'approximation soudaine, on aboutit à une probabilité de transition par unité de temps ou à un taux de transition d'un système d'un état initial  $|\phi_i\rangle$  d'énergie  $E_i$  vers un état final  $|\phi_f\rangle$  d'énergie  $E_f$  qui s'écrit :

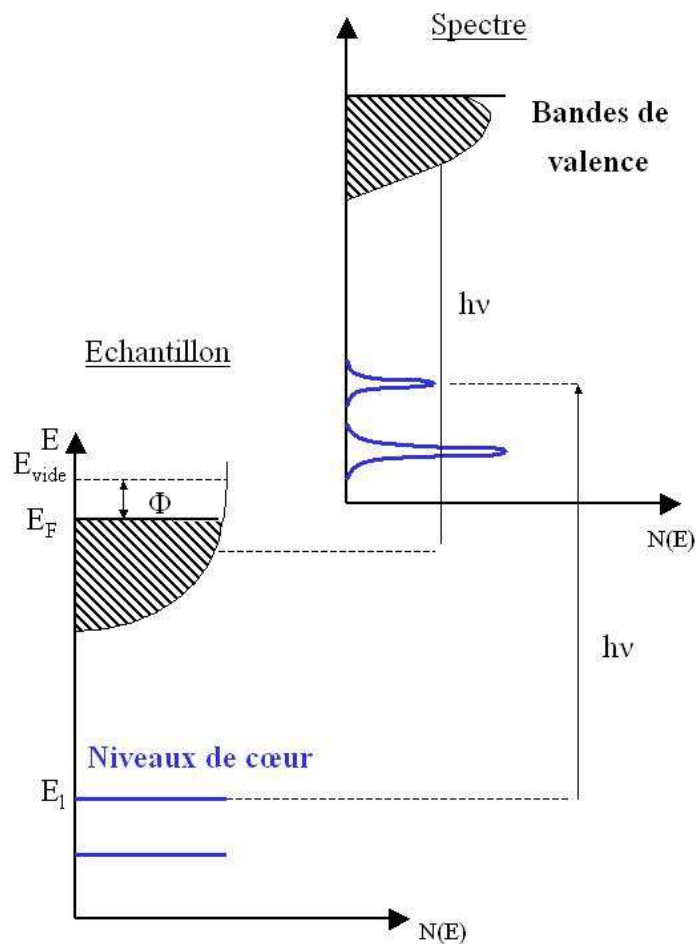
$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \sum_f \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \phi_i | H_{int} | \phi_f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) = \sum_f \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (3.2)$$

Cette expression est le point de départ de l'analyse spectroscopique. Le calcul de l'élément de matrice  $|M_{fi}|$  va donner lieu aux règles de sélection n'autorisant que certaines transitions. La fonction de Kronecker, quant à elle, n'est autre qu'une traduction de la conservation de l'énergie. Les électrons émis suite au processus de photoabsorption par des photons d'énergie  $h\nu$  peuvent atteindre une énergie cinétique  $E_c$  imposée par la conservation de l'énergie telle que :

$$E_c = h\nu + E_l - \phi \quad (3.3)$$

où  $E_l$  est l'énergie de liaison de l'état initial et  $\phi$  le travail de sortie du matériau qui représente l'énergie supplémentaire que doit vaincre l'électron arrivé à la surface pour sortir

du matériau sondé. Ce terme n'apparaît pas si le photoélectron ne quitte pas le matériau. Cette relation est illustrée par la figure 3.1.



**FIG. 3.1:** Illustration du principe de photoémission et de la conservation de l'énergie.  $E_F$  désigne l'énergie de Fermi,  $\phi$  le travail de sortie,  $E_1$ , l'énergie de liaison, en relation avec l'équation (3.3) et  $E_{vide}$ , l'énergie du vide.

L'étape qui suit la photabsorption et la photoémission est le retour à l'équilibre. Il se fait par deux voies compétitives illustrées par la figure 3.2 : un processus à caractère non radiatif qui est l'émission d'électrons Auger et un processus radiatif qui est l'émission d'un photon de fluorescence. Comme nous le verrons plus loin dans le texte, les scientifiques ont su exploiter ces émissions de particules.

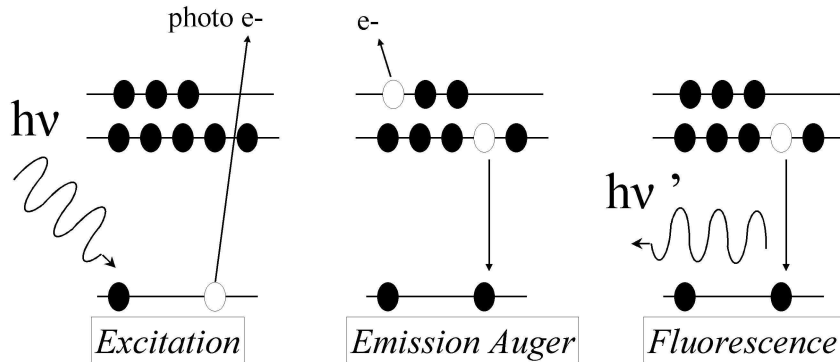


FIG. 3.2: Processus d'excitation par un rayonnement électromagnétique et désexcitation d'une vacance électronique de cœur.

### L'approximation à un électron

Dans l'expression du taux de transition (éq.(3.2)), l'état initial est un état stationnaire. L'état final l'est aussi et peut se mettre sous la forme :

$$|\phi_f\rangle \equiv |N_v^*\rangle |N_c - 1\rangle |E_k, k\rangle \quad (3.4)$$

où  $c$  et  $v$  représentent les électrons de cœur et de valence et  $*$  signifie la présence d'une vacance électronique. Le photoélectron est une particule libre d'énergie cinétique  $E_k$ . La photoémission peut être expliquée dans cette approche à un électron dans laquelle on fait l'hypothèse que seul l'électron qui absorbe le photon est "acteur" tandis que tous les autres électrons du système restent "spectateurs". Cette approximation simpliste et difficilement réaliste permet toutefois de rendre compte des principales caractéristiques de la photoémission. Cette représentation est naïve car on peut s'attendre à une relaxation du système électronique en présence du trou de cœur. Une manière de dépasser ce modèle est de considérer  $N$  corps en interaction avec  $N$  électrons dans l'état initial et  $(N-1)$  électrons + un trou de cœur dans l'état final. Le fossé conceptuel entre le modèle à un électron et  $(N-1)$  électrons gelé et le modèle à  $N$  corps insoluble rend obligatoire l'utilisation de différents niveaux d'approximations.

Pour comprendre les fondements de la méthode, nous restons pour l'instant dans l'approximation à un électron. Les rayons X mous couvrent une gamme en énergie allant de 200 à 2000 eV. Pour les rayons UV, elle s'étale de 20 à 45 eV. Bien que l'une et l'autre des spectroscopies X et UV présentent de grandes similarités d'un point de vue phénoménologique, elles ne sont pas employées dans le même but. Cette distinction provient justement des différences en énergie des photons incidents et est à relier à la relation de conservation de l'énergie. La spectroscopie XPS est utilisée pour déterminer les énergies des niveaux de cœur des éléments, sources de renseignements chimiques d'un élément dans un système (degré d'oxydation, ordre local). Quant à elle, la spectroscopie UPS permet de sonder les



états de bande de valence reflétant la structure électronique, structure conditionnant de nombreuses propriétés fondamentales des solides.

### Sensibilité de surface

Outre leur caractère d'analyse non destructif, les spectroscopies de photoémission nous intéressent également pour leur sensibilité à la surface, conséquence de la nature des particules mises en jeu dans le processus de photoémission. Les particules détectées sont chargées (les électrons) et interagissent fortement avec les autres particules du matériau sondé. A l'intérieur de celui-ci, elles parcourent une faible distance avant d'être diffusées inélastiquement pour devenir alors électrons secondaires. Il s'agit de la limite de la profondeur d'émission des électrons et par suite, de la limite de l'épaisseur analysée. Cette distance est appelée libre parcours moyen. Elle dépend de 2 paramètres : l'énergie cinétique initiale de l'électron et la nature du milieu dans lequel il interagit. En considérant que la densité varie peu d'un matériau à l'autre, les variations du libre parcours moyen sont essentiellement dues à l'énergie de l'électron et on peut estimer les profondeurs sondées à une dizaine de plans atomiques (0.4 à 4 nm plus précisément) pour les énergies de 10 à 1000 eV comme le montre la figure 3.3.

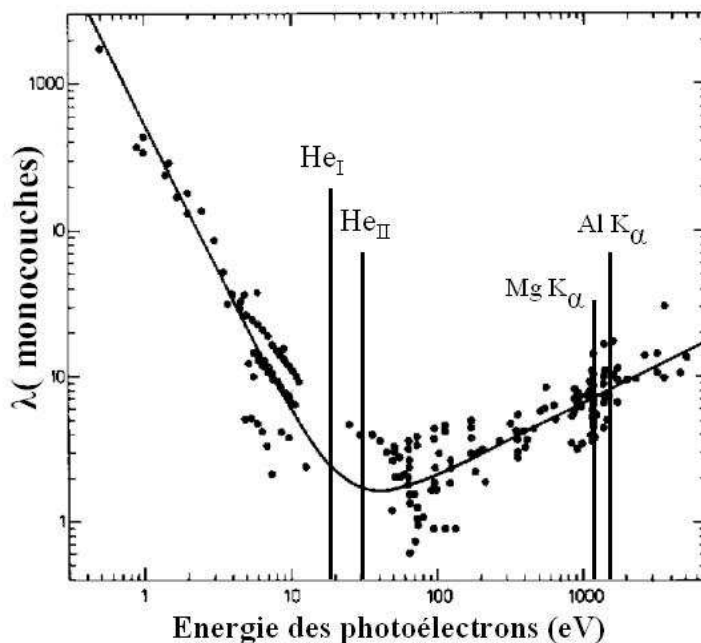


FIG. 3.3: Courbe du libre parcours moyen des photoélectrons en fonction de leur énergie, donné en nombre de monocouches. D'après [48]. Les différents points correspondent aux différents éléments de la classification périodique. Les énergies des différentes sources utilisées en photoémission ont été reportées pour comparaison.

Sur cette figure sont représentées les énergies caractéristiques des photons incidents utilisés en spectroscopie X (Mg  $K\alpha$  et Al  $K\alpha$ ) et UV (He<sub>I</sub> et He<sub>II</sub>). Comme nous avons montré que les photoélectrons ont une énergie inférieure ou égale (au travail de sortie près) à l'énergie du photon incident, ces références en énergie donnent une idée de l'énergie des photoélectrons détectés et par suite de leur libre parcours dans la matière. Ainsi, elles permettent de montrer la différence de profondeur analysée entre les deux techniques. La sensibilité est de l'ordre de quelques monocouches pour l'UPS et de la dizaine de monocouches pour l'XPS.

### Considérations expérimentales

Du point de vue expérimental, toute manipulation se compose de :

- une source d'énergie fixe
- un analyseur en énergie des électrons (capable de disperser les électrons émis en fonction de leur énergie cinétique)
- un environnement ultra-vide (pour empêcher les photoélectrons de subir des collisions avant d'être détectés)

Pour résumer, en photoémission, grâce à l'interaction avec un photon, un électron est arraché de l'atome et s'échappe du matériau sondé. L'équation de conservation de l'énergie (3.3) contient tout le principe de cette spectroscopie. En effet, nous pouvons remarquer qu'en ayant *une source X d'énergie fixe* et en scannant les énergies cinétiques des électrons qui sortent du matériau il est possible de remonter à l'énergie de leur état initial à savoir énergie de niveaux de cœur pour l'XPS ou de niveaux de valence pour l'UPS.

A la lumière de ces premiers principes de photoémission, nous allons, dans la suite de cette section, présenter les éléments matériels et expérimentaux spécifiques à chaque spectroscopie et essayer de comprendre quels types d'informations il est possible d'obtenir à partir de l'analyse des spectres.

#### 3.1.2 La spectroscopie de photoélectrons X ou XPS

Communément, les sources de rayons X sont des cibles d'aluminium ou de magnésium bombardées par des électrons dont la désexcitation vers les seuils K donnent des photons d'énergie et 1253.6 eV et 1486.6 eV respectivement. Un spectre s'obtient par analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons. Le nombre de photoélectrons détectés par unité de temps en fonction de leur énergie cinétique précise est alors tracé.

Essayons de voir à présent de façon qualitative quelles sont les caractéristiques d'un spectre typique XPS. Pour cela, appuyons-nous sur l'exemple proposé à la figure 3.4. Il s'agit d'un spectre obtenu sur un substrat monocristallin de MgO (001) par excitation

d'une source Al. Ce spectre se compose de pics issus des transitions électroniques des niveaux de cœur et de valence vers les états vides ainsi que de pics issus de transitions Auger. Les électrons secondaires issus des processus inélastiques vont quant à eux participer au fond du spectre.

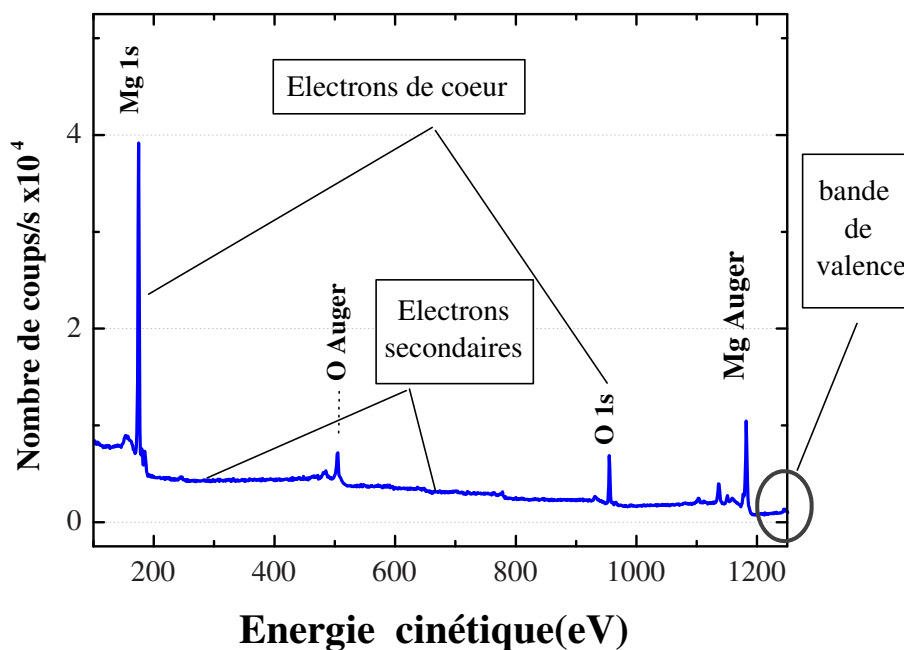


FIG. 3.4: Exemple de spectre XPS obtenu à partir d'un monocristal de MgO et d'une source Al.

L'identification et l'indexation des pics principaux issus des transitions électroniques à l'aide de tables de référence permet de déterminer les éléments présents dans le système d'étude. Il est possible de ne pas se restreindre à cette utilisation de base et d'aller plus loin dans l'interprétation des spectres. Dans l'optique de ce travail de thèse, deux aspects vont nous intéresser plus particulièrement : la variation des énergies de liaison des niveaux de cœur en fonction de l'ordre local et la présence de satellites de transfert de charge dans les composés de métaux de transition. Ces deux aspects sont des conséquences de la relaxation du système électronique en présence du trou de cœur, phénomènes non considérés dans l'approximation à un électron.

### Déplacement chimique

Nous utiliserons souvent, par abus de langage, l'expression "shift en énergie" pour parler du déplacement en énergie d'un niveau de cœur par rapport à l'énergie du niveau de cœur de l'élément pur correspondant. Des atomes d'un même élément présentant des propriétés différentes comme le degré d'oxydation, l'environnement moléculaire ou encore

le site du réseau, ne vont pas présenter les mêmes niveaux de cœur. Le phénomène physique à la base de cet effet peut être illustré par un modèle simple appelé " modèle du potentiel de charge" proposé par Siegbahn et al [49]. Considérons un atome A entouré d'atomes B. La présence de l'environnement de B autour de A entraîne des modifications des cortèges électroniques de valence faisant apparaître des charges  $q_A$  et  $q_B$  sur ces atomes. Le potentiel subi par un électron de cœur A est modifié de la quantité  $C_k q_A$  où  $C_k$  représente une énergie d'interaction moyenne entre l'électron  $k$  de cœur et les électrons de valence A. Il faut également considérer l'ensemble des coordinats B qui forment une distribution de charges ponctuelles  $q_B$  centrées à des distances  $d_{AB}$  de l'atome A. Ils induisent une modification de potentiel  $V$  telle que :

$$V = \sum_B \frac{q_B}{d_{AB}}$$

Ainsi, la variation d'énergie de liaison peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta E_k = C_k q_A + V$$

Ce modèle électrostatique simple est correct dans les cas des composés isolants pour lesquels ces décalages restent de l'ordre de quelques eV mais ne permet pas d'expliquer les forts décalages observés dans les systèmes métalliques. En effet, dans ces systèmes a lieu une réorganisation importante des électrons de conduction après création de la lacune électronique. Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, il s'agit alors d'un problème à N corps dont la solution n'existe pas. Il est seulement possible de travailler avec des approximations qui prennent en compte certaines corrections. On écrit par exemple :

$$E_f - E_i = E_{liaison} + E_{relaxation} + E_{correlation} + E_{relativiste} \quad (3.5)$$

L'essentiel des corrections provient du terme de relaxation inter-atomique.

Ces déplacements en énergie vont de quelques dixièmes d'eV et peuvent atteindre quelques eV dans les solides. A titre d'exemple, l'énergie de liaison du niveau 1s du C est de 290.2 eV dans CO, 291.7 eV dans CO<sub>2</sub> et 292.2 eV dans CCl<sub>4</sub> [50]. Ils sont donc l'empreinte de l'environnement chimique d'un élément et leur repérage dans un spectre permet de différencier les sites chimiques pour un élément dans un matériau.

### Pics satellites

Une autre modification peut apparaître par rapport au spectre de l'élément pur. Il s'agit ici d'une modification d'allure due à la présence de structures additionnelles. Ces pics satellites sont à relier aux mécanismes à N corps. Ils apparaissent dans les spectres de matériaux isolants ou fortement corrélés.

Pour bien comprendre l'origine de ces structures satellites dans les oxydes de métaux de transition (MT), il est intéressant de marcher dans les pas de nos prédécesseurs. Au

commencement, la formulation de Mott-Hubbard décrivait les propriétés électroniques des oxydes de métaux de transition en terme de compétition entre la délocalisation reliée à l'énergie d'interaction coulombienne  $U_{dd}$  des électrons d et leur localisation reliée à la largeur de bande d'énergie  $w$ . Ce modèle s'est avéré inefficace pour expliquer le comportement isolant de NiO. C'est l'étude spectroscopique et l'observation de structures satellites qui va donner une impulsion nouvelle à la théorie [51]. Wallbank *et al.* [52] et Kim [53] suggèrent l'existence d'un transfert de charge entre le ligand X et le niveau d du métal de transition qui peut se formuler par :

$$d^n \rightarrow d^{n+1}\underline{L}$$

où  $\underline{L}$  représente le trou dans la bande de valence du ligand. Van der Laan et collaborateurs [54] vont identifier ces états aux pics satellites dans le cas de composés  $\text{CuX}_2$  avec  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$ . L'état initial est donc une combinaison linéaire des états  $3d^n$  et  $3d^{n+1}\underline{L}$  résultant en spectroscopie à un pic principal et à un pic satellite. Cette modélisation tient compte des différentes contributions énergétiques que sont  $U_{dd}$  l'énergie d'interaction coulombienne,  $\Delta$  l'énergie nécessaire au transfert de charge et  $T$  l'énergie d'hybridation X 2p-MT 3d. Par exemple, dans le cas d'un oxyde de métal de transition, l'état initial peut s'écrire :

$$\alpha_0 | MT.1s^2 \dots 2p^6 3d^n, O.1s^2 \dots 2p^6 \rangle + \beta_0 | MT.1s^2 \dots 2p^6 3d^{n+1}, O.1s^2 \dots 2p^5 \rangle$$

avec  $\alpha_0^2 + \beta_0^2 = 1$ . Les pics satellites et principaux sont séparés de  $[\Delta^2 + 4T^2]^{1/2}$ .

Par ailleurs, en plus des configurations d'états initiaux, il faut considérer l'état final et plus particulièrement la présence du trou de cœur. On laisse le système relaxer afin d'écranter la perturbation. Le gain  $U_{cd}$  en énergie dû à l'interaction des électrons d quasi localisés avec le trou de cœur, met la configuration  $3d^{n+1}\underline{L}$  bien écranter à une énergie plus faible que la contribution  $3d^n$  peu écranter [51] comme illustré à la figure 3.5. L'état final comprend les deux configurations :

$$\begin{aligned} |f_1\rangle &= \alpha_f |\underline{c}3d^n \dots e_k\rangle + \beta_f |\underline{c}3d^{n+1}\underline{L} \dots e_k\rangle \\ |f_2\rangle &= -\beta_f |\underline{c}3d^n \dots e_k\rangle + \alpha_f |\underline{c}3d^{n+1}\underline{L} \dots e_k\rangle \end{aligned}$$

avec  $\alpha_f^2 + \beta_f^2 = 1$ ,  $\underline{c}$  représente le trou de cœur créé par l'échappement du photoélectron et se noterait  $2p^5$  pour une transition 2p vers le continuum,  $e_k$  représente le photoélectron de vecteur d'onde  $k$ .  $|f_1\rangle$  est à plus faible énergie que  $|f_2\rangle$  ( $\beta_f^2 > \alpha_f^2$ ). Il est à caractère dominant  $3d^{n+1}\underline{L}$  et est à relier au pic principal.  $|f_2\rangle$  est à relier au pic satellite. Ces caractéristiques sont séparées par  $[(U_{cd} - \Delta)^2 + 4T^2]^{1/2}$ .

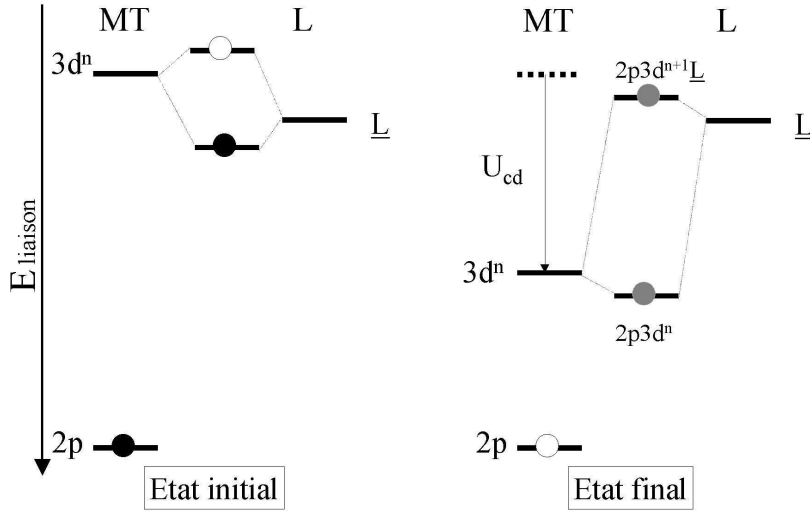
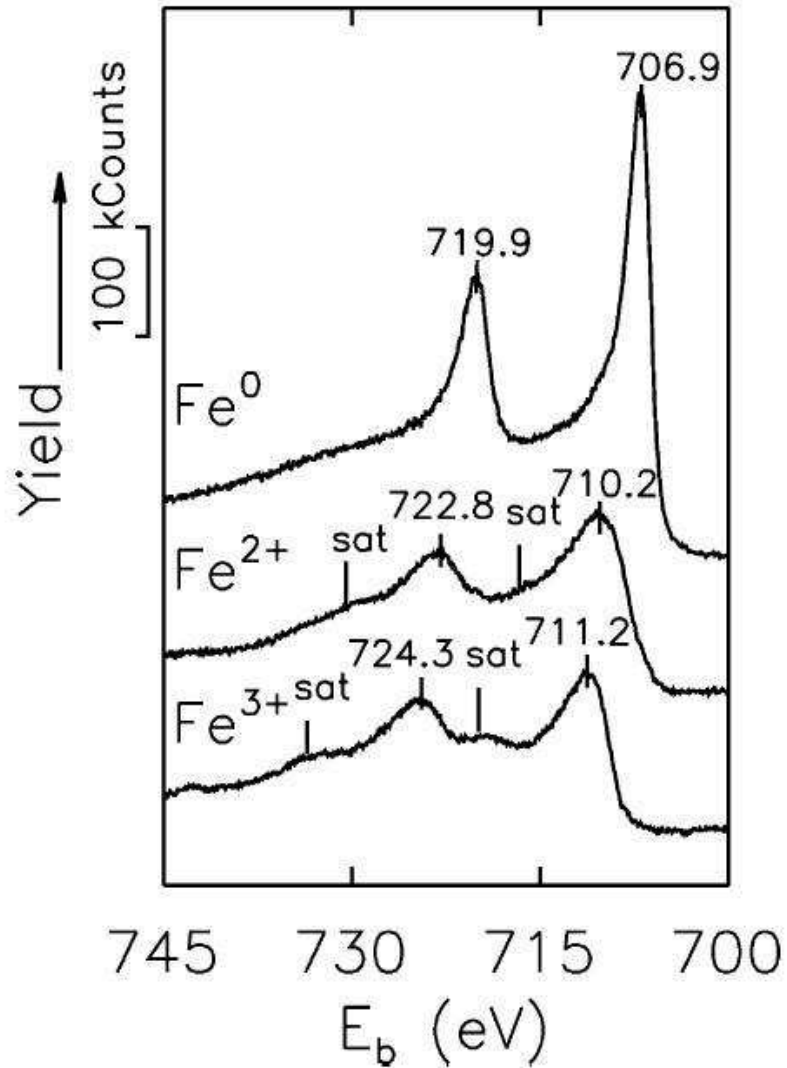


FIG. 3.5: Schéma de l'état initial et de l'état final pour un spectre de photoémission des niveaux  $2p$  du métal de transition MT. Dans l'état final, l'énergie du niveau  $3d^n$  est augmentée de l'énergie d'interaction coulombienne électron-trou de cœur  $U_{cd}$ .

De ces prémisses va déboucher la classification de Zaanen-Sawatzky-Allen [55] pour les composés de métaux de transition. Dans cette classification, les composés sont repartis en fonction du régime de Mott-Hubbard ou du régime de transfert de charge.

De nos jours, on utilise un modèle plus élaboré qui fait intervenir des approximations moins grossières. Ce modèle est dénommé en anglais par "configuration-interaction cluster model" [56, 57]. Il permet, en particulier, une meilleure description de l'état final et donne plus de liberté dans la recombinaison des électrons en présence du trou de cœur. Il permet de bien retracer les caractéristiques XPS des oxydes des métaux de transition comme NiO, FeO, CoO, MnO [58, 59]. En résumé, l'origine des pics satellites réside dans la nature complexe des états initiaux et finals et ne peut s'expliquer dans l'approche à un électron.

La figure 3.6 illustre une combinaison des deux aspects explicités ci-dessus à savoir le déplacement chimique en énergie et la présence de pics satellites pour FeO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport à Fe. Les atomes de Fe dans ces composés passe d'un degré d'oxydation 0 dans Fe pur à une degré d'oxydation +3 dans Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, leur environnement chimique est différents puisque FeO a une structure cristallographique de type wüstite et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> une structure de type magnétite.



**FIG. 3.6:** Spectres XPS de reference de  $Fe$  propre ( $Fe^0$ ),  $FeO$  volumique ( $Fe^{2+}$ ) et  $Fe_2O_3$  volumique ( $Fe^{3+}$ ). Les maxima des pics ainsi que les pics satellites spécifiques sont indiqués. D'après [60].

En conclusion, la technique XPS présente trois principaux points forts qui sont sa sélectivité chimique, sa sensibilité aux interfaces et sa sensibilité aux énergies de liaison. Ainsi, la disponibilité de cet outil dans une chambre d'analyse sous ultra-vide directement couplée à notre bâti d'élaboration est un avantage considérable. En effet, il permet un contrôle de toutes les espèces chimiques constituant notre échantillon à toutes les étapes d'élaboration et ceci, dans le but d'accroître la maîtrise de composition de nos couches. Outre cette fonction de contrôle, cette technique nous offre la possibilité de suivre les modifications électroniques d'un matériau lors de l'adsorption d'espèce chimique à sa surface ou lors de son recouvrement par un autre matériau. Ce type d'expérience que l'on peut qualifier de "avant-après" a été largement mené au cours de ce travail. Enfin, la stabilité ou réactivité chimique d'un système peut être évaluée grâce à l'étude temporelle ou cinétique de réaction lors de la perturbation de ce système (modification de la température du substrat par exemple).

### 3.1.3 La photoémission UV haute-résolution ou HR-UPS

La spectroscopie UPS permet de sonder les états de bande de valence. Deux types de spectres sont accessibles. Outre la conservation de l'énergie lors du processus de photoémission, la conservation des vecteurs d'onde est également assurée.

Reprenons la règle d'or de fermi à laquelle on ajoute la conservation des vecteurs d'ondes :

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{k}_{photon} \quad (3.6)$$

Cette expression est valable à un vecteur du réseau réciproque  $\vec{G}$  près dans un potentiel périodique. Généralement, dans le régime UPS,  $|k_{photon}|$  est négligé. Dans l'approximation où le potentiel vecteur  $\vec{A}$  est spatialement constant (approximation dipolaire) et si on sort la conservation du vecteur d'onde de l'élément de matrice  $|M_{fi}|$  donnant  $|\tilde{M}_{fi}|$ , l'intensité de photoémission à l'intérieur du cristal peut s'écrire :

$$I(E) = \sum_{i,f} \frac{2\pi}{\hbar} |\tilde{M}_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f) \cdot \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \quad (3.7)$$

Quand l'électron traverse la surface du cristal, seul le vecteur d'onde  $\vec{k}_{\parallel}$  est conservé modulo  $\vec{g}_{\parallel}$  où  $\vec{g}_{\parallel}$  est un vecteur du réseau réciproque de surface :

$$\vec{k}_{v\parallel} = \vec{k}_{f\parallel} + \vec{g}_{\parallel} \quad (3.8)$$

où  $\vec{k}_{v\parallel}$  est le vecteur mesuré dans le vide c'est-à-dire en dehors du cristal. Dans le vide, l'électron libre possède l'énergie cinétique :

$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.9)$$

ainsi, si  $\theta$  est l'angle entre la direction d'émission du photoélectron et la normale à la surface alors :

$$|\vec{k}_{v\parallel}| = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_c} \sin(\theta) \quad (3.10)$$

La résolution en angle et en énergie peut être introduite par des symboles de Kronecker et l'intensité de photoémission est donc donnée par :

$$I_v(E_c, k_{v\parallel}) = \sum_{i,f,G,g_{\parallel}} \frac{2\pi}{\hbar} |\tilde{M}_{fi}(\vec{k}_f, \vec{k}_i)|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \cdot \delta(\vec{k}_f - \vec{k}_i - \vec{G}) \cdot \delta(E_c - E_f - \phi) \cdot \delta(\vec{k}_{v\parallel} - \vec{k}_{f\parallel} - \vec{g}_{\parallel}) \quad (3.11)$$

Deux types de spectre sont alors accessibles :



- des spectres intégrés en angle qui donnent en première approximation l'image de la densité d'état du système sous étude proche du niveau de Fermi.
- des spectres résolus en angle qui permettent de remonter aux structures de bandes des états de surface et d'interfaces.

La figure 3.7 montre un schéma du dispositif expérimental de photoémission. Les résultats de photoémission présentés dans ce travail ont été obtenus dans le bâti de photoémission de l'équipe de spectroscopie de surface au laboratoire, bâti indépendant de notre propre bâti d'élaboration.

Le rayonnement UV est produit par une lampe à décharge de type SPECS UVS 300. Bien que les gaz disponibles soient H, He, Ne, Ar, nous n'avons utilisé dans cette thèse que l'He caractérisé par deux raies  $\text{He}_I$  et  $\text{He}_{II}$  donnant des photons monochromatiques d'énergie  $h\nu = 21,22 \text{ eV}$  et  $h\nu = 40,82 \text{ eV}$  respectivement. L'analyseur de photoélectrons est de type hémisphérique. Il s'agit d'un analyseur SCIENTA SES-200 à très haute résolution en énergie ( $\Delta E \approx 5 \text{ meV}$ ) et en angle ( $\Delta\theta \leq 0.5^\circ$ ). Un détecteur multicanal est placé en sortie de cet analyseur. Le dispositif de détection se compose d'une plaque fluorescente et d'une caméra CCD. Celle-ci enregistre les taches lumineuses causées par l'impact des électrons sur la plaque fluorescente.

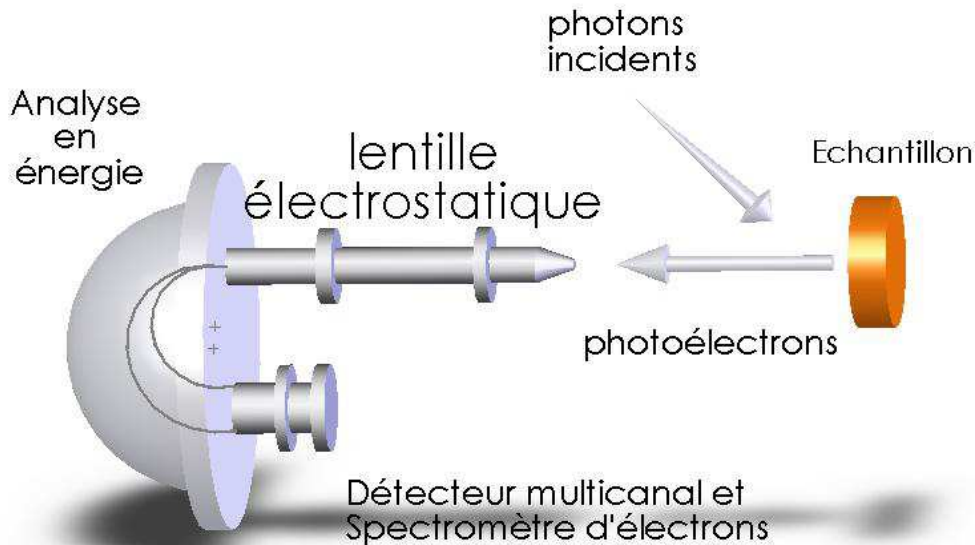


FIG. 3.7: Illustration d'un dispositif expérimental de photoémission.

## 3.2 Spectroscopie et Magnétisme

Nous venons de voir par quel biais expérimental il est possible d'accéder aux propriétés électroniques des matériaux. Voyons comment, en examinant le spin des photoélectrons (SR-XPS) ou en analysant la distribution en énergie des électrons produits par une lumière polarisée (XMCD), il est possible de remonter aux orbitales magnétiques du matériau sondé.

### 3.2.1 Mesure de la polarisation à l'aide de la photoémission résolue en spin ou SR-XPS

Le chapitre 2 a introduit la notion et l'importance de la connaissance de la polarisation d'un matériau ferromagnétique. La technique XPS résolue en spin ou SR-XPS permet de mesurer cette polarisation et plus encore d'obtenir des informations sur la structure électronique résolue en spin. Cette technique se présente comme une technique de photoémission à l'image de celles présentées plus haut (ce qui lui confère la caractéristique de sensibilité aux interfaces essentielle dans nos études). Mais elle est complétée par un appareillage permettant de distinguer et de séparer le spin des électrons photoémis appelé polarimètre de Mott. Après avoir expliqué quel processus physique permet la séparation des électrons suivant leur direction de spin, nous nous pencherons sur quelques détails techniques de l'appareillage.

#### Détection de spin : la polarimétrie de Mott

Une des caractéristiques de la photoémission est la conservation du spin de l'électron lors du processus de transition imposée par les règles de sélection dipolaires. Un moyen de connaître l'orientation du spin des électrons photoémis est de les faire interagir avec la matière. Deux techniques sont actuellement disponibles et basées sur deux principes différents qui sont l'interaction spin-orbite exploitée dans un processus de diffusion par une cible ou bien le filtrage par un film mince magnétique. Pour l'appareillage qui va être présenté ici, la diffusion par une cible a été retenue. La diffusion d'un électron par un noyau lourd ou diffusion de Mott est dépendante du spin du fait de l'interaction spin-orbite. Elle est différente suivant que le moment de spin est parallèle ou antiparallèle au moment orbital de la trajectoire de l'électron comme le montre la fig. 3.8. La base de la polarimétrie de Mott est donc d'exploiter l'anisotropie en spin de la trajectoire en plaçant deux détecteurs symétriques aux angles de diffusion ( $\pm\theta$ ) qui collecteront les électrons diffusés. Ce dispositif est schématisé à la figure 3.9.

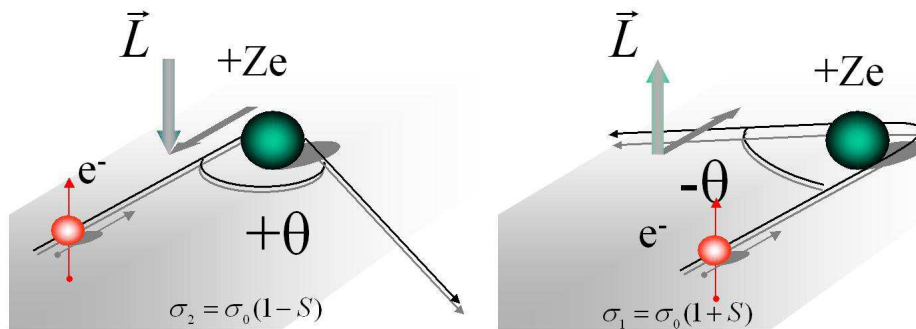


FIG. 3.8: Illustration de la diffusion de Mott. Un électron de spin  $n$  est diffusé par un atome cible de charge  $+Ze$  avec un angle  $\theta$  (resp.  $-\theta$ ) avec une section efficace  $\sigma_2$  (resp.  $\sigma_1$ ). Cet effet est utilisé pour la détection de spin.

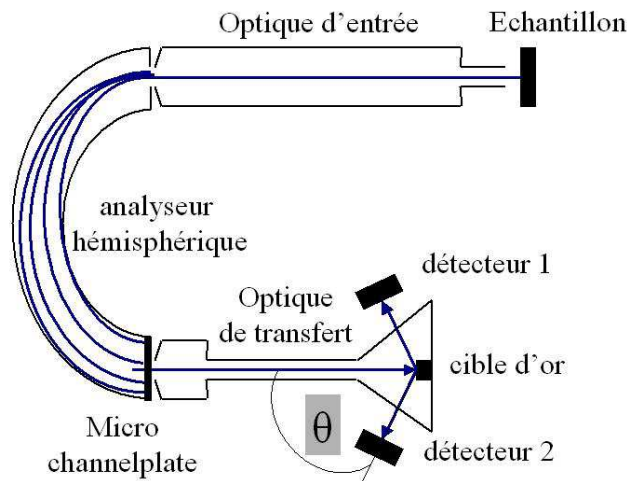


FIG. 3.9: Schéma de l'appareillage utilisé pour réaliser une expérience de photoémission résolue en spin. Une microsphère plate est utilisée pour les mesures intégrées en spin. A la sortie est monté un polarimètre mini-Mott composé de 2 détecteurs pour les mesures résolues en spin.

Comment, à partir de cette géométrie, peut-on extraire une valeur de polarisation ? A très haute énergie (100 keV), la section efficace de diffusion peut être déterminée exactement par le calcul. Par contre, à faible énergie, elle ne peut qu'être mesurée. Elle décroît avec l'énergie cinétique et la charge du noyau (l'interaction spin-orbite est proportionnelle à la charge du noyau c'est-à-dire au nombre atomique  $Z$ ). Pour cette diffusion de

Mott, l'angle de diffusion étant fixé par la position des détecteurs, les sections efficaces de diffusion sont définies pour un électron de spin  $\uparrow$  par :

$$\sigma_1 \text{ pour une trajectoire gauche, } \sigma_2 \text{ pour une trajectoire droite} \quad (3.12)$$

les sections efficaces de diffusion sont définies pour un électron de spin  $\downarrow$  par :

$$\sigma_2 \text{ pour une trajectoire gauche, } \sigma_1 \text{ pour une trajectoire droite} \quad (3.13)$$

avec :

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \sigma_0(1 - S) \\ \sigma_2 &= \sigma_0(1 + S) \end{aligned}$$

où  $S$  est la fonction de Shermann et  $\sigma_0$  la section efficace moyennée sur les deux directions de spin. La polarisation en spin est définie par

$$P = \frac{n^\uparrow - n^\downarrow}{n^\uparrow + n^\downarrow}.$$

Si  $N = n^\uparrow + n^\downarrow$  est le nombre total d'électrons incidents et  $N_i$  est le nombre d'électrons récoltés dans le détecteur  $i$ , alors :

$$\begin{aligned} n^\uparrow &= \frac{(1 + P)N}{2} \\ n^\downarrow &= \frac{(1 - P)N}{2} \\ N_1 &= n^\uparrow \sigma_1 + n^\downarrow \sigma_2 \\ N_2 &= n^\uparrow \sigma_2 + n^\downarrow \sigma_1 \end{aligned}$$

et finalement

$$\begin{aligned} N_1 &= \sigma_0(1 + PS)N \\ N_2 &= \sigma_0(1 - PS)N \end{aligned}$$

Si la fonction de Shermann  $S$  dépend des paramètres de l'appareillage alors on utilise la fonction de Shermann effective  $S_{eff}$  qui est fonction de l'angle de diffusion, du nombre atomique de l'élément cible, de l'angle solide de collecte et de l'énergie cinétique des électrons incidents. Les intensités des signaux mesurés par les deux détecteurs 1 et 2,  $I_1$  et  $I_2$  pour des positions symétriques sont :

$$\begin{aligned} I_1 &\propto \sigma_0(1 + PS_{eff})N \\ I_2 &\propto \sigma_0(1 - PS_{eff})N \end{aligned}$$

La grandeur réelle mesurée est l'asymétrie définie par :

$$A = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$$

Enfin, cette asymétrie est reliée directement à la polarisation  $P$  par un facteur de proportionnalité qui n'est autre que la fonction de Sherman effective :

$$A = S_{eff}P$$

Nous venons donc de montrer que la polarisation n'est autre que la mesure de l'intensité relative dans les détecteurs à la fonction de Sherman effective près.

### Caractéristiques expérimentales

Pour une description plus détaillée du mini polarimètre de Mott de 25kV et de ses différents composants, le lecteur peut se référer aux articles [61,62]. Rappelons toutefois les principales caractéristiques expérimentales utiles à l'exploitation des résultats, disponibles sur la ligne de lumière ID08 à l'ESRF.

- L'énergie des photons incidents peut varier de 500 à 1500 eV. Le choix de cette gamme en énergie est motivé par le fait qu'elle permet d'étudier le magnétisme des métaux de transition 3d, des terres rares ainsi que de leurs composés. La résolution en énergie est de  $5 \cdot 10^{-4}$  à 850 eV.
- Dans le paragraphe précédent, nous avons introduit et défini la fonction de Sherman effective dont la valeur dépend des propriétés intrinsèques de l'appareillage. Celle-ci est calculée au préalable grâce à un échantillon référence de CuO.
- Les électrons étant des particules chargées, aucun champ n'est appliqué pendant la mesure. Ainsi toutes les mesures sont effectuées à la rémanence.
- Tous les électrons émis par la surface avec un angle de  $\pm 20^\circ$  sont collectés. par conséquent, le spectre obtenu est intégré dans l'espace réciproque.
- La détermination du niveau de Fermi se fait par l'intermédiaire d'une feuille d'or en contact avec notre échantillon. La bande de valence est simple à obtenir (XPS à  $h\nu = 500$  eV) et grâce à sa dérivée et un fit de courbe gaussienne, nous en déduisons le niveau de Fermi du matériau à étudier. Ce niveau est le minimum de la gaussienne avec une erreur égale à la largeur à mi-hauteur. Un exemple de ce procédé est donné dans la figure 3.10 ci-dessous.

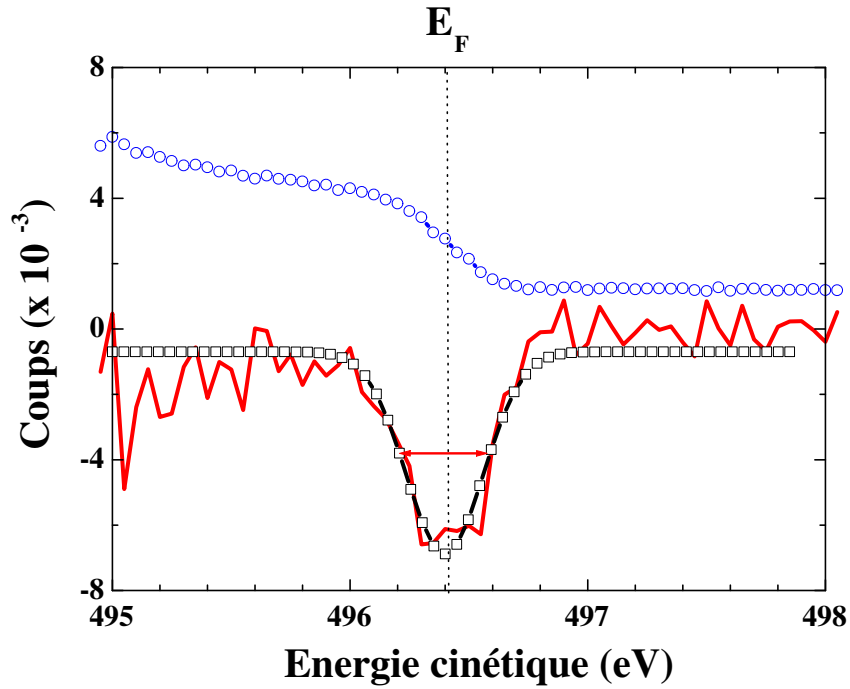


FIG. 3.10: Détermination du niveau de Fermi à partir de la bande de valence d'une feuille d'or(-o-) en contact électrique avec l'échantillon à mesurer. L'énergie des photons incidents est de 500 eV. Le minimum du fit gaussien (-□-) de la dérivée (-) de la bande de valence de l'Au donne  $E_F$  et la largeur à mi hauteur donne la précision.

- La température peut être réglée de 5K à 300 K
- La pression dans l'enceinte de mesure est de  $10^{-11}$  hPa.
- Une enceinte couplée à l'enceinte de mesure de polarisation est équipée d'un LEED-Augur. Il est également possible d'y effectuer un bombardement ionique pour décaper la surface.
- Enfin, les détecteurs présentent des différences intrinsèques minimales mais qui peuvent influencer sur les mesures de polarisation. Pour s'affranchir de ce problème, on mesure successivement les spins majoritaires et minoritaires sur chaque détecteur et on fait une moyenne statistique. Puisque les détecteurs ne sont pas mobiles, il suffit d'inverser le sens du champ qui inverse l'aimantation à l'origine de la polarisation en spin ou bien, de façon équivalente, on inverse l'hélicité des photons incidents. Ainsi, si le nombre d'électrons réellement détectés est :

$$M_1 = N_1\alpha \text{ et } M_2 = N_2\alpha$$

alors

$$P_{mesure} = \frac{(M_1 - M_2)}{S_{eff}(M_1 + M_2)}$$

$$\neq P_{vraie} = \frac{(N_1 - N_2)}{S_{eff}(N_1 + N_2)}$$

Si on inverse l'hélicité des photons, on a alors

$$P'_{vraie} = \frac{(N_1 - N_2)}{S_{eff}(N_1 + N_2)}$$

$$M'_2 = N_1\alpha$$

$$M'_1 = N_2\alpha$$

Si on combine les deux mesures en faisant une moyenne géométrique des deux mesures du nombre d'électrons détectés

$$\sqrt{M_1 M'_2} = N_1$$

$$\sqrt{M_2 M'_1} = N_2$$

Ainsi on obtient la valeur exacte pour  $P_{mesure}$  et ce, même si l'origine et l'amplitude du facteur d'asymétrie  $\alpha$  reste inconnue [62].

A l'origine, les expériences de photoémission résolue en spin étaient principalement dédiées aux études fondamentales des propriétés des matériaux ferromagnétiques comme l'étude du splitting d'échange en volume, sa dépendance en température ou encore le magnétisme des couches minces épitaxiées. De par la sélectivité chimique et la sensibilité aux surfaces de la technique, un autre axe s'ouvrait sur l'étude des modifications des propriétés magnétiques de matériaux par la présence d'absorbats à la surface. Aujourd'hui, poussé par l'essor du domaine des nanostructures et plus particulièrement du transport polarisé en spin dans celles-ci à l'image des jonctions tunnel magnétiques, cette technique s'ouvre à de nouveaux champs d'investigation tels que ceux présentés dans ce travail de thèse (étude des demi-métaux et des interfaces ferromagnétique/isolant). En dehors de ce cadre, nous pouvons citer également l'étude des semiconducteurs magnétiques dilués et l'étude des interfaces de matériaux ferromagnétiques/semiconducteurs. De plus, grâce à l'augmentation des performances des sources synchrotron ainsi qu'à l'effort technologique apporté à l'appareillage, les microspectroscopies offrent la possibilité de scanner l'échantillon avec une très haute résolution spatiale amenant à l'étude de nano-objets et de matériaux hétérogènes.

### 3.2.2 Sonder le magnétisme à l'aide du dichroïsme magnétique circulaire ou XMCD

Les scientifiques ont accès à tout une gamme d'instruments couramment utilisés pour mesurer les propriétés magnétiques de matériaux (SQUID, MOKE, VSM...). Cependant,

ces techniques ne donnent des renseignements que sur l'aimantation totale de l'échantillon. La technique de dichroïsme magnétique circulaire dans la gamme des rayons X (XMCD pour **X-Ray Magnetic Circular dichroism** en anglais) donne, quant à elle, la possibilité de distinguer les différentes contributions magnétiques des espèces chimiques contenues dans un alliage ou dans une multicouche. Les avantages de cette technique ne se résument pas seulement à cette sélectivité chimique. Citons encore, et nous allons le voir bientôt, la possibilité de séparer les contributions de spin et orbitale. Enfin, sa sensibilité permet d'obtenir, de nos jours, des informations avec une bonne statistique pour des épaisseurs aussi faibles que quelques % de monocouche [63]. Il s'avère, dans un premier temps, indispensable de donner une définition de l'XMCD. Il s'agit de la différence, pour un matériau magnétique, entre l'absorption des rayons X polarisés circulairement à gauche et à droite.

Dans cette section<sup>2</sup>, nous allons d'abord replacer la technique dans un contexte historique avant d'énoncer les principes physiques "intuitifs" qu'elle contient. Nous entrerons dans un troisième temps plus en détails et de façon plus rigoureuse dans les processus physiques impliqués que sont les interactions rayonnement-matière et nous nous pencherons sur les outils utilisés pour l'exploitation des résultats.

## Introduction

Il faut remonter en 1846 pour que les effets magnéto-optiques soient découverts par M. Faraday. Plus précisément, il montre que la polarisation de la lumière visible change lorsque celle-ci est *transmise* par un matériau magnétique. Plus d'un siècle après, Erksine et Stern publient un article précurseur datant de 1975 [64] dans lequel il ne s'agit plus ni de lumière visible ni de transmission mais de lumière dans le domaine des rayons X mous et de configuration en *réflexion*. Cet article traite de calculs théoriques du spectre d'absorption magnéto-optique aux seuils  $M_{23}$  du Ni. Il s'agit de la première formulation théorique des effets XMCD. La motivation de ce travail scientifique repose sur la polémique ayant lieu à cette époque sur la validité du modèle de Stoner. Les auteurs entrevoyent déjà le potentiel d'une vérification expérimentale de ces forts effets magnéto-optiques grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron comme source X. Ils mentionnent que, grâce à l'étude des spectres d'absorption dans le domaine des rayons X, des informations sur la structure électronique et plus particulièrement sur le couplage spin-orbite, la polarisation des bandes d incomplètement remplies et sur l'allure des bandes au dessus du niveau de Fermi peuvent être obtenues. En 1985, Thole et al. [65] prédisent théoriquement de forts effets magnéto optiques dépendant de l'orientation relative du champ électrique et de l'aimantation (XMLD), aux seuils  $M_{4,5}$  des métaux de terre rare. Ils soulignent à nouveau l'intérêt que peut présenter l'emploi de la source synchrotron polarisée. L'année suivante, suite au développement du même rayonnement synchrotron, Van der Laan et ses collaborateurs publie un article dont le titre est plus qu'évocateur de son contenu [66] :

---

<sup>2</sup>L'importance de l'emploi de l'XMCD au cours de ce travail de thèse justifie un développement plus détaillé que les autres techniques



*Experimental proof of Magnetic X-Ray dichroism.* Cet article est le chemin entre la théorie et la réalisation concrète d'un procédé de mesure. Il montre expérimentalement les effets prévus un an plus tôt par Thole aux seuils  $M_{4,5}$  dans le cas particulier du Terbium (notons qu'il s'agit encore de dichroïsme *linéaire*). Enfin, un an plus tard, l'équipe allemande de Schütz et collaborateurs montrent expérimentalement la dépendance en spin de la photoabsorption au seuil K du fer [67], c'est-à-dire qu'ils mesurent le premier signal dichroïque CIRCULAIRE magnétique.

Voici pour les grandes étapes d'évolution de cette technique mais l'histoire ne s'arrête pas là. L'exploitation plus commune de la technique devra attendre la naissance des règles de somme, la maturité de la connaissance des processus physiques ainsi que le développement technique des grands instruments (plus de brillance et de flexibilité). Pas à pas, les améliorations successives ont conduit à l'élaboration d'un outil de magnétométrie quantitative efficace. L'aboutissement de la technique réside dans ces quelques applications : la mesure des cycles d'hysteresis sélectifs [68–70], la mesure de la dynamique de retournement de l'aimantation à l'échelle de la nanoseconde [71]. Enfin, le témoin de la maîtrise actuelle de cette technique est sans aucun doute, l'imagerie des domaines magnétiques caractéristiques d'un élément avec un microscope à photoélectrons [72] .

## La spectroscopie d'absorption X ou XAS

En introduction, nous avons défini le dichroïsme circulaire dans un matériau ferromagnétique comme étant un effet basé sur la différence d'absorption des X suivant leur polarisation circulaire. Nous allons donc dans un premier temps présenter la spectroscopie d'absorption X (ou **X-ray Absorption Spectroscopy** en anglais).

Pour comprendre l'absorption X, nous pouvons nous baser sur les principes de l'interaction rayonnement X-électron qui ont été présentés dans la section précédente. L'absorption d'un photon correspond à l'excitation d'un électron d'une couche profonde vers le continuum ou vers un état vide lié. La figure 3.11 permet de comprendre la différence phénoménologique qui existe entre les spectroscopies d'absorption et de photoémission. Celle-ci réside dans la nature des transitions électroniques impliquées. Dans l'exemple de l'absorption X, les électrons ne sont pas éjectés du matériau <sup>3</sup>, ils transitent vers les états de valence inoccupés tandis qu'en photoémission, les électrons ont leur état final dans le continuum. Par analogie avec l'éq.(3.4), l'état final s'écrit :

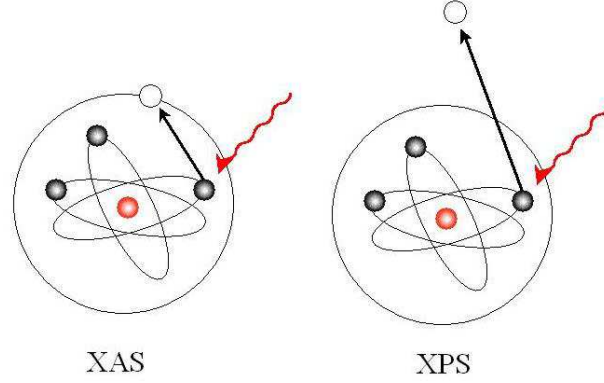
$$|f\rangle \equiv |N_v + 1^*\rangle |N_c - 1\rangle \quad (3.14)$$

A un premier stade d'analyse, l'absorption se place du point de vue des photons tandis que la photoémission se place du point de vue des électrons éjectés. Expérimentalement, en photoémission on utilise une source de rayonnement monochromatique et on scanne

---

<sup>3</sup>Cependant, des électrons secondaires produit par diffusion des électrons excités ou des électrons Auger peuvent sortir du matériau.

l'énergie des électrons photoémis. En absorption, on mesure le coefficient d'absorption des rayons X en fonction de l'énergie des photons incidents.



**FIG. 3.11:** Illustration de l'excitation d'un électron dans un atome par un photon X. Les deux spectroscopies XAS et XPS diffèrent de part des transitions électroniques vers des états finals différents.

### Approximation dipolaire et règles de sélection

Le faisceau de photons qui vient frapper l'échantillon est décrit par une onde plane avec la jauge de Coulomb ( $\phi = 0$  et  $\text{div}\vec{A} = 0$ )

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \vec{\epsilon} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}) - \omega t} + A_0^* \vec{\epsilon}^* e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}) - \omega t} \quad (3.15)$$

où  $\vec{\epsilon}$  est le vecteur polarisation et  $\vec{k}$ , le vecteur d'onde.

Lorsque la longueur d'onde du photon est plus grande que l'extension spatiale de l'orbitale de cœur excitée alors le terme en exponentiel se développe comme suit :

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1 + i\vec{k}\cdot\vec{r} \quad (3.16)$$

On parle alors de l'approximation dipolaire. Le terme constant correspond à la contribution dipolaire à la section efficace d'absorption et le deuxième terme correspond à la contribution quadrupolaire. La section efficace s'écrit alors :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha h \omega \sum_i (|\langle \phi_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_i \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle \phi_f | (\vec{\epsilon} \cdot \vec{r})(\vec{k} \cdot \vec{r}) | \phi_i \rangle|^2) \delta(E_f - E_i - h\omega) \quad (3.17)$$

où  $|\phi_i\rangle$  et  $|\phi_f\rangle$  représentent les fonctions d'onde à un électron et  $\alpha$ , la constante de structure fine. Dans l'approximation à un électron, la somme se fait sur tous les états  $i$ . Autrement dit, sur toutes les excitations possibles de tous les électrons de l'atome. Dans la description à N corps, il n'y a pas de somme sur  $i$  puisque l'état initial décrit déjà complètement tout le système c'est à dire qu'il prend en compte tous les électrons.

Dans la suite des explications, on ne conserve que le terme dipolaire. Ceci est justifié par le fait que, la contribution quadrupolaire à la section efficace d'absorption est négligeable dans les conditions expérimentales qui nous intéressent à savoir les seuils  $L_{2,3}$  des métaux de transition<sup>4</sup>.

Plaçons nous dans le cas simple de l'atome d'hydrogène. Son état initial est décrit à partir des nombres quantiques  $(n_i, l_i, m_i)$  et son état final par  $(n_f, l_f, m_f)$ . Les fonctions d'onde correspondantes sont de la forme :

$$\psi(n, l, m) = R_{n,l}(r)Y_m^l(\theta, \phi) \quad (3.18)$$

Dans le cas d'une polarisation linéaire :

$$\vec{\epsilon} = z = r \cos(\theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_1^0(\theta, \phi) \quad (3.19)$$

Le terme  $|\langle \phi_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_i \rangle| \propto \int \int Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \phi) Y_1^0 Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi) d\Omega$  est non nul (équivalent à une probabilité non nulle de transition) pour :

$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1 \text{ et } \Delta m = m_f - m_i = \pm 1 \quad (3.20)$$

Dans le cas d'une polarisation circulaire, le vecteur polarisation est un vecteur complexe :

$$\vec{\epsilon}_G = \frac{\vec{\epsilon}_x + i\vec{\epsilon}_y}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}rY_1^1; \vec{\epsilon}_D = \frac{\vec{\epsilon}_x - i\vec{\epsilon}_y}{\sqrt{2}} = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}}rY_1^{-1} \quad (3.21)$$

Les règles de sélection sont dans ce cas :

$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1 \quad (3.22)$$

$$\Delta m = m_f - m_i = +1 \text{ en hlic gauche} \quad (3.23)$$

$$\Delta m = m_f - m_i = -1 \text{ en hlic droite} \quad (3.24)$$

Dans le cas plus complexe des solides, on doit considérer l'interaction spin-orbite et les nouveaux nombres quantiques  $L, M, S, J$  qui décrivent complètement le système. Les règles de sélection décrivant les transitions électroniques permises s'écrivent alors :

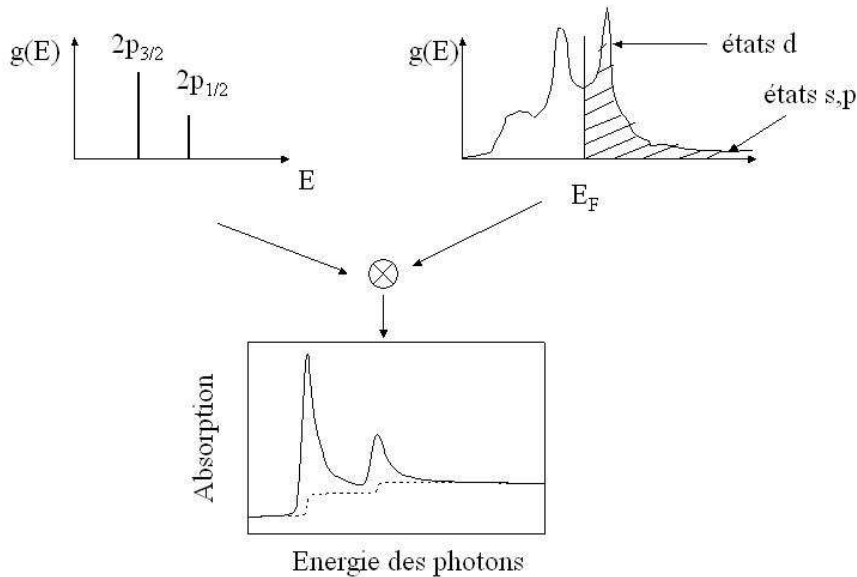
1.  $\Delta J = 0$  ou  $\pm 1$  avec  $J_i = J_f$  interdit
2.  $\Delta L = 0$  ou  $\pm 1$  avec  $L_i = L_f$  interdit
3.  $\Delta S = 0$

---

<sup>4</sup>Cette approximation est aussi valable pour les seuils K à 20-25 keV

4.  $\Delta M = +1$  pour une hélicité gauche et  $-1$  pour une hélicité droite

La deuxième règle de sélection montre que les propriétés des électrons 3d peuvent être sondées en absorption X par l'excitation des électrons de cœur 2p vers les états vides 3d comme illustré fig. 3.12 ( $\Delta L = 2 - 1 = 1$ ). Ici commence à se dessiner l'intérêt de la méthode car les électrons 3d sont les électrons responsables du magnétisme dans les métaux ferromagnétiques de la première série de transition (Notons que la même remarque peut être faite pour les transitions 2p vers 5d des terres rares).



**FIG. 3.12:** Illustration de la spectroscopie d'absorption X dans le cas de seuils  $L_{2,3}$  d'un métal 3d. Le spectre résulte d'une convolution entre la densité d'états occupés 2p et la densité d'états de valence inoccupés. On retire la contribution des états s, p en soustrayant au spectre d'absorption une fonction "marche". D'après [73]

La figure 3.12 est une illustration d'un spectre d'absorption X typique des seuils  $L_{2,3}$  d'un métal de transition 3d. L'absorption X est donnée en fonction de l'énergie des photons incidents. Ce spectre se caractérise par de fortes résonances aux seuils L. Il est le résultat d'une convolution entre les états initiaux de cœur et la bande de valence des états vides composés d'états s, p et d. Ainsi, les spectres d'absorption aux seuils L contiennent des contributions des transitions  $p \rightarrow d$  et  $p \rightarrow s$  mais en pratique le canal  $p \rightarrow d$  domine le processus par un facteur 20.

Par ailleurs, la sélectivité chimique est une conséquence de l'utilisation des X dont on peut faire varier l'énergie (fig.3.13). En effet, la position du seuil L en énergie varie avec le numéro atomique. La figure 3.13 est une preuve de la sélectivité chimique de la

méthode. Au même titre que l’XPS, l’absorption X est sensible aux énergies de liaison. En effet, comme le montre la figure 3.12, ce type de spectre fournit des renseignements sur les énergies des états de cœur qui dépendent de l’environnement chimique. Cependant, l’interprétation est moins simple qu’en XPS car au seuil, l’état est plus ou moins lié.

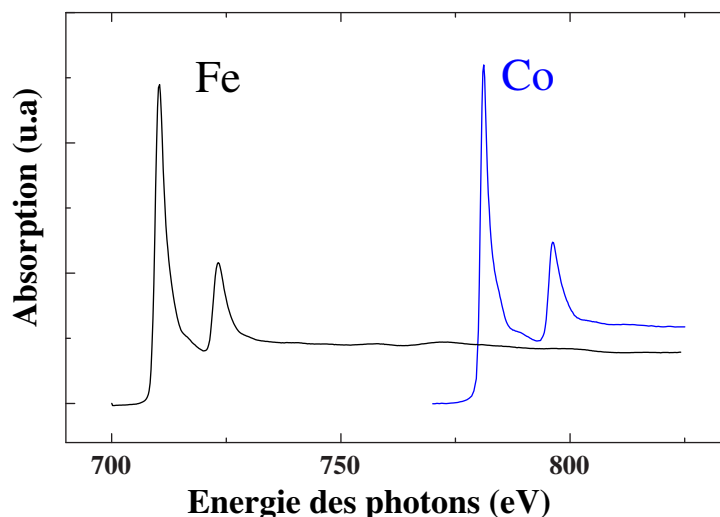


FIG. 3.13: Spectres d’absorption X aux seuils  $L_{2,3}$  du Fe et Co.

Cette technique nécessite une source de photons X ajustable en énergie. Pour cela, on exploite le rayonnement synchrotron qui est le rayonnement émis par une particule chargée relativiste et accélérée. Ce rayonnement est fabriqué dans des synchrotrons, appareillage classifié dans les Grands Instruments. Les caractéristiques de ce rayonnement sont modulées et ajustées afin d’être rendues exploitables pour les expériences. Les expériences d’absorption ou XAS montrées dans ce manuscrit ont été réalisées aux deux synchrotrons en France : au L.U.R.E à Orsay sur la ligne SU 23 et à l’E.S.R.F à Grenoble sur la ligne ID 08. Ces sources de rayonnement sont délocalisées par rapport au lieu de fabrication des échantillons. Ceci implique, comme nous le verrons plus loin, de prendre des précautions expérimentales particulières.

### *Les méthodes de détection*

Les méthodes expérimentales pour obtenir un signal d’absorption sont au nombre de trois : les détections par transmission, de fluorescence et de courant. Ces deux dernières méthodes exploitent le phénomène de désexcitation qui suit l’absorption. Le choix d’une méthode particulière va dépendre de la nature de l’échantillon, des contraintes expérimentales ainsi que de l’objectif visé. Pour tous ces modes de détection, le but est de connaître la relation exacte qui relie le signal détecté  $I(\hbar\omega)$  à la section efficace d’absorption  $\sigma$ .

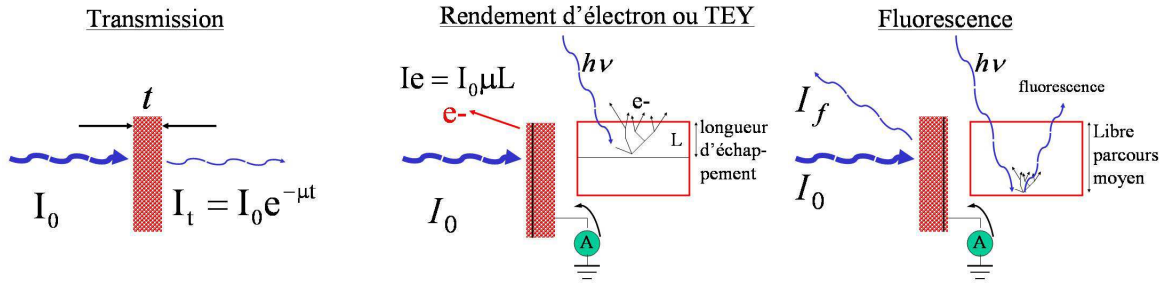


FIG. 3.14: Illustration des méthodes de détection associées à l'absorption et des profondeurs analysées dans le cas de l'émission électronique ou de la fluorescence.  $\mu$  est le coefficient d'absorption des rayons X.

### La détection en transmission

Cette méthode consiste à envoyer un rayonnement d'intensité  $I_0$  et de mesurer le rayonnement  $I$  transmis, c'est à dire le rayonnement qui a traversé l'échantillon (fig. 3.14) telle que :

$$I = I_0 \exp(-t\mu) \quad (3.25)$$

où  $t$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $\mu = 1/\sigma$  est le coefficient d'absorption des rayons X. Cette méthode impose quelques contraintes difficilement compatibles avec le genre d'expérience que nous voulons réaliser. En effet, la profondeur de pénétration des photons est relativement faible dans le domaine des rayons X mous. Ainsi, pour détecter des photons à la sortie de l'échantillon, celui-ci doit être relativement mince (épaisseur inférieure à 200 nm) et déposé sur un substrat transparent aux rayons X. En plus de ces contraintes, ce mode de détection souffre d'artefacts de mesure comme les effets d'épaisseur qui apparaissent lorsque l'échantillon est trop épais ou le coefficient d'absorption du matériau sondé trop grand. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce paragraphe.

Les deux modes de détection suivant sont qualifiés d'indirects car ils résultent du retour à l'équilibre qui s'accompagne soit de l'émission d'un photon X soit d'un électron Auger.

### La détection de fluorescence

Il s'agit dans ce cas d'utiliser la désexcitation radiative et donc de mesurer les photons de fluorescence émis (fig. 3.14). Le signal mesuré en détection de fluorescence n'est proportionnel au coefficient d'absorption que dans des cas bien particuliers. Il est cependant simple d'écrire un modèle reliant l'intensité de fluorescence au coefficient d'absorption. Dans le cas où l'épaisseur de l'échantillon est grande devant la profondeur de pénétration des photons, on trouve que, pour des incidences rasantes, le signal de fluorescence n'est plus proportionnel au coefficient d'absorption. Cet effet est connu sous le nom d'auto-absorption.

### *La détection en courant*

Pour ce type de détection, on exploite la désexcitation non radiative qui entraîne l'émission d'électrons Auger. En d'autres termes, on ne mesure pas l'intensité des rayons X absorbés mais le nombre de photoélectrons créés par l'absorption des rayons X. Les trous de cœur créés sont comblés par la désexcitation Auger. Ces électrons Auger peuvent de nouveau interagir avec le matériau et donner naissance à une cascade d'événements dont la création par diffusion inélastique de nouveaux électrons dit secondaires. Les électrons (Auger+ secondaires) peuvent alors sortir du matériau. Puisque, pour un processus d'excitation, le nombre d'événements est proportionnel à la quantité d'atomes excités et donc au nombre de photons incidents, alors le signal détecté est proportionnel à l'absorption. La figure 3.14 illustre la méthode de détection : en sortant, les électrons créent un courant compensé par un courant provenant de la masse pour satisfaire la neutralité de la charge. C'est ce courant de compensation qui est mesuré grâce à un picoampèremètre. Cette méthode est couramment appelée dans la littérature scientifique, rendement total d'électrons ou Total Electron Yield (TEY) en anglais. L'adjectif total vient du fait que *tous* les électrons sont mesurés quelle que soit leur énergie cinétique.

Tous les électrons détectés proviennent d'une profondeur d'échappement  $L$  (fig. 3.14). Les électrons créés plus profondément perdent trop d'énergie pour vaincre le travail de sortie de la surface et ne sont pas détectés. Par conséquent, cette technique est plus une technique de surface du fait de la faible longueur d'échappement des électrons (de l'ordre du nm) au contraire de la méthode de fluorescence dont les photons peuvent parcourir la centaine de nm.

Les métaux 3d sont dans la majorité des cas sondés par ce mode de détection. Techniquement parlant, cette méthode présente l'avantage de ne pas avoir besoin de détecteur supplémentaire. Il n'y a donc pas de limitations du à l'encombrement. Cependant, d'un point de vue du traitement du signal, cette méthode présente des désavantages. En premier lieu, le signal TEY présente une asymétrie lorsqu'on change le sens du champ magnétique appliqué ce qui pose un problème lors de la normalisation du traitement analytique des spectres. On peut diminuer ce phénomène parasite en portant l'échantillon à un potentiel négatif de quelques volts qui a pour conséquence d'extraire un plus grand nombre d'électrons. En deuxième lieu, de la même manière que la détection de fluorescence, on peut rencontrer des effets où le coefficient d'absorption n'est plus proportionnel au signal TEY. Ceci est lié comme pour la fluorescence à des longueurs de pénétration limitées dans la matière. Ce sont les phénomènes de saturation dont nous allons parler plus en détail dans une des sections suivantes.

Généralement, l'absorption X aux seuils  $L_{2,3}$  n'est pas une technique employée "seule". En effet, le rayonnement synchrotron offre la possibilité de travailler avec une lumière polarisée. L'étude des changements dans l'absorption en fonction de la polarisation des photons incidents permet d'étudier les matériaux magnétiques. Elle est donc un point

de départ à l'étude des matériaux magnétiques avec l'XMCD que nous allons développer dans le prochain paragraphe.

Commençons par appréhender de façon "intuitive" les concepts de base de la spectroscopie XMCD. Dans la suite de ce chapitre, nous bornerons notre étude et nos exemples aux métaux de transition 3d dont il est exclusivement question dans cette thèse. Cette section est en grande partie inspirée des revues de J.Stöhr sur le sujet [74–77].

### Rappels sur le magnétisme des métaux 3d

Les métaux de transition sont une série caractérisée par le remplissage progressif des niveaux 3d. Dans le modèle des bandes, ces métaux possèdent des bandes sp et des bandes 3d. La densité d'états hybridés sp est beaucoup plus faible que celle des états d (fig. 3.15<sup>5</sup>).

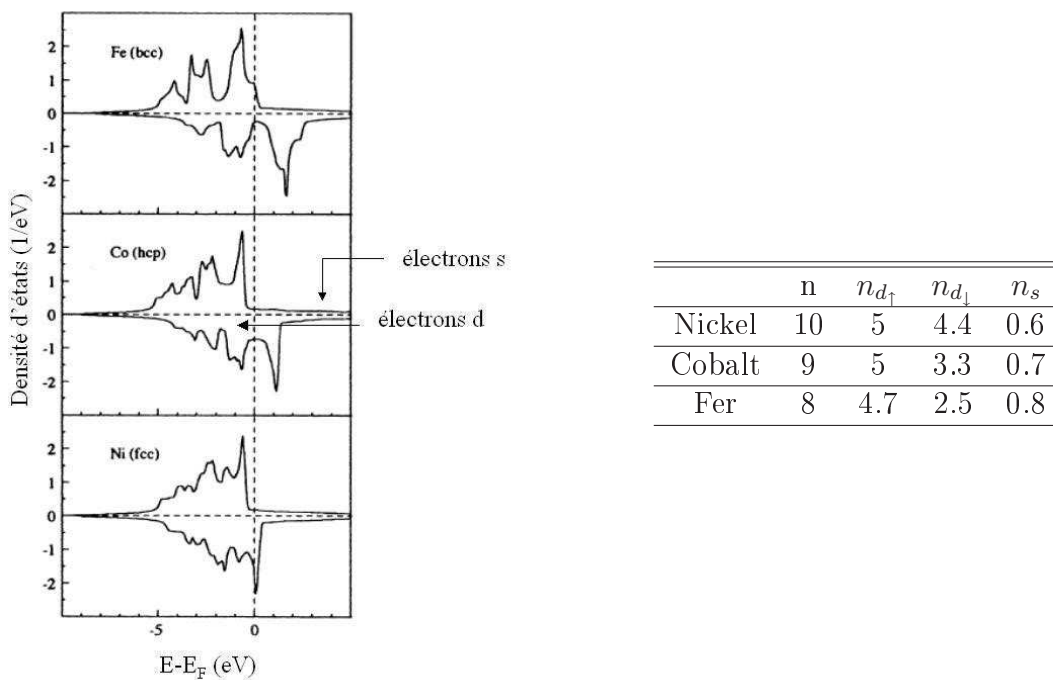


FIG. 3.15: A gauche : densité d'états calculés pour le Fe, Co et Ni à  $T=0$  K. A droite : remplissage de bande des métaux ferromagnétiques où  $n$  représente le nombre d'électrons de conduction par atomes,  $n_d$  (resp.  $n_s$ ) représente le nombre d'électrons de symétrie d (resp. de symétrie s).

<sup>5</sup>Les données concernant le Mn n'apparaissent pas dans le tableau de cette figure (bien qu'il en soit question dans cette thèse) au vu de son caractère particulier. En effet, dans notre étude, le Mn en contact avec le Fe est dans une phase cristallographique métastable cc qui lui confère des propriétés ferromagnétiques et qu'on ne peut stabiliser que sur de faibles épaisseurs. Au contraire, le Mn volumique se trouve dans une phase fcc à caractère antiferromagnétique.



Les électrons  $sp$  se comportent comme des électrons libres tandis que les électrons  $3d$  ont une fonction d'onde plus localisée. C'est pourquoi les électrons  $d$  seront surtout responsables des propriétés magnétiques des métaux de transition. En effet, l'origine du magnétisme réside dans l'existence d'une grande répulsion coulombienne intraatomique et d'autre part dans l'existence d'une grande densité d'états au niveau de Fermi. Ces deux critères sont obtenus pour des fonctions d'ondes localisées.

L'origine du moment magnétique de spin se comprend aisément dans le modèle de Stoner. L'interaction d'échange entraîne un déséquilibre des bandes de spin  $\uparrow$  ( $m_s = +\frac{1}{2}$ ) et les spins  $\downarrow$  ( $m_s = -\frac{1}{2}$ ). L'amplitude de ce moment magnétique de spin est obtenue par  $M_s = \mu_B \cdot (N^\uparrow - N^\downarrow)$ , avec  $\mu_B$  le magnéton de Bohr et  $N^{\uparrow,(\downarrow)}$ , le nombre d'électrons de chaque état de spin ( $\uparrow$  pour majoritaires par convention et  $\downarrow$  pour minoritaires).

Le moment orbital dont l'origine classique est la trajectoire de l'électron autour du noyau est assez faible dans ces systèmes  $3d$ . Ceci est une conséquence du "quenching" du champ cristallin et du faible couplage spin-orbite. D'ailleurs cette propriété sur le couplage spin-orbite permet d'écrire le moment magnétique total comme étant la somme des moments magnétiques de spin et orbital :  $M_{TOT} = M_s + M_o$ . Le tableau (3.1) rassemble les contributions électroniques au moment magnétique pour différents symétries. Comme le montre la théorie [78], les électrons  $4s$  ne participent pas au moment orbital <sup>6</sup>. De plus, leur contribution au moment de spin est très faible. Le moment de spin provient essentiellement des électrons  $d$ .

	$m_s^{tot}$	$m_s^d$	$m_s^{sp}$	$m_o$
Fer	2.19	2.26	-0.07	0.09
Cobalt	1.57	1.64	-0.07	0.14
Nickel	0.62	0.64	-0.02	0.07

TAB. 3.1: Contributions de spin et orbitaire théoriques au moment magnétique pour les différents métaux de transition (en unités magnéton de Bohr). D'après [79], [80].

L'utilisation des rayons X polarisés ouvre un champ d'étude pour les propriétés magnétiques et structurales des matériaux.

### Exploitation du rayonnement polarisé

Le moment de spin est proportionnel à la différence entre le nombre d'électrons de spin opposés. La question à laquelle on doit répondre ici est : comment avoir accès à cette différence entre les états de spin  $\uparrow$  et de spin  $\downarrow$  ?.

Tout d'abord, plaçons-nous du point de vue du nombre de trous. Cette optique se justifie par le fait que les transitions électroniques se font vers les états vides. De plus, l'écart pour des spins différents pour les états remplis (électrons) est le même que pour

<sup>6</sup>Ces électrons, dans le cas du solide, sont en réalité des électrons  $4sp$  du fait de l'hybridation des états.

les états vides (trous). Ensuite, focalisons-nous sur une des règles de sélection concernant le spin :  $\Delta S = 0$ . Elle impose la conservation du spin lors de la transition électronique. En d'autres termes, les électrons de l'orbitale de cœur p de spin  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ) peuvent seulement être excités vers des états de trous de spin ( $\uparrow$  ( $\downarrow$ )). Par conséquent, si on est capable de générer des électrons d'un spin donné avec un type d'expérience donné alors la différence entre les intensités de transition refléterait la différence entre les trous de chaque spin dans les orbitales d c'est-à-dire le moment magnétique de spin. Ceci est possible grâce à l'utilisation de photons polarisés gauche ou droit. Les concepts physiques sous-jacents sont mieux explicités dans le modèle à deux étapes [74] illustré par la figure 3.16.

*1ère étape :*

Prenons l'axe de quantification comme étant déterminé par le vecteur d'onde  $\vec{k}$  des photons incidents. Un électron aura donc un spin  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ) s'il est parallèle (antiparallèle) au spin des photons incidents. La configuration initiale (fig. 3.16(a)) montre des niveaux de cœur 2p décalés en énergie du fait de l'interaction spin-orbite. Considérons le seuil  $L_3$  (transition  $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ ). Une lumière polarisée circulairement gauche (les photons ont un moment angulaire  $+h$ ) amène à une plus grande probabilité de créer des photoélectrons de spin majoritairement  $\uparrow$ . Au seuil  $L_2$  (transition  $2p_{1/2} \rightarrow 3d$ ), cette même lumière amènera à une plus grande probabilité de créer des photoélectrons de spin  $\downarrow$ . Si on inverse la polarisation de la lumière, le raisonnement est le même et aboutit à des proportions inverses.

*2ème étape :*

Les bandes d de valence vont jouer le rôle de détecteur de spin du photoélectron excité du fait de leur décalage (splitting d'échange). L'axe de quantification du détecteur est donné par la direction d'aimantation. Une expérience d'absorption est réalisée pour chaque hélicité de photon. La différence entre les deux intensités d'absorption nous donne le signal dichroïque (fig. 3.17). Les signes opposés aux seuils  $L_2$  et  $L_3$  traduisent le couplage spin-orbite opposé.

De la même façon, si l'orbitale d de valence possède un moment orbital alors elle agit comme un détecteur pour le photoélectron excité. L'absorption de photons polarisés circulairement droits ou gauches par une orbitale de cœur résulte toujours dans la production de photoélectrons avec un moment orbital fini.

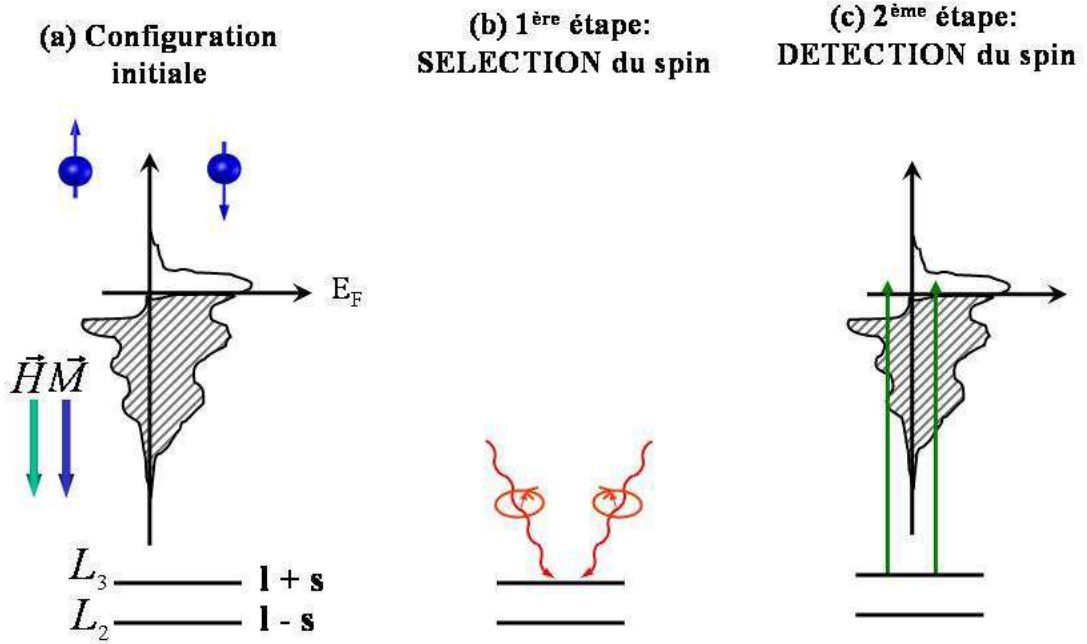


FIG. 3.16: Illustration du modèle à deux étapes. (a) schéma de l'occupation des niveaux d'énergie dans un métal 3d. Les deux autres figures (b) et (c) illustrent le processus d'absorption à deux étapes : la sélection du spin se fait sur les niveaux de cœur grâce à la polarisation des photons ensuite, lors de la transition électronique, la bande de valence joue le rôle de détecteur de spin.

Un modèle simple permet de comprendre de façon intuitive l'origine du dichroïsme. Soit  $p_{pol}^s$  la probabilité d'un électron spin  $s$  de transiter d'un niveau de cœur vers un état vide, lorsqu'il est soumis à une polarisation  $pol$ .

D'après la règle d'or de Fermi, les probabilités de transitions en polarisation circulaire droite et gauche  $\Gamma_+$  et  $\Gamma_-$  peuvent s'écrire :

$$\Gamma_+ \propto p_+^\uparrow \rho_\uparrow + p_+^\downarrow \rho_\downarrow \quad (3.26)$$

$$\Gamma_- \propto p_-^\uparrow \rho_\uparrow + p_-^\downarrow \rho_\downarrow \quad (3.27)$$

Nous avons vu précédemment que changer la polarisation revient à changer le champ magnétique alors  $p_+^\uparrow = p_-^\downarrow = p^\uparrow$  et  $p_+^\downarrow = p_-^\uparrow = p^\downarrow$ . Alors la variation relative de l'absorption avec la polarisation s'écrit :

$$\frac{\Delta\Gamma(E)}{\Gamma(E)} = \frac{\Gamma_+ - \Gamma_-}{\Gamma_+ + \Gamma_-} = \frac{(p_\uparrow - p_\downarrow)(\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)}{(p_\uparrow + p_\downarrow)(\rho_\uparrow + \rho_\downarrow)} \quad (3.28)$$

Cette formulation permet de rendre compte de l'absence de signal dichroïque en l'absence d'aimantation. Le signal dichroïque est donc nul pour des matériaux non magnétiques ou antiferromagnétiques. Ensuite, elle montre l'origine du signal dichroïque

qui réside dans la polarisation des photons. L'existence du couplage spin-orbite séparant les niveaux de cœur en fonction du spin est également nécessaire puisque dans ce cas,  $(p_{\uparrow} - p_{\downarrow}) \neq 0$ . D'ailleurs, la plus grande partie du signal provient de l'effet du spin-orbite.

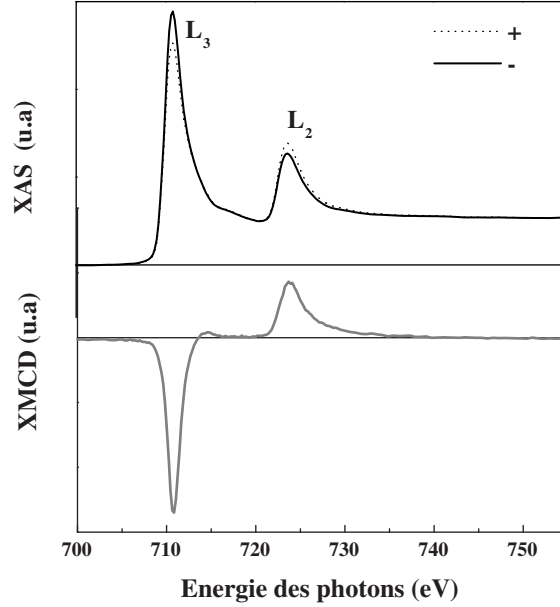


FIG. 3.17: Spectres d'absorption  $X$  pour les deux directions de polarisation des photons  $X$  au seuil  $L_{2,3}$  du Fe et signal dichroïque correspondant à température ambiante dans le cas d'une couche de fer épaisse épitaxiée. Aucun traitement n'a été effectué sur ces spectres.

Les notations seront les suivantes :  $\sigma_{-}(B)$  désigne l'absorption avec polarisation droite et champ appliqué parallèle à la direction de propagation des rayons X. Le signal dichroïque n'est autre que la différence des sections efficaces pour les deux polarisations tel que  $XMCD = \sigma_{-}(B) - \sigma_{+}(B)$ . Par ailleurs, un argument de renversement du temps permet de montrer que la section efficace est identique si on inverse à la fois le temps et la direction du champ magnétique. Autrement dit,  $\sigma_{-}(B) = \sigma_{+}(-B)$ . Alors,  $XMCD = \sigma_{-}(B) - \sigma_{+}(B) = \sigma_{-}(B) - \sigma_{-}(-B)$ . Cette dernière relation révèle son importance dans le cadre de l'expérimentation. En effet, il est plus accessible techniquement de travailler à polarisation fixe et champ magnétique variable que de faire varier la polarisation<sup>7</sup>.

### Les règles de somme

Les règles de somme permettent de relier simplement les propriétés des spectres d'absorption et dichroïque aux propriétés intrinsèques du matériau sondé.

<sup>7</sup>Ceci était surtout vrai pour les synchrotrons de première et deuxième génération. Aujourd'hui les synchrotrons de troisième génération permettent de coupler les deux types d'expériences à savoir polarisation fixe- champ variable et polarisation variable-champ fixe.

Une première relation simple permet de relier, par un facteur de proportionnalité, l'intégrale du spectre d'absorption en lumière non polarisée (appelé spectre isotrope) au nombre de trous par atome :

$$\int_{L_3+L_2} (\sigma^+ + \sigma^-) dE \propto n_{trous} \quad (3.29)$$

Cette relation sera particulièrement utile dans la suite dans l'étude des transferts de charge. En effet, des transferts de charge impliquent des variations du nombre de trous.

Les deux règles de somme, à proprement parler, permettent d'obtenir les valeurs des moments magnétiques orbital et de spin [81], [82]. Sous leur forme générale, elles s'expriment de la façon suivante :

$$\langle L_Z \rangle = \frac{2l(l+1)(4l+2-n)}{l(l+1)+2-c(c+1)} \cdot \frac{\int_{j_++j_-} (\sigma^+ - \sigma^-) dE}{\int_{j_++j_-} (\sigma^+ + \sigma^- + \sigma^0) dE} \quad (3.30)$$

$l$  est le nombre quantique orbital de l'état de valence

$c$  est le nombre quantique orbital de l'état de cœur

$n$  est le nombre d'électrons dans l'état de valence

$\sigma^{+(-)}$  est le spectre d'absorption pour une lumière polarisée circulairement gauche (droite)

$\sigma^0$  est le spectre isotrope

$j_+$  (resp.  $j_-$ ) est  $l + \frac{1}{2}$  ( resp.  $l - \frac{1}{2}$ ).

$$\langle S_Z \rangle + c_2(n) \langle T_Z \rangle = c_1(n) \cdot \frac{\int_{j_+} (\sigma^+ - \sigma^-) dE - \frac{c+1}{c} \int_{j_-} (\sigma^+ - \sigma^-) dE}{\int_{j_++j_-} (\sigma^+ + \sigma^- + \sigma^0) dE} \quad (3.31)$$

où

$$c_1(n) = \frac{3c(4l+2-n)}{l(l+1)-2-c(c+1)}; c_2(n) = \frac{l(l+1)[l(l+1)+2c(c+1)+4] - 3(c+1)^2(c+2)^2}{6cl(l+1)} \quad (3.32)$$

$\langle T_Z \rangle$  est la valeur de l'opérateur magnétique dipolaire. Dans le cas particulier de la transition 2p vers 3d des métaux de transition de la première série, le terme en  $\langle T_Z \rangle$  est négligeable [83] ce qui conduit à des expressions simplifiées pour  $c = 1$  et  $l = 2$  :

$$m_{orb} = -\frac{4}{3} \cdot \frac{\int_{L_3+L_2} (\sigma^+ - \sigma^-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\sigma^+ + \sigma^-) dE} \cdot \frac{n_{trous}}{\cos \theta \cdot P} \quad (3.33)$$

$$m_{spin} = -\frac{6 \cdot \int_{L_3} (\sigma^+ - \sigma^-) dE - 4 \cdot \int_{L_3+L_2} (\sigma^+ - \sigma^-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\sigma^+ + \sigma^-) dE} \cdot \frac{n_{trous}}{\cos \theta \cdot P} \quad (3.34)$$

où  $m_{orb}$  et  $m_{spin}$  sont les moments magnétiques orbital et de spin en magnéton de Bohr par atome ( $\mu_B/at$ ),  $n_{trous}$  est le nombre de trous dans la bande d,  $\theta$  l'angle entre la direction de l'aimantation et le champ magnétique et  $P$ , le taux de polarisation de la lumière incidente. Dans un souci de clarté, nous noterons les règles de somme de la façon suivante :

$$m_{orb} = -\frac{4}{3} \cdot \frac{q}{r} \cdot \frac{n_{trous}}{\cos \theta \cdot P} \quad (3.35)$$

$$m_{spin} = -\frac{6 \cdot p - 4 \cdot q}{r} \cdot \frac{n_{trous}}{\cos \theta \cdot P} \quad (3.36)$$

avec  $p$ ,  $q$  et  $r$  relatifs aux intégrales des équations (3.33),(3.34) et définis comme :

$$p = \int_{L_3} (\sigma^+ - \sigma^-) dE \quad (3.37)$$

$$q = \int_{L_3+L_2} (\sigma^+ - \sigma^-) dE \quad (3.38)$$

$$r = \int_{L_3+L_2} (\sigma^+ + \sigma^-) dE \quad (3.39)$$

Ces paramètres sont illustrés à la figure 3.20. Ces règles de somme sont obtenues au prix de quelques approximations. Tout d'abord, les transitions de type  $2p \rightarrow 4s$  sont négligées bien qu'elles soient permises par les règles de sélection dipolaires mais nous avons vu que leur taux de transition est inférieur d'un facteur 20 par rapport aux transitions  $2p \rightarrow 3d$ . Ensuite, on considère uniquement les transitions ne faisant intervenir que des configurations pures. Ceci signifie que les autres couches n'interviennent pas dans le processus d'absorption. Ceci n'est strictement valable que dans le cas d'un atome libre. Cependant, Guo et ses collaborateurs [84] ont rederivé les règles de somme d'un point de vue théorique dans le cadre de collisions multiples, modèle plus approprié dans le cas de systèmes métalliques. Enfin, pour la règle de somme de spin, on suppose qu'il n'y a pas de mélange entre les seuils  $j+$  et  $j-$ . En d'autres termes, on suppose que la séparation en énergie entre les deux seuils d'absorption est plus grande que les intégrales de recouvrement de Slater.

## A propos du nombre de trous

L'application des règles de somme nécessite de connaître le nombre de trous (éq. 3.35 et 3.36). Or cette grandeur, relative à la densité d'états vides, dépend d'un grand nombre de paramètres. Tout d'abord, la densité d'état  $3d$  d'un film mince est en générale différente de la densité d'états du volume. Ensuite, elle dépend de la phase cristallographique

(cc, tc, cfc, hc) de l'orientation des plans (cc (001), (110) et (111) par exemple). Enfin, des modifications peuvent être observées suivant la nature du substrat. Ainsi, avec tous ces paramètres qui peuvent agir sur la densité d'états, on peut considérer que chaque expérience est unique et qu'il est en général assez délicat d'utiliser des valeurs issues de la littérature. Il est possible de le faire dans le cas de film épais dont la structure cristallographique est bien connue. Dans tous les autres cas, il est préférable de faire une évaluation expérimentale du nombre de trous (un appui théorique serait encore plus bénéfique) comme nous allons le montrer plus loin.

### Les effets de saturation

Pour certaines conditions expérimentales telles qu'un film trop épais ou une incidence trop rasante des photons incidents, des artefacts de mesures apparaissent et ce, quel que soit le mode de détection. Ils portent différents noms : effets d'épaisseurs pour la transmission, autoabsorption pour la fluorescence ou encore effets de saturation pour le rendement total d'électrons mais ils aboutissent tous à la même conséquence. Le signal  $Y$  n'est plus proportionnel à la section efficace d'absorption  $\sigma$ . Autrement dit, la relation

$$Y(\hbar\omega) \propto \hbar\omega\sigma(\hbar\omega) \quad (3.40)$$

n'est plus valide. L'intensité des pics d'absorption est réduite ou saturée. Cet effet peut être critique lors de l'analyse des spectres et peut amener à des valeurs de moment erronées lors de l'application des règles de somme. Par exemple, il est possible d'obtenir le signe opposé pour le moment orbital. Les erreurs sont moins grandes pour le nombre de trous dans la bande  $d$  ou pour le moment de spin mais elles s'élèvent tout de même à 10-20% pour Fe, Co et Ni. Consécutivement aux premières observations de ces effets par Vogel et Sacchi sur Ni [68] et Dunn *et al.* sur Ni et Fe [85], O'Brien et ses collaborateurs [86] construisent un modèle prenant en compte les différents paramètres expérimentaux et en déduisent une relation entre le signal TEY  $Y(\hbar\omega)$  et la section efficace d'absorption  $\sigma$  en considérant des paramètres tels que l'épaisseur du film, l'empilement dans le cas de systèmes multicouches, l'angle d'incidence du faisceau de photons ou encore la longueur d'échappement des électrons secondaires. Ce modèle simple est illustré par la figure 3.2.2 dans le cas d'une couche semi-infinie.

Le calcul du courant provenant de la profondeur  $z$  d'une couche semi infinie et soumise à une intensité  $I_0$  se fait en deux temps. Tout d'abord, la quantité de rayonnement incident qui arrive à la profondeur  $z$  est calculé en considérant que chaque plan atomique atténue l'intensité d'un facteur  $k$  ( $k < 1$ ). Ainsi le premier plan reçoit  $I_0$ , le deuxième plan reçoit  $kI_0$ , le troisième  $k^2I_0$  et ainsi de suite jusqu'au  $n^{ime}$  plan qui reçoit  $k^{n-1}I_0$ . Si ce nième plan correspond à la profondeur  $z$  (fig. ??) alors  $n-1=z/d$ . A partir de ces considérations, la quantité de rayonnement incident, de façon générale, arrivant à la profondeur  $z$ , s'écrit :

$$j(z) = Ck^{n-1} = Ck^{z/d} = Ce^{\frac{-z \ln(|k|)}{d}} \quad (3.41)$$

Si on pose

$$\lambda = \frac{d}{\ln(|k|)} \quad (3.42)$$

avec  $\lambda$  étant une grandeur caractéristique, on obtient

$$j(z) = Ce^{-z/\lambda} \quad (3.43)$$

Dans un second temps, on peut écrire que le courant électronique provenant de la profondeur  $z$  et s'échappant de la surface est proportionnel au produit du rayonnement arrivant à  $z$  (le nombre d'électrons secondaires est proportionnel au nombre d'atomes excités et donc des photons absorbés) avec un terme d'atténuation, conséquence de la traversée du matériau :

$$dY(z) = dY_{e,0}(z)e^{-z/\lambda_e} \quad (3.44)$$

$\lambda_e$  est la longueur d'échappement des électrons et  $dY_{e,0}(z)$  est le courant d'électrons créés en  $z$  suite à l'absorption des photons X arrivant en  $z$ . Ce dernier terme peut se mettre sous la forme :

$$dY_{e,0}(z) = Ce^{-\frac{\mu z}{\cos(\theta)}} \frac{\mu dz}{\cos(\theta)} \quad (3.45)$$

avec  $\mu = 1/\lambda_x$  qui est le coefficient d'absorption des rayons X (et qui dépend de l'énergie),  $\lambda_x$  est la longueur de pénétration des X et  $\theta$  est l'angle d'incidence des photons. Il faut comprendre cette expression en remarquant que  $e^{-\frac{\mu z}{\cos(\theta)}}$  est le terme d'atténuation du rayonnement incident et  $\frac{\mu dz}{\cos(\theta)}$ , la fraction de photons absorbés sur  $dz$ .

Pour obtenir le courant d'électrons détecté d'un échantillon d'épaisseur  $d$ , il faut intégrer sur tous les plans le terme  $dY(z)$  :

$$Y_e(d) = \int_0^d dY_e(z) dz \quad (3.46)$$

$$= \int_0^d Ce^{-\frac{z}{\lambda_x \cos(\theta)}} e^{-z/\lambda_e} \frac{dz}{\lambda_x \cos(\theta)} \quad (3.47)$$

Au final, on obtient :

$$Y_e(d) = \frac{C}{1 + \frac{\lambda_x \cos(\theta)}{\lambda_e}} (1 - e^{-d(\frac{1}{\lambda_x \cos(\theta)} + \frac{1}{\lambda_e})}) \quad (3.48)$$

D'après cette expression très générale, nous voyons que le signal mesuré n'est pas directement proportionnel à la section efficace d'absorption sauf sous quelques conditions. Etudions les conditions aux limites :



1.  $\lambda_e \ll \lambda_x \cos(\theta)$  Ceci qui signifie que la profondeur d'échantillonnage du courant d'électrons est comparable voire plus petite que la profondeur d'absorption des rayons X. Dans ce cas, l'approximation  $Y_e = C/\lambda_x \cos(\theta)$  est valide et il n'y a pas d'effets de saturation.
2.  $\lambda_e \gg \lambda_x \cos(\theta)$  Cette situation apparaît dans le cas d'une incidence rasante par exemple. Dans ce cas,  $Y_e = C = \text{constante}$  est indépendant de la section efficace de l'échantillon. Et le signal est totalement saturé.

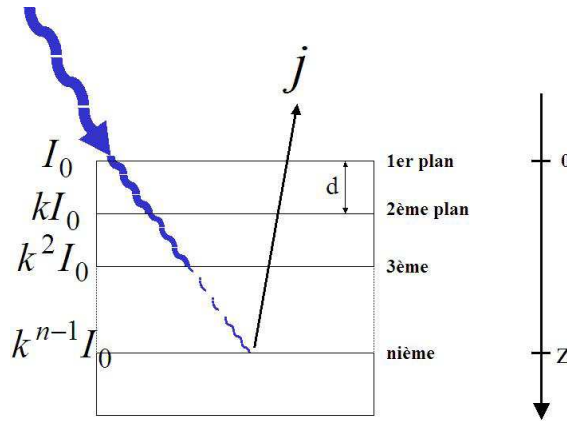


FIG. 3.18: Schéma illustratif du calcul du courant provenant de la profondeur  $z$  pour un film soumis à une intensité  $I_0$

Pour avoir une idée des ordres de grandeurs, la longueur d'atténuation des X dans la matière dans le domaine des énergies des seuils  $L_{2,3}$  des métaux de transition est de l'ordre de 100 nm tandis que la profondeur d'échappement des électrons est d'environ 2 nm.

Il est possible de s'affranchir des effets de saturation en utilisant des facteurs correctifs [87] ou l'utilisation de méthode autocohérente comme dans le cadre de cette thèse, explicitée dans la suite.

### Analyse des données expérimentales : un exemple d'application des règles de somme aux seuils $L_{2,3}$ du Fer

A l'éclairage de toutes les considérations physiques explicitées dans les paragraphes précédents, nous pouvons comprendre l'analyse des spectres d'absorption.

La première étape consiste à considérer la présence des effets de saturation et par conséquent, à corriger chaque spectre de ces effets. La méthode employée est la suivante : nous nous appuyons sur l'équation (3.48) que l'on peut écrire sous une forme plus explicite :

$$Y_{exp}(d, \theta, \mu) = C \mu \times \frac{1}{1 + \lambda_e \mu / \cos(\theta)} (1 - e^{(-d (1/\lambda_e + \mu / \cos(\theta)))}) \quad (3.49)$$

qui prend en compte de façon très générale les paramètres expérimentaux. Le terme  $Y_{exp}(d, \theta, \mu)$  désigne le spectre expérimental mesuré avec  $\mu = \sigma\rho$ . Nous cherchons à obtenir la valeur de l'absorption  $C\mu$  qui est la grandeur qui va nous servir pour l'application des règles de somme.

$$Y_{\text{non sat}}(\mu) = C \mu \quad (3.50)$$

Nous cherchons à obtenir ce dernier spectre  $Y_{\text{non sat}}$  qui est indépendant des conditions expérimentales. Dans ce but, nous utilisons une méthode itérative qui consiste pour la première itération à calculer

$$Y_1 = Y_{exp}^{sat} \times \frac{(1 + \lambda_e \mu_{exp} / \cos(\theta))}{(1 - e^{(-d (1/\lambda_e + \mu_{exp} / \cos(\theta)))})} \quad (3.51)$$

avec

$$\mu_{exp} = \frac{Y_{exp}^{sat}}{C} \quad (3.52)$$

Un nouveau coefficient d'absorption est déduit de l'équation(3.51) :

$$\mu_1 = \frac{Y_1}{C} \quad (3.53)$$

coefficient qui est injecté dans  $Y_2$  :

$$Y_2 = Y_{exp}^{sat} \times \frac{(1 + \lambda_e \mu_1 / \cos(\theta))}{(1 - e^{(-d (1/\lambda_e + \mu_1 / \cos(\theta)))})} \quad (3.54)$$

et ainsi de suite en considérant que  $\lim_{n \rightarrow \infty} Y_n = Y_{\text{non sat}}$ . Les valeurs de  $\lambda_e$  employées sont issues de l'article [87] :  $\lambda_e(\text{Fe}) = 1.7 \text{ nm}$  et  $\lambda_e(\text{Co}) = 2.5 \text{ nm}$ . La convergence de cette méthode peut être vérifiée par un outil de traitement mathématique tel que le programme Maple. Lors de la première itération l'erreur commise entre  $Y_1$  et  $Y_{\text{non sat}}$  est de l'ordre de 10%. Cette erreur tombe à 2% dès la deuxième itération et atteint une valeur inférieure à 0.1% à la troisième itération. La convergence étant très rapide, nous n'appliquerons pas plus de trois itérations pour la correction de nos spectres expérimentaux. La figure 3.19 montre les spectres obtenus après chaque itération.

Cette méthode est appliquée sur les spectres isotropes. Le facteur de correction obtenu est ensuite reporté sur les spectres en polarisation circulaire gauche et polarisation circulaire droite.

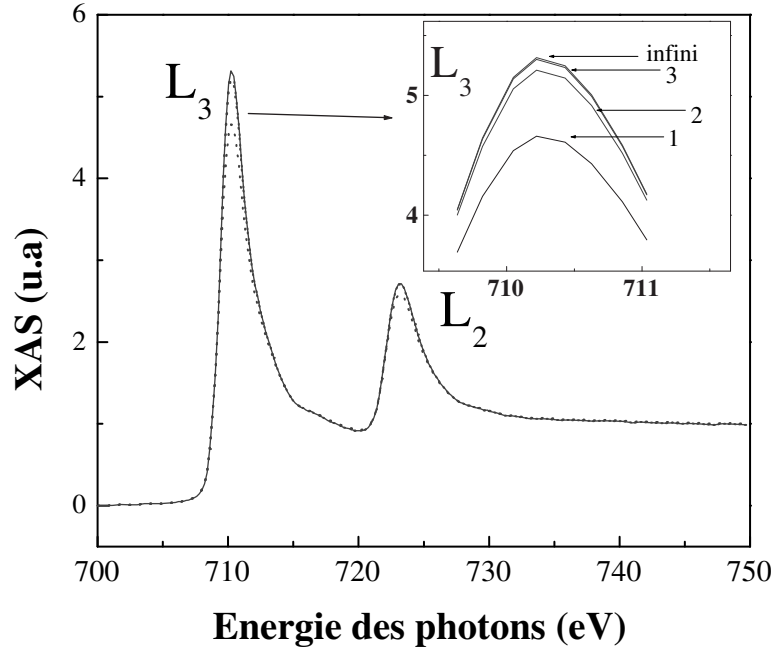


FIG. 3.19: Illustration de la correction des effets de saturation sur un spectre obtenu à partir d'une couche épaisse de Fe et un angle d'incidence de  $45^\circ$ . Les chiffres dans l'encadré correspondent au nombre d'itérations successives.

#### Application des règles de somme

Dans un premier temps, si l'on veut ne considérer que les états vides 3d, on doit retirer toutes les contributions des transitions vers les états du continuum. Pour cela, on soustrait un fond de type fonction à deux marches. Ces deux marches sont prises à des énergies correspondant aux seuils  $L_2$  et  $L_3$  :

$$C_{post\ seuil} \times \left( \frac{1}{3} \right) \cdot \left( \frac{3}{2} + \left( \frac{2}{\pi} \right) \cdot \arctan(5 \cdot (E - E_{L_3})) + \left( \frac{1}{\pi} \right) \cdot \arctan(5 \cdot (E - E_{L_2})) \right) \quad (3.55)$$

La hauteur de marche au seuil  $L_3(L_2)$  est de  $2/3$  ( $1/3$ ) correspondant à la dégénérescence des états  $2j+1$ . La constante  $C_{post\ seuil}$  correspond à la valeur du spectre d'absorption loin des deux seuils. Nous prendrons cette valeur à l'énergie  $E_{L_2} + 30$  eV. Une fois cette soustraction faite, il est possible d'intégrer le spectre obtenu. La valeur de l'intégrale correspond à la variable  $r$  mentionnée dans les règles de somme (3.35) et (3.36) et défini par l'équation (3.39). En intégrant le spectre dichroïque sans modification outre la correction des effets de saturation, on obtient les valeurs de  $p$  et  $q$  (définies par les éq. (3.37 et 3.38). A ce stade du traitement, nous avons les 3 valeurs  $p$ ,  $q$ ,  $r$  utiles à l'application des règles de somme.

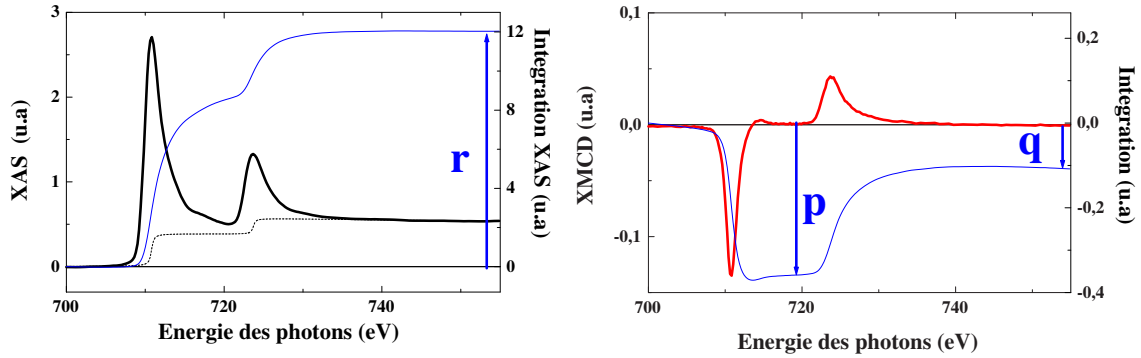


FIG. 3.20: Définition des paramètres utiles pour l'application des règles de somme. À gauche : spectre isotrope aux seuils  $L_{2,3}$  du Fe (trait plein) avant soustraction de la simulation du continuum (---). L'intégrale de ce spectre après soustraction du fond est représentée. À droite : signal dichroïque correspondant. Les valeurs de  $p$  et  $q$  sont définies à partir de l'intégrale de ce signal (pointillés)

#### Détermination du nombre de trous

Pour extraire des données quantitatives des expressions (3.35) et (3.36), la connaissance du nombre de trous  $n_d$  est indispensable. Bien qu'il soit possible d'obtenir directement la grandeur  $r$ , celle-ci ne donne accès au nombre de trous qu'à une constante multiplicative près (3.29). Pour passer outre cette difficulté, un moyen simple et couramment employé est d'utiliser un échantillon de référence dont on connaît bien les propriétés magnétiques. Par exemple, nous utiliserons comme référence un échantillon de fer épitaxié d'épaisseur 50 nm ainsi qu'un échantillon de Co d'épaisseur 12 nm pour les expériences impliquant ces matériaux. Les propriétés du Co et Fe volumiques données dans la littérature sont répertoriées dans le tableau (3.2). L'idée consiste donc à mesurer la valeur de  $r$  de l'échantillon massif et de lui associer la valeur  $n_d$  correspondante.

	$n_d$	$m_s$	$m_o$	$m_{tot}$
bcc Fe	3.39	1.98	0.086	2.12
hcp Co	2.49	1.55	0.153	1.70

TAB. 3.2: Nombre de trous, moments de spin et orbital pour le Fe cc et le Co hc. D'après [88].

#### Mesure de la polarisation du rayonnement synchrotron

La valeur de la polarisation circulaire de la ligne SU 23 est donnée à 40%, cependant, lors de nombreuses expérimentations, nous avons pu remarquer que cette polarisation dépendait fortement de la ligne. Cette variation de la polarisation peut amener à deux résultats différents pour la même expérience réalisée à deux moments différents (avant et

après réinjection dans l'anneau). Pour s'affranchir de ce problème, nous utilisons un échantillon de référence dont le moment magnétique est connu. En mesurant l'absorption et le signal dichroïque de cette référence et en appliquant les règles de somme, on peut remonter à la polarisation du rayonnement incident. Nous profitons du fait que le porte échantillon dispose de deux emplacements comme illustré sur le schéma 3.21 pour y monter l'échantillon étudié et la référence. On passe de l'un à l'autre des positions par simple translation. Ceci nous permet de vérifier à tout moment la valeur de la polarisation. Cette vérification s'avère primordiale lors d'expériences pour lesquelles on s'intéresse à de petites variations.

De part sa sélectivité chimique, sa sensibilité aux surfaces et interfaces, l'absorption X magnétique est un outil performant. L'existence de règles de somme bien définies pour les métaux de transitions 3d ouvre la possibilité de réaliser des études quantitatives à l'échelle atomique. Il reste cependant impératif de se soustraire aux artefacts expérimentaux par un traitement rigoureux et systématique des spectres.

### Dispositif expérimental

La figure 3.21 est un schéma du dispositif expérimental. Les composants sont une enceinte ultra-vide dans laquelle se trouve un porte échantillon couplé à un appareillage permettant la détection en rendement total d'électron.

Par un argument de renversement du temps, on peut montrer que le signal dichroïque peut être obtenu de 2 manières équivalentes :

- en changeant la polarisation du rayonnement incident
- en changeant le signe du champ magnétique

D'un point de vue pratique, il peut paraître plus commode de flipper le champ magnétique que de changer la polarisation. C'est effectivement le cas pour les synchrotrons de 2<sup>me</sup> génération comme Super-ACO. Par contre, pour les synchrotrons de 3<sup>me</sup> génération, les deux types de mesures sont combinées pour compenser les effets d'asymétrie qui peuvent apparaître sur les différents spectres.

Les détails expérimentaux sont les suivants sur la ligne SU 23 de Super-ACO :

- La pression dans la chambre de mesure est de  $10^{-9}$  hPa
- La température peut être réglée de 10K à 300K
- L'intervalle d'intensité du champ magnétique est 0T à 1T créé par un électroaimant.
- L'angle entre la normale à l'échantillon et la direction incidente des photons peut varier de  $0^\circ$  à  $90^\circ$
- L'énergie des photons varie de 500 eV à 1500 eV avec une résolution d'environ 0.3 eV ( paramètre dépendant des fentes)
- A la chambre de mesure est couplée une chambre MBE équipée d'un Auger, d'un système de chauffage échantillon, d'un système de bombardement ionique pour décaper la surface. Plusieurs sources sont disponibles. Le vide dans cette enceinte est de  $10^{-10}$  hPa.

A ID 12B à l'ESRF : Les caractéristiques sont les mêmes que celles décrites pour l'expérience de photoémission résolue en spin. Le champ magnétique est créé par une bobine de cuivre à proximité de l'échantillon. Les mesures se font à la rémanence.

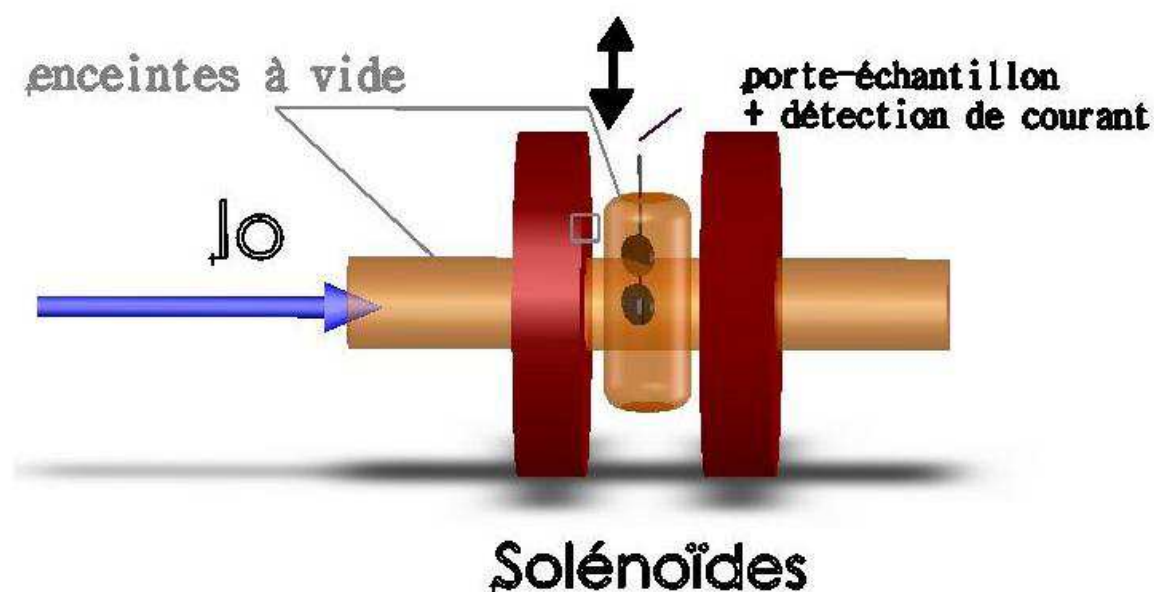


FIG. 3.21: Schéma du dispositif expérimental XMCD

### 3.3 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a eu pour objectif de présenter les différentes techniques employées au cours de ce travail de thèse. Elles ont toutes pour point commun leur sensibilité à la surface permettant ainsi l'analyse des propriétés des surfaces et interfaces des films minces épitaxiés. Les propriétés électroniques sont sondées par photoémission X et UV. La structure de bande de valence résolue en spin ainsi que la mesure de polarisation qui en découle sont obtenues par SR-XPS. Enfin le magnétisme à l'échelle atomique est étudié grâce à l'XMCD.

Nous pouvons citer quelques limitations expérimentales rencontrées. La première relève de la nature monocristalline des films obtenus par croissance épitaxiale. Les contraintes liées à ce type de croissance (apparition de phénomènes de relaxation, transition de phase avec l'épaisseur déposée) restreint le choix et les combinaisons de matériaux disponibles. La deuxième limitation est à caractère géographique. En effet, les lieux d'études synchrotron étant délocalisés par rapport au lieu d'élaboration des échantillons, il a fallu réfléchir à des moyens de protection des films compatibles avec les contraintes expérimentales. Ceci conduit à nouveau à une réduction du nombre de paramètres de liberté. Enfin, nous pou-

vons souligner que le temps imparti sur les lignes de lumière pour réaliser les expériences est limité et souvent court.





# Chapitre 4

## Propriétés électroniques des interfaces NiMnSb/MgO(001), Fe/MgO(001), Co/MgO(001) et Mn/MgO(001)

La présence de l'isolant sur la couche ferromagnétique peut engendrer des modifications de la structure électronique par rapport à la couche ferromagnétique seule. Or, la structure électronique régit les mécanismes de transport tunnel. En effet, les types de liaison déterminent la probabilité de transmission qui peut changer suivant le caractère orbital des électrons qui tunnelent. Dans le cas critique où de fortes modifications ont lieu comme l'oxydation au contact de la barrière [21,24] ou comme la détérioration de la structure cristallographique [89], le transport tunnel est fortement altéré. Cette problématique des interfaces justifie l'importance de les caractériser.

Ce chapitre traite de l'analyse de la qualité des interfaces ferromagnétique (FM)/isolant (I) <sup>1</sup> pour FM= NiMnSb, Fe, Co, Mn et I=MgO(001). Nous débuterons en présentant les objectifs de cette étude et la stratégie employée pour répondre aux questions que nous nous posons. Ensuite, nous présenterons quelques détails expérimentaux. Puis, les résultats concernant les propriétés électroniques et magnétiques pour chaque type d'interface FM/MgO seront traités. Enfin, nous discuterons ces résultats avec, en ligne de mire, l'étude du transport tunnel.

### 4.1 Objectifs et préparation des expériences

Le but de cette section est de montrer la stratégie d'élaboration et d'empilement des couches en vue des expériences *in situ* et *ex situ* réalisées pour répondre aux questions

---

<sup>1</sup>La notation FM/I n'est pas strictement rigoureuse puisque le métal peut justement perdre son caractère magnétique à l'interface si des modifications de liaisons chimiques ont lieu. Cependant, nous conservons cette notation car elle fait référence au caractère magnétique de l'électrode volumique, composant de jonction tunnel. Cette notation est également très employée dans la littérature. Une autre façon de voir est de la considérer comme un point de vue *a priori* de la nature de l'interface

que nous nous posons. Au risque d'être redondant, rappelons les questions de base :

- 1 Quelles sont la nature et l'amplitude des liaisons chimiques à l'interface FM/I ?
- 2 Quelle est l'influence de ces liaisons sur le magnétisme du matériau FM à l'interface ?
- 3 La polarisation du matériau FM est-elle maintenue lorsque celui-ci est en contact avec la barrière ?

Cette séparation entre les problèmes est bien évidemment artificielle et imposée par les différentes techniques employées puisque le magnétisme fait partie des propriétés électroniques.

Un moyen direct d'analyser la stabilité chimique ainsi que les propriétés de l'interface FM/I est l'utilisation des spectroscopies X (largement décrites au chapitre 3) sur des films ultraminces FM (1-3 monocouches (MC)) recouverts de la barrière. La diminution d'une des dimensions, à savoir l'épaisseur de la couche FM, permet de tirer des renseignements uniquement à caractère surfacique et ainsi de s'affranchir de toute contribution volumique. Les propriétés électroniques sont analysées par photoémission X (XPS) aux seuils 2p des métaux de transition ou par absorption X (XAS) aux seuils  $L_{2,3}$ . Les propriétés magnétiques sont déduites des mesures d'absorption du rayonnement X polarisé circulairement (XMCD).

L'influence de l'isolant peut être mise en évidence en comparant les mesures faites sur une monocouche de métal de transition libre et sur une monocouche recouverte de l'isolant. Dans cette optique, nous réalisons des structures de type I et II :

**Type I** couche tampon/ MT /MgO

**Type II** couche tampon/ MT libre

où MT correspond au métal de transition à étudier, MgO est la barrière isolante de faible épaisseur, typiquement de deux monocouches. Ces deux types de structure sont représentés à la figure 4.1. Cependant, étudier des surfaces libres comme dans le type II implique de travailler *in situ*. Ceci est possible uniquement pour les mesures XPS réalisables dans notre bâti. Pour les mesures *ex situ* au synchrotron (échantillons qui doivent sortir du bâti d'élaboration), nous avons alors envisagé un troisième type d'échantillon :

**Type III** couche tampon/ MT / MgO

Si MgO est suffisamment épais et continu, il sert également de couche de protection. L'étude de ces trois types d'échantillons pourrait répondre aux deux premières questions.

Afin de mesurer la polarisation proche du niveau de Fermi du métal ferromagnétique recouvert de l'isolant, dans le but d'apporter une réponse à la troisième question, nous avons envisagé le type d'échantillon IV (fig. 4.1) :

## Type IV couche épaisse de MT/ MgO

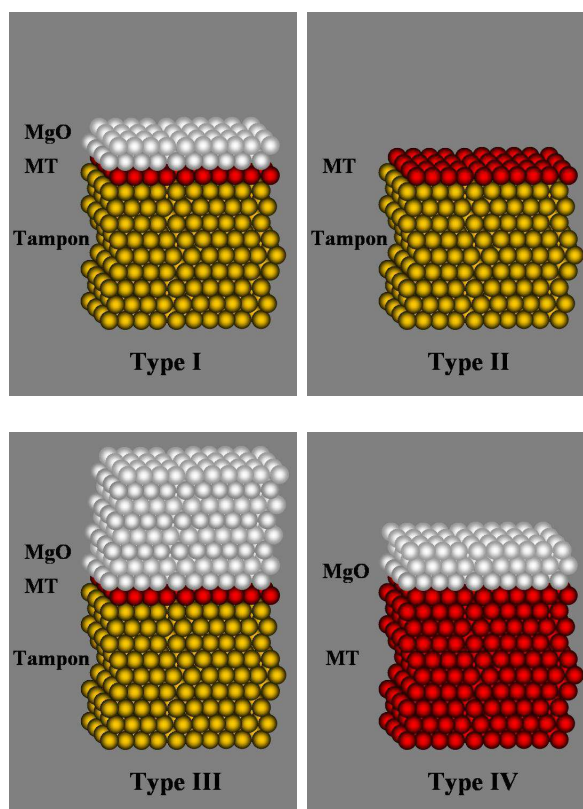


FIG. 4.1: Schéma des quatre types d'échantillons élaborés dans le but d'étudier les interfaces FM/I.

Sur le papier, ce type de bicouches et tricouches est simple de conception. Cependant, du point de vue de la réalisation, il faut jouer avec plusieurs contraintes. D'abord, la couche tampon doit être choisie de telle sorte que le métal de transition croisse avec la structure cristallographique prédéfinie lors de la mise en place des objectifs et conserve ses propriétés magnétiques. En effet, des phénomènes de magnétisme induit peuvent apparaître lors de la mise en contact avec un autre matériau. L'interdiffusion des deux matériaux à l'interface peut avoir des conséquences néfastes. Nous pouvons encore citer les modifications du moment magnétique engendrées par les contraintes liées à l'épitaxie.

Par ailleurs, le dernier film déposé sur MT doit être continu pour le recouvrir totalement. Dans le cas contraire, un problème d'interprétation de mesure, en XPS par exemple, naît du fait que du signal provient à la fois de la partie recouverte et de la partie non recouverte. Ceci a pour conséquence un mélange des contributions du métal libre et du métal à l'interface avec la couche supérieure. Les conditions idéales sont rencontrées lors de la croissance couche par couche qui implique un recouvrement total pour des épaisseurs

supérieures à la monocouche. De plus, lorsque ce type de croissance a lieu, des oscillations RHEED sont observées ce qui permet de contrôler parfaitement les épaisseurs déposées.

## 4.2 Conditions d'élaboration des échantillons

Les échantillons sont préparés par épitaxie par jets moléculaires dans un bâti MBE RIBER. Ce bâti comporte quatre chambres distinctes pouvant être isolées individuellement (figure 4.2). Une chambre d'introduction/sortie des échantillons. Une chambre d'analyse chimique dans laquelle se trouvent les matériels de spectroscopie Auger et X, un système de bombardement ionique (donnant un faisceau de taille micrométrique) et un porte échantillon équipé d'un four permettant de chauffer jusqu'à 1240 K. Il est aussi possible dans cette chambre d'imposer une atmosphère gazeuse particulière grâce à la présence d'une vanne de fuite. La chambre des dépôts est équipée de 5 cellules d'évaporation dont une cellule "load-lock" et de deux canons à bombardement électronique. Les matériaux, ainsi que leur mode d'évaporation, sont résumés dans le tableau (4.1). Cette enceinte est entourée de panneaux cryogéniques qui se remplissent à l'azote. Le vide limite que l'on peut atteindre est de l'ordre de  $3.10^{-11}$  hPa. Un suivi RHEED, au cours du dépôt, avec enregistrement du profil d'intensité par caméra CCD est possible. Enfin, la chambre de microscopie est équipée d'un microscope tunnel de type OMICRON.

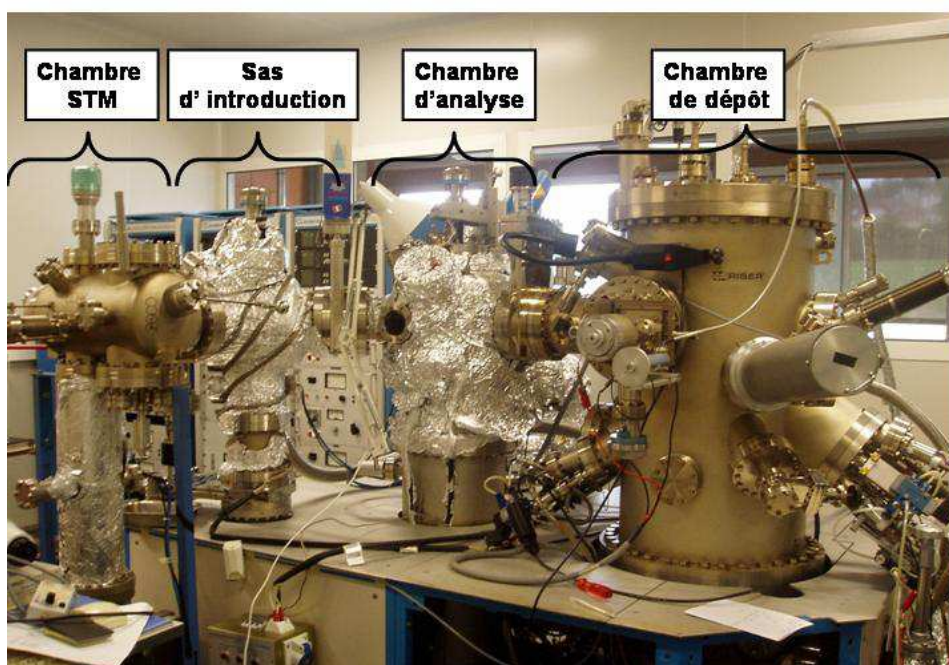


FIG. 4.2: Photographie du bâti d'élaboration et d'analyse utilisé au cours de ce travail de thèse. Ce bâti comprend quatre chambres distinctes.

Nous avons regroupé les matériaux et leur méthode d'évaporation dans le tableau TAB.(4.1).

	Ni	Mn	Sb	Fe	Co
Moyen d'évaporation	cellule	cellule	cellule	cellule	cellule
Température	1560 K	1035 K	635 K	1495 K	1720 K

V	MgO
canon	canon
x	x

TAB. 4.1: Récapitulatif des matériaux disponibles dans le bâti et de leur moyen d'évaporation, en cellule de Knudsen ou par canon à électrons.

#### *Préparation du substrat*

Pour tous les échantillons réalisés au cours de ce travail, le même type de substrat a été employé. Les substrats disponibles au laboratoire sont des substrats monocristallins de MgO(001) de taille 2 cm x 2 cm. Pour le genre d'études qui suit, nous avons utilisé des morceaux de substrats de taille 1 cm x 1 cm après clivage du substrat "mère". Ces dimensions sont largement suffisantes pour les études spectroscopiques. Par ailleurs, plus l'échantillon est grand, plus les risques d'inhomogénéités lors des dépôts et des recuits sont importants. Nous verrons cependant que, pour la fabrication de plaquettes de jonctions tunnel, une grande surface est indispensable pour augmenter le nombre de jonctions (amélioration de la statistique). Le substrat est nettoyé *ex situ* : il est plongé dans trois bains successifs de 5 min contenant du trichloréthylène, de l'acétone et enfin de l'alcool. Le but de ces bains est d'éliminer tout type de graisse ayant pu être déposée lors de la manipulation du substrat. Il est ensuite séché à l'azote sec. Juste après ce nettoyage, il est introduit dans l'enceinte ultra-vide où il subit un dégazage à température élevée, typiquement de 1210 K à 1240 K pendant une vingtaine de minutes. Ce dégazage sert à éliminer les gaz résiduels adsorbés à la surface tels que  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NH_4$  ou encore  $H_2O$ . Il sert également à extraire le carbone contenu en volume dans le monocristal. Nous reviendrons plus en détail sur ce dernier point.

#### *Couche tampon*

Une des contraintes imposées est la continuité des films de quelques plans monoatomiques d'épaisseur. L'idéal du point de vue croissance est d'obtenir ces films par une croissance couche par couche, ce qui assure la continuité du film ainsi qu'un contrôle de l'épaisseur déposée. Or, la croissance des métaux sur les oxydes est en général de type

Volmer-Weber du fait de la grande différence d'énergie de surface. C'est ce que nous vérifions expérimentalement pour chaque métal de transition étudié sur MgO(100). Pour palier à cela, nous utilisons une couche tampon lissée qui prépare à la croissance couche par couche. Nous utilisons des couches de Fe ou de V d'épaisseurs respectives 50 nm et 100 nm. Ces matériaux sont choisis car ils montrent un désaccord paramétrique faible pour les différentes combinaisons de bicouches possibles (V/Fe, Fe/Co, V/Co...) comme le montre le tableau 4.3. De plus, tous ces éléments font partie de la première série des métaux de transition et présentent donc des caractéristiques physiques similaires. Les énergies de surface sont donc très proches. Ceci laisse présager un type de croissance 2D pour le dépôt de métal de transition sur ces couches. Ces matériaux déposés sur MgO présentent une structure cristallographique cc (100). Les relations d'épitaxie sont les suivantes : Fe (001) [110] // MgO (001) [100] et V (001) [110] // MgO (001) [100].

Matériau	Fe	V	Co	NiMnSb	MgO	Mn	
paramètre dans le plan (Å)	2.87	3.03	2.76 à 2.81	2.51	5.91	4.21	2.97
phase	cc	cc	tc	hc	C1b	NaCl	ct <sup>2</sup>
Références			[90–92]				[93]

TAB. 4.2: Tableau récapitulant les paramètres de maille dans le plan des matériaux utilisés au cours de ce travail.

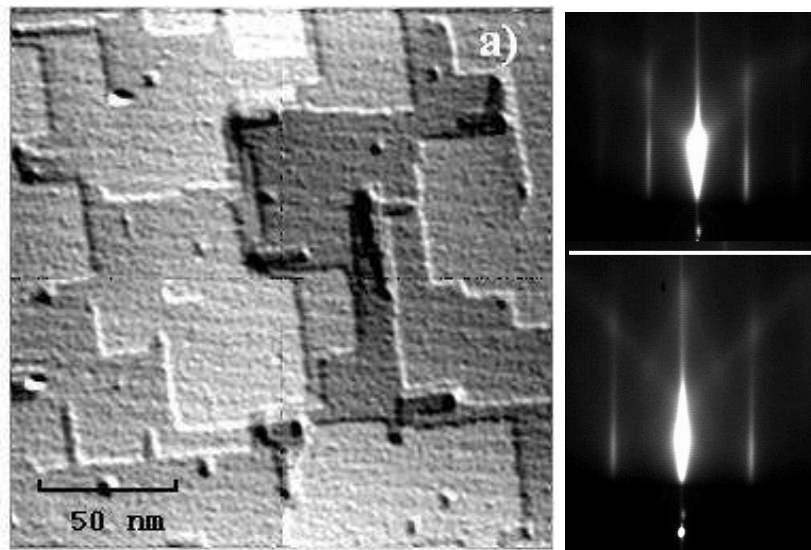
Matériaux	V/Fe	Co/Fe	Fe/MgO	V/Co	V/NiMnSb
désaccord paramétrique	5.6%	-2.1% à -3.8%	-3.6%	9.8% à 7.8%	2.5%

TAB. 4.3: Tableau récapitulant les désaccords paramétriques pour différentes bicouches. Pour le dépôt d'un matériau A sur un matériau B (A/B), le désaccord est défini comme :  $(a_A - a_B)/a_B$ .

La préparation des couches tampons se fait de la façon suivante : le Fe est sublimé par cellule de Knudsen à 1500 K, ce qui correspond à une vitesse de dépôt de 1.8 nm/min. Le V est déposé par bombardement électronique à une vitesse de 1 Å/s. Les couches déposées à l'ambiante sont ensuite recuites à 770 K et 1020 K respectivement. La nature et la quantité des polluants à la surface avant et après recuit sont vérifiées par AES et XPS. Du C à la surface est clairement identifié après recuit. Il faut donc déterminer son origine et trouver une façon de l'éliminer. Une observation importante est que, si avant recuit on observe aucun autre élément que le Fe ou le V ni en XPS ni en Auger, une contamination en carbone est observée après recuit. Ceci laisse à penser soit à une adsorption de gaz contenant du C à la surface provenant de l'enceinte, soit à une remontée du C du volume. La première hypothèse semble peu probable étant données les faibles pressions des différentes enceintes de l'ordre de  $10^{-11}$  hPa. De plus, le dégazage du substrat et le

dépôt se font dans deux chambres séparées. On peut donc supposer que la source de C est le substrat de MgO lui-même. Dans cette hypothèse et afin de bloquer la migration de ce C contenu à la surface du substrat, nous déposons une couche de 10 nm de MgO à 1070 K environ sur celui-ci avant de commencer quelque dépôt que ce soit. Cette barrière à la diffusion montre son efficacité. En effet, aucune trace de C n'est visible avant et après recuit des couches tampons ni en XPS ni en AES.

La température de recuit des couches tampons a fait l'objet d'une étude minutieuse. L'idée est de préparer des surfaces avec de larges terrasses atomiques et une faible rugosité. Plus la température de recuit est élevée (ou plus le recuit est long), plus la surface va être lissée (taille des terrasses plus grande). Le suivi du recuit est effectué en RHEED et on observe une réduction de la hauteur et de la largeur des raies, signes de l'amélioration de la qualité de la surface pour Fe et V. Cependant, dans le cas de la couche tampon de V, à forte température de recuit, c'est à dire au delà de 1020 K, une reconstruction de surface apparaît dont l'origine est la contamination chimique par adsorption d'oxygène [38]. Cette contamination est confirmée par les analyses XPS et AES. Dans le cas du Fe, aucune reconstruction de surface n'est observée. Par contre, pour une température de recuit supérieure à 870 K, le spectre XPS présente l'apparition du pic 1s du Mg. Nous pouvons en déduire que la couche de Fe a démouillé. En d'autres termes, la couche n'est plus continue, elle est constituée de gros îlots laissant apparaître par endroit le substrat. Par conséquent, la température de recuit est choisie de telle sorte que la couche soit lissée mais continue et propre chimiquement.



**FIG. 4.3:** *Illustration de la qualité de la couche épaisse de  $MgO(001)/Fe(001)$ . (a) image STM de  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  et (b) Clichés RHEED obtenus à l'ambiante dans l'azimut  $[10]$  et  $[11]$  après recuit à 820 K*

Les clichés RHEED de la figure 4.3 attestent de la qualité de la couche tampon recuite. L'image correspondante dans le réseau direct obtenue par microscopie tunnel montre une couche de Fe avec de larges terrasses. Quatre niveaux sont présents ce qui signifie que la différence de hauteur entre la couche la plus basse et la couche la plus élevée est de 4 monocouches. La hauteur d'une marche est de une monocouche. La présence de quelques dislocations induites par le désaccord paramétrique entre MgO et Fe entraîne l'existence de marches de hauteur 2 monocouches. Cette qualité de surface est plus que satisfaisante pour nos objectifs. De la même façon, les clichés RHEED d'une couche tampon de V sont représentés fig. 4.4. L'absence de raies de surstructure (et notamment en position  $1/2$  selon la direction [21]) indique une surface propre sans oxygène [38,94].

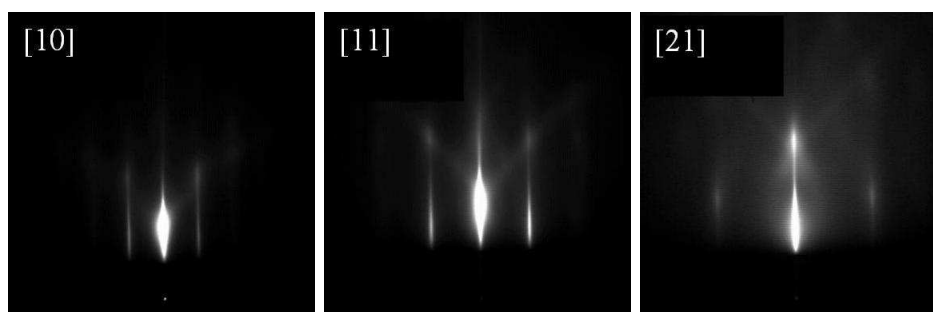


FIG. 4.4: Clichés RHEED obtenus à l'ambiante sur une couche épaisse de V(100) ayant subi un recuit à 1020 K pour les azimuts [10], [11] et [21]. L'absence de surstructure notamment en  $1/2$  selon [21] indique une surface sans oxygène.

### 4.3 Mesure de polarisation d'un matériau recouvert d'un isolant

Comme nous l'avons dit à plusieurs reprises, la présence de l'oxyde peut grandement affecter les propriétés du matériau ferromagnétique. Il est donc intéressant d'aller les sonder pour voir l'amplitude de ces modifications. Pour cela, nous avons eu l'idée d'utiliser la spectroscopie XPS sur le métal recouvert de MgO en remarquant le fait suivant : MgO est un matériau isolant présentant un gap de 7.8 eV. Ainsi le haut de sa bande de valence se trouve à 3.9 eV en dessous du niveau de Fermi (fig.4.5). Pour un métal, il existe des états jusqu'au niveau de Fermi. Par conséquent, les états ayant une énergie comprise entre  $E_F$  et  $E_F-3.9$  eV seront ceux du métal uniquement et les états ayant une énergie inférieure à  $E_F-3.9$  eV seront ceux du métal *et* de MgO. Tout ceci reste vrai s'il n'existe pas d'états dans le gap de MgO pouvant provenir d'impuretés dans le matériau et / ou d'états de surface.

Ainsi, nous pouvons aller sonder les états provenant du métal uniquement, dans une fenêtre d'énergie de  $E_F$  et  $E_F-3.9$  eV. Ils seront caractéristiques du métal *recouvert*. Dans



cet intervalle d'énergie, des mesures par photoémission résolue en spin donnent accès à une image de la densité d'états du métal recouvert. La polarisation du métal recouvert au niveau de Fermi est alors accessible. Il convient toutefois de vérifier au préalable, par photoémission haute résolution, la faisabilité d'une telle mesure.

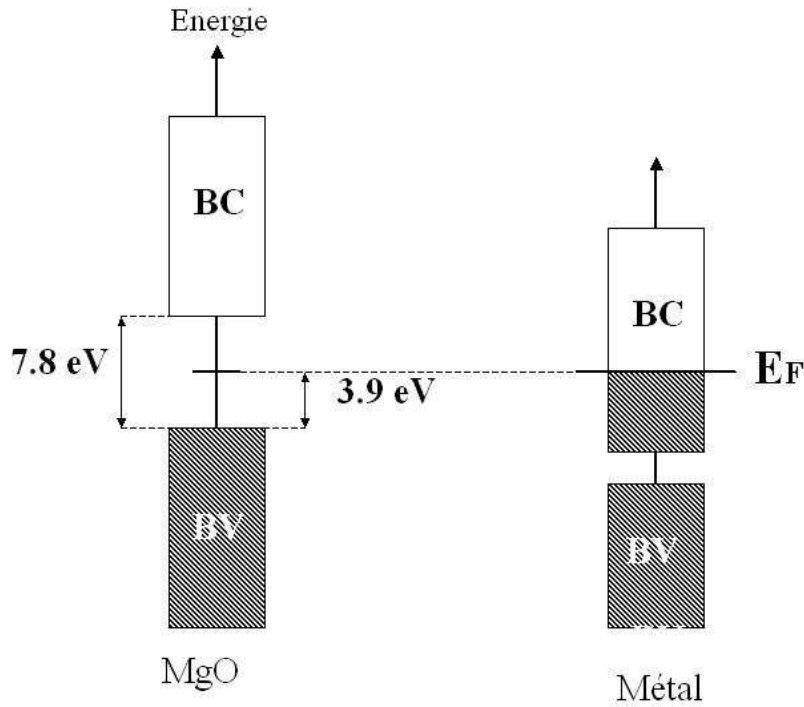


FIG. 4.5: Représentation schématique des diagrammes de bandes de l'isolant MgO et d'un métal. BC= bande de conduction, BV= bande de valence.

Cette idée de protocole expérimental est simple et on peut s'étonner qu'elle n'ait pas été exploitée auparavant. La difficulté provient d'une part du très faible rendement des détecteurs à spin à laquelle vient s'ajouter l'atténuation due à la barrière (en  $e^{-d/\lambda}$  avec  $d$  l'épaisseur de la couche isolante et  $\lambda$ , le libre parcours moyen des électrons dans MgO égal à  $2.1 \text{ \AA}$ ). De telles mesures nécessitent donc de travailler avec une source X très intense comme le rayonnement synchrotron.

## 4.4 Le couple NiMnSb/MgO(001)

### 4.4.1 Propriétés du film libre NiMnSb(001)

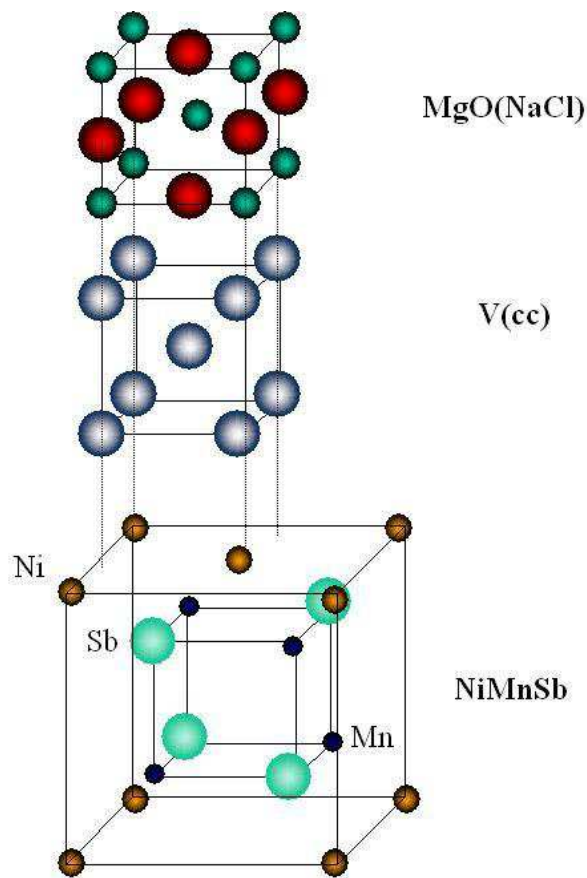
#### Croissance de l'alliage ternaire NiMnSb(001)

L'élaboration de films d'alliage NiMnSb demande un plus lourd investissement expérimental que les couches d'élément unique. En effet, en plus des contraintes de continuité

du film et d'interdiffusion, celui-ci doit présenter une stœchiométrie en accord avec sa formule chimique. L'étude de la réalisation de ces échantillons a fait l'objet d'une thèse au laboratoire [38,39], le protocole expérimental est donc bien établi et les conditions optimales de croissance sont déterminées [39].

Les échantillons sont préparés par coévaporation des trois éléments constitutifs après un contrôle précis des flux. La croissance de NiMnSb est polycristalline sur substrat de MgO (001) [95,96]. Cependant, un moyen d'amorcer l'épitaxie est d'utiliser une couche tampon dont les atomes servent de site de nucléation. Ristoiu et collaborateurs obtiennent des films monocristallins sur substrat de MgO (100) en utilisant une couche intermédiaire de Mo(100) [97]. Après différents essais, nous avons retenu pour solution l'utilisation d'une couche tampon de vanadium. L'utilisation de V comme couche tampon est justifiée par son très bon accord de maille avec l'alliage ( $a_V = 3.03 \text{ \AA}$  et  $a_{NiMnSb} = 5.91 \text{ \AA}$  donnant un désaccord paramétrique de seulement -2.5 %). La couche de vanadium s'épitaxie sur MgO(001) avec la relation  $[100]V//[110]MgO$  et le film de NiMnSb s'épitaxie sur la couche tampon en posant une maille sur 4 de V avec la relation  $[100]NiMnSb//[200]V$ . La figure 4.6 représente la façon dont s'épitaxie chaque composé.

L'absence de la couche d'accrochage entraîne la croissance de NiMnSb polycristallin et fortement texturé. Les premiers échantillons étaient préparés avec une couche de V de 5 nm d'épaisseur sur laquelle s'effectuait la croissance de NiMnSb à une température de substrat de 620 K. Cette température est nécessaire afin de faire désorber l'excès éventuel d'antimoine. Pour cette température et pour des épaisseurs supérieures à 10 plans atomiques, la croissance est 3D accompagnée d'un développement de facettes aux fortes épaisseurs. Afin de lisser la surface en éliminant ces facettes, il est essentiel d'effectuer un recuit progressif sous flux à une température d'environ 870 K. Ceci représente les conditions optimales de croissance pour l'alliage. Des mesures EXAFS (ordre local) et de microscopie haute résolution en coupe transverse (ordre à longue distance) ont été réalisées sur ces échantillons au cours du travail de thèse de P. Turban [39]. Elles révèlent une structure C1b à grande échelle et un bon ordre chimique dans la maille élémentaire. L'écart relatif à la stœchiométrie est estimé à 3%. Ces paramètres d'ordre sont cruciaux puisque les défauts et les variations de l'ordre local influencent fortement la polarisation de NiMnSb proche du niveau de Fermi [98].



**FIG. 4.6:** Relations d'épitaxie entre le substrat  $MgO(001)$ , la couche tampon de  $V(001)$  et la couche de  $NiMnSb(001)$ .

Par la suite, l'épaisseur de la couche tampon de V a été réduite. En effet, une étude Auger a révélé l'amorce de l'interdiffusion de V dans NiMnSb en volume pour une température de recuit de 870 K. Ce facteur limite donc la température de lissage et ainsi la qualité de la surface. Cependant, la présence de 4 plans atomiques soit 0.6 nm est suffisante pour amorcer la croissance épitaxiale de NiMnSb (001). Les spectres XPS ne montrent plus la présence de V pour des recuits de l'ordre de 970 K.

### Structure électronique résolue en spin de la surface de NiMnSb(100)

Notre objectif ici est de savoir si la surface de l'alliage demi-Heusler est demi-métallique. En 2001, des mesures XMCD et SRXPS ont été réalisées sur la ligne ID08 à l'ESRF sur un film de NiMnSb libre.

Le film libre de NiMnSb a été mesuré après des cycles de recuit et bombardement pour enlever la couche protectrice composée d'antimoine. Dans un premier temps, des mesures XMCD ont été réalisées aux seuils du Mn et du Ni (fig.4.7). L'allure de ces spectres est

similaire à ceux mesurés et calculés par Kimura *et al.* [99]. Le spectre d'absorption du Mn présente des structures multiplets, typique de liaison covalente Mn-Sb dans l'alliage. L'analyse des moments magnétiques par les règles de somme a donné des moments de  $3\mu_B/\text{at}$  pour Mn et  $0.25\mu_B/\text{at}$  pour Ni. Sachant que l'application des règles de somme au cas de Mn conduit à des valeurs sous estimées de 20 à 30 %, la valeur du moment de Mn se situe entre  $3.6\mu_B/\text{at}$  et  $3.9\mu_B/\text{at}$ . Ce problème ne se présente pas pour Ni. Ainsi, ces valeurs sont en bon accord avec la théorie puisque Youn et Min ont prévu par la méthode LMTO un moment de  $3.76\mu_B/\text{at}$  pour Mn et  $0.25\mu_B/\text{at}$  pour Ni [100].

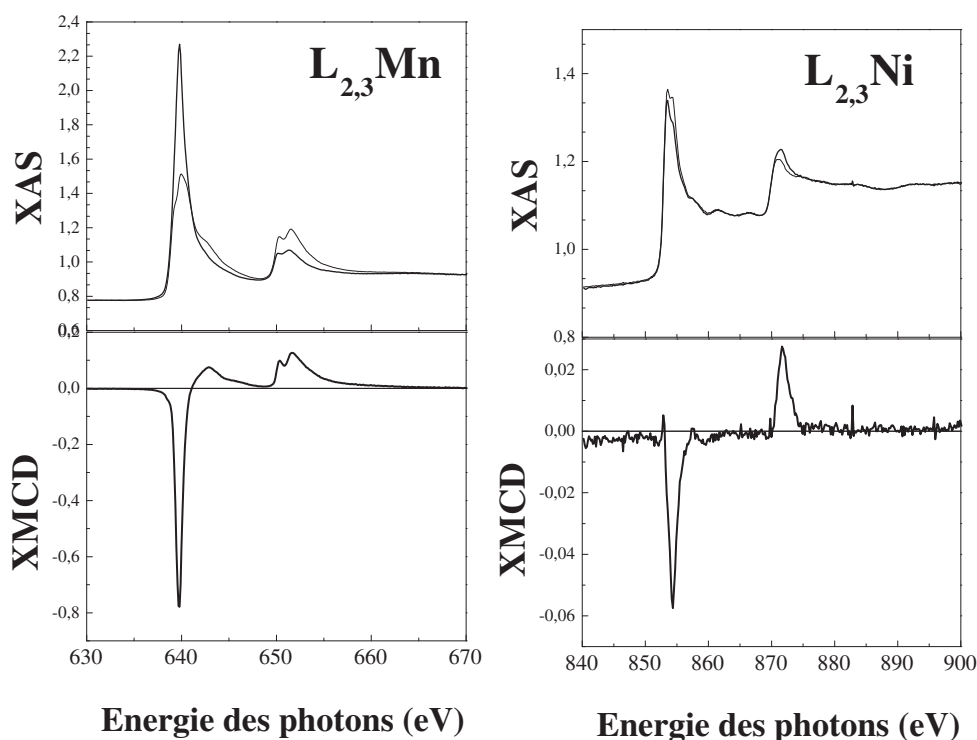


FIG. 4.7: Spectres d'absorption et dichroïque aux seuils  $L_{2,3}$  du Mn et du Ni, réalisés à l'ambiante sur une surface de NiMnSb libre.

La mesure de photoémission résolue en spin sur ce film libre a été effectuée à température ambiante pour une énergie de photons de 500 eV. Les spectres intégrés et résolus en spin sont représentés à la figure (4.8). Le spectre intégré en spin est fortement similaire à celui obtenu par Kang *et al.* [101]. On y retrouve les principales caractéristiques : à  $E_F - 0.25$  eV puis un maximum à 1.7 eV dont l'origine provient principalement de la densité d'états 3d du Ni. Ces caractéristiques sont bien visibles sur la densité d'états totale issue des calculs *ab initio* (fig. 4.8). Nous n'observons cependant pas de maximum local à environ  $E_F - 3$  eV, dont l'origine se trouve dans la densité d'états 3d du Mn et du Ni [100].

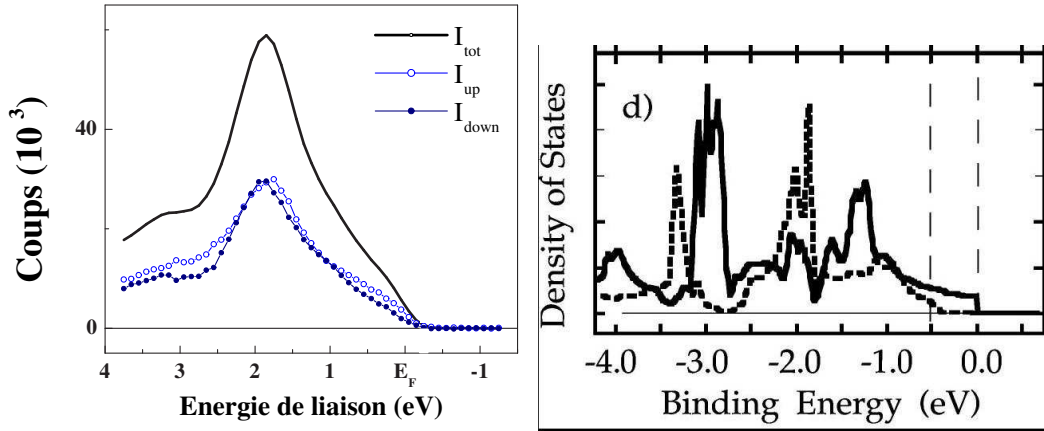


FIG. 4.8: A gauche : spectre de photoémission  $X$  intégré en spin et spectre de photoémission  $X$  résolu en spin réalisé à température ambiante sur une surface libre de  $\text{NiMnSb}(001)$ . Les spectres sont intégrés dans l'espace des  $k$ . A droite : densité totale résolue en spin calculée de  $\text{NiMnSb}$ . D'après la référence [100].

La figure 4.9 montre la polarisation en spin. Elle est obtenue en faisant la différence des spectres de photoémission pour chaque direction de spin de la figure 4.8. Elle est en bon accord avec les calculs théoriques reportés sur la même figure pour comparaison. Ceci est une preuve supplémentaire de la bonne qualité de notre alliage. La différence majeure provient de l'amplitude qui est réduite de moitié. Au niveau de Fermi, la polarisation est de 40% après correction de la rémanence. Cette valeur est faible par rapport à 100% obtenue en théorie pour  $\text{NiMnSb}$  volumique. Toutefois, la même valeur (40%) a été obtenue par une autre équipe à la même époque sur des films polycristallins [102]. Ils expliquent cette faible valeur par deux hypothèses. La première consiste à considérer la présence d'une phase non magnétique en surface qui aurait pour effet de rajouter des états dans le gap pour les spins majoritaires et minoritaires réduisant ainsi la polarisation. L'autre explication pourrait être une aimantation rémanente de la surface faible. Enfin, des calculs *ab initio* [40] sur  $\text{NiMnSb}(100)$  ont montré que la surface [100] n'est pas demi-métallique. Cette perte de la demi-métallicité a été obtenue pour différentes terminaisons de surface telle que  $\text{MnSb}$  ou  $\text{Ni}$ . La polarisation est la plus élevée pour une terminaison  $\text{MnSb}$  mais reste inférieure à 100% car les atomes de  $\text{Mn}$  perdent leur forte polarisation à la surface. Les auteurs n'arrivent pas à donner un argument en faveur des mesures obtenues par Ristoiu et collaborateurs. Bien qu'il prédisent que la surface n'est pas demi-métallique, ils ne donnent pas de valeur de la polarisation au niveau de Fermi qui pourrait nous servir de référence.

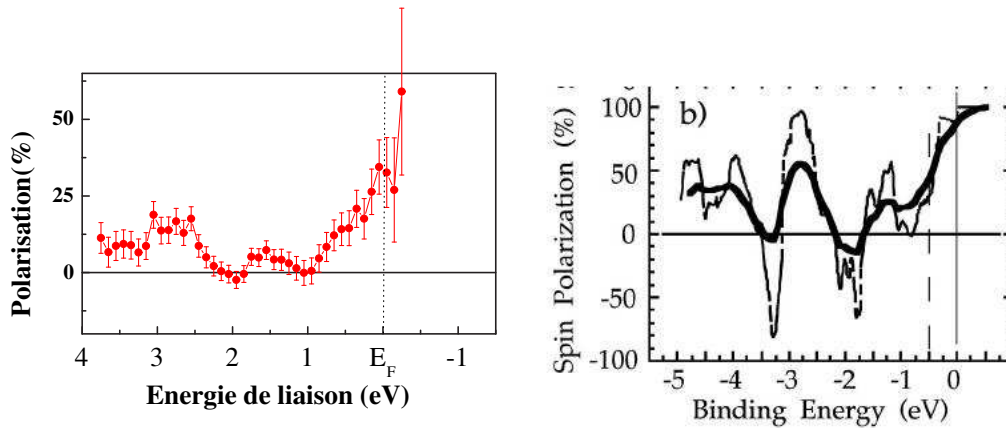


FIG. 4.9: A gauche : polarisation en spin obtenue à partir de la figure 4.8. A droite : polarisation en spin obtenue à partir de calculs [100](pointillés). La ligne pleine tient compte de la résolution instrumentale. D'après [102].

Nos premiers résultats peuvent donc se résumer à une perte du caractère demi-métallique à la surface de NiMnSb(001) libre.

#### 4.4.2 Propriétés électroniques de NiMnSb recouvert de MgO(001)

##### Croissance de MgO sur NiMnSb

Le travail de thèse de P. Turban [38] montre qu'il est possible d'épitaxier l'oxyde sur le film d'alliage. La croissance est de type Vomer-Weber quelle que soit la température de dépôt. Cependant, une étude des clichés RHEED montre que les meilleurs conditions sont rencontrées pour une température de dépôt de 770 K. Pour des faibles épaisseurs de MgO déposé sur NiMnSb, la continuité n'est pas assurée. La coalescence des îlots a lieu pour une épaisseur d'environ 2.5 nm. Au cours de ce travail, bien que la qualité cristalline du film d'oxyde soit optimale pour des dépôts réalisés à 770 K, nous avons choisi d'effectuer le dépôt à l'ambiante afin d'avoir la plus grande densité de nucléation.

La forte épaisseur correspondant à la coalescence des îlots de MgO est peu compatible avec les mesures de photoémission. En effet, une couche de 2.5 nm d'oxyde serait trop épaisse pour mesurer un signal. Un bon compromis est de déposer 1.5 nm de MgO. Il faut garder à l'esprit qu'une telle épaisseur ne couvre pas totalement la surface. Par conséquent, nous aurons du signal qui proviendra des parties non recouvertes et du signal qui viendra des parties recouvertes et qui sera atténué d'un facteur proportionnel à l'exponentiel de l'épaisseur. Les échantillons ainsi préparés sont ensuite encapsulés d'une couche épaisse d'antimoine qui sert de protection. Cette couche protectrice peut être éliminée par un simple recuit car l'antimoine a pour particularité de désorber à 430 K.

## Etude préliminaire en photoémission haute résolution

Une étude préliminaire en photoémission haute résolution a été effectuée au laboratoire afin de tester la faisabilité de la mesure de la polarisation avec la barrière. La figure 4.20 montre un spectre obtenu sur une couche de NiMnSb recouverte de 1 nm de MgO. On voit clairement apparaître la bande de valence de MgO en dessous de -4 eV. Entre 0 et -3 eV, la densité d'états est typique de celle obtenue sur une couche de NiMnSb non recouverte. Ceci confirme la faisabilité de la mesure de polarisation de l'électrode sur un intervalle de  $E_F$  à  $E_F-3$  eV environ à travers la barrière isolante.

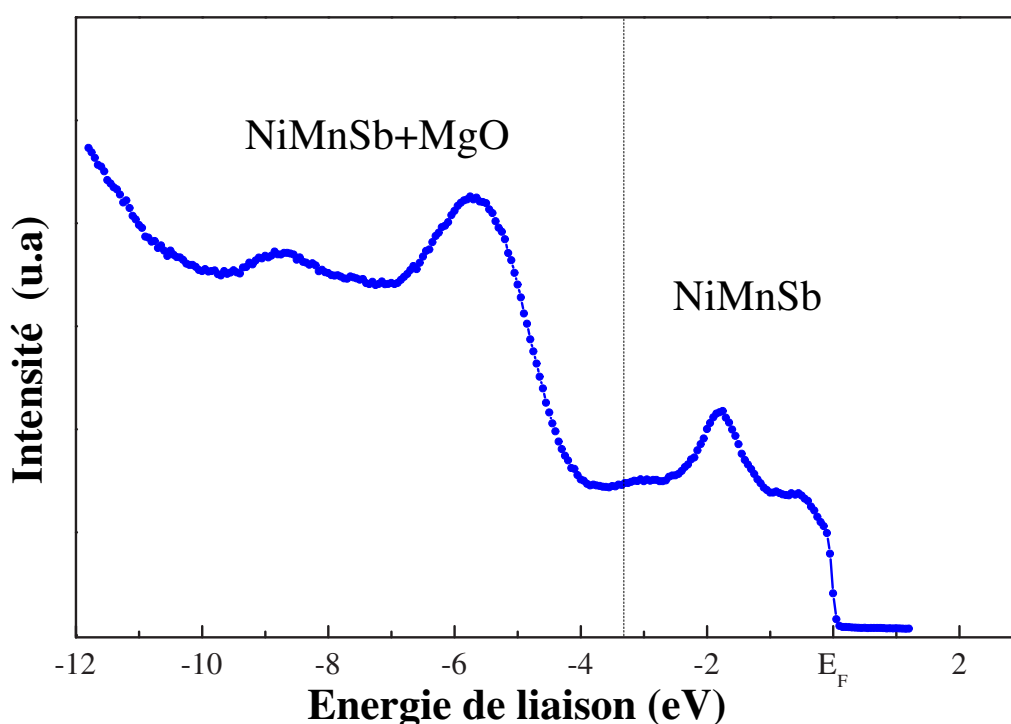


FIG. 4.10: Spectre de photoémission UV haute résolution UPS réalisé à température ambiante à partir d'une source d' $He_{II}$  sur une bicouche NiMnSb(100) /MgO (1 nm).

## Structure électronique résolue en spin de NiMnSb recouvert de MgO

Les signaux dichroïques de Mn et Ni issus de la bicouche NiMnSb/MgO(1.5 nm) sont de même signe pour les différents seuils ce qui leur confère un couplage ferromagnétique en bon accord avec la théorie [100]. De l'étude du spectre du Mn en particulier (fig. 4.11) nous pouvons faire trois constats. D'abord, l'allure du spectre d'absorption est modifiée par rapport au spectre obtenu sur une couche NiMnSb libre. On observe toujours une structure multiplet au seuil  $L_2$  mais elle est légèrement différente car l'écart entre les deux maxima passe de 1.2 eV pour le film libre à 1.8 eV. De ces indices spectraux, nous pouvons déduire que les états finaux 3d du Mn sont différents et donc que la liaison chi-

mique est différente. Ensuite, le signal dichroïque est faible (24.5% de l'intensité du seuil) et les règles de somme nous donnent un moment de  $0.88\mu_B/\text{at}$ . Nous savons que l'application des règles de somme génère une sous-estimation de la valeur réelle du moment (faible couplage spin-orbite). Ici, l'écart important au résultat attendu ( $3.76\mu_B/\text{at}$ ) ne peut leur être imputé. Enfin, le signal dichroïque obtenu est exactement le même (à l'amplitude près) que celui obtenu sur une couche libre.

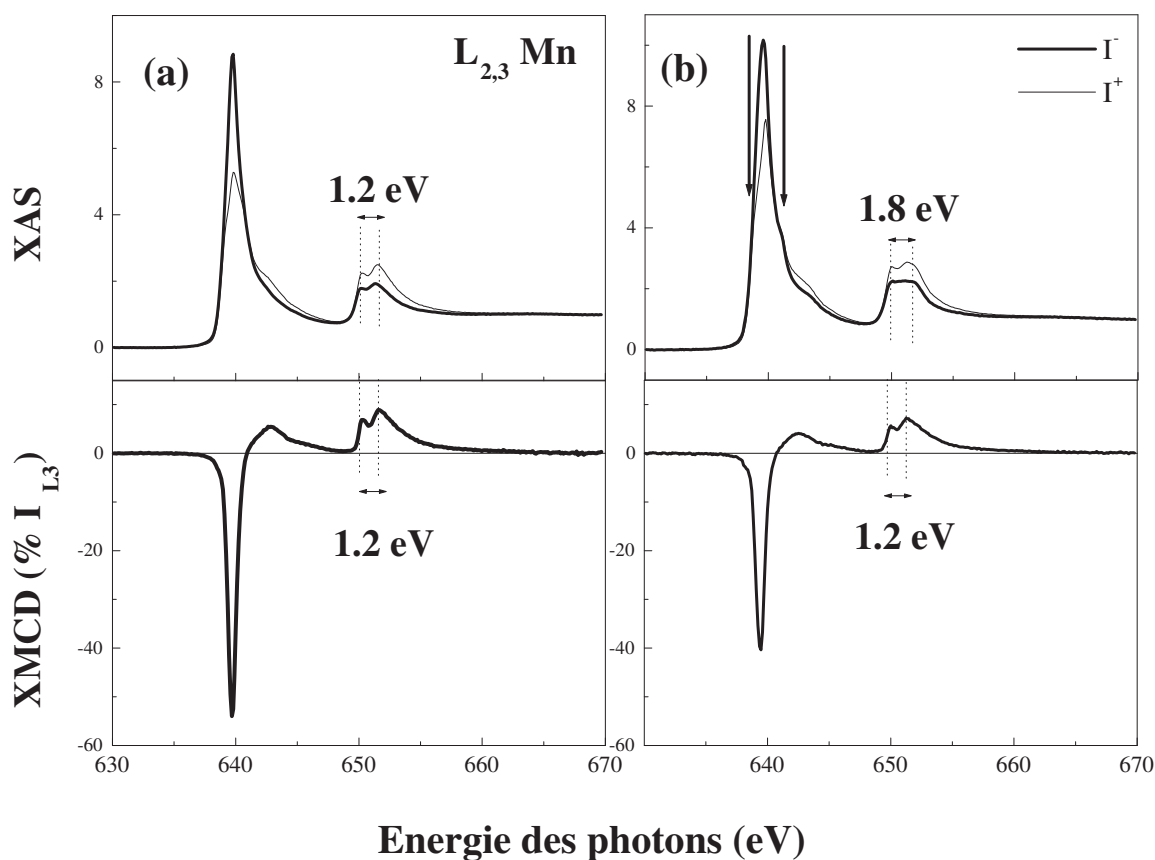


FIG. 4.11: Spectres d'absorption (haut) et dichroïque (bas), aux seuils  $L_{2,3}$  du Mn, réalisés à température ambiante sur (a) une surface de NiMnSb (001) libre et (b) sur une surface de NiMnSb recouverte de 1.5 nm de MgO. Remarquons l'évolution de la structure multiplet sur les spectres d'absorption, en particulier au seuil  $L_2$  ainsi que la réduction du signal dichroïque lorsque la surface de NiMnSb est couverte de MgO.

A partir de ces données, nous aboutissons à l'interprétation suivante : à l'interface alliage/barrière se trouve une couche intermédiaire dans laquelle le Mn réagit avec le MgO amenant à une hybridation différente des liaisons Mn-Sb dans le volume de l'alliage. De plus, cette couche aurait une aimantation proche de zéro. Une telle couche donnerait donc un signal d'absorption de type Mn hybridé avec MgO mais ne participerait



pas au signal dichroïque (car non ferromagnétique). En profondeur résiderait une couche NiMnSb non altérée donnant un signal d'absorption type Mn hybridé avec Sb et un signal dichroïque caractéristique de Mn ferromagnétique dans NiMnSb seul. Ces contributions s'additionnent avec des poids différents amenant en moyenne à un signal d'absorption de type Mn dans un environnement de MgO et un signal dichroïque atténué de type Mn dans un environnement NiMnSb.

Ensuite, en comparant la densité d'états intégrée en spin avec celle obtenue sur un film mince (fig. 4.12), on observe de grandes similitudes d'allure.

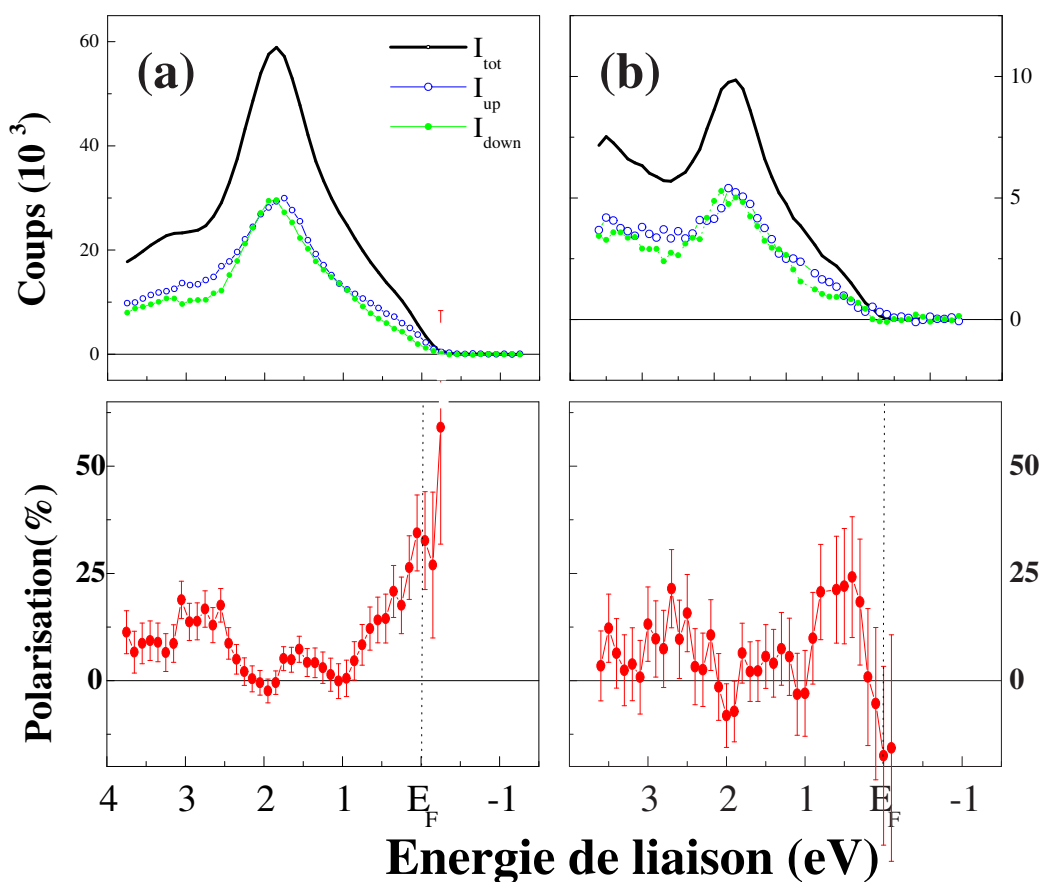


FIG. 4.12: Spectre de photoémission X intégré en spin et spectre de photoémission X résolu en spin et polarisation correspondante (en bas) réalisé à température ambiante sur (a) une surface libre de NiMnSb(001) et (b) sur une bicouche NiMnSb/MgO (1.5 nm). Les spectres sont intégrés dans l'espace des  $k$ .

En particulier, le maximum d'intensité se situe encore vers 1.7 eV pour le film recouvert. Cependant, en regardant plus en détail, on peut voir deux différences. D'une part, l'intensité du fond a augmenté. Ceci peut s'expliquer par la présence de la bande de valence de MgO. D'autre part, la polarisation proche du niveau de Fermi est quasi

nulle. En s'intéressant à la densité d'états résolue en spin, on remarque que la densité d'états majoritaires a fortement diminué sur une zone de 0.5 eV en dessous de  $E_F$  ce qui correspond à la largeur du gap demi-métallique, tandis que la densité d'états minoritaires est augmentée dans cette même zone, amenant ainsi à une diminution globale de la polarisation.

Afin d'expliquer les observations faites sur les spectres d'absorption et sur la polarisation, nous sommes tentés de dire que le Mn est oxydé à l'interface avec MgO. Cependant, cette hypothèse n'est pas triviale car même s'il est facile d'oxyder les métaux de transition 3d, la stabilité de MgO est excellente. Ce point reste donc à éclaircir.

### 4.4.3 Conclusion

Cette étude met un arrêt définitif à l'idée d'utiliser des bicouches NiMnSb(100)/MgO comme brique constitutive de jonctions tunnel magnétiques. L'étude de la structure électronique de l'interface métal/oxyde ne rend pas ce couple prometteur. La surface de NiMnSb (100) libre n'est pas totalement polarisée. La polarisation au niveau de Fermi est de 40% à l'ambiante. On pourrait penser que ce résultat est satisfaisant pour obtenir des effets de magnétorésistance appréciables. Cependant, dès que le film est couvert de la barrière, cette polarisation chute radicalement et s'annule au niveau de Fermi. Une baisse nette de l'aimantation de l'élément Mn constitutif de l'alliage est également observée.

## 4.5 Le couple Fe/MgO

### 4.5.1 Croissance des films ultraminces de Fe sur couche tampon

Nous nous intéressons à l'hybridation du Fe avec MgO. L'étude de l'hybridation se fait par étude spectroscopique sur un film ultramine de métal de transition recouvert ou non de l'oxyde. Nous avons choisi le vanadium cc (001) comme couche tampon car la croissance du Fe sur V est bidimensionnelle. On peut qualifier ce système de modèle du point de vue de la croissance car il est possible d'obtenir de nombreuses oscillations d'intensité RHEED de fortes amplitudes pour toute température de dépôt inférieure à la température d'interdiffusion (670 K dans notre système expérimental). La figure 4.13 donne un exemple d'oscillations d'intensité RHEED obtenu lors d'un dépôt de Fe réalisé à une température de substrat de 590 K. Les oscillations RHEED nous permettent de contrôler efficacement les épaisseurs.

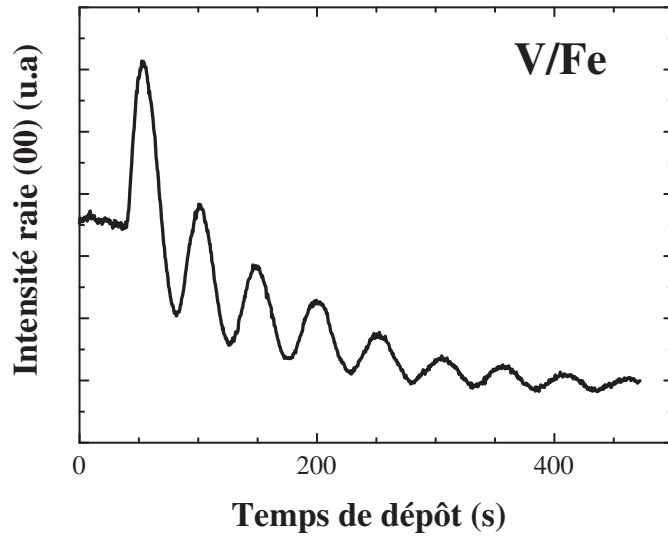


FIG. 4.13: Oscillations d'intensité RHEED observées sur la raie (00) lors de la croissance de Fe sur V (001) dans l'azimut [10] en condition antibragg à  $T=590$  K.

La croissance de MgO sur couche tampon de V est bidimensionnelle d'après les oscillations RHEED que nous avons observées. Elle est également couche par couche sur 2 plans de Fe déposés sur substrat de V(001) comme le confirment les oscillations RHEED de la figure 4.14 observées lors du dépôt. De part ce type de croissance, la continuité des films est assurée. Ainsi, la couche d'oxyde recouvre entièrement le film de Fe.

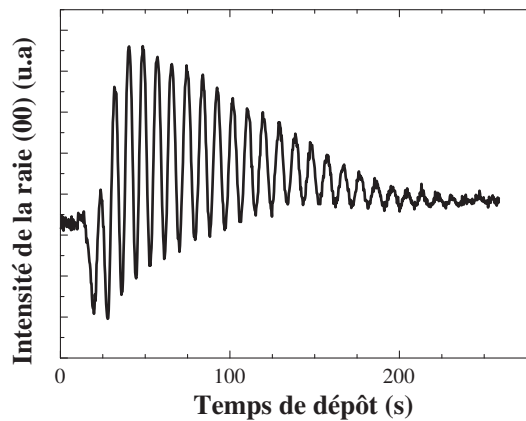


FIG. 4.14: Oscillations d'intensité RHEED observées sur la raie (00) lors de la croissance de MgO sur V (001)/Fe (2 MC) dans l'azimut [10] en condition antibragg à  $T=300$  K.

## 4.5.2 Hybridation à l'interface Fe/MgO

Notre but ici est de sonder le degré d'hybridation de la couche de Fe en contact avec la barrière d'oxyde. Les calculs théoriques obtenus par Li et Freeman [47] concernant l'hybridation de Fe-O pour une et deux monocouches de Fe sur substrat de MgO (100), montrent un faible transfert de charge entre les atomes de Fe et les atomes d'O :  $0.3 e^-/at.$ . Les fortes hybridations, correspondant à des transferts de charge de plusieurs électrons tels que dans les composés FeO ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, amènent à de fortes modifications du spectre de photoémission aux seuils 2p du Fe par rapport au Fe pur (fig.4.15) [60, 103]. Par conséquent, dans l'hypothèse où une telle hybridation a lieu à l'interface, nous devrions pouvoir la détecter en XPS aux seuil 2p du Fe, sur un film ultramince recouvert de MgO. Pour vérifier cela, nous avons réalisé des spectres XPS avec une anode Al, sur un même échantillon en trois étapes (fig. 4.15) :

- (1) V(100) tampon / Fe (2 MC)
- (2) V(100) tampon / Fe (2 MC)/ MgO (2 MC )
- (3) V(100) tampon / Fe (2 MC)/ MgO (2 MC ) recuit à 570 K

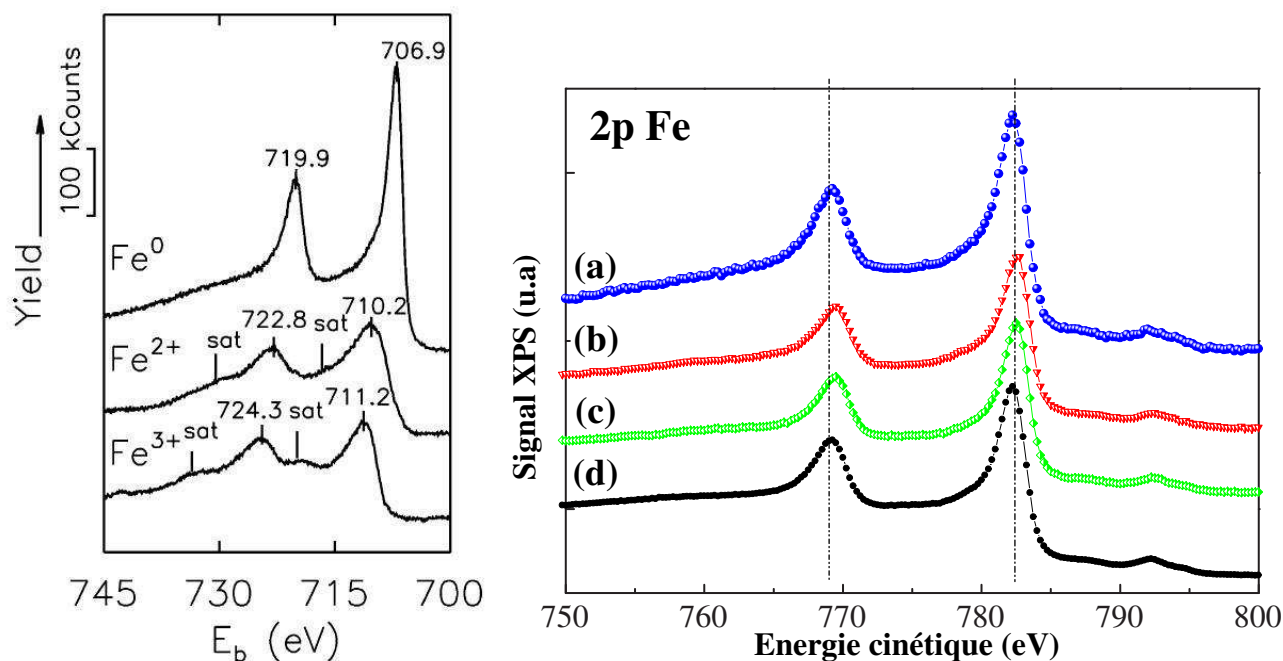


FIG. 4.15: A gauche : spectres XPS de référence de Fe pur ( $Fe^0$ ), FeO volumique ( $Fe^{2+}$ ) et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> volumique ( $Fe^{3+}$ ). Les maxima des pics ainsi que les pics satellites spécifiques sont indiqués. D'après [60]. A droite : spectres XPS réalisés à l'ambiante sur (a) V(50 nm)/ Fe(2 MC), (b) même échantillon recouvert de 2 MC de MgO, (c) même échantillon que (b) recuit à 570 K, (d) couche de Fe épaisse. Les lignes en pointillés servent de guide visuel.

Ces spectres sont finalement comparés à celui obtenu sur un film épais de Fe fig. 4.15(d). Les résultats sont clairs : aucun pic satellite ni aucun décalage en énergie n'est observé. Il n'y a donc pas d'hybridation comme dans le cas de FeO ou de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les spectres issus de la référence [60] sont présentés à la figure 4.15 pour pouvoir faire une comparaison directe. De plus, le recuit à 570 K ne modifie pas l'allure du spectre XPS. Il n'y a donc pas d'interdiffusion entre V, Fe et MgO et l'hybridation entre Fe et MgO n'est pas modifiée. Ces résultats sont en accord avec l'analyse de Li et Freeman même pour des températures de l'ordre de 570 K. Cependant, Meyerheim et collaborateurs interprètent leurs expériences de diffraction de surface par la formation d'une couche de FeO à l'interface [46]. Si une telle couche existe, nos résultats montrent clairement que les atomes ne sont pas hybridés comme dans le composé FeO volumique.

### 4.5.3 Propriétés magnétiques du Fe à l'interface avec MgO

Nous voulons étudier les propriétés magnétiques d'un film mince de Fe en contact avec MgO. Pour avoir une référence, nous avons besoin d'un échantillon avec une autre interface. Ainsi, nous étudierons un film d'épaisseur de Fe de 6 MC encapsulé dans V et en contact avec MgO :

- V (50 nm)/Fe(6 MC)/V(3 MC)/MgO (2 nm)
- V (50 nm)/Fe(6 MC)/MgO (2 nm)

Justifions tout d'abord l'architecture des multicouches. Le choix de la couche tampon de V(001) est simple à comprendre à l'éclairage de la section précédente : la croissance de Fe sur V est couche par couche et conserve sa structure cc. En plus de l'argument de croissance se joint un argument magnétique puisque le moment du Fe en contact avec le V est réduit [104]. Puisqu'un fort moment magnétique est prévu pour Fe en contact avec MgO [47], le signal XMCD devrait être grandement affecté en remplaçant l'interface Fe/MgO par l'interface Fe/V. Enfin, l'épaisseur de Fe ne doit pas être trop faible car la température de Curie diminue avec l'épaisseur.

Les expériences présentées ici, ont été réalisées au LURE. Les mesures XMCD sont faites à polarisation fixe en changeant la direction du champ magnétique appliqué. Le taux de polarisation circulaire est de 40% et l'angle entre la surface et le faisceau de rayon X est de 45°. L'aimantation à saturation et la rémanence sont mesurées en appliquant un champ magnétique de 1T. Les expériences sont faites pour une température de substrat de l'ordre de 20 K. Le champ de saturation appliqué est de 500 Oe. Les signaux XMCD mesurés à saturation sur ces échantillons sont comparés au signal XMCD obtenu sur film épais de Fe utilisé comme référence. Nous obtenons alors trois mesures XMCD comme le montre la figure 4.16. Les mesures d'absorption et l'application des règles de somme sur ces trois échantillons sont représentées à la figure 4.16. L'information ainsi extraite de ce traitement donne le moment magnétique du Fe moyenné sur les 6 monocouches. Or nous voulons des renseignements d'interface. Pour cela, nous construisons un modèle simple dont les trois paramètres inconnus sont :

- le moment du Fe à l'interface avec MgO

- le moment du Fe à l'interface avec V
- la profondeur d'échappement  $\lambda$  des électrons dans le Fe qui définit la constante d'atténuation  $k$  du signal d'absorption avec l'épaisseur telle que  $k = \exp(-d/\lambda)$  (voir chapitre 3).

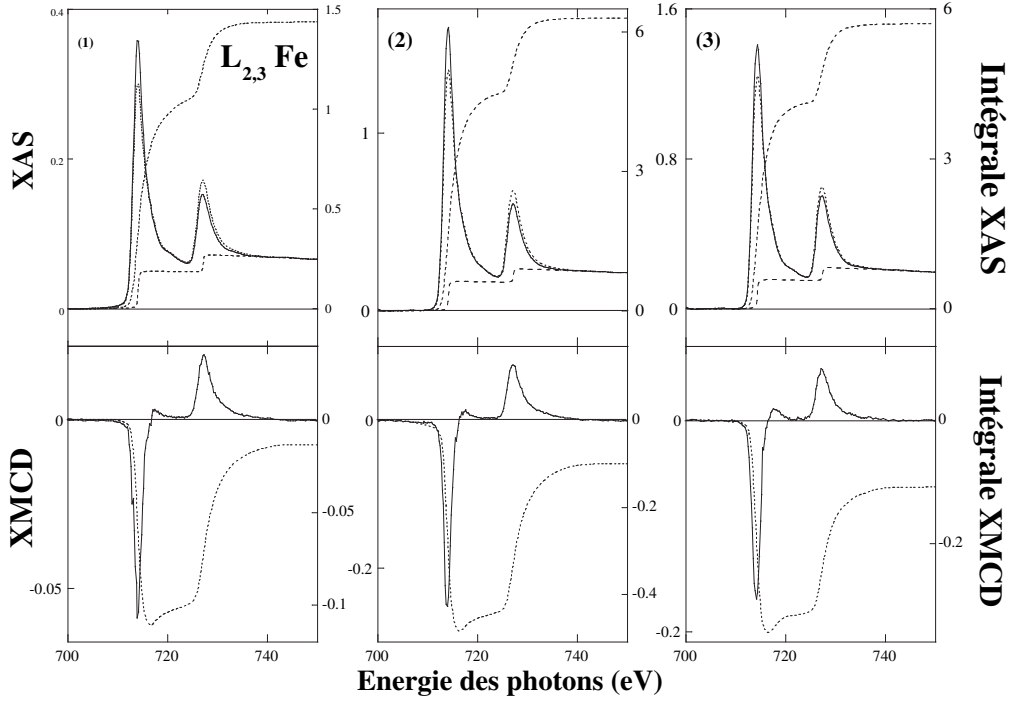


FIG. 4.16: Spectres d'absorption et dichroïques (ordonnée de gauche) réalisés à 10 K sur : (1) Fe(100 nm)/MgO(3 nm)/, (2) V(50 nm)/Fe(6 MC)/MgO(2 nm), (3) V (50 nm)/Fe(6 MC)/V(3MC)/MgO(2 nm). Les intégrales du spectre d'absorption et du spectre dichroïque utiles à l'application des règles de somme sont également tracées (ordonnée de gauche). Les spectres ne sont ni corrigés de l'angle ( $45^\circ$ ) ni du taux de polarisation (40%).

Nous posons comme hypothèses que le moment magnétique n'est modifié aux interfaces que sur un plan atomique et que le signal d'absorption d'un plan atomique est atténué d'un facteur  $k^n$  quand il est recouvert de  $n$  plans atomiques. Soient  $\sigma_0$  le signal isotrope d'absorption,  $\sigma_{-/+}$  l'absorption pour une lumière polarisée circulairement droite/ gauche,  $\sigma_1$  l'absorption pour un plan atomique. Pour l'échantillon de référence Fe épais/MgO, l'absorption peut se mettre sous la forme :

$$\sigma_0 = \sum_{n=0}^{\infty} k^n \sigma_1 = \frac{\sigma_1}{1-k} \quad (4.1)$$

$$(4.2)$$

$$\sigma_- = \sigma_0 \left(1 + \frac{XMCD^{tot}}{2}\right) \quad (4.3)$$

$$= \sigma_{1-}^{Fe/MgO} + \sum_{n=0}^{\infty} k^n \sigma_{1-} = \sigma_{1-}^{Fe/MgO} + \frac{k}{1-k} \sigma_{1-} \quad (4.4)$$

$$(4.5)$$

$$\sigma_+ = \sigma_0 \left(1 - \frac{XMCD^{tot}}{2}\right) = \sigma_{1+}^{Fe/MgO} + \frac{k}{1-k} \sigma_{1+} \quad (4.6)$$

où  $\sigma_1^{Fe/MgO}$  est l'absorption d'un plan atomique de Fe en contact avec MgO. De ces trois équations, on tire le signal XMCD total :

$$XMCD^{tot} = \frac{\sigma_- - \sigma_+}{\sigma_0} \quad (4.7)$$

$$= (1-k) \left(\frac{\sigma_{1-} - \sigma_{1+}}{\sigma_1}\right)^{Fe/MgO} + k \left(\frac{\sigma_{1-} - \sigma_{1+}}{\sigma_1}\right)^{Fe} \quad (4.8)$$

Nous obtenons pour cet échantillon et par analogie pour les deux autres, trois équations correspondant aux mesures suivantes :

$$\langle \mu \rangle_{Feepais} = (1-k) \mu^{Fe/MgO} + k \mu^{Fe} = 2.30 \pm 0.02 \mu_B/at \quad (4.9)$$

$$(4.10)$$

$$\langle \mu \rangle_{V/Fe/MgO} = \frac{\mu^{Fe/MgO} + (k + k^2 + k^3 + k^4) \mu^{Fe} + k^5 \mu^{Fe/V}}{(1 + k + k^2 + k^3 + k^4 + k^5)} \quad (4.11)$$

$$= 2.23 \pm 0.04 \mu_B/at \quad (4.12)$$

$$(4.13)$$

$$\langle \mu \rangle_{V/Fe/V} = \frac{(1 + k^5) \mu^{Fe/V} + (k + k^2 + k^3 + k^4) \mu^{Fe}}{(1 + k + k^2 + k^3 + k^4 + k^5)} \quad (4.14)$$

$$= 1.68 \pm 0.04 \mu_B/at \quad (4.15)$$

où  $\langle \mu \rangle_i$  est le moment magnétique moyen déterminé par l'application des règles de somme,  $\mu^{Fe/MgO}$  et  $\mu^{Fe/V}$  sont les moments magnétiques de Fe en contact avec MgO et V et enfin  $\mu^{Fe}$  est le moment magnétique de Fe dans un environnement de Fe que l'on considère égal au moment magnétique atomique du volume ( $2.22 \mu_B/at$  à basse température). La résolution des trois équations amène aux solutions suivantes :

$$k = 0.90 \pm 0.03 \text{ soit } \lambda = 1.5 \pm 0.5 \text{ nm} \quad (4.16)$$

$$\mu^{Fe/MgO} = 3.3 \pm 0.3 \mu_B/at \quad (4.17)$$

$$\mu^{Fe/V} = 0.7 \pm 0.3 \mu_B/at \quad (4.18)$$

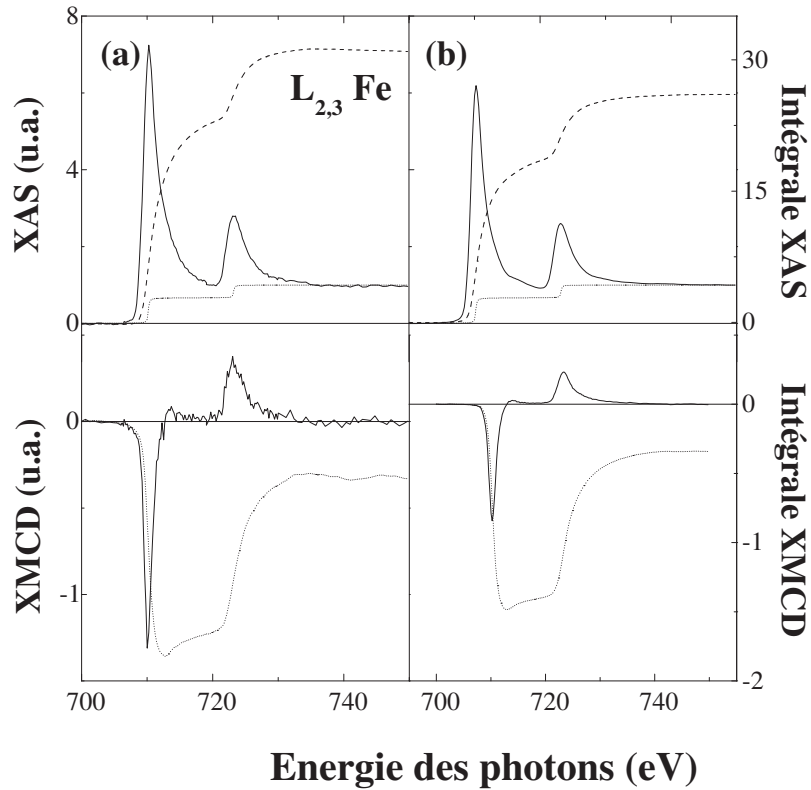
Une valeur théorique de  $3\mu_B/at$  est donnée par Li et collaborateurs pour  $\mu^{Fe/MgO}$  [47]. Pour  $\mu^{Fe/V}$  une valeur expérimentale de  $1.34\mu_B/at$  est obtenue par l'équipe de Scherz [104]. Le fait que nous trouvons une valeur plus élevée pour  $\mu^{Fe/MgO}$  et au contraire une valeur plus faible pour  $\mu^{Fe/V}$  provient des hypothèses de notre modèle. En effet, nous considérons que le moment magnétique n'est affecté que sur un seul plan atomique. Dans la réalité, le problème n'est pas si abrupt. Il faudrait plutôt appliquer un modèle plus réaliste prenant en compte deux effets : des variations de moment sur au moins deux plans atomiques et une asymétrie dans les interfaces Fe/V et V/Fe. Le premier effet aurait pour conséquence de donner un moment magnétique pour le Fe plus faible à l'interface avec MgO et plus élevé à l'interface avec V. Le second ne jouerait que sur  $\mu^{Fe/V}$  pour un  $\mu^{Fe/MgO}$  similaire. Concernant la profondeur d'échappement des électrons  $\lambda$ , notre valeur  $1.5 \pm 0.5$  nm est en parfait accord avec celle obtenue expérimentalement par Nakajima et collaborateurs [87] de  $1.7 \pm 0.2$  nm. Ceci amène à une valeur de la profondeur de détection des mesures XMCD  $3\lambda$  (correspondant à 95% du signal émis) de  $4.5 \pm 1.5$  nm.

En résumé, cette analyse démontre clairement que le moment magnétique de Fe en contact avec MgO augmente jusqu'à environ  $3\mu_B/at$ , valeur comparable à celle obtenue en théorie. Enfin, nous pouvons remarquer en observant les trois spectres d'absorption X aux seuils  $L_{2,3}$  du Fe l'absence de tout signe d'oxydation en accord avec l'analyse XPS réalisée plus tôt. Notons également la variation du moment orbital pour les trois échantillons (le moment orbital est proportionnel à l'intégrale de la courbe XMCD comme énoncé au chapitre 3). Cependant, il dépend beaucoup de la façon dont on traite les données. C'est pourquoi, nous ne considérons pas ce point comme significatif. Pour cela, une étude plus approfondie serait nécessaire mais ce n'est pas notre objectif ici.

Bénéficiant d'une seconde période d'expériences l'année suivante sur la même ligne et profitant de l'avancée de nos connaissances dans la croissance de Co sur différents matériaux, nous avons élaboré un nouvel échantillon, dans le but de ne mesurer qu'un seul plan atomique de Fe. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la température de Curie décroît avec l'épaisseur des films. Pour un plan de Fe elle est inférieure à 10 K ce qui rend les mesures difficiles à réaliser. Pour contourner ce problème, l'idée est de déposer le Fe sur un film mince ferromagnétique. La température de Curie sera celle de toute la couche ferromagnétique. La multicouche élaborée dans ce but correspond à V(50 nm) tampon/Co(10 MC)/Fe (1 MC)/MgO (1.5 nm). La minimisation de l'épaisseur de Fe à la taille d'un seul plan atomique est l'expérience ultime qui permettrait de démontrer définitivement l'augmentation du moment magnétique en contact avec MgO. Pour des soucis de clarté et afin d'aller à l'essentiel, la croissance de Co sur V(001) ne sera pas explicitée. Elle présente toutefois les mêmes caractéristiques que la croissance de Co sur Fe(001) qui sera reportée par la suite.

Les mesures XAS et XMCD sont réalisées à l'ambiante aux seuils  $L_{2,3}$  du Fe sur cet échantillon et sur un échantillon de Fe épais utilisé comme référence (voir chapitre 3). Les résultats sont représentés fig. 4.17.





**FIG. 4.17:** Spectres d'absorption (haut) et dichroïque (bas), aux seuils  $L_{2,3}$  du Fe, réalisés à l'ambiante sur (a) Fe(1 MC)/MgO (2 MC) et sur (b) une couche épaisse de Fe utilisée comme référence et corrigée des effets de saturation.

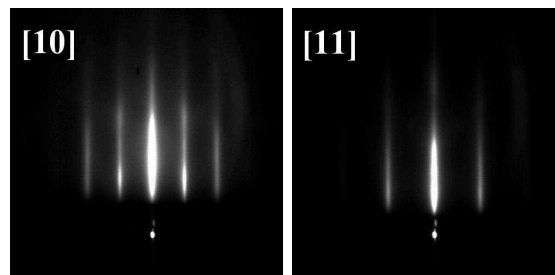
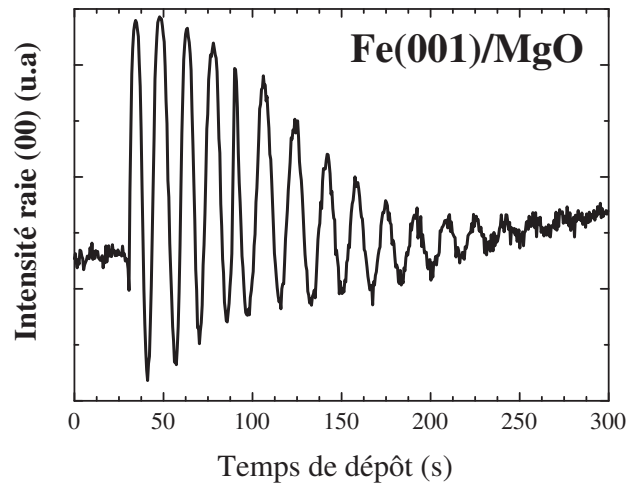
Nous remarquons que les spectres d'absorption pour le plan atomique de Fe recouvert de MgO et le Fe volumique sont d'allure similaire. Aucun pic satellite ni multiplet n'est observé. Ceci est une autre preuve, encore directe, de la faible hybridation entre les états 3d du Fe et les états 2p de l'O. Cette expérience confirme les résultats obtenus précédemment. En ce qui concerne les propriétés magnétiques, l'application des règles de somme nous permet d'extraire un moment magnétique total par nombre de trou pour les atomes de Fe de la monocouche de  $0.74\mu_B/at.trou$  et de  $0.62\mu_B/at.trou$  pour les atomes de Fe dans un environnement de Fe volumique. Afin d'évaluer le nombre de trous, nous procédons tel qu'il a été décrit au chapitre 3. Pour le plan atomique de Fe, nous obtenons une valeur de  $4 \pm 0.4$  trous supérieure à celle du volume de 3.39 trous [88]. Cette différence par rapport au volume peut avoir plusieurs origines : un transfert de charge de Fe vers Co ou vers MgO sans pouvoir quantifier les contributions respectives. Il est alors assez difficile de comparer nos résultats avec ceux référencés dans l'article [47]. En utilisant cette valeur, nous obtenons un moment magnétique de  $3 \pm 0.3\mu_B/at$  pour le plan de Fe dans la structure Co/Fe/MgO. Cette valeur est tout en fait en accord avec nos premières expériences réalisées. Néanmoins, nous devons rester prudents quant à l'interprétation de

l'augmentation du moment magnétique pour le Fe pour ce type d'échantillon. En effet, s'il est prévu une telle augmentation de moment pour le contact avec MgO [47], il a été prédit un résultat similaire pour Fe en contact avec Co(001) cc [105,106]. Ainsi, nous ne pouvons discerner et quantifier les poids respectifs de Co et MgO. Cependant, cette expérience montre, on ne peut plus explicitement, que le Fe n'est pas oxydé à l'interface avec MgO. D'autre part, elle démontre que le moment de Fe n'est pas tué à l'interface.

#### 4.5.4 Structure électronique résolue en spin de Fe recouvert de MgO

##### Croissance de Fe tampon/MgO

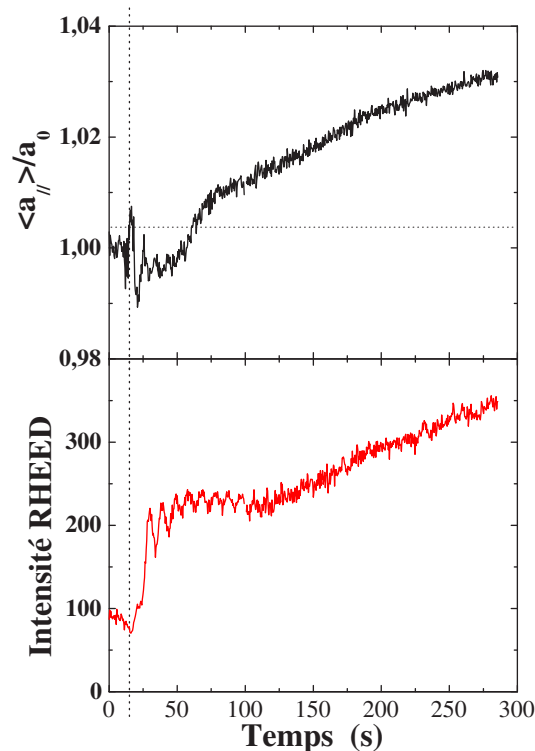
Nous avons vu dans une section précédente comment obtenir une couche épaisse de Fe de bonne qualité. La croissance de MgO sur Fe(100) est 2D à l'ambiante comme le montre les oscillations d'intensité RHEED de la figure 4.18 obtenues sur une couche tampon de Fe propre. La relation d'épitaxie est  $(001)[110]\text{MgO} \parallel (001)[100]\text{Fe}$ , elle est confirmée par les clichés RHEED de la même figure.



**FIG. 4.18:** Oscillations d'intensité RHEED de la raie (00) lors du dépôt à l'ambiante de MgO sur Fe(100) dans l'azimut [10] et clichés RHEED obtenus sur Fe(100)/MgO(2 MC) dans l'azimut [11] et [10] du Fe.

Le spectre AES réalisé sur une film mince de MgO est identique à celui réalisé sur substrat de MgO. Ceci indique que la stœchiométrie du film est correcte. Cette croissance idéale couche par couche permet de déposer des films d'oxyde de seulement 2 MC d'épaisseur et continus. Ceci est un avantage certain pour les mesures de photoémission puisque le signal du Fe est atténué par un facteur proportionnel à l'exponentiel de l'épaisseur. Plus le film d'oxyde est mince, plus le signal sera fort.

En complément, nous avons choisi d'étudier la croissance et la relaxation de l'oxyde sur Fe pour un dépôt à l'ambiante. Pour cela, nous avons réalisé des expériences d'oscillations de paramètres dans le plan. Il s'agit d'une méthode riche en renseignements puisqu'elle permet de déterminer l'épaisseur de passage de la croissance pseudomorphe à la relaxation plastique, de connaître les paramètres de maille de la phase relaxée et même d'estimer la densité de nucléation [107]. Cependant, elle est encore à tort, peu répandue. Ce type d'étude a été largement mené au laboratoire lors de la thèse précédente [38, 107] sur différents systèmes métalliques. La figure 4.19 présente les oscillations de paramètre dans le plan ainsi que les oscillations d'intensité RHEED pour un dépôt de MgO sur une couche de Fe(001). L'analyse de ces courbes permet de déterminer le début de la relaxation à 5 plans atomiques de MgO.



**FIG. 4.19:** Oscillations de paramètre dans le plan lors de la croissance de MgO sur Fe(100) à l'ambiante obtenues dans l'azimut [10] du MgO. En bas : oscillations d'intensité RHEED correspondantes.

## Etude préliminaire en photoémission haute-résolution

Des mesures HR-UPS ont été réalisées afin de tester la faisabilité de la mesure de la densité d'états de Fe recouvert de MgO et afin d'étudier les modifications dans la densité d'états du Fe induites par la présence de la barrière. La figure 4.20 montre le spectre de photoémission intégré en angle obtenu sur Fe(001)/MgO (3 MC). Afin de comparer ces résultats avec une surface de Fe libre, on reproduit la même expérience après avoir éliminé la couche de MgO par bombardement ionique à l'argon et lissé la surface par recuit à 750 K. Nous allons discuter d'abord des résultats obtenus sur Fe libre puis nous nous pencherons sur les modifications engendrées par la présence de MgO. Chaque mesure est faite avec un angle d'intégration de  $\pm 8^\circ$ . Enfin nous analyserons les conséquences de l'augmentation de l'angle d'intégration.

Le spectre de photoémission réalisé sur la couche de Fe libre (fig. 4.20) est en parfait accord avec ceux montrés dans la littérature et ce pour les mêmes énergies d'excitation et les mêmes angles d'intégration. Pour ce système, de nombreuses études spectroscopiques [108–111] ont montré que la polarisation en spin ainsi que le poids de bande spectral dépendent fortement de l'énergie d'excitation et de l'ouverture angulaire sur laquelle est faite l'intégration. Proche du niveau de Fermi, le pic principal observé à environ 0.3 eV (point A) est lié aux bandes d polarisées en spin. Nous avons pu avoir confirmation de ce caractère en augmentant l'énergie incidente des photons. La position en énergie moyenne de ce pic correspondant aux bandes d dispersives et bien définies résulte de l'intégration en  $k$  sur  $1/3$  de la zone de Brillouin autour du point  $\Gamma$  correspondant à l'ouverture angulaire de  $\pm 8^\circ$ . Des mesures antérieures de photoémission résolue en spin normale (au point  $\Gamma$ ) réalisées à basse énergie ( $h\nu \approx 50 - 70\text{eV}$ ) ont montré la caractère de spin minoritaire de ces bandes d (pour  $E_{liaison} < 0.5\text{eV}$ ) alors que le caractère de spin majoritaire apparaît plus loin en énergie (pour  $E_{liaison} > 0.5\text{eV}$ ). Nous pouvons écarter le fait que la caractéristique au point A corresponde à un état de surface car les études spectroscopiques tunnel STS [112–115] placent les bandes d'états de surface à  $\bar{\Gamma}$  à 0.2 eV au dessus du niveau de Fermi et à plus de 2 eV en dessous du niveau de Fermi.

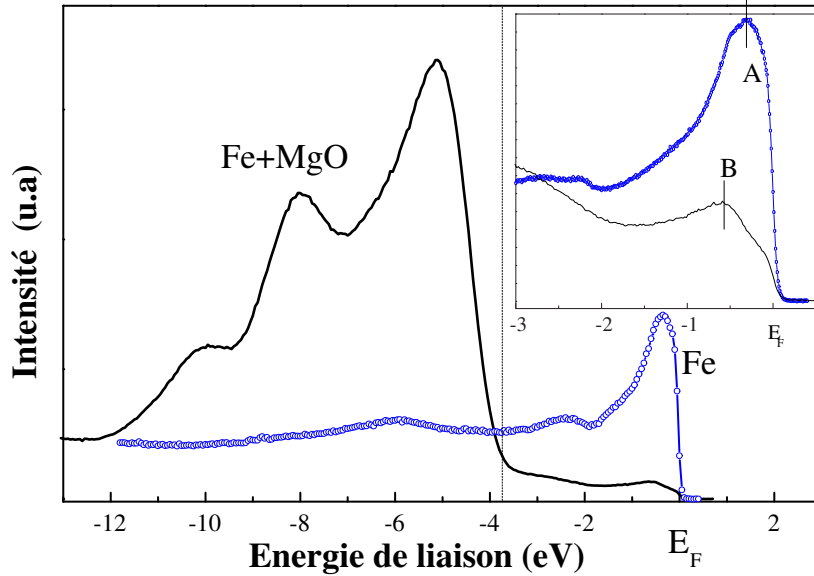


FIG. 4.20: Spectre de photoémission UPS haute résolution réalisé à température ambiante à partir d'une source d' $He_{II}$  sur une surface libre de Fe(001) et sur une bicouche Fe(001)/MgO (3 MC). Dans l'encart est tracé le signal de photoémission provenant du Fe pour les 2 types de couche mais pour de meilleurs statistiques.

Lorsque le Fe est recouvert de MgO, la situation est différente. Tout d'abord, nous avons observé sur un film épais de MgO que la densité d'états du MgO dans les spectres de photoémission commence à environ 4 eV en dessous du niveau de Fermi, conséquence de son caractère isolant. Si on considère que le niveau de Fermi se trouve au milieu du gap de l'isolant (7.9 eV) alors ces résultats sont en bon accord avec les mesures UPS et STM déjà publiées [44]. Ainsi, nous avons une fenêtre d'environ 4 eV en dessous du niveau de Fermi où le signal de photoémission est nul pour l'isolant. C'est dans cette gamme en énergie que la densité du Fe sous le MgO peut être "vue". La figure 4.20 montre une densité d'état non négligeable dans la gamme  $[E_F; E_F - 4eV]$  qui correspond sans aucun doute à la densité d'états du Fe recouvert de MgO. Comme le libre parcours moyen est faible pour ces énergies d'excitation, les photoélectrons détectés proviennent des dernières couches de Fe. Par conséquent, la densité d'états du Fe ici est représentative de l'interface Fe/MgO. Notons que cette densité d'états reste inchangée après un recuit à 900 K. En comparaison avec la densité d'états observée sur Fe libre, la densité d'états est fortement réduite au niveau de Fermi et la caractéristique dénotée A pour le Fe libre est observée pour des énergies de liaison plus grande ( $E_{liaison} \approx 0.6$  eV ). On la note alors B. Il y a donc une forte réduction du poids spectral à faible énergie principalement attribué à la caractéristique dispersive dans l'intervalle  $0.2eV < E_{liaison} < 0.5$  eV dans le cas du Fe libre.

Par conséquent, ce résultat est une preuve expérimentale que la structure électronique des dernières couches de Fe impliquées dans l'interface Fe/MgO est localement différente en comparaison avec le Fe libre. De plus, puisqu'on intègre sur un intervalle d'angle faible, on peut déduire que cette réduction du poids spectral concerne principalement les états ayant un vecteur d'onde,  $k_{\parallel} \approx 0$ . Ces états manquants sont polarisés en spin avec un caractère de spin minoritaire d'après [108–110]. On s'attend donc à avoir une forte augmentation de la polarisation proche du niveau de Fermi et principalement pour les électrons d'émission normale qui sont ceux qui contribuent en majeure partie au courant tunnel polarisé en spin [104].

Nous avons ensuite réalisé les mêmes expériences que celles décrites ci-dessus sur des surfaces de Fe libre et recouverte de MgO mais cette fois, en augmentant l'angle d'intégration. Nous pouvons faire deux remarques. D'abord, nous n'observons aucune modification du spectre de photoémission pour Fe/MgO, la caractéristique notée B à  $E_{\text{liaison}} \approx 0.6$  eV en dessous du niveau de Fermi est toujours présente. Ensuite, le pic noté A observé sur la surface libre disparaît progressivement pour laisser place à un spectre similaire à celui obtenu sur Fe/MgO. Ces observations confirment à nouveau que la modification principale du signal de photoémission du Fe recouvert de MgO a lieu autour du point  $\Gamma$ .

En résumé, nous avons d'abord montré qu'il était possible de mesurer la densité d'états du Fe recouvert de MgO. Ensuite, même si c'est aller trop loin que de dire que le canal de spin minoritaire est détruit autour du point  $\Gamma$  (puisque ces mesures ne sont pas résolues en spin), ces expériences permettent de confirmer que de fortes modifications de la densité d'états du Fe ont lieu autour du point  $\Gamma$  lorsque la surface est recouverte de MgO.

## Mesure de polarisation de l'électrode de Fe recouverte de MgO

Des mesures XMCD et SRXPS ont été réalisées à l'ESRF sur un buffer de Fe(001) recouvert de 2 monocouches de MgO. Avant de passer à la mesure de polarisation à proprement parler, nous vérifions les propriétés magnétiques par XMCD à la rémanence. Le moment magnétique obtenu après application des règles de somme est en total accord avec les résultats obtenus au paragraphe précédent. Le moment est évalué à  $2.15 \pm 0.02 \mu_B/at.$  avec 94% de rémanence ce qui correspond à  $2.29 \pm 0.02 \mu_B/at.$  à la saturation. Cette valeur, identique à celle obtenue au LURE, est de 10% supérieure au moment du Fe en volume. Il s'agit d'une preuve supplémentaire que le Fe a un fort moment magnétique en contact avec l'oxyde. La figure 4.21 montre les spectres de photoémission X *intégrés* et *résolus* en spin et la polarisation correspondante réalisé à température ambiante sur Fe(100)/MgO (2 MC). Nous remarquons une polarisation positive au niveau de Fermi, ce qui devrait amener à une magnétorésistance tunnel positive. C'est effectivement ce qui a été observé pour les premières mesures de TMR et pour nos propres mesures comme nous le verrons plus loin. Il est intéressant également de comparer ces résultats avec les travaux réalisés sur une surface libre de Fe afin de mesurer l'influence de la couverture de MgO. Cependant, cette comparaison n'est pertinente que dans les mêmes conditions d'intégration dans l'espace des  $k$ . Rappelons ici que l'ouverture angulaire est de  $\pm 20^\circ$ . Tout d'abord, le signal de photoémission est similaire à celui obtenu par les mesures de

photoémission haute résolution. Ceci se comprend car nous avons vu que le spectre HR UPS ne changeait pas beaucoup quand on faisait varier l'ouverture angulaire. De plus, les spectres de photoémission ne sont pas très différents pour les sources  $He_{II}$  ou  $h\nu = 500$  eV dans le cas des métaux 3d. Le spectre montré sur cette figure est similaire en allure et en intensité à celui obtenu par See et Klebanoff [116] sur une surface de Fe libre et ce pour la même gamme en énergie. Il faut mettre un bémol à cette comparaison puisque la statistique et la résolution en énergie sont différentes. Cependant, nos résultats sont en accord avec leur calculs théoriques et même en meilleur accord que leurs propres mesures. Ceci signifie qu'il n'y a pas de changements drastiques pour la densité d'états du Fe intégrée en  $k$  quand il est recouvert de MgO. La polarisation déterminée au niveau de Fermi et intégrée sur l'espace des  $k$  est de 38% à la rémanence soit 42% à la saturation. Cette valeur de polarisation est légèrement supérieure à celle obtenue sur une surface libre de Fe(100) et sur le même appareillage.

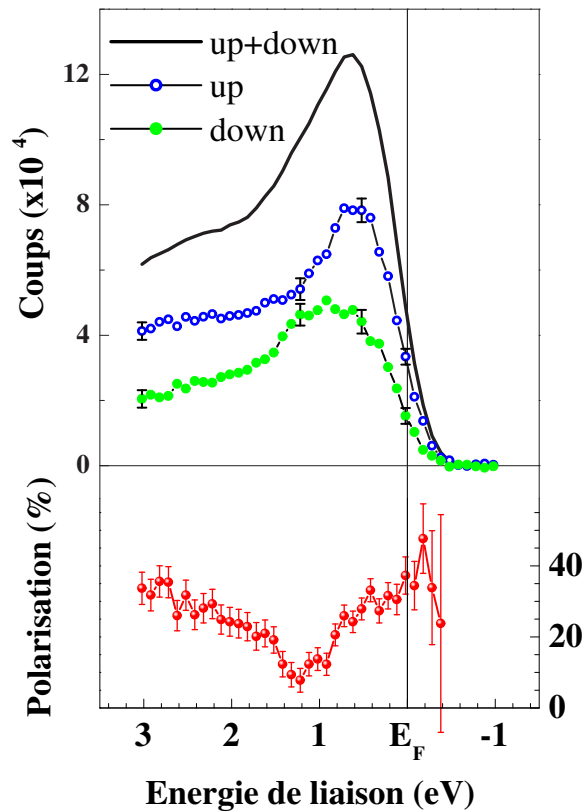


FIG. 4.21: Spectres de photoémission X intégrés puis résolus en spin et polarisation correspondante (en bas) réalisés à température ambiante sur Fe(100)/MgO (2 MC). L'énergie des photons est de 500 eV.

## Discussion des résultats

La seule assise théorique que l'on peut prendre pour base de comparaison se trouve dans l'article de Butler et collaborateurs [11]. La densité d'états du Fe dans Fe épais recouvert de cinq monocouches de MgO a été calculée par la méthode dite "full potential LSDA-DFT calculations". Elle est obtenue pour chaque couche sous l'isolant et pour chaque canal de spin. La figure 4.22 illustre cette densité d'états. Ces calculs montrent que la densité d'états est différente de celle en volume. Cette différence s'applique à chaque canal de spin. Proche de l'interface, la densité d'états majoritaires est fortement réduite pour des énergies proches du niveau de Fermi. Au contraire, pour le canal de spin minoritaire, la densité d'états présente un pic fin et intense très proche et juste au dessus du niveau de Fermi. Ces deux caractéristiques couplées semblent être une caractéristique générale pour la surface de Fe(100) en contact avec un isolant ou un semi-conducteur comme l'ont montré des calculs de structure électronique sur Fe(100)/Ge, Fe(100)/GaAs, Fe(100)/ZnSe et Fe(100)/vide. Ainsi, pour le plan en contact direct avec MgO, une inversion de polarisation a lieu en raison de la présence de l'état de résonance interfaciale.

Ces conclusions basées sur les calculs théoriques sont en désaccord avec nos conclusions déduites des expériences HR-UPS où nous voyons le canal de spin minoritaire diminuer lorsque le Fe est recouvert de MgO ainsi qu'une polarisation positive élevée au niveau de Fermi. Notons que l'inversion de polarisation a pour origine la présence de la résonance interfaciale et cet état disparaît dès lors que l'interface présente des défauts d'empilements, des dislocations, de la rugosité ou du désordre. Ce type de défauts pourrait tuer l'état d'interface et ainsi en partie expliquer cet écart à la théorie. De plus, en ce qui concerne la mesure de polarisation, nous ne sondons pas exclusivement le dernier plan en contact avec l'oxyde mais une dizaine de plans environ qui donnent des contributions au signal car le libre parcours moyen des photoélectrons à 500 eV est d'environ 1.5 nm (chapitre 3). Ceci signifie que, au contraire des calculs théoriques, nous "intégrons" en plan. Ainsi, nous avons une valeur moyennée et pondérée par un facteur d'atténuation qui dépend de la place de la couche. Cependant, la diminution de densité d'état du canal minoritaire observée sur nos échantillons n'est pas justifiée par cette modélisation.



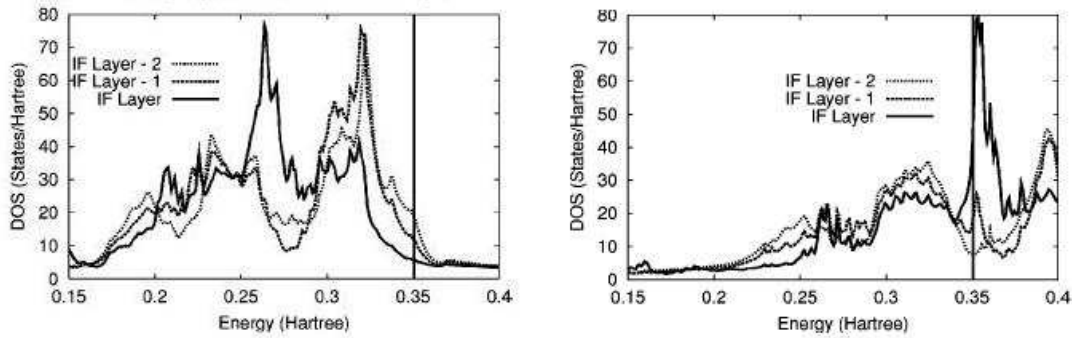


FIG. 4.22: Densités d'états calculées pour chaque plan atomique de Fe proche de l'interface avec MgO pour les spins majoritaires (à gauche) et pour les spins minoritaires (à droite). Un Hartree=27.2 eV. D'après [11].

Six mois après notre travail, une étude similaire faite par Matthès et collaborateurs est publiée [117]. Les paramètres manquant à notre étude pour aller plus loin dans l'interprétation, à savoir la possibilité de faire le dépôt de MgO *in situ* et une intégration sur un angle plus faible, se trouvent dans cette étude. Il s'agit de l'étude par photoémission résolue en spin pour des énergies d'excitation de 35 à 60 eV de GaAs (100)/Fe(16 MC) recouvert de 0.5, 1 et 1.5 MC de MgO. Nous savons que la qualité chimique et structurale d'un tel dépôt de Fe sur GaAs est moins bonne que dans nos couches. Le dépôt ne peut pas être recuit et donc lissé à 770 K (interdiffusion entre Fe et GaAs). Il convient donc de considérer ces résultats comme caractéristiques d'une interface rugueuse. L'ouverture angulaire est de  $6^\circ$ , ainsi les électrons sont détectés par rapport à la normale de l'échantillon. D'après les règles de sélection dipolaires, la géométrie permet une transition directe entre les états initiaux  $\Delta_1$  et  $\Delta_5$  vers les états finaux  $\Delta_1$  (fig. 4.23). Les résultats de cet article sont reportés à la figure (4.24).

En comparant le spectre de photoémission obtenu sur la surface libre et la densité d'états de Fe(100) cc volumique résolue en spin et calculée avec la méthode KKR, ils déterminent les trois caractéristiques principales comme étant des transitions directes d'états initiaux  $\Delta_6^{1\uparrow}$ ,  $\Delta_6^{1\downarrow}$ ,  $\Delta_{6,7}^{5\downarrow}$  vers les états finaux de symétrie  $\Delta_6^1$  (fig. 4.24). L'augmentation de l'épaisseur de MgO entraîne une atténuation d'intensité plus forte pour les électrons provenant de la bande  $\Delta_{6,7}^{5\downarrow}$  que pour la bande  $\Delta_6^{1\uparrow}$ . Ceci est en parfait accord nos conclusions sortant de l'étude HR-UPS. Nous pouvons en plus écarter l'argument disant que les interfaces sont polluées par de l'O adsorbé. En effet, les travaux menés par Carbone *et al.* [110] de photoémission résolue en spin montre que l'adsorption d'O à la surface de Fe a pour conséquence une réduction du signal correspondant au canal de spin majoritaire.

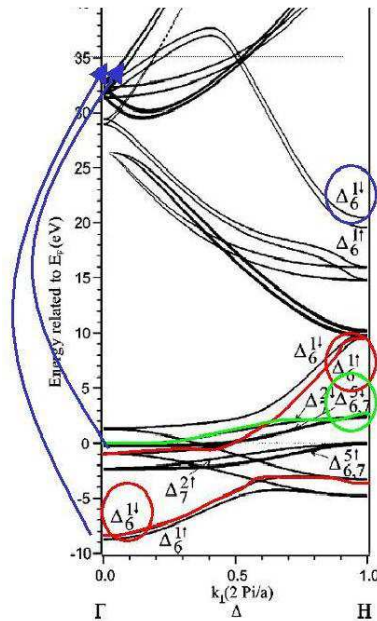


FIG. 4.23: Structure de bandes du Fe(100)cc. D'après [117]. Les flèches représentent les transitions autorisées par les règles de sélection dipolaires.

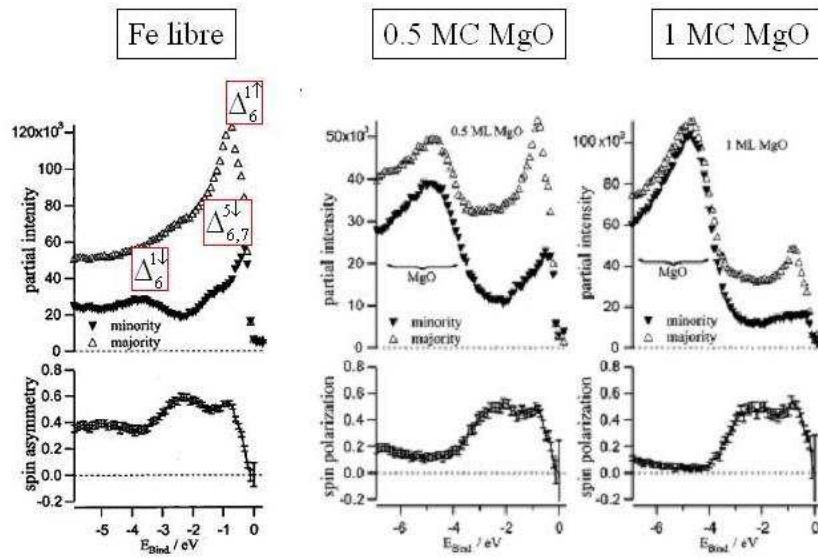


FIG. 4.24: Spectre de photoémission résolu en spin obtenu sur GaAs (100)/Fe (16 MC). Les labels correspondent aux états initiaux des transitions directes vers les états finals de symétrie  $\Delta_6^1$ . A droite : spectres de photoémission résolu en spin obtenu sur GaAs (100)/Fe (16 MC)/MgO (0.5 MC) et GaAs (100)/Fe (16 MC)/MgO (1 MC) avec une énergie d'excitation de 35 eV. D'après [117].

### 4.5.5 Conclusion

Nous venons de montrer la faible hybridation de Fe en contact avec MgO. Aucun signe d'oxydation n'est observé même pour un seul plan atomique en contact direct avec l'oxyde. Nous écartons alors une éventuelle formation de FeO à l'interface. Ce résultat s'avère prometteur pour la réalisation de jonctions tunnel. Les propriétés magnétiques sont en accord avec la théorie [11, 47] puisqu'une augmentation du moment magnétique total est mesurée par rapport au Fe volumique ( $3\mu_B/\text{at}$  contre  $2.1\mu_B/\text{at}$  pour le volume). Une polarisation de 42% a été mesurée sur toute la zone de Brillouin. L'influence de MgO sur la densité d'états s'opère par une réduction de la densité d'états du canal minoritaire. Ce résultat, bien qu'en désaccord avec la théorie, a été confirmé par une autre équipe. Cette différence peut provenir du caractère non idéal des interfaces.

## 4.6 Le couple Co/MgO

### 4.6.1 Croissance de films minces sur couche tampon

#### *Co sur Fe*

Le premier défi, pour l'étude de ce système, est de trouver une couche tampon qui permette la croissance du Co dans sa phase cc. Le Co peut être obtenu dans différentes phases cristallographiques. Sa phase stable volumique est de type hc. La phase cfc est assez simple à obtenir à condition d'utiliser les substrats appropriés ou de déposer à température élevée. On peut citer comme exemple la croissance de Co sur Cu cfc. Enfin, l'épitaxie nous offre également la possibilité d'obtenir la phase cc. En 1983, Walmsley et collaborateurs [118] sont les premiers à stabiliser cette phase en utilisant du Cr et mesurent les premières propriétés magnétiques de ces films. En parallèle et jusqu'en 1986, de nombreux calculs sont réalisés sur la structure de bande du Co cc [91, 92, 119–121]. En 1985, G. Prinz et son équipe arrive à stabiliser une couche de forte épaisseur à savoir 36 nm sur GaAs (110) [122]. Malheureusement, aucune autre équipe dans le monde ne sera capable de stabiliser à nouveau une couche sur une telle épaisseur. A ce travail expérimental font suite des articles théoriques [123–125] dans lesquels les auteurs tentent de déterminer la nature exacte de la phase cc du Co à savoir métastable ou forcée. Les calculs montrent que la phase cc est instable sauf dans le cas où des distorsions trigonales ont lieu. On parle alors de structure tc forcée qui présente des distorsions pour le paramètre en dehors du plan. De plus, une transition structurale vers la phase hc s'opère quand l'épaisseur de film augmente. Il s'avérera que les phénomènes d'interdiffusion ou la présence de surfactant retarde la transition tc vers hc [126–129]. Les impuretés stabilise la phase cc au détriment de la conservation des propriétés magnétiques. Toujours en parallèle à l'expérience, les théoriciens tentent d'éclaircir les propriétés magnétiques de la phase tc du Co. [90, 130, 131]. Dans la suite, de nombreux travaux théoriques [106, 132] et expérimentaux [129, 133–138] se tournent vers les superréseaux Fe/Co. Ce système est idéal du point de vue de la croissance. De plus, l'intérêt réside dans l'étude des systèmes de basse dimensionnalité. Les propriétés du Co tc sont encore mal comprises d'autant que

des résultats contradictoires existent dans la littérature. Au cours de ces dernières années, cette phase particulière du Co a suscité de l'intérêt de par ses possibles applications dans le transport tunnel [23, 139–142].

Du point de vue de la stabilité de la phase  $t_c$ , les limites vont de 1 à 3 nm [127, 133, 143, 144]. Cette limite est fixée par la nature du substrat (GaAs, Cr ou Fe), les conditions de dépôt et la présence d'impuretés. La valeur du rapport  $c/a$  représentatif de l'amplitude de distorsion présente également une large dispersion car elle dépend des contraintes et donc de la nature de la couche sur laquelle est déposée le Co. Par conséquent, bien que la littérature scientifique soit étoffée sur le sujet, nous avons pris la peine de faire quelques vérifications car chaque système et technique d'élaboration présente ses différences. Les résultats présentés n'apportent pas de nouvelle pierre à l'édifice en ce qui concerne la croissance mais permettent de déterminer, pour notre bâti et notre procédure de préparation, la température d'interdiffusion Fe/Co ainsi que l'épaisseur critique de relaxation vers Co  $h_c$ .

La transition structurale de la phase contrainte  $t_c$  vers la phase stable volumique  $h_c$  a lieu pour des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de monocouches pour des dépôts réalisés à l'ambiante. Au delà de 10 MC, un mélange de phase  $t_c$ - $h_c$  est observé. À partir de 20 MC d'épaisseur et au delà, la croissance se fait en structure  $h_c$  avec pour relation d'épitaxie  $(11\bar{2}0)$  [0001]Co// $(001)$  [110]Fe [127–129, 145]. Sur nos couches réalisées à température ambiante, nous observons cette transition vers 10 MC en accord avec les résultats de la littérature. Cette transition s'observe "à l'oeil nu" grâce à la diffraction d'électrons RHEED. En effet, lors du passage de la phase  $t_c$  vers  $h_c$ , on voit apparaître des points en  $1/2$ , approximativement, sur le cliché [10]. Ces points montrent que la transition structurale s'accompagne d'une transition du type de croissance 2D vers 3D. Dans l'optique de faire croître une barrière isolante continue sur des films minces de Co, il s'avère alors primordial d'arrêter la croissance avant cette transition. En couplant des expériences d'oscillations d'intensité RHEED et d'observation des clichés, il est possible de déterminer l'épaisseur à partir de laquelle commence le changement de structure. La figure 4.25 montre des oscillations d'intensité RHEED réalisées à l'ambiante, lors de dépôt de Co sur couche épaisse de Fe, preuve d'une croissance couche par couche. On peut dénombrer sur cette courbe distinctement, l'équivalent de 8 plans monoatomiques. Les clichés RHEED obtenus sur Fe(001) tampon/Co (4 MC) témoignent de la qualité de la croissance de part les raies fines et les lignes de Kikuchi (fig. 4.26).

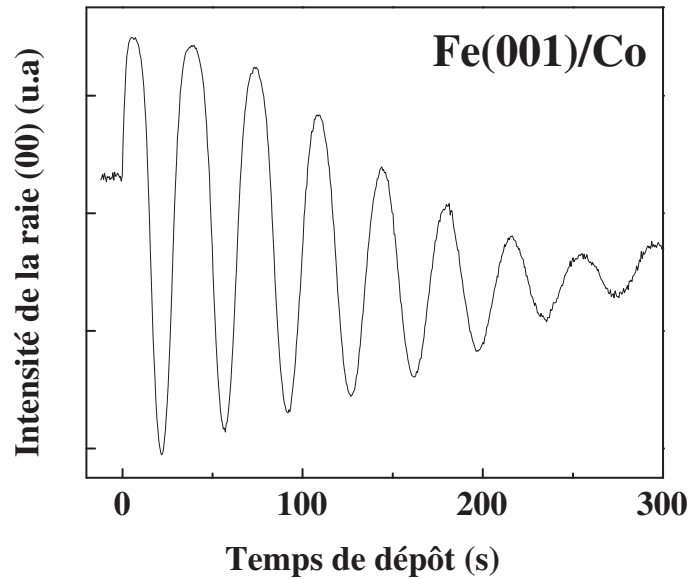


FIG. 4.25: Oscillations d'intensité RHEED de la raie (00) lors du dépôt à l'ambiante de Co sur Fe(001) dans l'azimut [10].

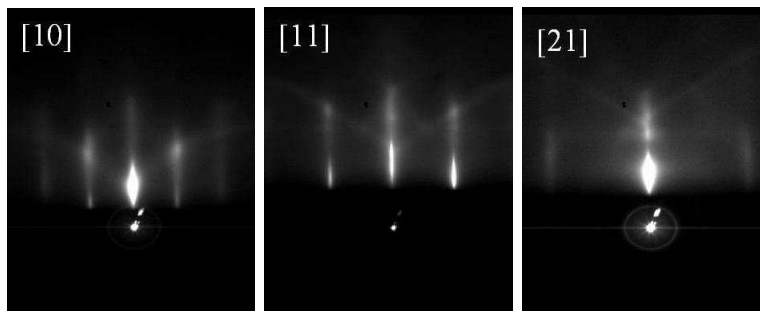


FIG. 4.26: Clichés RHEED obtenus sur 4 MC de Co déposé à l'ambiante sur couche épaisse de Fe(001) pour les azimuts [10], [11] et [21].

Pour aller plus loin, nous avons choisi d'étudier la croissance et la relaxation en fonction de la température de dépôt du Co sur Fe (inférieure à la température d'interdiffusion). Pour cela, nous avons réalisé des expériences d'oscillations de paramètres dans le plan. La figure (4.27) présente les résultats obtenus pour la croissance Fe/Co pour plusieurs températures de dépôt : 300 K, 370 K et 470 K. On remarque, grâce au suivi en RHEED, que la relaxation plastique a lieu de plus en plus tôt lorsque la température de dépôt augmente. Cette transition a lieu pour 8 monocouches à 300 K, 5 monocouches à 370 K et enfin 3-4 monocouches à 470 K. La valeur pour le dépôt à l'ambiante est en accord avec l'épaisseur que l'on peut trouver dans la littérature voire légèrement inférieure. Ceci un argument en faveur d'une surface propre sans oxygène puisque la présence de ce dernier

tend à retarder l'apparition de la relaxation plastique. Ceci est confirmé par spectroscopie Auger. L'évolution en fonction de la température peut se comprendre aisément en terme de coût énergétique. En effet, pour créer une dislocation, il faut franchir une barrière énergétique. Cette barrière est d'autant plus facile à franchir que la température est grande.

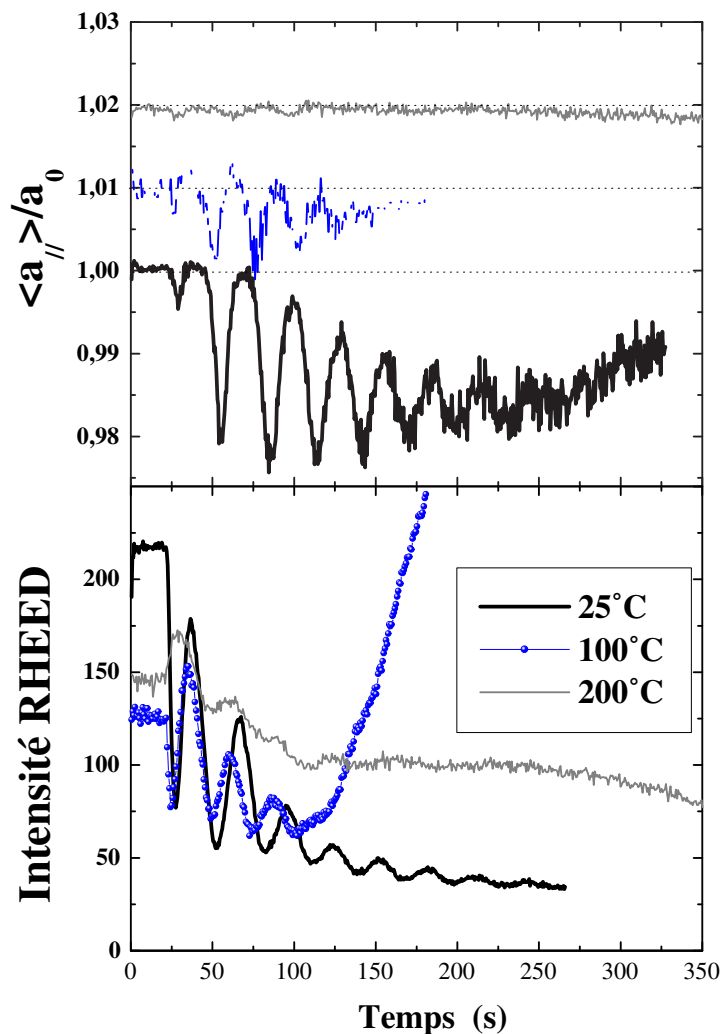
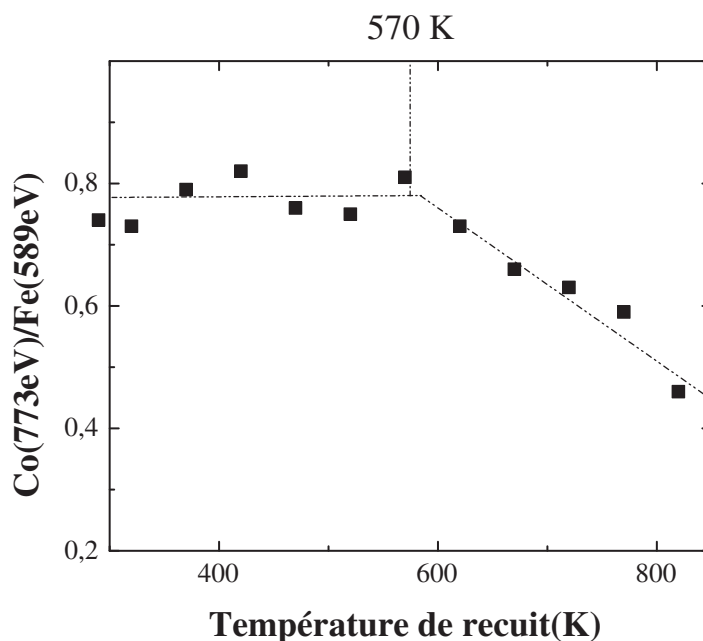


FIG. 4.27: Oscillations de paramètre dans le plan lors de la croissance de Co sur Fe(001) pour différentes température de dépôt : 300 K, 370 K et 470 K obtenues dans l'azimut [10] du Fe. En bas : oscillations d'intensité RHEED correspondantes.

La température d'interdiffusion est déterminée en chauffant : l'empilement suivant est réalisé : Fe(001)/Co (4 MC). Des spectres AES sont enregistrés pour les différentes températures de recuit. Le rapport des pics Co LVV (773 eV) et Fe LMM (598 eV) est alors mesuré en fonction de la température. Lors de l'interdiffusion, les éléments se mélangent et les quantités de matière sont alors réparties différemment à la surface ce qui se traduit

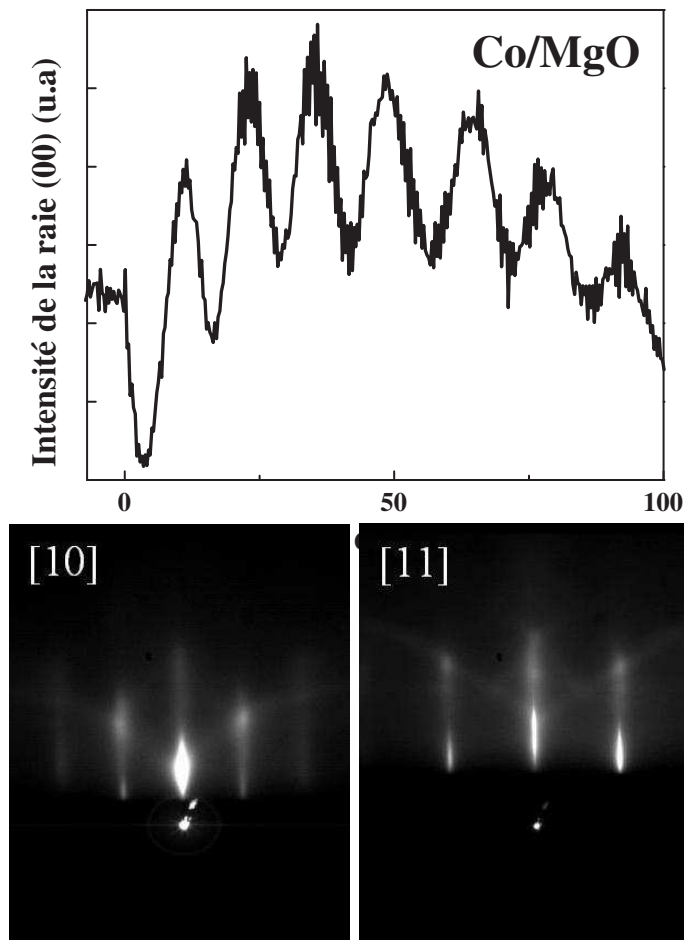
par un changement d'intensité des pics. La fig. 4.28 présente ces résultats. La température d'interdiffusion est estimée à environ 570 K.



**FIG. 4.28:** Détermination de la température d'interdiffusion de Fe/Co. Le rapport des pics LVV du Co et LMM du Fe pour Fe(001)/Co (4 MC) est reporté en fonction de la température de recuit de la bicouche. Les lignes servent de guide visuel

#### MgO sur Co

La figure 4.29 montre les oscillations d'intensité RHEED obtenues sur MgO déposé sur Fe(001)/Co(4 MC) à l'ambiante. Elles sont synonymes d'une croissance couche par couche. Après un dépôt de 1.5 nm, nous observons les clichés RHEED de la figure 4.29. Dans ce cas, l'oxyde recouvre bien le film mince de Co.



**FIG. 4.29:** Oscillations d'intensité RHEED de la raie (00) lors du dépôt à l'ambiante de MgO sur Fe(001)/Co(4 MC) dans l'azimut [10] et clichés RHEED obtenus sur Fe(001)/Co (4 MC)/MgO(1.5 nm) dans l'azimut [10] et [11] du Fe.

En résumé, il est possible d'obtenir des films ultra minces de Co continus si on utilise une couche tampon de Fe cc. Le Co croît couche par couche sur le Fe. Une transition structurale cc vers hc est observée pour des épaisseurs qui varient en fonction de la température de dépôt : de 10 MC à l'ambiante à 3 MC à 470 K. La température d'interdiffusion par recuit Fe/Co est de 570 K pour notre système expérimental. La croissance de l'oxyde est bidimensionnelle sur les films minces de Co assurant une bonne couverture.

#### 4.6.2 Hybridation de Co à l'interface Co/MgO

A l'instar de l'étude menée sur l'interface Fe/MgO, nous débutons notre propos par une étude XPS réalisée sur un même échantillon en trois étapes (fig. 4.30) :

- 1 Fe(100) tampon /Co(1MC)
- 2 Fe(100) tampon/ Co(1MC)/ MgO (2 MC)



### 3 Fe(100) tampon/ Co(1MC)/ MgO (2 MC) recuit à 473 K

Après normalisation, la comparaison de ces spectres montre des similitudes. Aucun pic satellite ni décalage en énergie inhérent à la formation de CoO [146] n'est observé. Ces éléments montrent une faible hybridation entre Co et MgO ainsi qu'une stabilité chimique de l'interface jusqu'à 473 K. La stabilité de l'interface n'a pas été sondée pour des températures supérieures à 473 K afin de s'assurer d'être suffisamment loin des conditions d'interdiffusion.

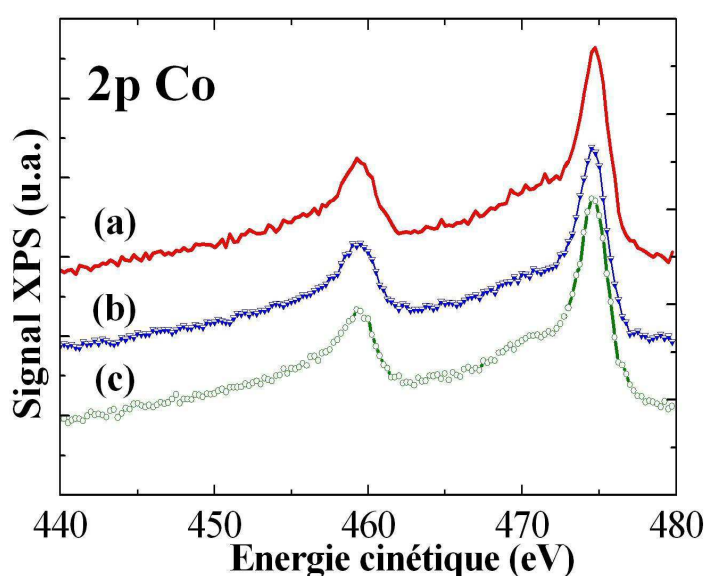


FIG. 4.30: Spectres XPS aux seuils 2p du Co réalisés à température ambiante sur (a) Fe(001)/Co(1MC) (b) même échantillon que (a) recouvert de 2 MC de MgO, and (c) même échantillon que (b) recuit à 473 K.

#### 4.6.3 Propriétés magnétiques de Co à l'interface avec MgO

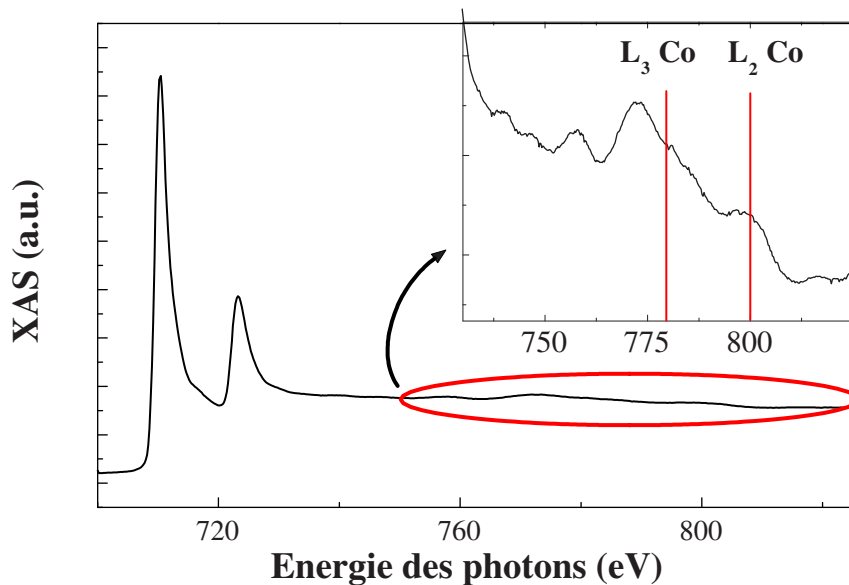
Puisque nous gardons le même fil directeur que l'étude précédente et nous avons élaboré les échantillons suivants :

- 1 Fe tampon/ Co (1-80 MC)/ MgO (1 nm)
- 2 Fe tampon/ Co (1 et 3 MC)/ Fe (1 et 3 MC)/ MgO (1 nm)
- 3 Fe tampon/MgO (1 nm)

Ces architectures peuvent nous apporter des renseignements supplémentaires par rapport à l'étude précédente. Faire varier l'épaisseur de Co permet d'identifier les contributions surfaciques des contributions volumiques. De plus, nous avons fait croître le Co sur une couche tampon de Fe pour des températures de substrat de 300 K, 373 K et 473 K

afin de tester l'influence de la qualité de croissance sur les propriétés magnétiques.

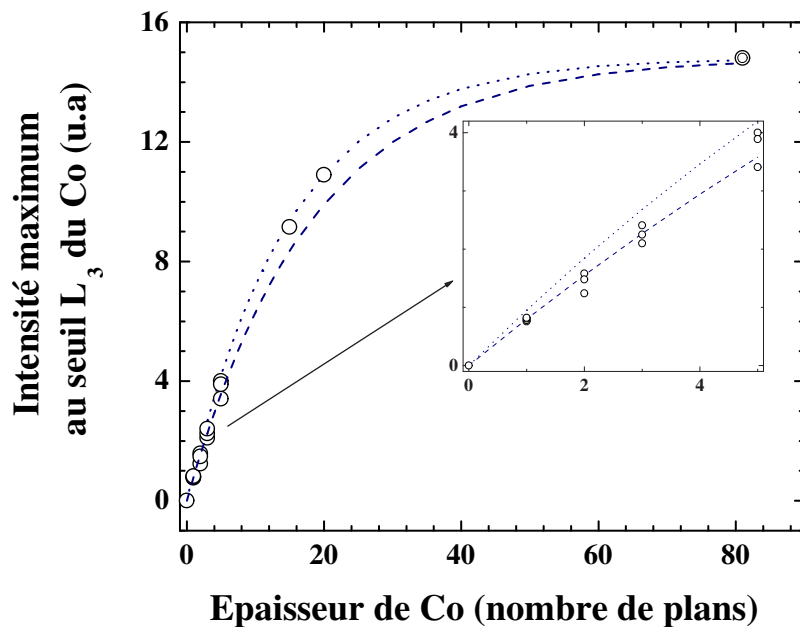
Les mesures XMCD et XAS ont été réalisées sur la ligne SU 23 du LURE à Orsay. Les conditions de mesure sont la température ambiante, un degré de polarisation circulaire de 32%, un champ appliqué de 0.1T nécessaire à la saturation de l'aimantation. Une difficulté apparaît pour ces systèmes avec Fe et Co car les seuils  $L_{2,3}$  du Fe se trouvent dans une gamme d'énergie en dessous des seuils  $L_{2,3}$  du Co. L'utilisation des films monocristallins de Fe entraîne l'apparition d'oscillations EXAFS qui se superposent au signal provenant des seuils  $L_{2,3}$  du Co auxquels on s'intéresse. Nous avons mesuré ces oscillations EXAFS sur un échantillon de Fe épais comme le montre la figure 4.31. Leur intensité non négligeable atteste de la qualité cristallographique de l'échantillon. Cependant, ce signal supplémentaire est gênant pour le traitement quantitatif des seuils du Co pour les faibles épaisseurs. C'est pourquoi avant d'appliquer les règles de somme pour le Co, le fond EXAFS du Fe est adapté au niveau du pré-seuil  $L_3$  du Co puis soustrait sur tout l'intervalle en énergie des seuils du Co. Après cette opération, la qualité des données est nettement améliorée et suffisante pour appliquer le traitement des règles de somme. Des exemples seront fournis plus loin.



**FIG. 4.31:** Spectre d'absorption X réalisé à température ambiante sur un échantillon de Fe épais. L'encadré montre le même signal d'absorption pour un intervalle en énergie correspondant aux seuils  $L_{2,3}$  du Co. On peut y voir des oscillations d'intensité EXAFS non négligeable.

Une preuve de la maîtrise de l'épaisseur de nos films de Co est donnée figure 4.32. Sur cette figure est tracée l'intensité du saut au seuil  $L_3$  du Co avec l'épaisseur du film de Co pour la quinzaine d'échantillons réalisés. Un ajustement des données avec une fonction

exponentielle de la forme  $1 - \exp(-x/\lambda)$  où  $\lambda$  le facteur d'atténuation du Co, amène à deux valeurs de  $\lambda$  en fonction de l'épaisseur des couches. Pour les faibles épaisseurs (1 à 5 MC), le meilleur ajustement est obtenu avec  $\lambda = 2.58 \pm 0.30$  nm. Pour les fortes épaisseurs, le meilleur ajustement est obtenu pour  $\lambda = 2.14 \pm 0.20$  nm. Ceci peut se comprendre par le fait que le libre parcours moyen dépend de la densité du matériau et que nous sommes face à deux phases. Dans les deux cas, la valeur du libre parcours moyen est en accord avec celle obtenue en transmission sur film de Co hc de  $2.5 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$  [87]. Cette collection de données indique que les épaisseurs sont bien contrôlées et reproductibles d'un échantillon à l'autre. Rappelons que pour chaque épaisseur, trois températures de dépôt sont étudiées.



**FIG. 4.32:** Variation de l'intensité du saut au seuil  $L_3$  du Co avec l'épaisseur de film de Co. La courbe en pointillés plein est la fonction  $(1 - \exp(-x/\lambda))$  avec  $\lambda = 2.14$  nm. Elle est le résultat d'un fit des données. La courbe en tirets donnent  $\lambda = 2.58$  nm. L'encart est un zoom de la zone des faibles épaisseurs.

Regardons les résultats XAS et XMCD aux seuils  $L_{2,3}$  de Co obtenus sur les films minces pour des épaisseurs de Co de 1, 3 et 5 MC. Ils sont illustrés fig.(4.33). Notons tout d'abord que le fond dû aux oscillations EXAFS affecte beaucoup l'allure des seuils du Co. Cependant, la soustraction de ce fond tel que nous l'avons énoncé précédemment est efficace pour un bon traitement des spectres excepté pour les films d'une monocouche d'épaisseur. Ces spectres présentent un épaulement vers 800-805 eV. Nous pouvons donc envisager une contribution due aux oscillations EXAFS. Nous pouvons écarter toute oxydation causée par la présence de MgO puisque le même épaulement strictement est observé pour Fe/Co (1MC)/Fe. De plus, l'allure générale des spectres d'absorption du Co obtenue pour

CoO [147] est bien différente de nos observations.

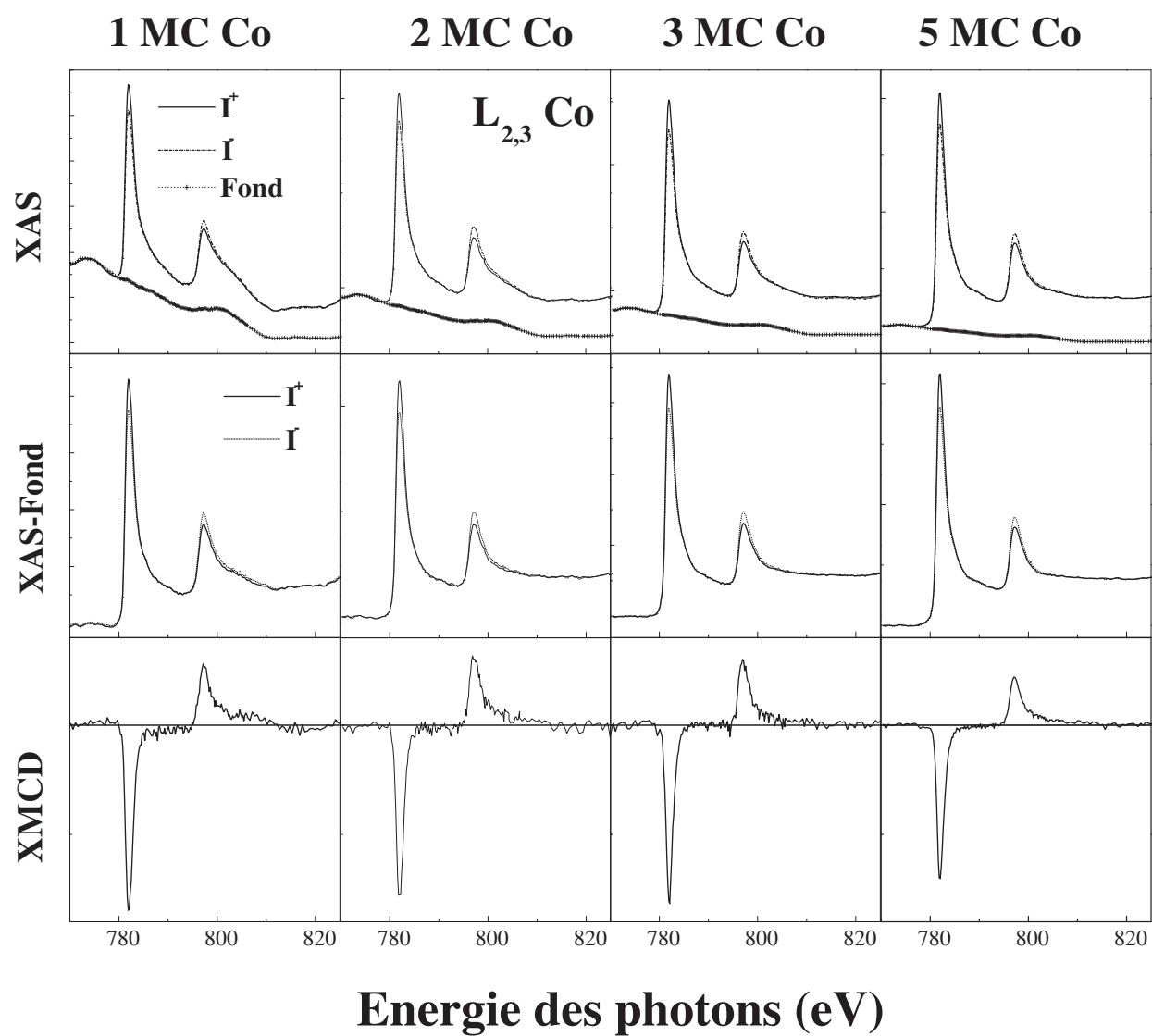


FIG. 4.33: Spectres d'absorption aux seuils  $L_{2,3}$  du Co à l'ambiante pour Fe(001) tampon /x MC Co/MgO(001) (en haut), après retrait du fond (au centre) et spectres dichroïques correspondants (en bas). De gauche à droite,  $x = 1, 2, 3, 5$  MC.

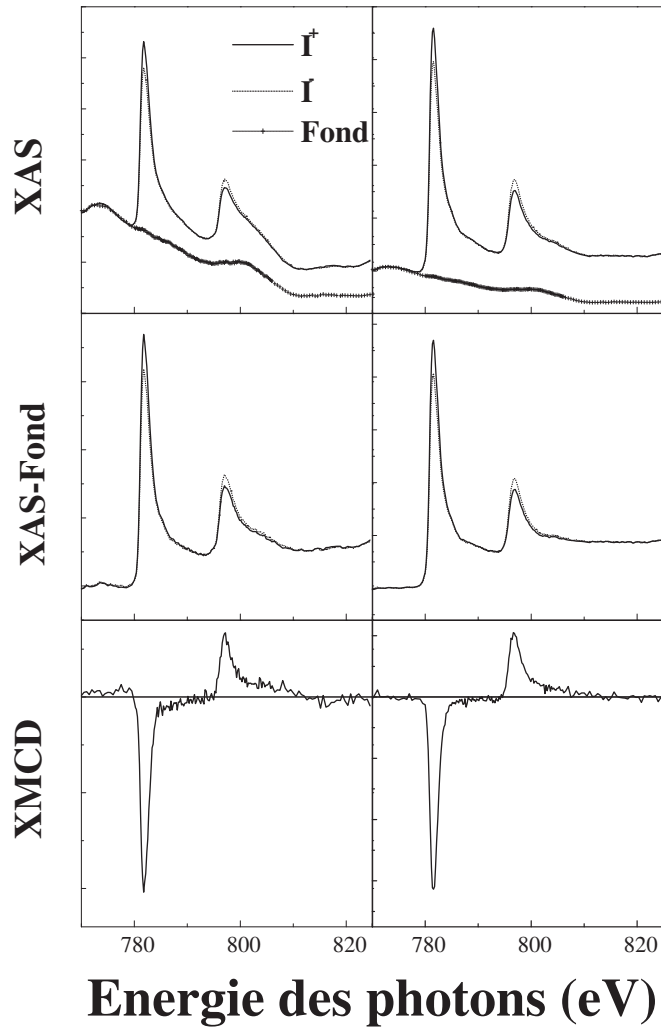


FIG. 4.34: Spectres d'absorption aux seuils  $L_{2,3}$  du Co réalisés dans les mêmes conditions que la figure 4.33 mais pour l'empilement suivant :  $Fe(001)$  tampon /  $Co(x MC)$  /  $Fe(001)$  avec  $x=1$  et  $3 MC$ .

Dans la suite, les nombres de trous  $n_h$  par atome employés pour le Fe cc et le Co hc volumiques sont de 3.39 et 2.49 respectivement [130]. Pour les films Co tc, ce nombre est déduit expérimentalement. En effet, nous ne pouvons considérer ce nombre de trous pour les films minces comme étant égal à la valeur du Co volumique. Ce paramètre essentiel est fonction de la structure cristallographique, de l'épaisseur des films, des contraintes induites par la croissance épitaxiale (ou, en d'autres termes, du paramètre de maille du réseau) ainsi que de l'environnement proche de la couche qui peut générer des transferts de charge [148, 149]. Nous avons déterminé le nombre de trous par atome pour chaque épaisseur de Co à partir de l'intégrale du spectre isotrope dont le fond a été soustrait. En effet, au chapitre 3, nous avons vu que la première règle de somme montre que ce nombre de trous est directement proportionnel à la valeur de cette intégrale. Afin d'ef-

fectuer un traitement rigoureux des données, la même fonction marche est retirée pour tous les spectres. Les effets de saturation sont corrigés d'après la procédure explicitée dans le chapitre 3. Les spectres montrés dans la suite ne sont ni corrigés de l'angle entre l'aimantation et le faisceau de rayons X ni du taux de polarisation.

Dans un premier temps et dans le but de calculer le moment magnétique par atome en appliquant les règles de somme, nous intégrons les spectres d'absorption isotropes afin d'extraire la valeur " $r$ " définie par l'équation (3.39= [130]. Ensuite, le nombre de trous  $d$  du Co est déduit en assignant au film le plus épais (80 MC) un nombre de trous de 2.49 correspondant à une valeur de  $r$  de 18.8 u.a.. Les résultats sont reportés à la fig. 4.35. Une tendance nette est observée, à savoir l'augmentation de l'intensité intégrée  $r$  lorsque l'épaisseur de Co diminue. Cette variation peut provenir de différents mécanismes. Nous pouvons rejeter l'argument avançant un effet d'alliage à l'interface car la variation de  $r$  est la même pour toutes les températures de dépôts du Co sur Fe. Le transfert de charge 3d s'élève à 1 électron pour la monocouche de Co. Premièrement, comme un transfert de charge a lieu dans les alliages FeCo, il est raisonnable de faire l'hypothèse d'un transfert vers le Fe à l'interface Fe/Co. Deuxièmement, si on se souvient qu'il existe une transition structurale de la phase cc vers la phase hc quand l'épaisseur du Co augmente, alors on peut envisager une réorganisation entre les états 4s et 3d. Une troisième hypothèse est le transfert de charge de Co vers MgO. Néanmoins, celui-ci reste faible car aucun pic satellite en XPS n'a été observé au seuil 2p du Co quand nous avons recouvert la monocouche de Co avec l'oxyde.

Afin de comparer les transferts de charge ayant lieu du Co vers le Fe et du Co vers le MgO, nous avons déterminé la valeur de  $r$  pour des tricouches où le MgO à été remplacé par du Fe, aboutissant à la structure Fe/Co/Fe. Les valeurs de  $r$  sont similaires à Fe/Co/MgO ce qui signifie que les transferts de charge de Co vers Fe et Co vers MgO sont du même ordre. Tous ces résultats amènent à la conclusion que le transfert de charge 3d vers MgO ne peut pas être plus grand que  $0.5 e^-$  (dans le cas d'une monocouche et en considérant qu'il n'y a pas de variation pour les deux phases cristallographiques). Tout ceci forme une autre preuve de la faible hybridation entre le Co et MgO.

Les valeurs du moment magnétique total du Co en fonction de l'épaisseur sont représentées fig. 4.36. La première remarque à faire est que le moment magnétique total *par nombre de trous* est constant sur toute la gamme d'épaisseur de Co étudiée. Ensuite, si la valeur de  $r$  représentée fig.(4.35) est prise en compte, alors on observe une forte augmentation du moment quand l'épaisseur de Co diminue. Un moment magnétique total de  $2.40\mu_B/at.$  est obtenu pour un plan monoatomique de Co cc en contact avec MgO. Puisque nous obtenons la même valeur pour un plan de Co cc encapsulé dans du Fe, nous ne pouvons pas conclure à une augmentation du moment causé par la présence de MgO comme pour l'interface Fe/MgO. Cependant, une observation est claire, la présence de MgO ne tue pas ce fort moment magnétique. Ensuite, pour des films dont l'épaisseur est supérieure à 10 monocouches, le moment magnétique rejoint celui du Co hc volumique.

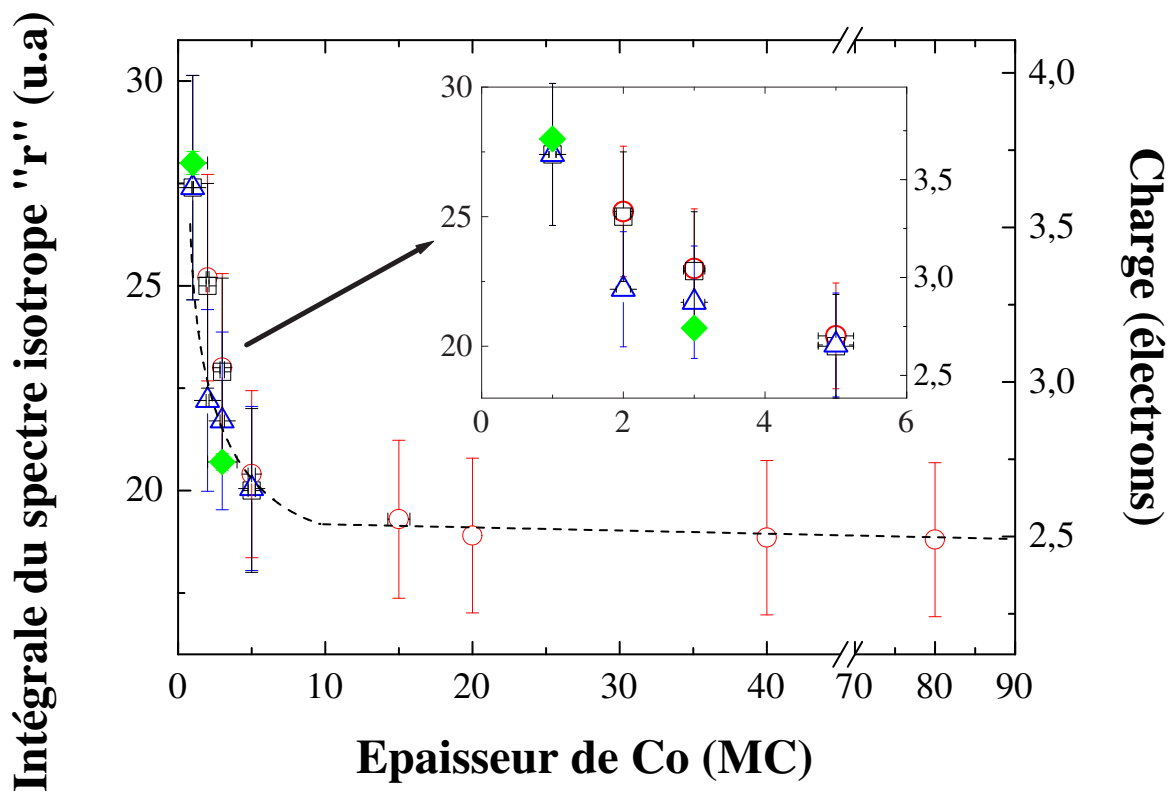


FIG. 4.35: Intégrale du spectre d'absorption isotrope pour une série de tricouches Fe/Co/MgO (1 nm). Les symboles ouverts correspondent à différentes températures de dépôt : 300 K ( $\circ$ ) ; 373 K ( $\square$ ) and 473 K ( $\triangle$ ). Les symboles ( $\blacklozenge$ ) correspondent aux tricouches Fe/Co/Fe. La ligne en pointillés sert de guide visuel.

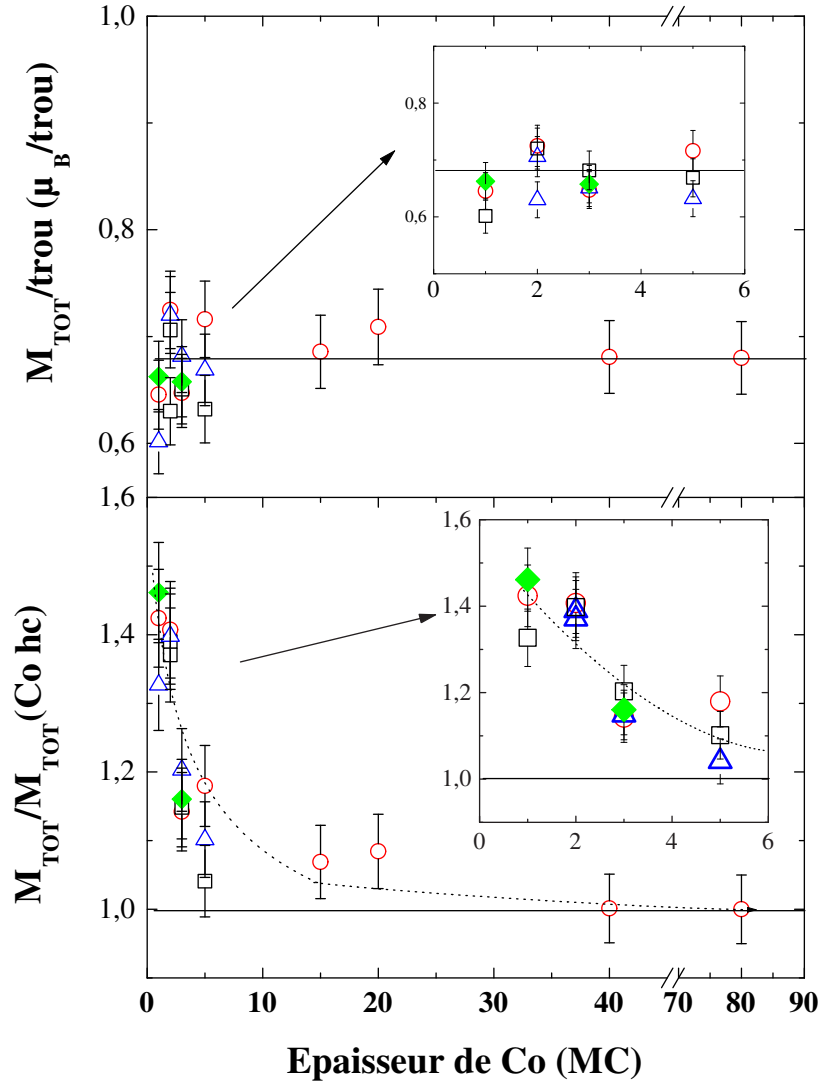


FIG. 4.36: En haut : moment magnétique total du Co par nombre de trou. En bas : moment magnétique total du Co divisé par le moment magnétique de Co dans sa phase hc. Le moment magnétique est extrait des règles de somme. Les symboles ouverts correspondent à différentes températures de dépôt : 300 K ( $\circ$ ) ; 373 K ( $\square$ ) and 473 K ( $\triangle$ ). Les symboles ( $\blacklozenge$ ) correspondent aux tricouches Fe/Co/Fe. La ligne en pointillés sert de guide visuel.

#### 4.6.4 Conclusion

En résumé, une faible hybridation entre Co et MgO a été mise en évidence. Aucune caractéristique de formation de CoO à l'interface Co/MgO n'a été observée. Ensuite, l'importance de considérer le transfert de charge réel entre le Co et son environnement a été soulignée. Enfin, la présence de MgO ne modifie pas les propriétés magnétiques de



Co à l'ambiante. Malheureusement, à l'heure de la synthèse de ces résultats, nous n'avons pas encore eu l'opportunité de mesurer la polarisation de Co à l'interface avec MgO. Ceci fait partie des perspectives à donner à ce travail.

## 4.7 Le couple Mn/MgO

Nous avons vu au début de ce chapitre que les propriétés électroniques de l'alliage NiMnSb(001) sont altérées lorsqu'il est en contact avec la barrière MgO. Une des hypothèses que nous avons avancées est l'oxydation de Mn par MgO. Malheureusement, il nous est impossible de faire croître l'alliage en film ultramince afin d'utiliser le protocole employé pour sonder les interfaces Fe/MgO et Co/MgO. Néanmoins, une solution alternative est d'étudier les propriétés électroniques d'un film ultramince de Mn en contact avec l'oxyde.

### 4.7.1 Croissance de films ultraminces de Mn sur couche tampon

La couche tampon la plus appropriée pour faire croître un film continu de Mn est une couche de Fe. Le système Fe/Mn a fait l'objet d'études intenses au laboratoire [93, 150] et est parfaitement connu tant du point de vue de la structure que du point de vue du magnétisme. A température ambiante, la croissance de Mn sur Fe se fait couche par couche comme le montre la fig. 4.37. Les études sus-citées montrent l'évolution de la croissance d'une structure  $tc$  du Mn où les atomes du Mn se placent on top les atomes du Fe pour des épaisseurs inférieures à 3 MC vers une phase de type  $Mn_\alpha$  pour de larges épaisseurs en passant par une structure présentant une surstructure  $c(4 \times 4)$  pour des épaisseurs intermédiaires. Cette transition structurale vers 2 MC de Mn a été clairement identifiée par EXAFS. Elle est à l'origine d'une transition magnétique, point important pour la suite. Pour ce système, la température d'interdiffusion est bien plus basse que celles rencontrées jusque là. Les premiers effets sont observés avec notre matériel pour une température de 370 K. Il est donc impératif de travailler à des températures de substrat les plus basses possibles. La croissance de l'oxyde sur 1 plan de Mn déposé sur une couche tampon de Fe(100) n'est pas différente de celle obtenue sur couche tampon seule. Ainsi, la continuité de l'oxyde est assurée.

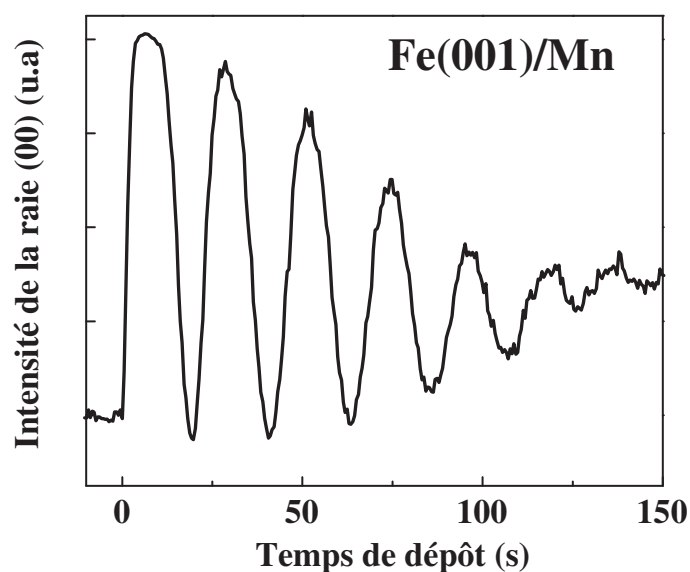


FIG. 4.37: Oscillations d'intensité RHEED de la raie (00) lors du dépôt à l'ambiante de Mn sur Fe(100) dans l'azimut [10].

#### 4.7.2 Hybridation de Mn à l'interface Mn/MgO

Afin d'analyser les modifications chimiques de Mn engendrées par la présence de MgO, des spectres de photoémission X ont été enregistrés au seuil 2p du Mn à l'ambiante sur :

1. Fe(100)/Mn (1MC)
2. Fe(100)/Mn (1MC)/MgO (2 MC)
3. Fe(100)/Mn (1MC) intentionnellement oxydé (exposition à l'atmosphère)

Il a été vérifié au préalable, l'absence de contamination par C ou O sur la couche tampon de Fe(001). Les résultats sont représentés sur la fig.4.38. Pour le film de Mn nu, l'allure des seuils 2p est typique de l'état métallique. Le RHEED ne montre aucun changement du réseau de surface (1 x 1). De plus, aucune pollution par C ou O n'est détectée à la surface de la monocouche de Mn. Après avoir recouvert ce film avec l'oxyde, le spectre est clairement modifié, signe de la différence de configuration électronique entre le film de Mn libre et le film de Mn en contact avec MgO. Les pics sont décalés en énergie et sont plus larges. Ces caractéristiques sont représentatives de l'oxydation de Mn par MgO. En effet, le spectre de Mn (1 MC)/MgO (2 MC) peut être reproduit (ligne pleine sur la figure) à partir d'une combinaison linéaire des spectres de Mn nu (fig. 4.38(a)) et de Mn intentionnellement oxydé (fig. 4.38(c)).

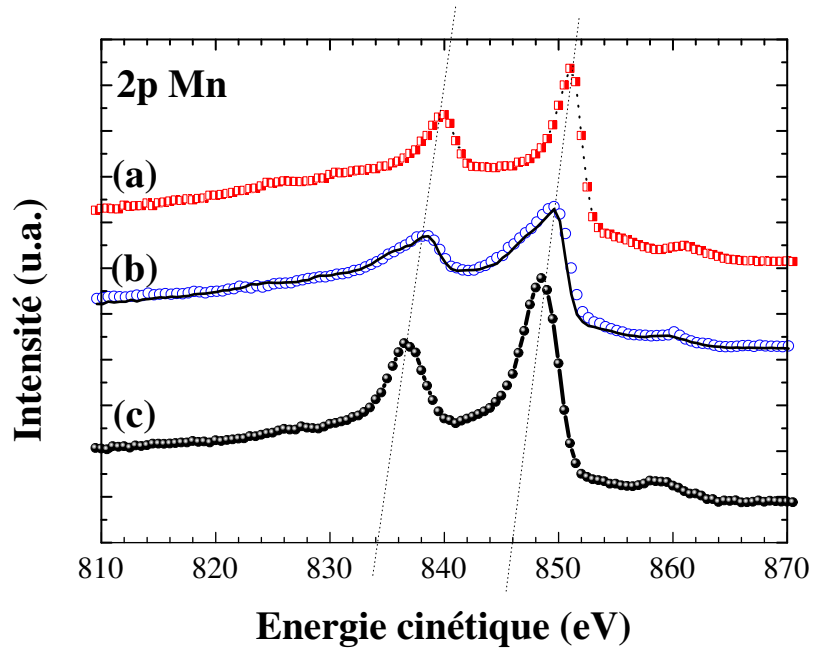


FIG. 4.38: Spectres XPS aux seuils 2p du Mn réalisés à temperature ambiante sur : (a) Fe(001)/Mn (1MC), (b) Fe(001)/Mn (1MC)/MgO (2 MC) (o) et simulation résultant d'une combinaison linéaire des spectres (a) et (c) (—), (c) Mn oxydé volontairement.

L'oxydation de Mn en contact avec MgO est confirmée par les spectres d'absorption aux seuils  $L_{2,3}$  du Mn. La figure 4.39 rassemble les spectres d'absorption et dichroïques obtenus sur Fe(100) tampon/ Mn (1 MC), (b) Fe(100) tampon/Mn (1 MC) / MgO (1 nm) et (c) Fe(100) tampon/ Mn (2 MC) /MgO (1 nm). Le spectre d'absorption est fortement modifié lorsque Mn est recouvert de MgO. Le seuil de Mn libre est caractéristique d'une bande métallique 3d, cependant le seuil de Mn recouvert présente des structures multiplets à la fois au seuil  $L_2$  et  $L_3$  avec un écart de 1.8 eV au seuil  $L_2$ , caractéristiques d' tats localisés. Ceci laisse à penser à la formation de liaisons chimiques Mn-O. Nous pouvons remarquer que la structure multiplet est moins forte pour le film de 2 MC d'épaisseur signifiant ainsi que cette oxydation n'a lieu qu'à l'interface et qu'un film de 2 plans d'épaisseur n'est pas totalement oxydé. Les signaux dichroïques des films recouverts sont très faibles en comparaison de celui obtenu sur les films nus. Nous avons vérifié que cette oxydation partielle de Mn n'affecte ni les propriétés électroniques ni les propriétés magnétiques de la couche tampon de Fe. Les seuils d'absorption et le signal dichroïque restent semblables à une couche de Fe volumique. Ceci est encore une preuve du caractère superficiel de l'oxydation de Mn par MgO. Les faibles signaux dichroïques proviennent sûrement de la partie de la couche non oxydée. En résumé, le Mn est fortement hybridé avec MgO au contraire de Co et Fe. Cette forte hybridation détruit le comportement ferromagnétique observé sur film de Mn non recouvert.

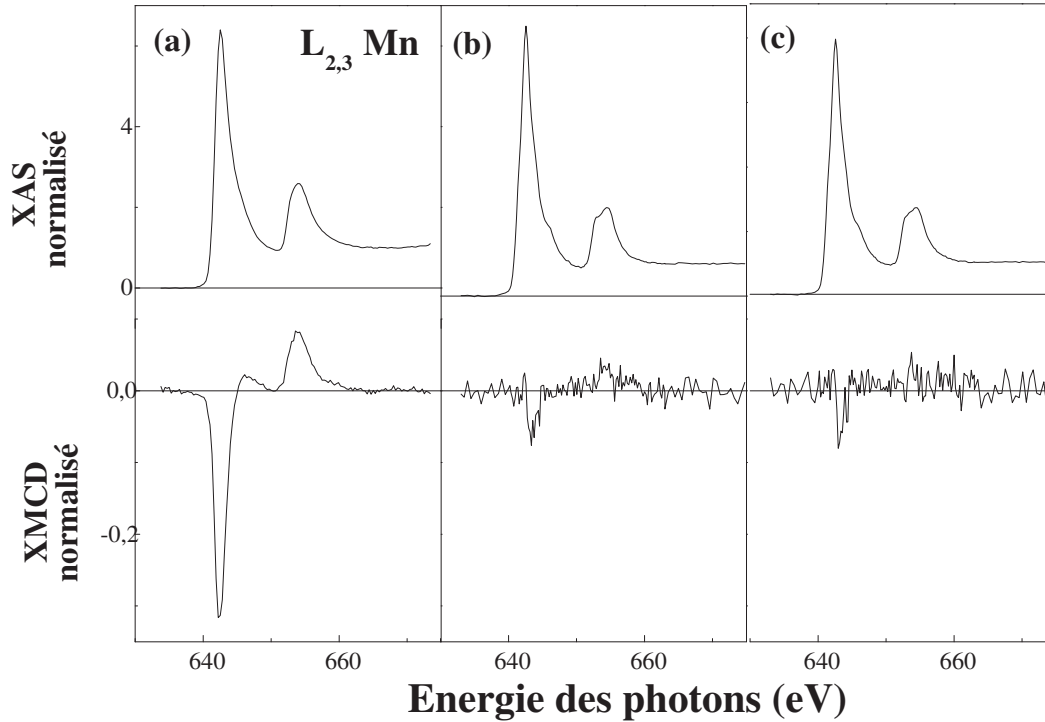


FIG. 4.39: Spectres d'absorption isotropes (haut) et dichroïque (bas) réalisés à température ambiante aux seuils  $L_{2,3}$  du Mn sur (a)  $Fe(001)/Mn$  (1 MC), (b)  $Fe(001)/Mn$  (1 MC) /  $MgO$  (1 nm) et (c)  $Fe(001)/Mn$  (2 MC) /  $MgO$  (1 nm).

En résumé, ces mesures complémentaires sur films minces de Mn recouverts d'oxyde ont confirmé l'oxydation superficielle du Mn en contact avec MgO. Cette oxydation corrobore les résultats observés pour Mn dans NiMnSb en contact avec l'oxyde. La dégradation de la polarisation à l'interface NiMnSb/MgO peut donc être reliée à l'oxydation du Mn en contact avec MgO.

## 4.8 Conclusion du chapitre

Dans un premier temps, nous nous sommes d'abord intéressés aux systèmes NiMnSb(001) libre puis recouvert de MgO. La structure électronique résolue en spin du film nu est en bon accord avec la théorie. La polarisation au niveau de Fermi est de 40% ce qui indique que la surface n'est pas demi-métallique. Ce résultat est en accord avec des calculs théoriques [40]. Lorsque l'alliage est recouvert d'oxyde, ses propriétés électroniques sont fortement modifiées. Le Mn montre une hybridation différente de celle obtenue pour Mn dans un environnement de NiMnSb. De plus, son moment magnétique est fortement diminué. La polarisation au niveau de Fermi est quasi-nulle. Nous supposons que l'oxydation de Mn en contact avec MgO en est la raison. Nous rejetons alors l'idée d'utiliser NiMnSb/MgO

comme brique constitutive de jonctions tunnel magnétiques.

Dans un deuxième temps, le couple Fe/MgO(001) a été étudié. Le Fe en contact avec l'oxyde présente une faible hybridation et un fort moment magnétique a été obtenu. Ces résultats sont en accord avec la théorie [11, 47]. La polarisation au niveau de Fermi est conservée. Toutes ces caractéristiques font du couple Fe/MgO(001) un système modèle pour l'étude du transport tunnel.

Ensuite, les propriétés électroniques de l'interface Co/MgO(001) ont été sondées dans le même esprit que le couple précédent. Tout comme Fe/MgO, le Co présente une faible hybridation avec l'oxyde. Les propriétés magnétiques sont conservées à l'interface faisant de ce système aussi un système modèle pour les jonctions tunnel. Le seul inconvénient vient de la difficulté de stabiliser le Co dans sa phase cc au delà de dix monocouches. Dans le but de compléter cette étude, il serait utile de mesurer la polarisation du matériau recouvert au même titre que les couples Fe/MgO et NiMnSb/MgO.

Enfin, afin de comprendre les résultats obtenus sur NiMnSb recouvert d'oxyde, nous avons sondé l'hybridation de Mn en films ultraminces en contact avec MgO. Tous les résultats convergent vers une oxydation superficielle qui a pour conséquence de détruire le magnétisme à l'interface. Ces résultats permettent d'éclaircir les comportements électroniques observées sur l'alliage recouvert. Nous pouvons dire que le Mn est un matériau à risque pour obtenir une bonne qualité d'interface requise pour des caractéristiques tunnel intéressantes.



# Chapitre 5

## Techniques d'élaboration et d'analyse de jonctions tunnel magnétiques

Ce chapitre a pour but de donner quelques renseignements technologiques spécifiques à l'élaboration des jonctions tunnel magnétiques. Le procédé de structuration des jonctions est d'abord présenté. Les propriétés des jonctions sont données avec quelques valeurs de grandeurs caractéristiques. Enfin les adaptations particulières, nécessaires à l'étude du système Fe/MgO/Fe(001) sont explicitées.

### 5.1 Le procédé de structuration des jonctions tunnel par photolithographie

La structuration de nos jonctions repose sur deux procédés que sont la photolithographie optique et la gravure ionique sèche. Ils sont schématisés à la figure 5.1.

La photolithographie consiste en l'enduction de l'échantillon par une résine photosensible. Un masque est ensuite plaqué contre l'échantillon. Il est constitué de zones transparentes et opaques au rayonnement UV. Le tout est soumis à l'insolation qui est une exposition aux UV. Les zones soumises au rayonnement sont fragilisées et la résine ainsi modifiée peut être dissoute. Après cette étape restent des plots de résine sur la surface de la multicouche.

La gravure ionique sèche aux ions Argon permet d'éliminer la matière qui n'est pas protégée par des plots de résine. Cette étape est réalisée dans un bâti spécifique équipé d'un spectromètre Auger qui sert à suivre l'avancement de la gravure dans les différentes couches.

Le but de la structuration des jonctions est d'obtenir des objets de taille micrométrique ainsi que des plots de contact de taille macroscopique nécessaires à la réalisation de me-

sures électriques. Quatre étapes sont nécessaires à la structuration complète des jonctions.

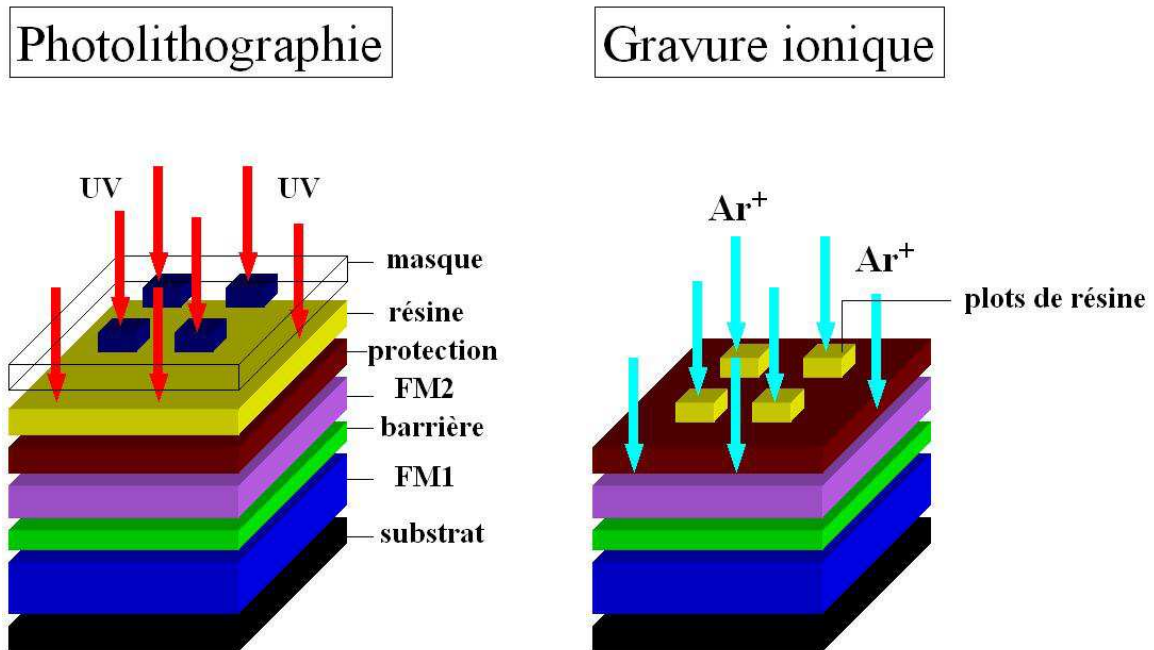


FIG. 5.1: Schématisation des procédés de photolithographie et de gravure ionique sur une couche dédiée à la fabrication de jonctions tunnel.

#### Définition de la taille des jonctions

On effectue une première étape de photolithographie qui laisse l'échantillon avec des plots de résine à la surface (fig. 5.2(1)). La taille de ces plots va définir la taille des jonctions. On grave ensuite jusqu'à l'électrode inférieure (fig. 5.2(2)). Après gravure, le résidu de résine est dissout dans un bain d'acétone (fig. 5.2(3)).



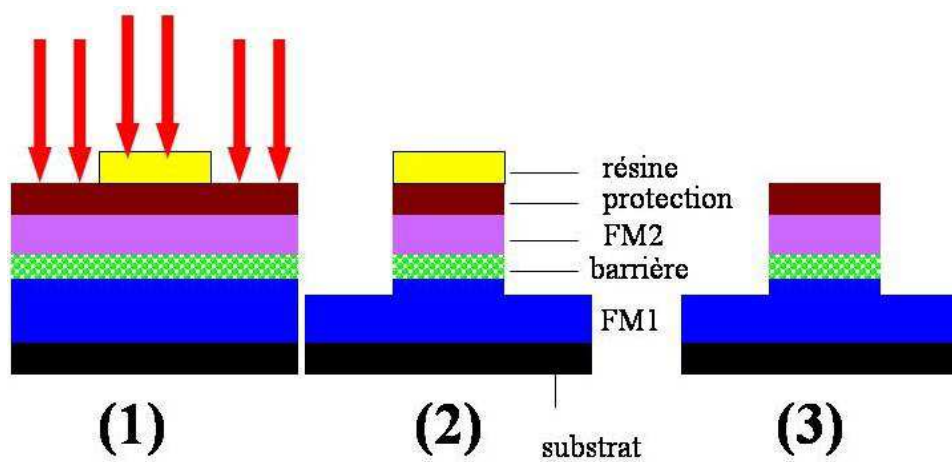


FIG. 5.2: Procédure pour définir la taille des jonctions (voir texte).

#### Définition de la forme de l'électrode inférieure

Cette étape, du point de vue de la procédure, est identique à la précédente excepté le fait que le masque est différent et que la gravure se fait jusqu'au substrat. On obtient alors la structure représentée à la figure (5.3).

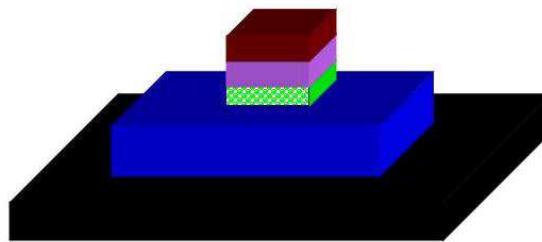


FIG. 5.3: Définition de la forme de l'électrode inférieure (voir texte).

#### Définition des zones d'ouverture dans l'isolant

Les mesures électriques avec le courant perpendiculaire au plan (CPP) consistent à mesurer le courant qui circule d'une électrode à l'autre en passant par la barrière isolante. Par conséquent, des contacts métalliques doivent être pris sur les deux électrodes. A cette fin, des zones de contact sont définies par une étape de lithographie (fig. 5.4(1)) avec un troisième masque. Un isolant  $\text{SiO}_x$  de 150 nm d'épaisseur est ensuite déposé sur tout l'échantillon (fig. 5.4(2)) afin d'isoler et de protéger les bords de la jonction. La résine

est ensuite dissoute et laisse des zones d'ouverture dans l'isolant par lesquelles la prise de contact sur les électrodes va être possible. Cette dernière opération est appelée lift-off.

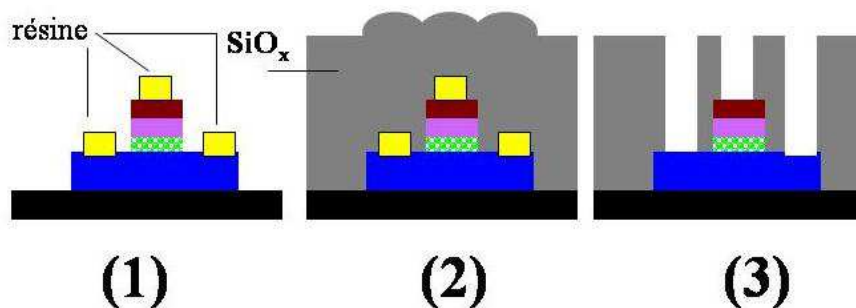


FIG. 5.4: Procédure pour définir les zones d'ouverture de l'isolant (voir texte).

#### Définition des plots de contact

Cette étape de lithographie permet la prise de contact sur les électrodes de la jonction et définit la forme des plots de contact servant aux mesures électriques à l'aide d'un quatrième masque. Un dépôt d'aluminium est réalisé sur tout l'échantillon (fig. 5.5(1)) et l'aluminium en surplus est éliminé par lift-off (fig. 5.5 (2))

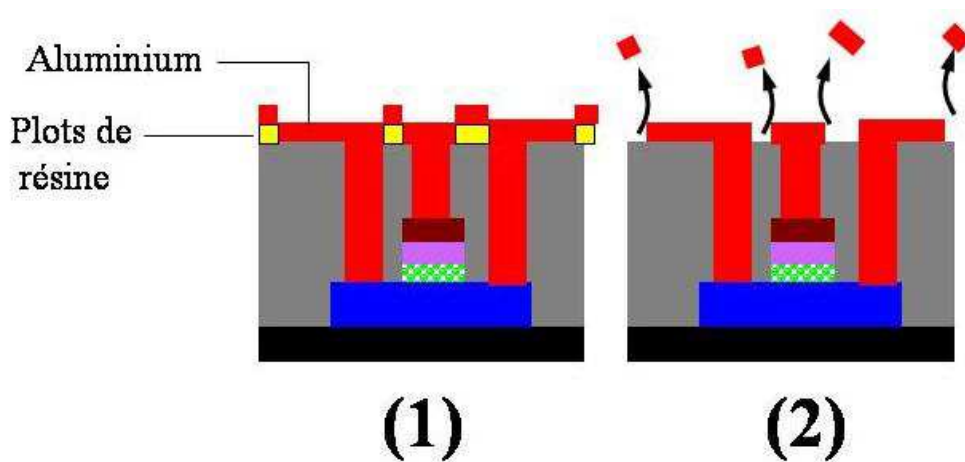


FIG. 5.5: Procédure pour définir la forme des plots de contact (voir texte).

## 5.2 Optimisation du procédé en vue de son application au système épitaxié Fe/MgO/Fe

Le travail antérieur de thèse de Jérôme Faure-Vincent [151] a permis de dénombrer des problèmes techniques liés à ce système Fe/MgO/Fe en particulier. Ils sont autant de limitations techniques à l'obtention d'un bon rendement de fonctionnement sur une même plaquette. Dans cette dernière thèse, les effets spécifiques de ces problèmes y sont grandement caractérisés. Bénéficiant de cette expérience antérieure, nous avons, par divers moyens, réussi à les résoudre.

Le premier problème est la présence de redépôts métalliques qui apparaissent lors de l'étape de gravure. Le danger est qu'ils peuvent créer des court-circuits sur les bords de la jonction. Une façon efficace de les éliminer est de graver l'échantillon en rotation telle que la direction incidente du faisceau d'ions fasse un angle avec la normale de l'échantillon. Cet angle a été déterminé à  $15^\circ$ .

Le deuxième problème, le plus fatal au fonctionnement d'une jonction est, sans aucun doute, l'oxydation des bords de jonctions lors de l'étape de dépôt de  $\text{SiO}_x$  par plasma réactif d'oxygène. En effet, la réactivité des bords de jonctions est augmentée par leur amorphisation lors de l'étape de gravure. Des pics d'oxyde de Fe de 100 nm de haut sont observés aux bords en AFM. Le plus généralement, ces pics court-circuitent les jonctions ou les rendent sensibles au claquage lors des mesures électriques. Une première solution est de stopper la première gravure au milieu de la barrière. Ainsi, la présence d'une fine couche isolante de l'ordre du nanomètre permet de prévenir plus ou moins efficacement, selon son épaisseur, de l'attaque du plasma. Avec cette technique, le rendement de fonctionnement des jonctions est de l'ordre de 50% mais les jonctions restent sensibles au claquage électrique. C'est pourquoi, en complément, nous déposons, avant l'étape d'isolation, une couche de 20 nm de MgO dans notre bâti ultra-vide. Cette couche est isolante et suffisamment épaisse pour prévenir de l'oxydation de la couche inférieure de Fe. Le rendement est alors proche de 75% sur une même plaquette et les jonctions ne sont plus sensibles au claquage. Des caractéristiques courant-tension sur une large gamme de tension ( $\pm 1.5$  V) peuvent être obtenues à plusieurs reprises.

Une autre solution a été envisagée. Nous avons tenté d'élaborer un nouvel isolant sans recourir au plasma oxygène. Des tests ont été réalisés avec  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Ils ont été infructueux car la résistance de cet isolant est trop faible ce qui est un handicap pour des jonctions résistives. En effet, on peut voir apparaître des shunt par lesquels le courant préfère circuler. Cette option a donc été abandonnée.

### 5.3 Propriétés des jonctions et mesures de résistance

Les jonctions sont de forme carrée. Les tailles latérales sont 10, 20, 30, 40, 50, 100 et 150  $\mu\text{m}$ .

La cellule de mesure (comprenant la jonction et les contacts de mesure en aluminium) permet l'utilisation du mode 4 pointes en mode de tension constante. La photographie (fig. 5.6) représente le résultat des différentes étapes de lithographie. Il s'agit de plusieurs cellules de mesures d'une même plaquette de 4  $\text{cm}^2$ . Comme nous l'avons explicité auparavant, les contacts sont pris sur l'électrode supérieure et sur l'électrode inférieure. Chaque contact possède 2 plots sur lesquels des pointes en tungstène sont appliquées pour les mesures à l'ambiante et des pointes de cuivre reliées au contact par de la laque d'argent pour les mesures à basse température. Ces pointes sont reliées à une source de tension de type Keitley 2400. Dans cette géométrie, une tension est appliquée entre l'électrode inférieure et l'électrode supérieure. Le courant passant entre les deux autres contacts reliés eux aussi aux électrodes inférieure et supérieure est alors mesuré. D'un point de vue physique, l'application de la tension aux bornes de la jonction entraîne la déformation de la barrière et le décalage des niveaux de Fermi à l'origine du transport tunnel hors équilibre. Le banc de mesure est également équipé d'un électroaimant permettant d'obtenir des champs maximum de 5kOe.

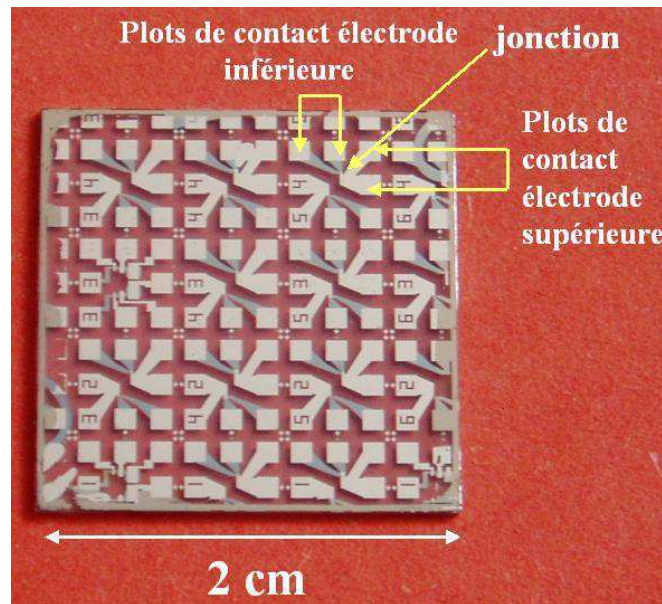


FIG. 5.6: Photographie d'une plaquette comprenant plusieurs cellules permettant des mesures de transport 2 ou 4 pointes de jonctions tunnel magnétiques. Chaque cellule est composée d'une jonction tunnel et de quatre contacts dont deux sont connectés à l'électrode inférieure et deux à l'électrode supérieure.

Pour différents échantillons, en traçant les résistances de jonction dans l'état parallèle en fonction de l'inverse de leur surface, on obtient une loi linéaire. Elle traduit un mode de transport tunnel homogène sur toute la surface de la jonction.

Suivant notre étude, nous avons été amenés à élaborer des échantillon de deux types. Le premier type d'échantillon est caractérisé par des dépôts à l'ambiante. Le deuxième comporte une étape de recuit (chapitre 6). Suivant cela, les jonctions ont des résistances différentes (une explication sera donnée au prochain chapitre). Sans recuit, la résistance des jonction varie de 200 Ohms à 36 kOhms pour les plus petites (fig. 5.7(a)). Des mesures 2 pointes sont envisageables sans risque d'effet géométrique car la résistance maximum des électrodes est de 8 Ohms. Si un recuit à été effectué, la résistance varie de 200 kOhms à la dizaine de megOhms (fig. 5.7(b)). Les mesures électriques avec ses fortes résistances ont un bruit plus important et demande un plus long traitement statistique.

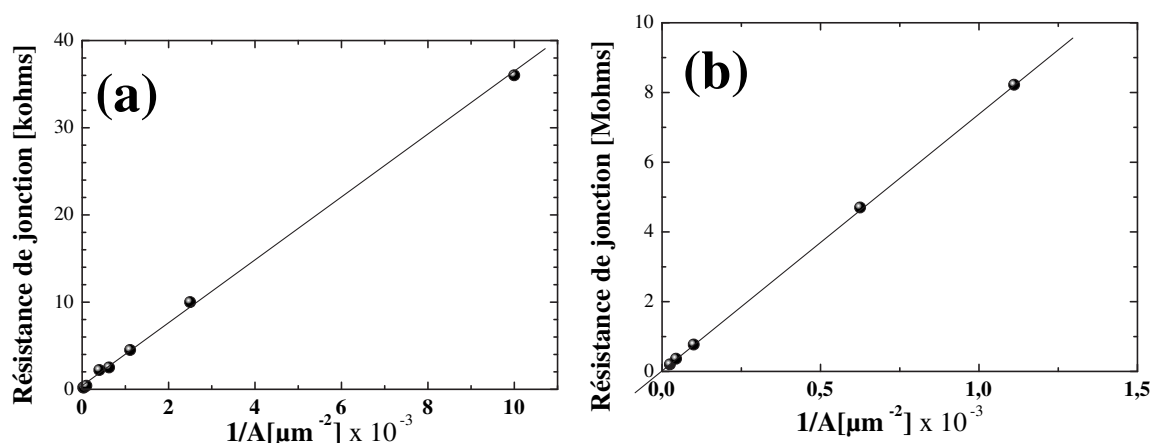
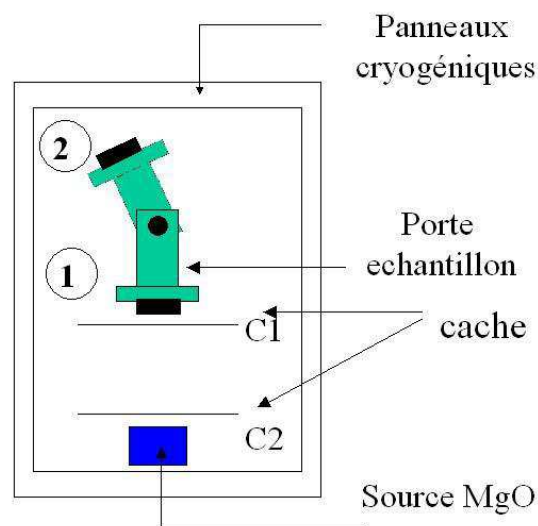


FIG. 5.7: Résistance des jonctions en fonction de l'inverse de leur surface pour des échantillons dont l'élaboration comprend aucune étape de recuit (a) ou une étape de recuit (b).

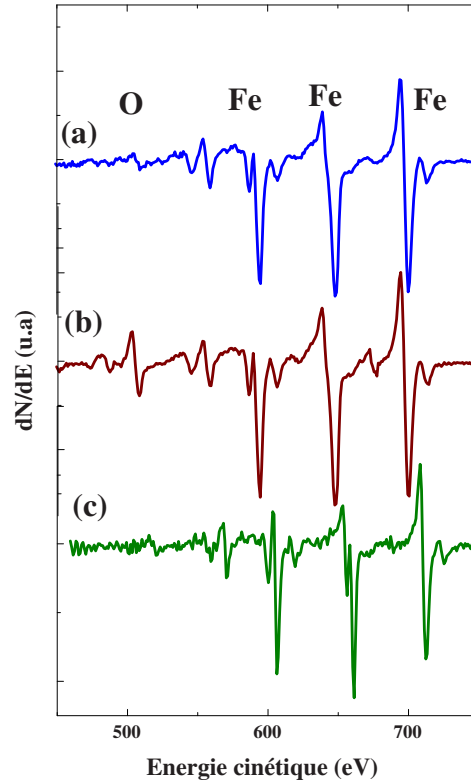
## 5.4 Réduction de la quantité d'oxygène à l'interface Fe/MgO

L'oxyde de magnésium est déposé par bombardement électronique. Le pilotage du canon se fait de sorte qu'un régime transitoire ait lieu avant d'atteindre la vitesse de dépôt. Le temps de montée en régime et de stabilisation de la vitesse de dépôt prend une dizaine de minutes. Lorsque le régime de dépôt stationnaire est atteint, une pression de  $10^{-9}$  Torr règne dans l'enceinte. Le spectromètre de masse indique la présence d' $O_2$  moléculaire. Cet oxygène dans l'enceinte représente-t-il un risque pour nos surfaces propres ? Avant le dépôt, le porte-échantillon est en général placé en position (1) comme indiqué à la figure 5.8 et protégé par le cache (C1). Le cache du canon (C2) est également fermé. Afin de savoir si la présence d' $O_2$  moléculaire amène à une pollution de la surface, nous avons réalisé une étude Auger. Un spectre est réalisé sur une surface de Fe préparée

pour recevoir le dépôt de la barrière (fig. 5.9(a)). Dans un deuxième temps, on place l'échantillon dans l'enceinte en position (1), caches (C1) et (C2) fermés avec le canon en fonctionnement (et vitesse de dépôt atteinte) pendant 15 min. Un spectre Auger est ensuite enregistré et comparé au premier (fig. 5.9(b)). Le résultat de la comparaison est clair : nous observons une pollution en oxygène. Nous recommençons la même expérience mais avec l'échantillon placé en position (2). Les spectres sont représentés à la figure (fig. 5.9(c)). Dans cette condition, les deux spectres sont identiques et aucune augmentation du pic d'oxygène n'est observée. Ceci s'explique par le fait que, en position (2), l'échantillon est en face du toit cryogénique qui est un piège à molécules. Ainsi, dans cette zone du bâti, la pression partielle de gaz  $O_2$  est réduite. Nous avons donc trouvé un moyen de réduire fortement la pollution de la surface. Cette précaution de placer l'échantillon en face du toit cryogénique avant le dépôt est appliquée systématiquement. Le porte échantillon est basculé en position de dépôt (position (1)) au dernier moment.



**FIG. 5.8:** Représentation schématique de la chambre de dépôt. La position 1 correspond à la position de l'échantillon lors des dépôts. La position 2 correspond à la position de l'échantillon entre les dépôts.



**FIG. 5.9:** (a) : Spectre Auger réalisé à l'ambiante sur une couche de Fe épaisse qui a été recuite à 770 K. (b) Spectre Auger réalisé sur la même couche mais après avoir été placée dans l'enceinte de dépôt avec le bombardement électronique de MgO en fonctionnement pendant 15 min. Le cache du canon est fermé et l'échantillon est en position de dépôt (position 1) mais protégé par le cache-échantillon. (c) : même expérience mais l'échantillon est placé en face du toit cryogénique lors du fonctionnement du canon (position 2).

## 5.5 Analyse des propriétés magnétiques

Nous voulons étudier le système Fe(50 nm)/MgO(3 nm)/Fe(001). Comme nous l'avons vu dans le chapitre d'introduction, pour observer une magnétorésistance tunnel, il faut que les deux couches magnétiques aient des champs coercitifs différents. La différence d'épaisseur des deux couches de Fe n'est pas suffisante pour avoir des champs coercitifs bien distincts. Plusieurs moyens sont connus pour durcir une des deux électrodes. Le premier est d'utiliser un matériau antiferromagnétique (artificiel éventuellement) en contact avec une de couche ferromagnétique. Il aura pour effet d'induire un couplage d'échange qui se traduit par un décalage du cycle d'hysteresis de cette bicouche. Le deuxième moyen est de déposer une couche dure sur la couche supérieure de Fe dans le but d'augmenter le champ de retournement. Le Co est un bon candidat car c'est un matériau ferromagnétique

fort et il s'épitaixie sur le Fe (voir chapitre 4). La relation d'épitaixie de Co sur Fe(001) est : Co  $(11\bar{2}0)[0001]$ //Fe(001)[110].

L'interaction entre les deux couches magnétiques est une interaction d'échange de type ferromagnétique à caractère interfacial. Les deux couches sont interdépendantes, la rotation de l'une entraîne la rotation de l'autre. La nature interfaciale de l'interaction implique qu'on ne peut pas travailler avec n'importe quelle épaisseur de couche douce. Si la couche de Fe est trop épaisse, elle commence à se retourner pour des valeurs de champ plus faibles que le champ coercitif de la couche dure et le cycle d'hysteresis n'est pas rectangulaire. En revanche, en dessous d'une certaine épaisseur que l'on peut définir comme une épaisseur critique, les deux couches magnétiques sont solidaires et le retournement se fait de façon cohérente. Par un modèle simple, l'épaisseur critique de Fe est calculée en fonction des constantes d'échange et d'anisotropie du Co [152]. Elle est estimée à 30 nm. Par conséquent, cela définit la limite supérieure de notre électrode supérieure de fer. Quel paramètre définit alors la limite inférieure ? D'un point de vue purement pratique, il est préférable d'avoir une couche la plus fine possible afin de limiter la quantité de matière à graver et par suite de limiter les risques de redépôts lors de cette étape. Cependant, nous sommes limités par la nature de la croissance du Fe qui est tridimensionnelle sur la barrière. La première étape de croissance consiste en la formation d'îlots qui coalescent à partir d'une certaine épaisseur. Afin d'avoir une qualité morphologique suffisante, il faut dépasser cette épaisseur. Un film de 10 nm présente une surface continue.

Finalement, nous aboutissons à la structure Fe(50 nm)/MgO(3 nm)/Fe(10 nm)/Co(20 nm)/V(10 nm)/Co(10 nm). La bicouche de V/Co supplémentaire sert de protection. Une couche seule de V s'oxyde et devient fortement résistive à basse température ce qui entraîne une résistance parasite pour les mesures de magnétorésistance tunnel. D'où l'utilisation de la couche de Co supérieure. Notons un détail expérimental concernant les mesures de magnétisme : à coté de chaque substrat (2 cm x 2 cm) dédié à l'élaboration d'un échantillon à lithographier est placé un petit morceau de MgO (0.5 cm x 1 cm) qui lui, sera dédié aux mesures magnétiques macroscopiques. Ainsi, pour chaque plaquette de jonctions, nous avons un morceau d'échantillon identique non lithographié qui sert de référence du magnétisme. Un exemple de cycle d'hysteresis suivant la direction de facile aimantation du Fe [100] pour cette structure est représenté à la figure 5.10. On observe bien des plateaux d'aimantation différents caractérisés par des valeurs de champs coercitifs bien distincts (15 Oe et 230 Oe).



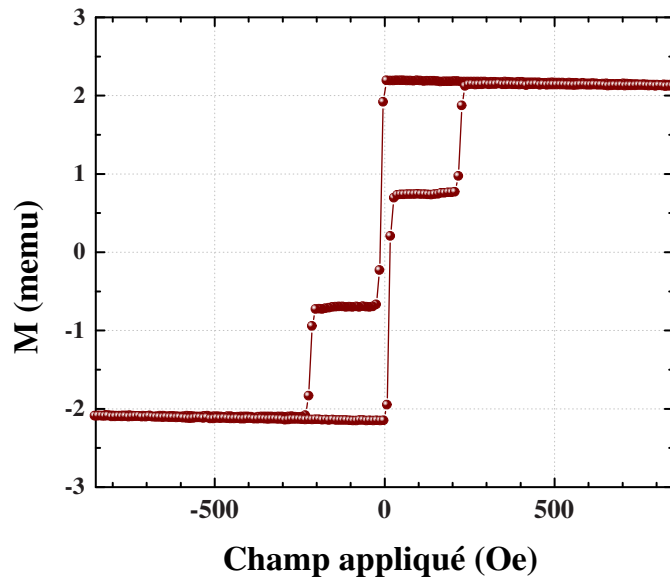


FIG. 5.10: Cycle d'aimantation mesuré par VSM sur  $Fe(50\text{ nm})/MgO(3\text{ nm})/Fe(10\text{ nm})/Co(20\text{ nm})/V(10\text{ nm})/Co(10\text{ nm})$ , à température ambiante et suivant l'axe facile du Fe  $[100]$ .

## 5.6 Conclusion du chapitre

Ce chapitre traite principalement des caractéristiques technologiques des jonctions Fe/MgO/Fe(001). Les différentes améliorations techniques y sont présentées. Elles passent par une optimisation du procédé technologique. Tout d'abord, une gravure avec un angle d'incidence a permis de diminuer les problèmes de redépôts métalliques. Ensuite, un dépôt MgO précédant le dépôt de l'isolant  $SiO_x$  permet de protéger efficacement l'électrode inférieure de Fe contre l'oxydation. Enfin, nous avons montré qu'en plaçant notre échantillon face aux panneaux cryogéniques pendant les "temps-morts" (entre deux dépôts), il était possible de réduire la quantité d'oxygène à l'interface.



# Chapitre 6

## Effet de filtrage de la barrière dans le système épitaxié Fe/MgO/Fe(001)

Ce chapitre est un écho expérimental au chapitre d'introduction mais restreint au système Fe/MgO/Fe(001). La première partie est une présentation de la théorie, élaborée à partir de calculs *ab initio*, rendant compte des phénomènes de transport tunnel dans la tricouche épitaxiée Fe/MgO/Fe(001), à l'équilibre. Dans la seconde partie, nous exposons les résultats expérimentaux obtenus sur ce même système épitaxié. Ils incluent une étude des mécanismes tunnel hors d'équilibre en fonction des paramètres structuraux de l'électrode supérieure et de la barrière isolante ainsi qu'une étude sur le rôle de la pollution d'une des interfaces sur ces mêmes mécanismes.

### 6.1 Approche théorique du transport tunnel dans le système Fe/MgO/Fe(001)

Ce paragraphe a pour objectif de présenter les principaux résultats théoriques issus des calculs *ab initio* de Butler et collaborateurs sur le système Fe/MgO/Fe(001) [7]. Tous les concepts fondamentaux présentés dans l'introduction, tels que la sélection des symétries dans l'électrode monocristalline, le filtrage par la barrière et l'efficacité d'extraction/injection de spin vont être repris et appliqués au cas particulier de Fe/MgO/Fe(001). Cette approche a pour but de donner au lecteur les clefs qui lui permettront de comprendre les résultats expérimentaux montrés dans la suite.

#### 6.1.1 Propriétés de symétrie du Fe cc (001)

La maille cubique centrée est schématisée à la figure (6.1). La zone de Brillouin 3D correspondante s'y trouve également avec la zone de Brillouin de surface projetée suivant la direction  $\Gamma$ -H. La projection de cette direction correspond au point  $\bar{\Gamma}$ . Puisque les électrons ayant un vecteur d'onde  $k_{\parallel} = 0$  dominent le courant tunnel, nous allons principalement nous intéresser à cette direction  $\Gamma$ -H notée aussi  $\Delta$ .

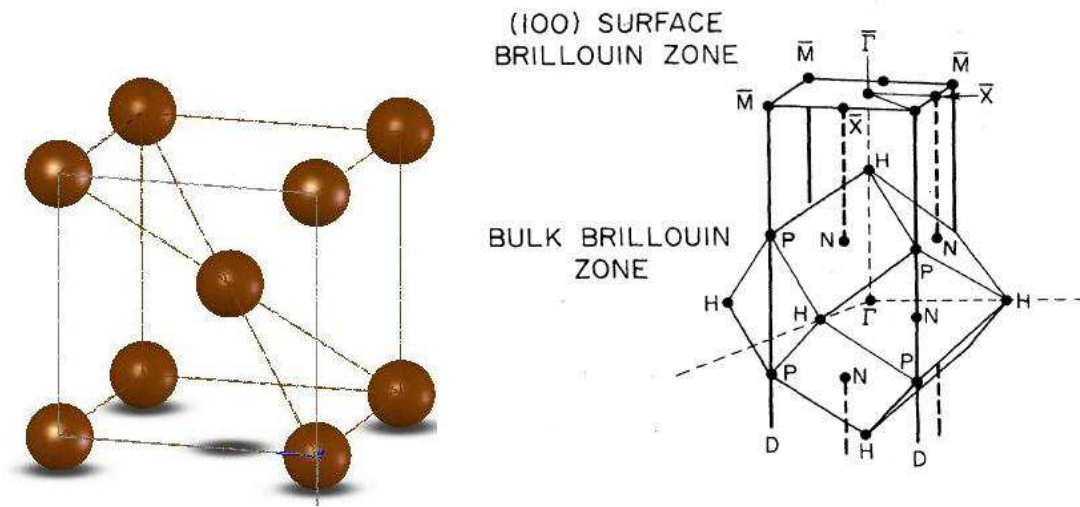


FIG. 6.1: A gauche : maille cubique centrée. A droite : zone de Brillouin tridimensionnelle correspondante et projection de surface. D'après [10]

La structure électronique du Fe(001) dans la direction  $\Delta$  ( $k_{\parallel} = 0$ ) est particulièrement importante dans l'étude du transport tunnel. Le diagramme de bandes du Fe dans cette direction est représentée à la figure (6.2) pour les spins majoritaires et pour les spins minoritaires. Seuls les états proches du niveau de Fermi sont représentés car seuls les électrons autour de cette énergie, vont être impliqués dans le transport tunnel. Les bandes sont indexées par leur symétrie, caractérisée par une représentation irréductible  $\Delta_i$ . Chaque état de Bloch associé à une de ces représentations est décrit par une combinaison linéaire d'électrons de caractère  $s$ ,  $p$  ou  $d$  qui a une symétrie bien définie. Dans la suite, les états de Bloch et leurs symétries seront assimilés de telle sorte que, pour un état  $\Delta_i$ , il faudra comprendre un état de Bloch de symétrie  $\Delta_i$ . Le tableau tab.(6.1) regroupe les états de Bloch avec leurs symétries pour la direction  $\Delta$  ainsi que les orbitales correspondantes. Au niveau de Fermi et pour le canal majoritaire, quatre états de Bloch sont présents : un état  $\Delta_1$ , un état doublement dégénéré  $\Delta_5$  et un état  $\Delta_2'$ . Le canal minoritaire présente le même nombre d'état avec les mêmes symétries excepté pour  $\Delta_1$  remplacé par un état  $\Delta_2$ .

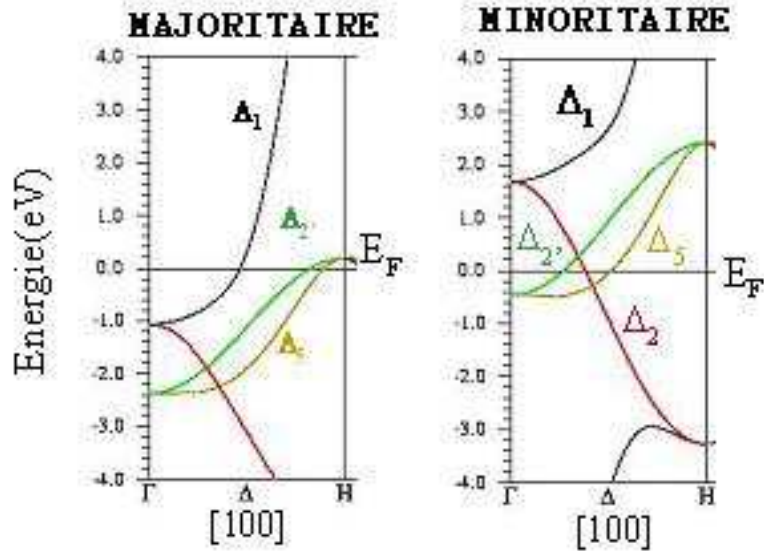


FIG. 6.2: Diagramme des bandes du Fe(001) réduit à la direction  $\Delta$  et pour des énergies proches du niveau de Fermi issu d'un calcul réalisé avec le code Wien2k.

Etat de Bloch	Orbitales
$\Delta_1$	$s, p_z, 3d_{z^2}$
$\Delta_2$	$3d_{x^2-y^2}$
$\Delta_{2'}$	$3d_{xy}$
$\Delta_5$	$p_x, p_y, 3d_{xz}, 3d_{yz}$

TAB. 6.1: Etats de Bloch et orbitales correspondantes.

### 6.1.2 Hypothèses et méthode de calcul

La relation d'épitaxie (100)[100]Fe// (100)[110]MgO est respectée. Pour l'interface Fe/MgO, les atomes de Fe sont placés à la verticale sous les atomes d'oxygène. Le paramètre de réseau du Fe est pris comme étant celui du volume. Au contraire, le paramètre du MgO est contracté dans le plan pour correspondre à celui du Fe. La relaxation suivant l'axe z est autorisée. Cependant, bien que les études expérimentales montrent la présence de dislocations pour des épaisseurs supérieures à 7 monocouches, celles-ci ne sont pas prises en compte dans le calcul, même pour des épaisseurs de 12 MC.

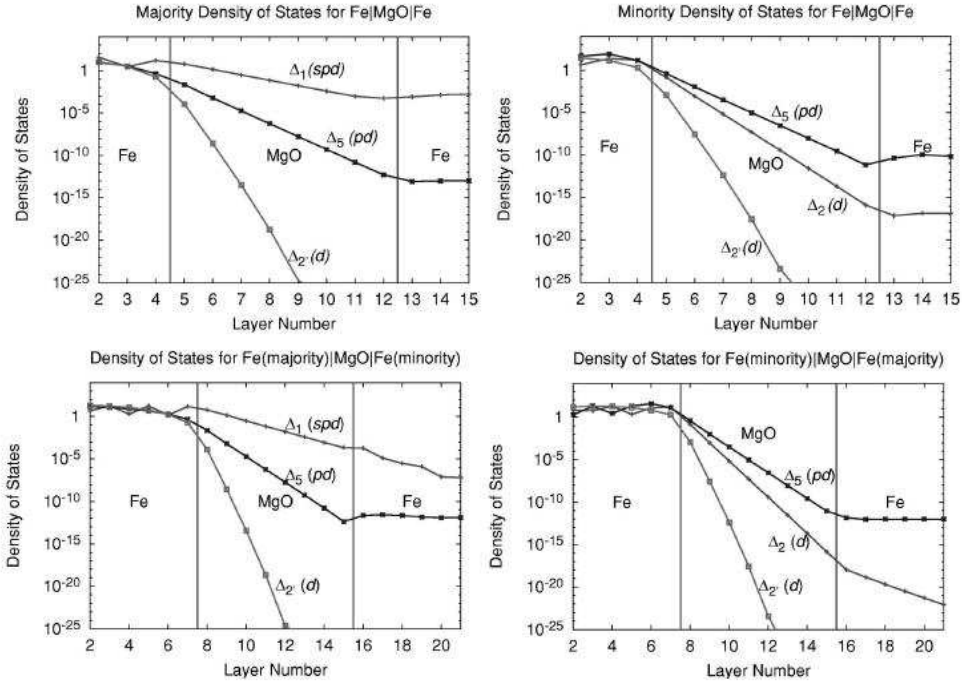
### 6.1.3 Effet de filtrage de la barrière MgO

Le premier chapitre de cette thèse a permis d'introduire les notions de raccordement à l'interface FM/I et de taux de décroissance dans la barrière en fonction de la symé-

trie des états de Bloch. Nous allons les revoir mais, cette fois-ci, appliquées au système Fe/MgO/Fe(001) dans la condition  $k_{\parallel} = 0$ .

Les raccordements des états présents au niveau de Fermi entre l'électrode de Fe et l'isolant se font de la façon suivante : les états de Bloch de symétrie  $\Delta_1$  dans l'électrode métallique deviennent états évanescents dans la barrière avec la même symétrie. De la même manière, les états de Bloch de symétrie  $\Delta_5$  deviennent états évanescents de même symétrie dans MgO. Par contre, les états de symétrie  $\Delta_{2'}$  décroissent comme les états  $\Delta_2$  dans le MgO et les états  $\Delta_2$  comme les états  $\Delta_{2'}$ . Ceci peut s'expliquer, assez simplement, grâce à la relation d'épitaxie de MgO sur Fe et grâce aux orbitales correspondantes aux états impliqués. En effet, la maille de MgO est tournée de  $45^\circ$  par rapport à la maille de Fe. Par ailleurs, à l'état  $\Delta_2$  correspond une orbitale  $d_{x^2-y^2}$  et à  $\Delta_{2'}$  correspond une orbitale  $d_{xy}$ . Or, si on effectue une rotation de  $45^\circ$  de l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ , on retombe sur l'orbitale  $d_{xy}$ .

Pour chaque symétrie il existe un taux de décroissance différent dans la barrière. Ce taux de décroissance est défini grâce à la structure de bandes complexes de l'isolant. Une représentation explicite de ces différentes atténuations des états dans la barrière est donnée à la figure 6.3. Il s'agit de la densité d'états tunnel dans les différents constituants de la jonction pour les deux configurations d'aimantation.



**FIG. 6.3:** Densité d'états tunnel pour  $k_{\parallel} = 0$  pour  $Fe/MgO(8 MC)/Fe(100)$ . En haut : le canal majoritaire est représenté à gauche, le canal minoritaire à droite. Chaque courbe est indexée par la symétrie des états provenant de l'électrode de Fe de gauche. En bas : même légende mais pour une configuration d'aimantations antiparallèles. D'après [11]

Si nous reprenons les notations du chapitre 2, les taux de décroissance sont notés  $\kappa$ . Pour les différentes symétries, ils se répartissent de la façon suivante dans le cas du  $Fe/MgO/Fe$  :

$$\boxed{\kappa_{\Delta_1} < \kappa_{\Delta_5} < \kappa_{\Delta_2} \ll \kappa_{\Delta_2'}} \quad (6.1)$$

En d'autres termes, les états de symétrie  $\Delta_1$  seront beaucoup moins atténués par la barrière que les états  $\Delta_5$ . Ces derniers décroissent moins rapidement que les états  $\Delta_2$  et ainsi de suite.

A ce stade, nous pouvons faire une synthèse des points essentiels pour comprendre la suite. Il y a deux choses à retenir. D'une part, les électrodes monocristallines possèdent des états de Bloch de symétrie bien spécifique. D'autre part, ces états proches du niveau de Fermi qui participent au courant tunnel seront plus ou moins atténués dans la barrière. Cette atténuation est fonction de leur symétrie.

A partir de ces éléments, nous pouvons tirer les tendances de la conductance tunnel pour les deux configurations d'aimantation. Premièrement, intéressons nous à la configu-

ration parallèle. Pour le canal majoritaire, les états  $\Delta_1$ ,  $\Delta_5$  et  $\Delta_{2'}$  trouvent des états dans l'isolant et se couplent avec des états de symétrie respectives dans le métal. Au vu de ce qui précède concernant les taux de décroissance, les états  $\Delta_1$  s'atténuent beaucoup moins que les états  $\Delta_5$  et  $\Delta_{2'}$ . Pour le canal minoritaire, on rencontre les états  $\Delta_5$ ,  $\Delta_2$  et  $\Delta_{2'}$  avec une décroissance importante pour ces deux dernières symétries. Ainsi, le canal  $\Delta_5$  domine le canal minoritaire. Il n'y a pas d'état  $\Delta_1$  car le Fe est demi-métallique au regard de cette symétrie. En analysant les taux de décroissance, on remarque que la conductance parallèle ( $G_P$ ) majoritaire gouvernée par les  $\Delta_1$  est supérieure à la conductance minoritaire gouvernée par les  $\Delta_5$ . Dans le régime asymptotique, c'est à dire à forte épaisseur d'isolant, la conductance majoritaire domine alors car les états  $\Delta_5$  sont totalement atténués dans la barrière.

Deuxièmement, pour la configuration antiparallèle, on suit le même raisonnement. Les états  $\Delta_1$  majoritaires issus de l'électrode émettrice se couplent avec des états complexes de même symétrie dans l'isolant. Néanmoins, à la sortie de l'isolant, ces états ne trouvent pas d'états correspondant dans l'électrode réceptrice. Les électrons sont donc totalement réfléchis à la deuxième interface MgO/Fe. Seuls, les électrons de symétrie  $\Delta_5$  vont trouver des états accepteurs homologues de même symétrie. Ce sont donc ces électrons qui vont participer au courant tunnel. En d'autres termes, le canal  $\Delta_5$  va dominer la conductance antiparallèle ( $G_{AP}$ ) :

Finalement, à forte épaisseur de barrière, la conductance parallèle dominée par le canal  $\Delta_1$  sera supérieure à la conductance antiparallèle gouvernée par les états  $\Delta_5$ , au vu des taux d'atténuation respectifs dans la barrière :

$$\boxed{G_P > G_{AP}} \quad (6.2)$$

Plaçons-nous dans le cas particulier d'une très forte épaisseur d'isolant appelée aussi régime asymptotique. Dans ce cas, seuls les électrons de symétrie  $\Delta_1$  pourront se coupler aux états de l'électrode acceptrice car toutes les autres symétries seront filtrées par MgO du fait de leur fort taux d'atténuation dans la barrière. Ainsi, seul le canal majoritaire dans la configuration parallèle persistera car il s'agit du seul canal impliquant des états  $\Delta_1$ . La conductance antiparallèle, quant à elle, tendra vers zéro car elle implique des états  $\Delta_5$ . Par conséquent, dans ce cas particulier de forte épaisseur d'isolant, la TMR tendra donc vers l'infini. Du fait de la faible participation des états  $\Delta_2$  et  $\Delta_{2'}$  au courant dans le régime asymptotique, nous ne considérerons plus ces symétries dans la suite dans le cas des fortes épaisseurs d'isolant.

Afin de rendre plus explicite la discussion des résultats dans la partie suivante, nous avons schématisé, pour les deux configurations d'aimantation, le filtrage en spin de la barrière en fonction des symétries des électrons (fig. 6.4). Le lecteur pourra ainsi s'appuyer sur cette représentation visuelle.



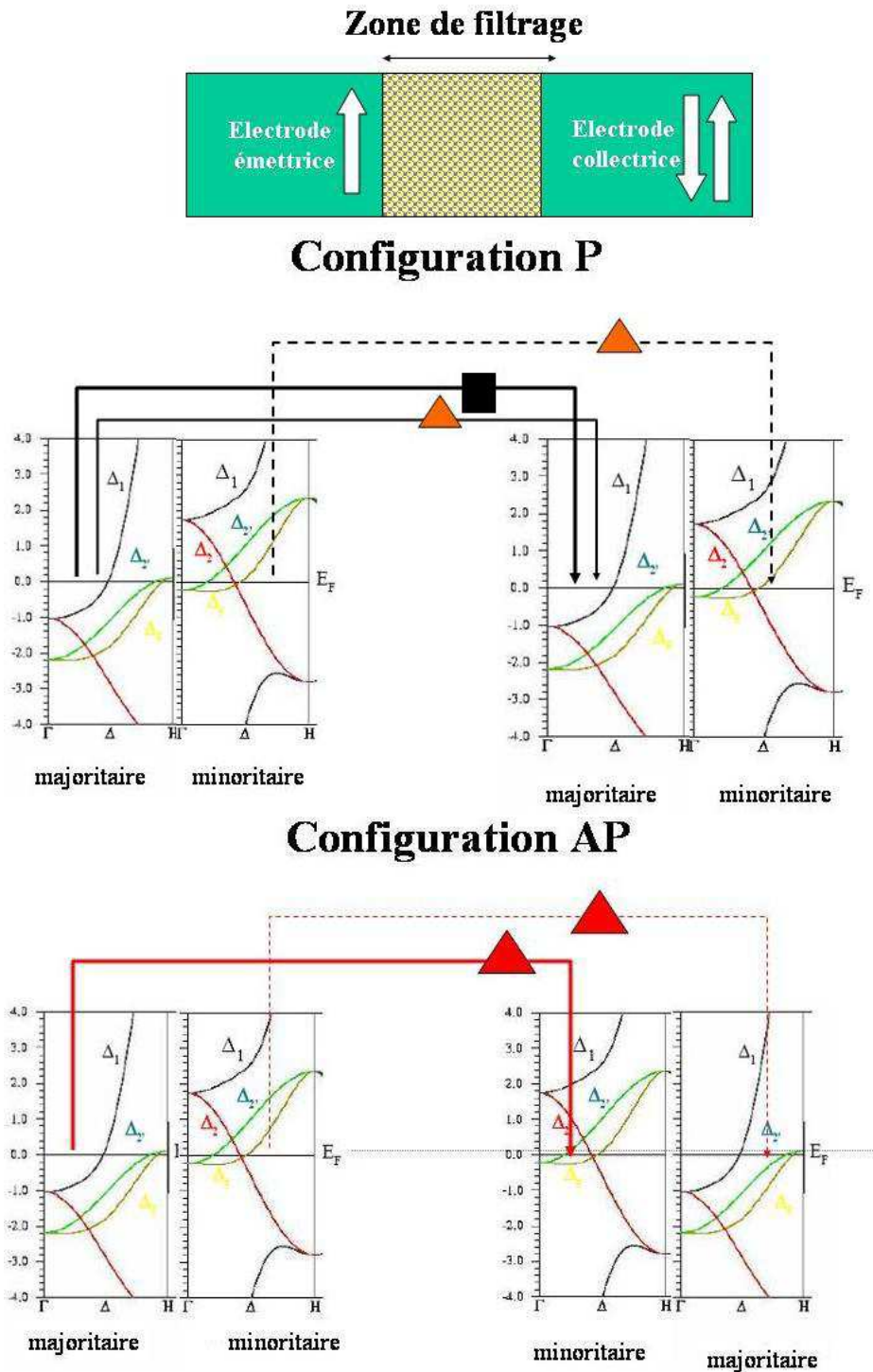


FIG. 6.4: Représentation schématique des canaux de conduction tunnel dans le système  $Fe/MgO/Fe(001)$  inspirée de l'approche théorique pour les deux configurations d'aimantation, pour une très faible différence de potentiel appliquée. Les différents symboles représentent les différentes symétries des états de Bloch. Les carrés représentent la symétrie  $\Delta_1$ , les triangles, la symétrie  $\Delta_5$ . Les canaux de conduction impliquant les états  $\Delta_2$  et  $\Delta_2'$  sont négligés et donc n'apparaissent pas sur ce schéma.

### 6.1.4 Conductance et probabilité de transmission pour $k_{\parallel} \neq 0$

Intéressons-nous en premier lieu à la transmission majoritaire en fonction de  $k_{\parallel}$  (figure 6.5(a)). La principale caractéristique est un seul pic dont le maximum est centré au point  $\bar{\Gamma}$ . Si on regarde en détail le comportement à l'abscisse  $k_y = 0$  et qu'on se déplace suivant  $k_x$ , alors, on observe des oscillations de transmission (fig. 6.6), conséquences d'interférences entre les états évanescents dans la barrière. Lorsque l'épaisseur de MgO augmente, on voit le pic se resserrer autour du point  $\bar{\Gamma}$ . On parle de régime asymptotique.

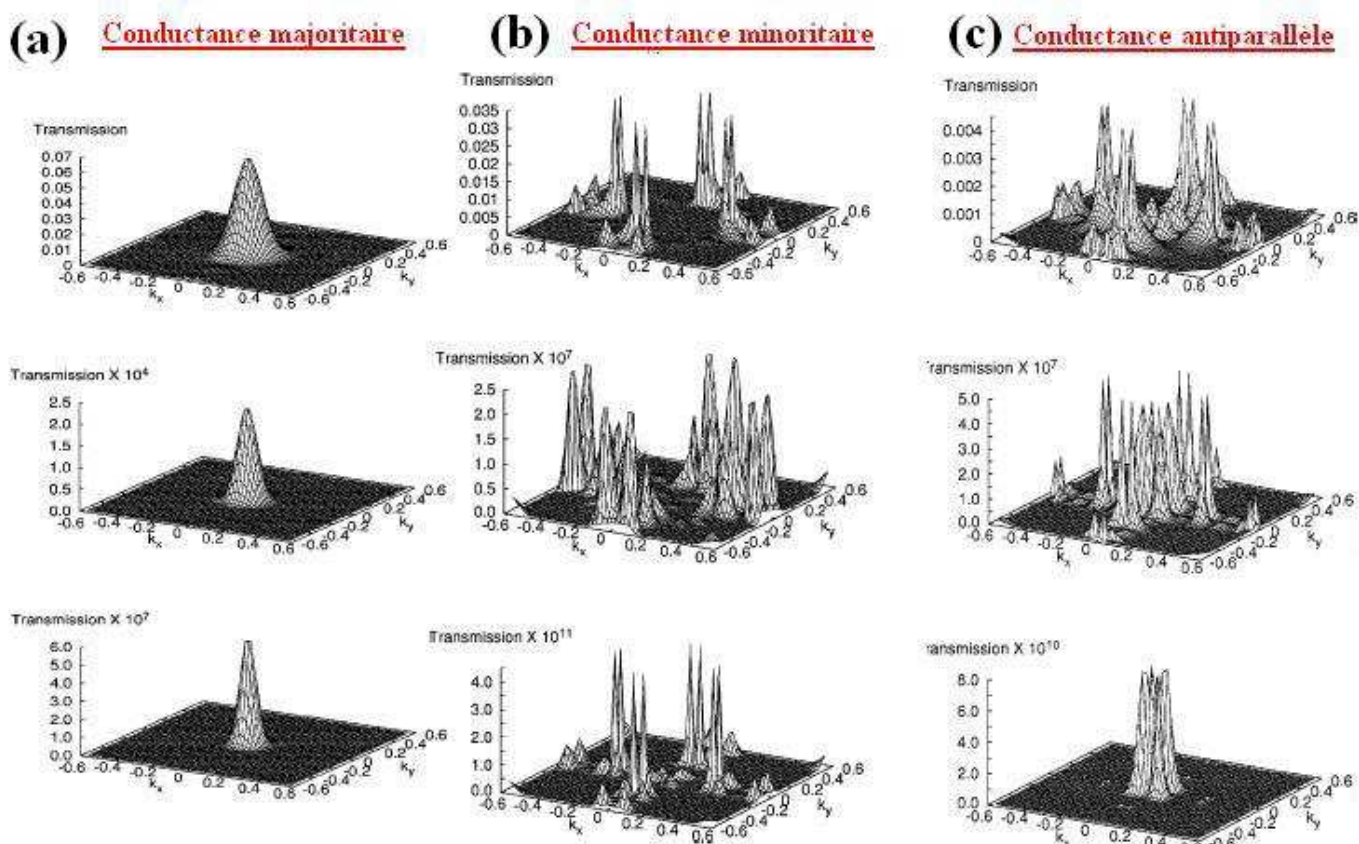


FIG. 6.5: (a) Conductance majoritaire pour 4, 8 et 12 MC de MgO, (b) conductance minoritaire pour 4, 8 et 12 MC de MgO, (c) conductance antiparallèle pour 4, 8 et 12 MC de MgO. D'après [11].

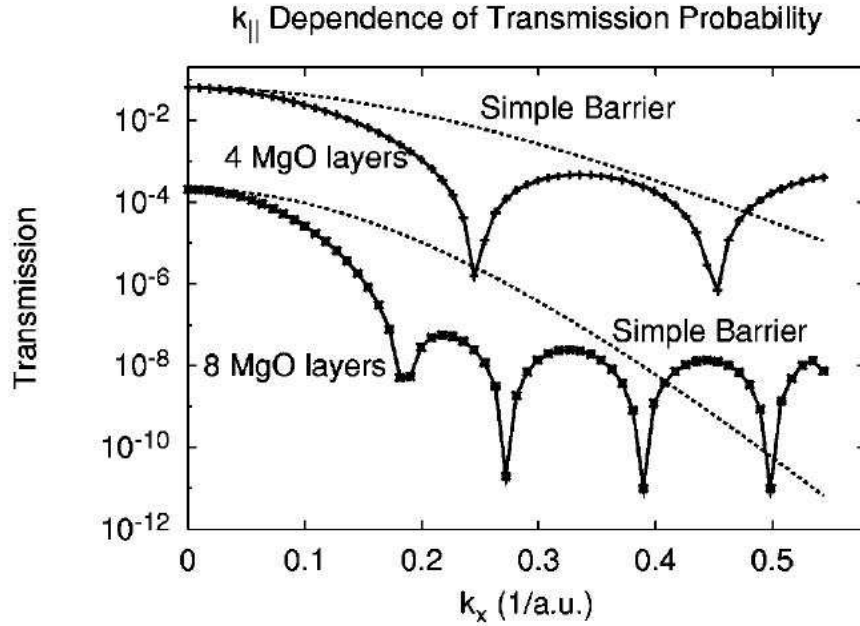


FIG. 6.6: Probabilité de transmission majoritaire en fonction de  $k_x$  avec  $k_y$  fixé égal à zéro, pour 4 et 8 MC de MgO. D'après [11]

La transmission minoritaire (fig. 6.5(b)) présente des points chauds (forte transmission) de part et d'autre des lignes de symétrie  $k_x = 0$  et  $k_y = 0$ . Une telle allure a déjà été rencontrée au chapitre 2 dans le traitement du système Fe/ZnSe/Fe(001). Ces points chauds se trouvent sur un anneau centré en  $\bar{\Gamma}$ . Les auteurs de la théorie attribuent ces caractéristiques à l'interaction entre les états de résonance interfaciale, à la dépendance en  $k_{\parallel}$  de la fonction d'onde dans la barrière et enfin à la symétrie des états de Bloch minoritaires par rapport aux bandes d'énergie complexes de MgO. Quand l'épaisseur de MgO augmente, la transmission est fortement réduite en bord de zone. Seules les caractéristiques autour des lignes de symétrie  $k_x = 0$  et  $k_y = 0$  subsistent. Essayons de comprendre d'où proviennent ces points chauds. La première démarche consiste à supposer que ceux-ci résultent de la présence de résonance interfaciale. La densité d'états minoritaires à l'interface Fe/MgO est représentée à la figure 6.7(a). Ce contour dans la zone de Brillouin présente 4 maxima à  $(k_x = 0, k_y = \pm 0.299)$  et  $(k_x = \pm 0.299, k_y = 0)$ . Si on superpose cette densité d'états interfaciale à la transmission (fig. 6.7(b)), on remarque que, dans le canal minoritaire, ces 4 maxima ne correspondent pas au maxima de transmission. Par contre, la densité d'états présente une forte amplitude autour de ces maxima et ces 4 zones correspondent bien aux zones de forte transmission. Ceci peut s'expliquer par le caractère orbital des états de Bloch. En effet, les maxima de densité d'états n'ont pas de caractère  $s$ , ils sont donc couplés à des états évanescents qui sont fortement atténués dans la barrière. Par contre, si on s'écarte un peu de ces points, on voit apparaître un caractère  $s$  significatif. Ces états sont alors couplés à des états à décroissance lente et la transmission est plus importante.

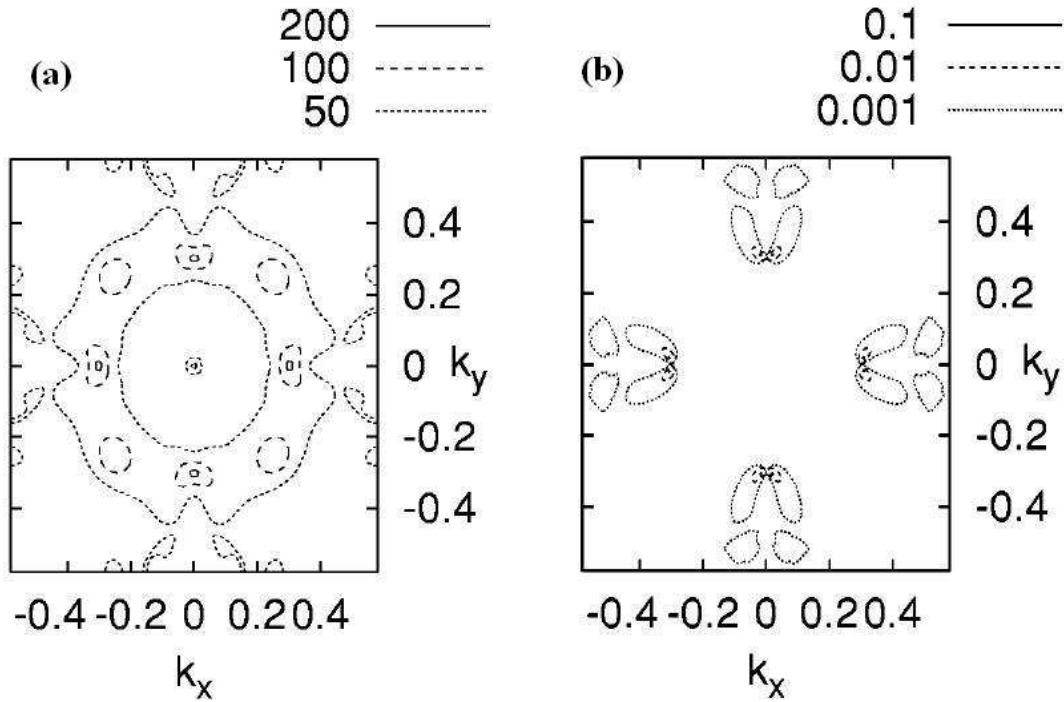


FIG. 6.7: (a) Densité d'états minoritaires pour la couche de Fe en contact avec MgO. (b) Transmission du canal minoritaire. D'après [11].

Enfin, la transmission en alignement d'aimantations antiparallèles présente les caractéristiques des deux canaux majoritaire et minoritaire, à savoir, la présence de points chauds et les lignes de symétrie  $k_x = 0$  et  $k_y = 0$ . Quand l'épaisseur de l'isolant augmente, la transmission qui se trouve loin du centre de zone est fortement atténuée. Le maximum de conductance se rapproche du centre de zone mais n'a jamais lieu au point  $\bar{\Gamma}$ .

Afin de comparer quantitativement l'importance relative de chaque conductance, nous avons regroupé à la figure (6.8), les conductances surfaciques majoritaire, minoritaire et antiparallèle, intégrées sur l'ensemble de la zone de Brillouin et fonction de l'épaisseur de la barrière. Tout d'abord, les chiffres montrent, pour la conductance majoritaire, que le passage de 4 MC à 12 MC de MgO réduit d'un facteur  $10^6$  la conductance ( $2.4$  à  $5.7 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot \mu m^{-2}$ ). Par ailleurs, si on compare les conductances majoritaire et minoritaire, on voit que plus l'épaisseur augmente et plus l'écart entre les deux augmente. Pour 12 MC de MgO, la conductance majoritaire est environ 10000 plus grande que la conductance minoritaire. Ainsi, pour la configuration d'aimantations parallèles, la conductance majoritaire domine. D'autre part, la conductance antiparallèle se comporte comme la conductance minoritaire. Plus l'épaisseur augmente, plus l'écart avec la conductance majoritaire grandit. Ceci a pour conséquence une augmentation de la TMR avec l'épaisseur de MgO.

	majoritaire	minoritaire	antiparallèle
4 MC MgO	2.4	0.46	0.23
8 MC MgO	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
12 MC MgO	$5.7 \cdot 10^{-6}$	$5.9 \cdot 10^{-10}$	$9.7 \cdot 10^{-9}$

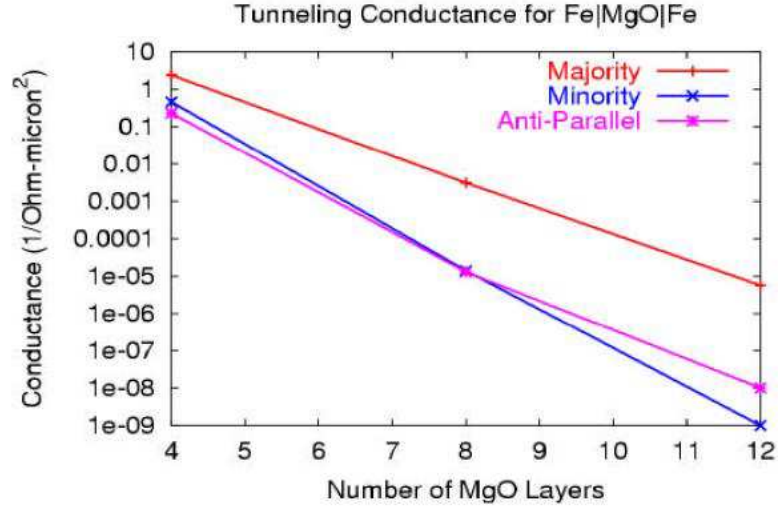


FIG. 6.8: En haut : tableau des valeurs des conductances majoritaire, minoritaire et antiparallèle en fonction de l'épaisseur de la barrière. L'unité des valeurs est  $\Omega^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ . En bas : représentation graphique des valeurs du tableau. D'après [11].

### 6.1.5 Synthèse intermédiaire

Afin de remettre les idées au clair, voici une synthèse des principaux résultats issus de l'approche théorique réalisée par Butler et collaborateurs :

1. La conductance du canal majoritaire est dominée par la transmission des états  $\Delta_1$  pour  $k_{\parallel} \approx 0$
2. La conductance du canal minoritaire est inférieure à celle du canal majoritaire. Par ailleurs, elle est fortement augmentée pour des valeurs de  $k_{\parallel}$  proches de celles correspondants aux états de résonance interfaciale.
3. La conductance tunnel antiparallèle est toujours inférieure à la conductance parallèle quelque soit l'épaisseur de l'isolant.
4. La magnétorésistance tunnel augmente avec l'épaisseur de l'isolant.
5. La symétrie des états de Bloch au niveau de Fermi et la façon dont ils se couplent aux états dans la barrière est d'importance fondamentale pour comprendre le transport. Chaque état possède un taux d'atténuation dans la barrière qui dépend de sa symétrie. C'est l'effet de filtrage de la barrière.
6. Il y a en général plus d'un état évanescent dans la barrière et cela amène à des interférences entre ces états.

Nous tenons à rappeler ici, que ces calculs sont réalisées pour des interfaces et une barrière parfaite du point de vue de la structure cristallographique, c'est à dire sans considérer ni les défauts d'empilements, ni les relaxations de contraintes, ni la présence de marches. De plus, ces interfaces sont supposées sans contamination par des polluants.

## 6.2 Résultats expérimentaux dans le système Fe/MgO/Fe

### 6.2.1 Mise en place des conventions

Toutes les mesures de transport exploitées ci-dessous, ont été réalisées avec la borne positive appliquée sur l'électrode inférieure. De plus, pour simplifier les notations dans la suite, nous omettrons systématiquement de spécifier la couche de capping composée de Co(20 nm)/V(10nm)/Co(6nm) qui est la même pour tous les échantillons testés. Les mesures sont réalisées à température ambiante. Dans le cas contraire, les températures d'étude seront clairement données. Le paramètre  $V_{1/2}$  est défini comme étant égal à la tension pour laquelle la valeur de TMR maximale est divisée par 2. Ce paramètre est particulièrement utile car il rend compte de la vitesse de décroissance avec la tension. L'étude de la conductance en fonction de la tension est une méthode spectroscopique car le courant tunnel est proportionnel au produit des densités d'état de l'électrode injectrice (*inj*) et de l'électrode collectrice (*coll*) tel que pour une tension  $V$  appliquée aux bornes de la jonction :

$$G \propto \int_{E_F - eV}^{E_F} D_{inj}(E) D_{coll}(E + eV) dE \quad (6.3)$$

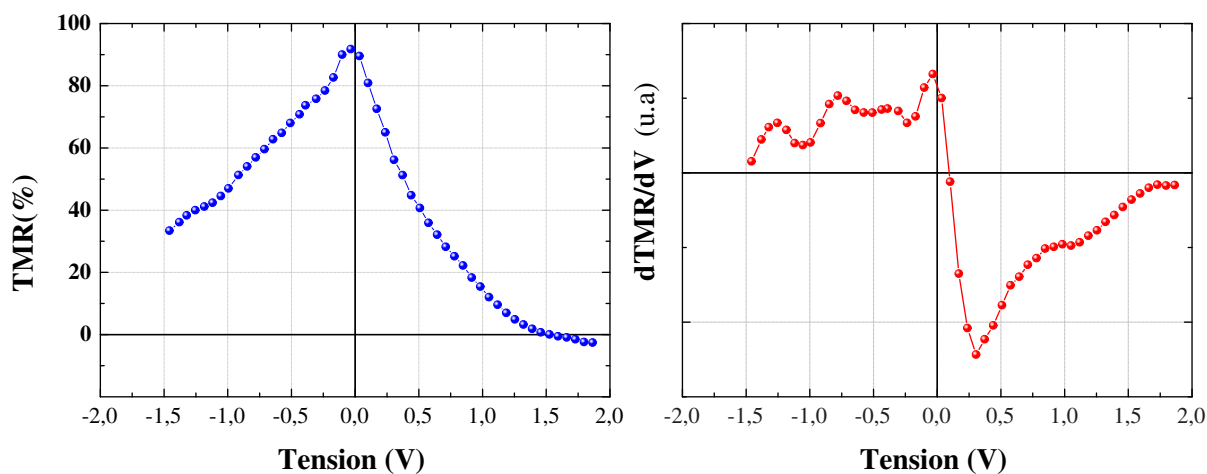
Enfin, nous tenons également à rappeler ici, que les interfaces sont caractérisées rigoureusement, pour chaque échantillon, puisque nous disposons de tous les outils *in situ*.

### 6.2.2 Obtention d'une forte magnétorésistance tunnel à température ambiante

Les premières jonctions testées ont la composition suivante : Fe(50 nm)/MgO(3nm)/Fe(10nm). L'épaisseur de 3 nm de MgO n'est pas choisie au hasard. Elle correspond à une forte épaisseur car nous voulons nous placer dans le régime asymptotique pour lequel une très forte TMR est prévue. Cette épaisseur de 3 nm est une limite expérimentale. En effet, pour des isolants plus épais, les jonctions sont beaucoup trop résistives et les mesures de transport ne sont pas réalisables.

Ces jonctions Fe(50 nm)/MgO(3nm)/Fe(10nm) présentent une forte TMR de 100 % à basse tension. La dépendance en tension de la TMR est montrée à la figure 6.9. Deux caractéristiques principales sont à noter. D'une part, cette courbe montre une forte asymétrie. Pour des tensions négatives, la TMR décroît très lentement. La valeur de  $V_{1/2}$  est de -1 V, tandis que pour les tensions positives, elle vaut +0.37 V. Cette asymétrie est la

conséquence de la différence de qualité structurale entre les électrodes. En effet, rappelons que la deuxième électrode est déposée à l'ambiante sur 3 nm de MgO sans recuit. La topologie de la surface supérieure de MgO n'est sûrement pas plane. D'autre part, on observe une TMR négative pour une tension de 1.8 V. Cette TMR négative est confirmée par un cycle R(H) inversé. Nous allons essayer de comprendre, grâce aux courbes de conductance et avec l'appui de la densité d'états du Fe à  $k_{\parallel} = 0$ , quelle est l'origine de cette inversion de TMR.



**FIG. 6.9:** *Dépendance en tension de la TMR pour une jonction Fe(50 nm)/MgO(3 nm)/Fe(10 nm) et dérivée correspondante.*

La TMR est définie directement à partir des conductances, regardons alors la variation des conductances sur une large gamme de tension. Sur la figure 6.10 sont représentées les conductances normalisées par rapport à la conductance P à tension nulle. La conductance antiparallèle (AP) est inférieure à la conductance parallèle (P). Ce résultat est en accord avec la théorie présentée au premier paragraphe. Cependant, la théorie prévoit une conductance AP mille fois plus petite que la conductance P (tableau de la figure 6.8. Or, ici, elles sont du même ordre de grandeur. Des deux conductances, la conductance antiparallèle est beaucoup plus grande que celle prévue par la théorie (un facteur 1000). Pour parvenir à ce résultat, il suffit de ramener la conductance en unités  $\Omega \cdot \mu\text{m}^{-2}$  pour comparer au tableau de la fig. 6.8. Le minimum de  $G_{AP}$  vaut  $1.4 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \mu\text{m}^{-2}$  et le minimum de  $G_P$  vaut  $3 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \mu\text{m}^{-2}$ . Les valeurs théoriques sont  $9.7 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \mu\text{m}^{-2}$  et  $5.7 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \mu\text{m}^{-2}$  pour 12 MC de MgO (équivalent à 2.5 nm). Ceci amène à la conclusion que la conduction dans la configuration antiparallèle est bien plus efficace que ce que prévoit la théorie. Il faut donc envisager des mécanismes de conduction supplémentaires.

Ensuite, pour des tensions négatives, les conductances P et AP ont la même variation. Il en résulte une TMR qui varie peu avec la tension. Par contre, pour les tensions positives, la conductance AP croît plus vite que la conductance P. Elle la dépasse pour une tension

de 1.8 V. Il en résulte un inversement du signe de la TMR. A quel paramètre peut on relier cette valeur caractéristique ? Une hypothèse peut être le bas de la bande  $\Delta_1$  des spins minoritaires. En effet, si on regarde la densité d'états en  $k_{\parallel} = 0$ , on remarque que le bas de la bande  $\Delta_1$ , pour les spins minoritaires, se trouve exactement à +1.8 eV. Rappelons, que, à tension nulle ou très faible, la conductance AP est gouvernée par la symétrie  $\Delta_5$  puisque le Fe ne présente pas d'états  $\Delta_1$  minoritaires. Cependant, si on augmente l'énergie des électrons jusqu'à 1.8 eV, alors un nouveau canal de conduction de symétrie  $\Delta_1$  s'ouvre (fig.(6.11) et cette symétrie est connue pour être peu atténuée dans la barrière. Ainsi, la conductance AP dépasse la conductance P. Cependant, nous avons remarqué que cette particularité à haute tension n'est pas une caractéristique systématique. Sa présence ou non d'un échantillon à l'autre dépend de paramètre dont nous ne réussissons pas à déterminer l'origine. C'est pourquoi, nous n'étudierons plus ce point dans la suite même s'il est présent.



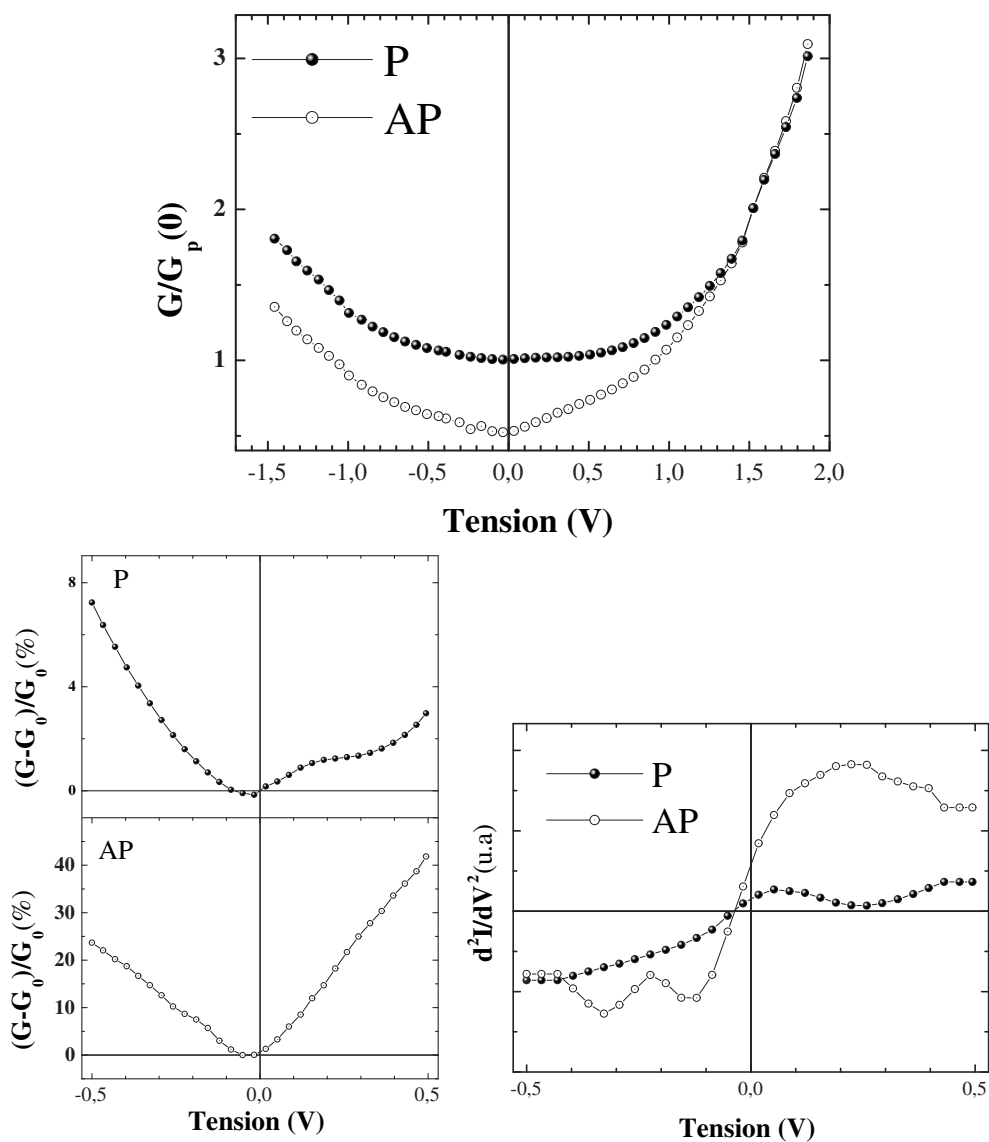
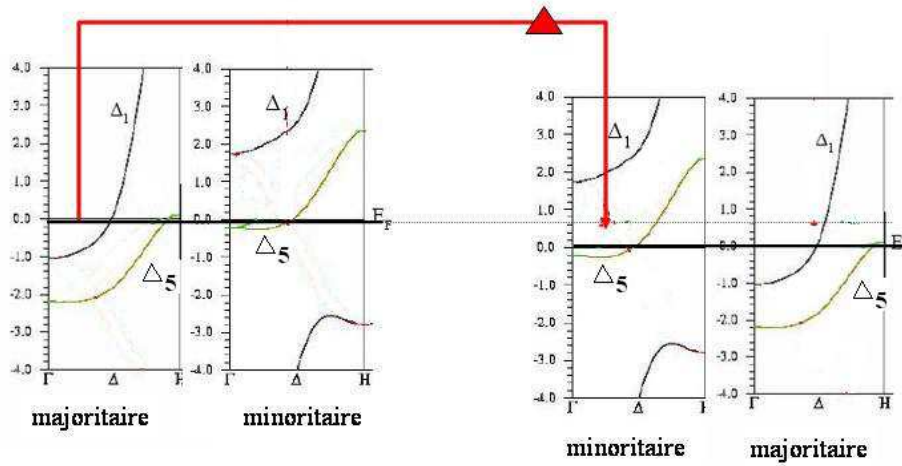


FIG. 6.10: En haut : conductances parallèle et antiparallèle normalisées pour une jonction Fe(50nm)/MgO(3nm)/Fe(10nm). En bas : variation relative des conductances à faible tension et dérivées correspondantes.

## Configuration AP $V < 1.8V$



## Configuration AP $V > 1.8 V$

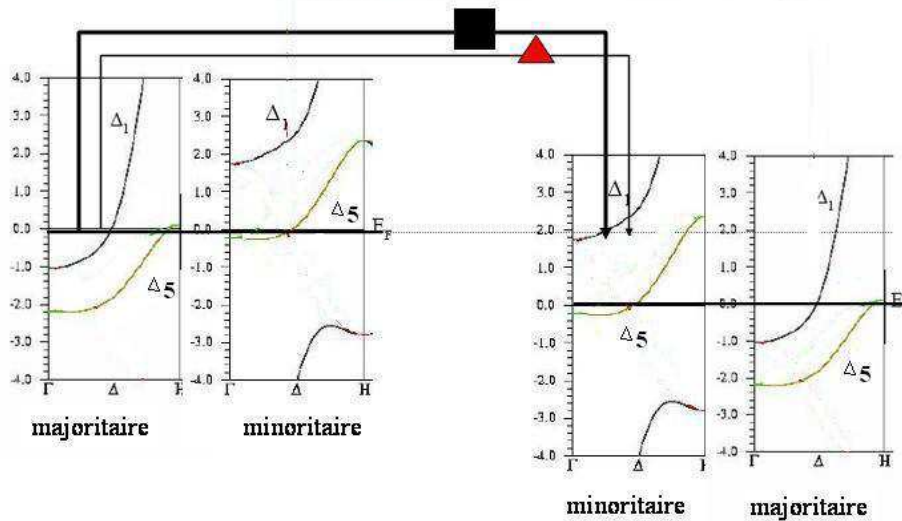
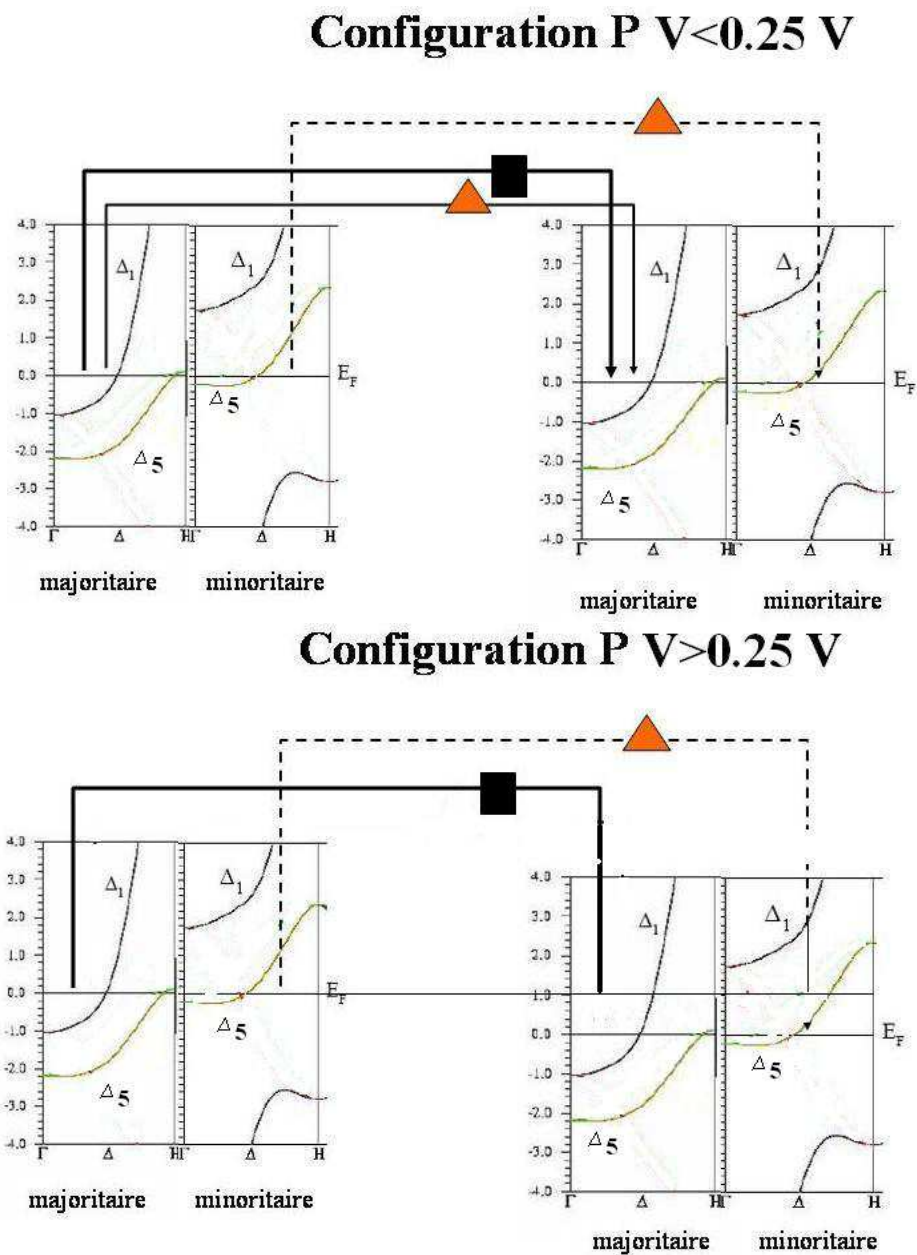


FIG. 6.11: Représentation schématique des canaux de conduction tunnel dans la configuration antiparallèle pour une tension inférieure (en haut) et supérieure (en bas) à 1.8 V. Les différents symboles représentent les différentes symétries des états de Bloch. Les carrés représentent la symétrie  $\Delta_1$ , les triangles, la symétrie  $\Delta_5$ .

En s'intéressant au détail de la conductance aux faibles tensions ( $\pm 0.5$  V), on peut y voir de nouvelles manifestations de la densité d'états du Fe. La figure (6.10) présente les variations relatives des conductances normalisées, c'est-à-dire l'écart de la conductance avec sa valeur à tension nulle divisée par sa valeur à tension nulle. D'abord, la variation relative de  $G_P$  est d'environ 8% dans cette gamme de tension, tandis qu'elle est d'environ 40% pour  $G_{AP}$ . Ainsi, la diminution de la TMR avec la tension provient de cette forte augmentation de la conductance antiparallèle. En ce qui concerne la conductance parallèle plus en particulier, on observe un minimum local à  $V=+0.25$  V. Une interprétation relative à la densité d'états du Fe est alors envisageable. Elle consiste à considérer le haut de la bande  $\Delta_5$  pour les électrons majoritaires qui se situe à  $+0.3$  eV, d'après les calculs théoriques. Lorsque l'énergie des électrons chauds majoritaires qui sortent de la barrière dépasse le haut de cette bande  $\Delta_5$ , alors le canal de conduction associé à cette symétrie disparaît (fig.(6.12)). Dans ce cas, la présence de ce minimum démontre la contribution des électrons de symétrie  $\Delta_5$ , au courant tunnel dans la configuration parallèle malgré la forte épaisseur d'isolant. Ceci est donc synonyme d'un filtrage imparfait de la barrière et peut expliquer pourquoi une TMR inférieure d'un ordre de grandeur aux prédictions théoriques est mesurée.



**FIG. 6.12:** Représentation schématique des canaux de conduction tunnel dans la configuration P pour une tension inférieure (en haut) et supérieure (en bas) à 0.25 V. Les différents symboles représentent les différentes symétries des états de Bloch. Les carrés représentent la symétrie  $\Delta_5$ , les triangles, la symétrie  $\Delta_1$ .

Avec ce premier échantillon, nous avons prouvé que nous étions capable d'élaborer des jonctions épitaxiées présentant une valeur de TMR très élevée à température ambiante relativement aux jonctions élaborées à base de barrière amorphe d'alumine. A cette époque

des recherches, ceci est déjà un exploit en soi car la littérature fait mention de 88 % à l'ambiante pour l'équipe japonaise de S.Yuasa [153] pour des jonctions totalement épitaxiées. Un mois plus tard après l'obtention de nos résultats, la même équipe publie une valeur de 180% pour le même type de jonctions : Fe(100 nm)/MgO(3 nm)/ Fe(10 nm)<sup>1</sup>. Les principales différences proviennent (i) d'un dépôt à 473 K de l'électrode supérieure (ii) de l'aire de leurs jonctions tunnel qui est environ 400 fois plus faible que les nôtres. Les défauts qui peuvent alors jouer sur les mécanismes tunnel sont moins nombreux et assurent une qualité de transport plus grande. Le prochain objectif sera donc, à l'éclairage de ces résultats, d'améliorer la qualité morphologique de l'électrode supérieure.

### 6.2.3 Influence de l'augmentation de l'épaisseur de Fe sur les mécanismes tunnel dépendant du spin

Le premier paramètre que nous faisons varier est l'épaisseur de la couche supérieure de Fe que l'on fait passer de 10 nm à 17 nm. Toutes les conditions d'élaboration sont identiques excepté l'épaisseur de l'électrode. Le résultat est flagrant comme le montre la figure (6.13). Nous sommes passés d'une magnéto-résistance maximum de 100% à 155%. On peut écarter tout argument mettant en cause la qualité d'élaboration des jonctions car pour les deux échantillons, le rendement de fonctionnement des jonctions est proche de 75% avec des résistances équivalentes pour des tailles de jonctions équivalentes. De plus, pour les différentes jonctions, on observe une dispersion du maximum de la TMR inférieure à 10%. Ainsi, les mesures de TMR reflètent les propriétés intrinsèques des jonctions et ne sont pas dues à des artefacts comme des problèmes d'inhomogénéité du transport tunnel sur la surface de la jonction. Regardons à présent plus en détail les changements observés sur les mécanismes tunnel.

---

<sup>1</sup>Outre l'obtention de forte valeur de TMR aux faibles tensions, ce travail est remarquable car il apporte la preuve expérimentale des interférences entre les états tunnel en observant des oscillations de TMR en fonction de l'épaisseur. Bien que ces oscillations aient été prévues par les calculs, les théoriciens restaient sceptiques quant à leur possibilité d'être observées expérimentalement.

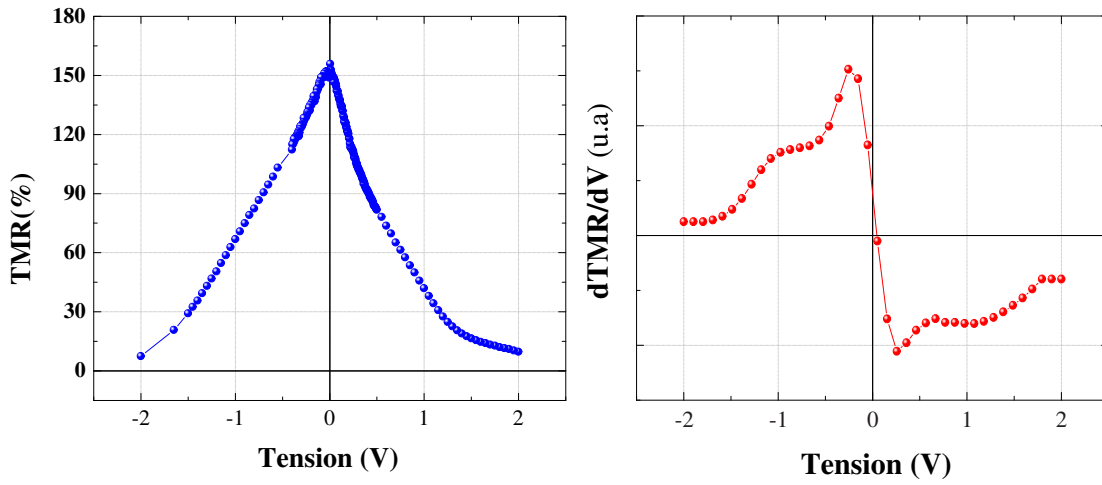
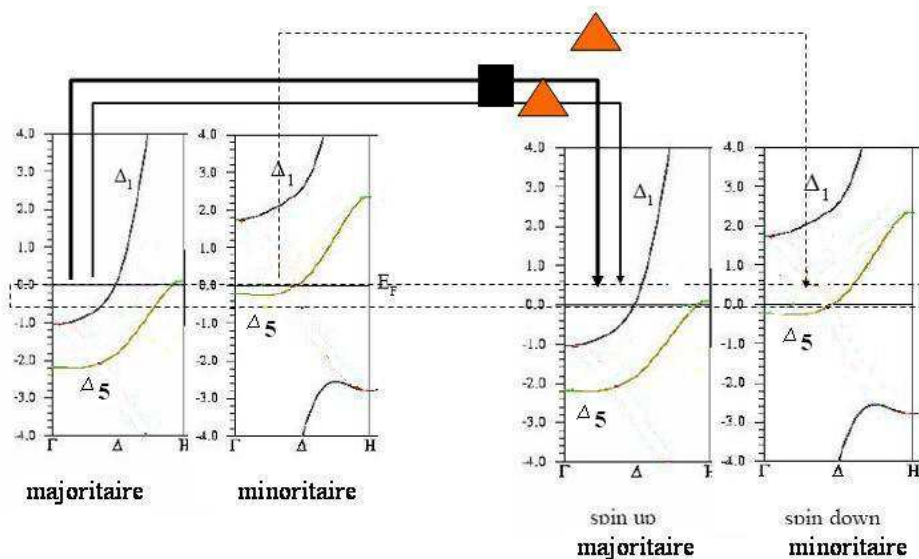


FIG. 6.13: *Dépendance en tension de la TMR pour une jonction Fe(50nm)/MgO(3nm)/Fe(17nm) et dérivée correspondante.*

La figure 6.13 montre une courbe  $TMR(V)$  quasi-symétrique.  $V_{1/2}$  vaut -1 V pour les tensions négatives et 0.7 V pour les tensions positives. Cette symétrie est d'autant plus visible sur la dérivée de la TMR. Elle présente en particulier, deux épaulements aux alentours de  $\pm 1$  V. Ils peuvent être reliés au bas de la bande  $\Delta_1$  des électrons de spin majoritaire comme illustré à la figure 6.14. L'inversion à 1.8 V de la TMR n'est plus observée. Une TMR résiduelle relativement grande persiste à forte tension. Elle s'élève à 10% à 2 V et à 8% à -2V.

### Configuration P $V < 1V$



### Configuration P $V > 1V$

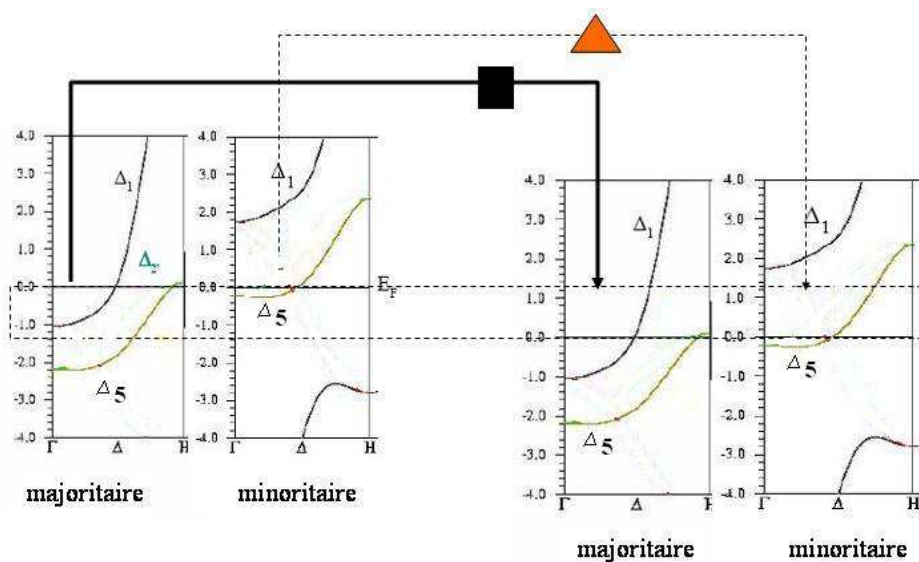
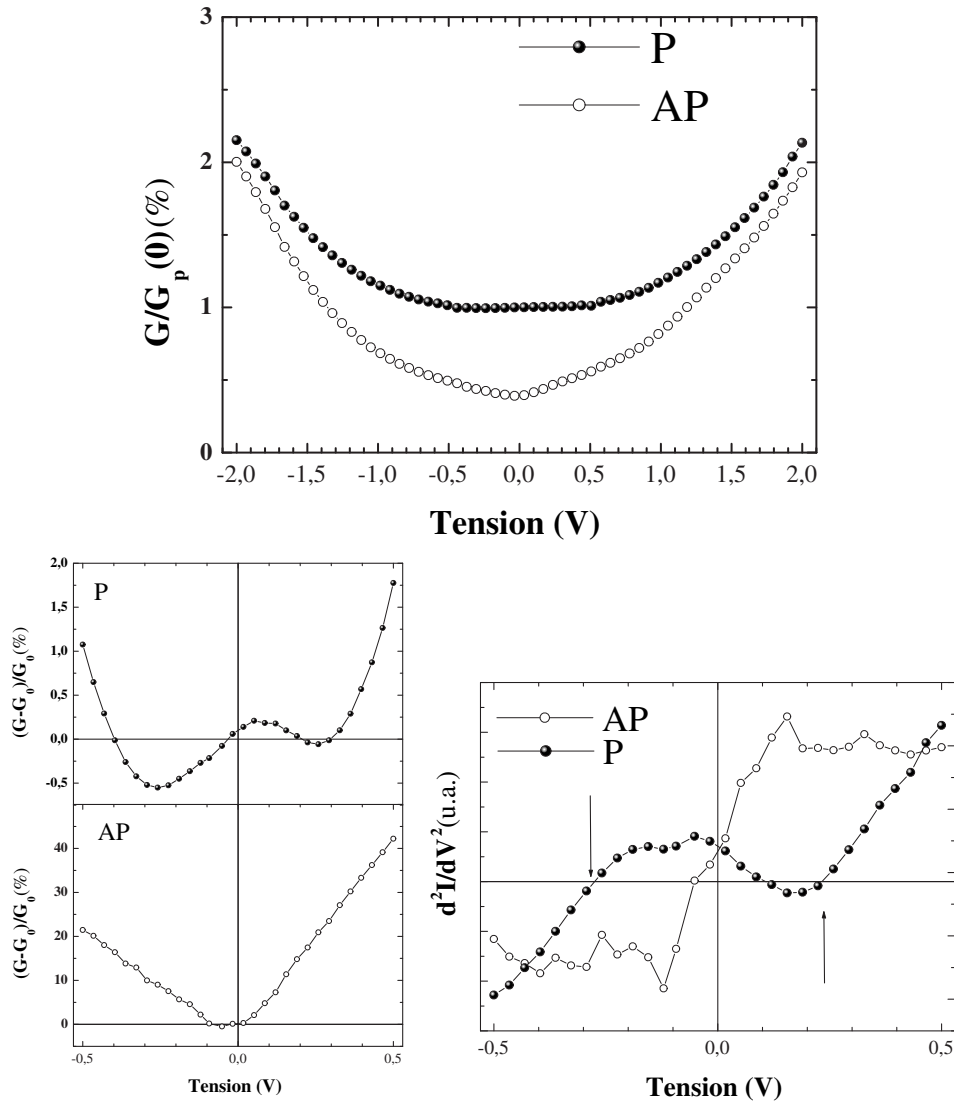


FIG. 6.14: Représentation schématique des canaux de conduction tunnel dans la configuration P pour une tension inférieure (en haut) et supérieure (en bas) à 1V. Les différents symboles représentent les différentes symétries des états de Bloch. Les carrés représentent la symétrie  $\Delta_1$ , les triangles, la symétrie  $\Delta_5$ .

L'analyse de la conductance aux fortes tensions (fig. 6.15) donne un comportement asymptotique identique pour les conductances parallèle et antiparallèle. En ramenant à l'unité de surface,  $G_P$  proche de 0 V vaut  $6.8 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \mu m^{-2}$  et  $2.7 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \mu m^{-2}$  pour  $G_{AP}$ . Ainsi, si on compare par rapport à l'échantillon précédent de plus faible épaisseur, l'origine de l'augmentation de la TMR provient de l'augmentation de  $G_P$ .



**FIG. 6.15:** En haut : conductances parallèle et antiparallèle normalisées pour une jonction  $Fe(50nm)/MgO(3nm)/Fe(17nm)$ . En bas : variation relative des conductances à faible tension et dérivées correspondantes.

Attardons-nous sur les conductances à faible tension. La variation relative de la conductance P est toujours faible, de l'ordre de 2%. Ce qui change, par rapport à l'échantillon précédent est la présence de deux minima locaux symétriques (-0.28 V et 0.25 V) nette-



ment mis en exergue par l'annulation de la dérivée à ces mêmes valeurs de tension. L'interprétation de l'origine de ces minima reste la même que celle mentionnée auparavant et schématisée à la figure 6.12, à savoir le haut de la bande de symétrie  $\Delta_5$ . En augmentant l'épaisseur de l'électrode supérieure de Fe, on se rapproche d'une électrode ayant les propriétés du volume comme l'électrode inférieure. Ainsi, cette similitude des deux électrodes se reflète dans les propriétés de transport. En ce qui concerne la conductance antiparallèle, aucun changement significatif n'est observé. La variation relative tourne autour de 40% et la variation quasi linéaire est maintenue.

Nous avons remarqué sur la dérivée de la courbe de TMR(V), deux épaulements à  $\pm 1$  C. Ces caractéristiques à  $\pm 1$  V ne sont pas observées sur les courbes de conductance ni même sur leur dérivées car les variations de conductance pour ces tensions sont trop rapides. Ces caractéristiques sont observables sur la courbe de TMR qui est reliée à la différence de conductance. Lorsqu'on soustrait les conductances, on élimine les contributions qui varient rapidement avec la tension et on dégage des caractéristiques qui varient plus lentement.

Faisons le point sur les résultats issus de l'étude de cette structure Fe(50 nm)/MgO/Fe(17 nm). Nous avons vu, en comparant avec la structure précédente ayant une électrode supérieure moins épaisse (10 nm) :

- (i) l'augmentation du maximum de TMR, conséquence de l'augmentation de la conductance parallèle
- (ii) une symétrisation de la courbe TMR(V)
- (iii) l'apparition d'épaulement à une tension de  $\pm 1$  V pouvant correspondre au bas de la bande  $\Delta_1$
- (iv) une conductance parallèle présentant deux minima locaux en tension dont l'origine est le haut de la bande  $\Delta_5$

#### 6.2.4 Influence du recuit modéré de l'électrode supérieure

La qualité de l'électrode supérieure semble avoir un rôle non négligeable comme nous venons de le voir. Une façon d'améliorer sa morphologie est d'effectuer un recuit post-croissance. La croissance du Fe sur l'oxyde est tridimensionnelle à l'ambiante, pour une épaisseur suffisante de Fe, les îlots coalescent. Si on effectue un recuit, le risque majeur est de voir des îlots se reformer. Ceci aurait pour conséquence de détériorer la morphologie plutôt que de l'améliorer. Pour palier à cela, nous effectuons un recuit non pas après le dépôt de Fe mais après le dépôt de la première couche de Co (pour mémoire, l'empilement complet est Fe(50 nm)/MgO(3nm)/Fe(17 nm)/Co(20 nm)/V(10 nm)/Co(6 nm)). Ainsi, la bicouche supérieure, alors épaisse de 37 nm, a très peu de chance de former des îlots lorsqu'on recuit à température modérée. Le seul inconvénient dans ce protocole se situe au niveau de l'interdiffusion entre les deux matériaux constitutifs. En effet, la température d'interdiffusion se situe aux alentours de 570 K comme il a été montré au chapitre 4. Par

conséquent, le recuit ne peut se faire au delà de cette température. On choisit donc de recuire, en suivant en RHEED, à une température légèrement inférieure.

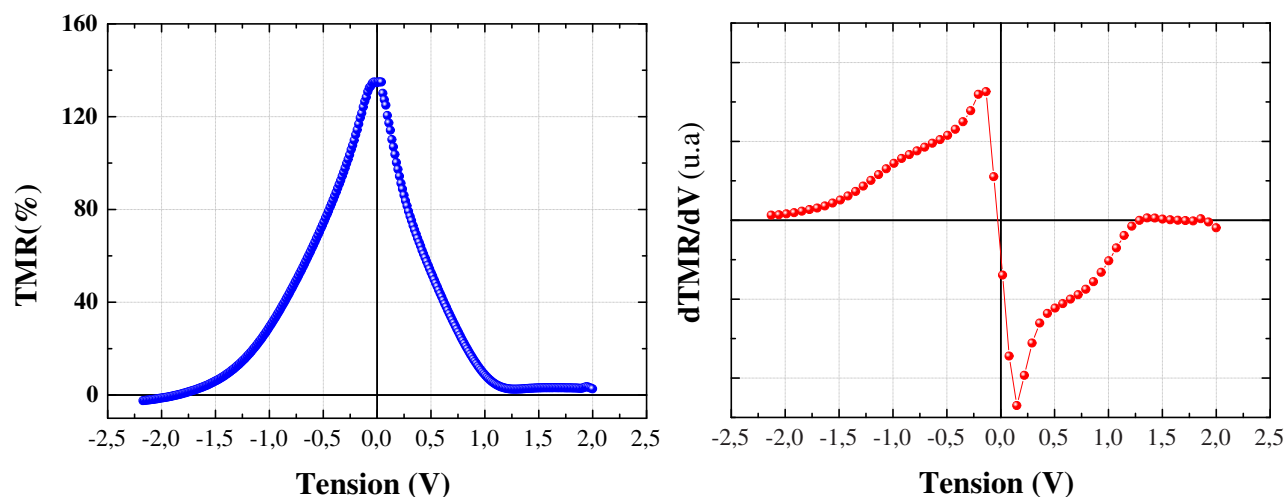
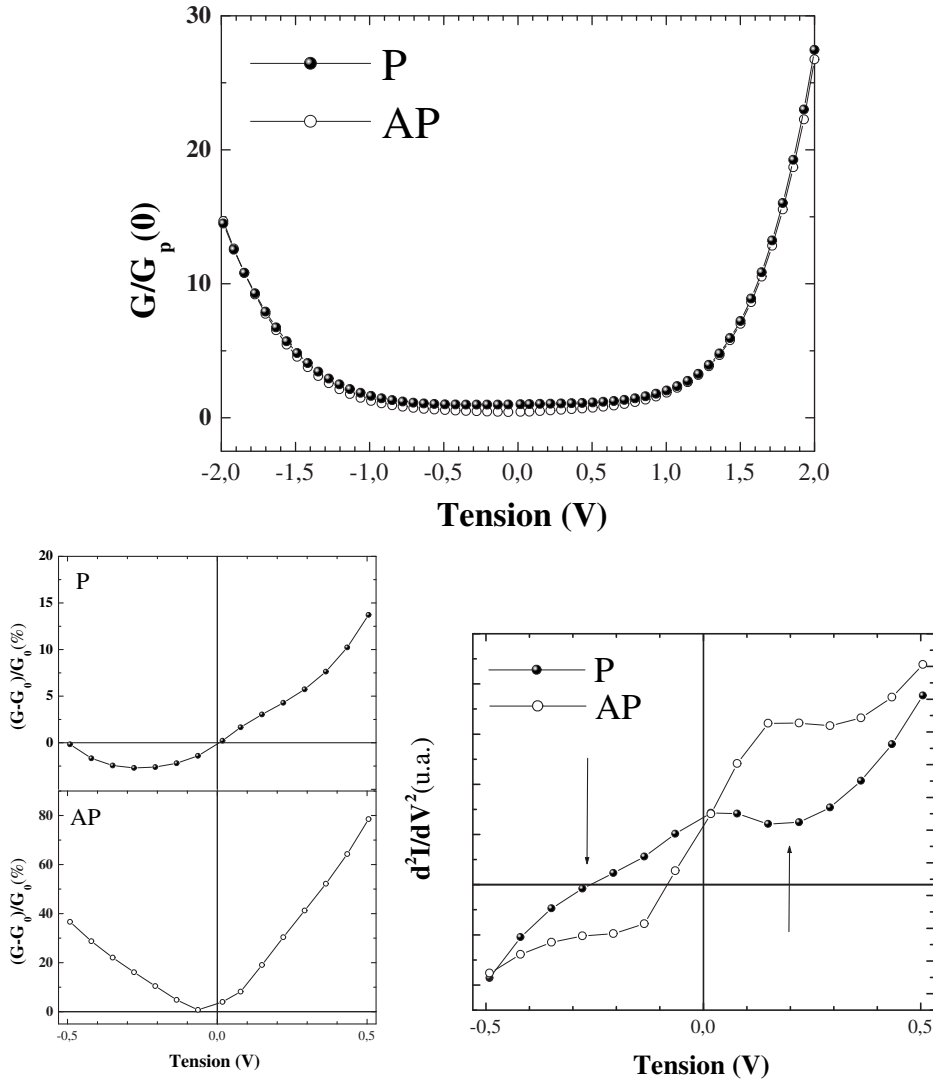


FIG. 6.16: Dépendance en tension de la TMR pour une jonction  $Fe(50\text{ nm})/MgO(3\text{ nm})/Fe(17\text{ nm})$  recuite à  $570\text{ K}$  et dérivée correspondante.

Pour cet échantillon, la dépendance en tension de la TMR est représentée à la figure(6.16. A tension quasi nulle, le maximum de la TMR s'élève à 135 %. L'allure générale n'est pas différente de l'échantillon précédent, non recuit. La dérivée est d'allure très similaire avec toujours la présence des épaulements en  $\pm 1\text{ V}$ . Cependant, en regardant de plus près, on remarque quelques différences. D'abord, la décroissance en tension est plus rapide comme en témoignent les valeurs de  $V_{1/2}$  :  $-0.56\text{ V}$  et  $+0.33\text{ V}$  (pour mémoire, les valeurs précédemment obtenues étaient  $-0.7$  et  $1\text{ V}$ ).



**FIG. 6.17:** En haut : conductances parallèle et antiparallèle normalisées pour une jonction  $Fe(50\text{ nm})/MgO(3\text{ nm})/Fe(17\text{ nm})$  recuite à 570 K . En bas : variation relative des conductances à faible tension et dérivées correspondantes.

L'examen de la conductance (fig. 6.17) montre une variation très rapide aux fortes tensions, indépendante de la configuration d'aimantations, comme si de nouveaux mécanismes de conduction apparaissaient. Au contraire, son comportement en tension apparaît constant aux faibles tensions. Les conductances surfaciques valent  $1.3 \cdot 10^{-10} \Omega \cdot \mu m^{-2}$  pour la configuration parallèle et  $5.7 \cdot 10^{-11} \Omega \cdot \mu m^{-2}$  pour la configuration antiparallèle. Cette forte résistance a été observée par d'autres groupes travaillant sur des jonctions totalement épitaxiées et effectuant au moins un recuit à 473 K [154–156]. La résistance de la jonction a été multipliée par un facteur 1000. Gardons à l'esprit cette augmentation forte de la résistance de jonction que nous discuterons par la suite.

Enfin, aux faibles tensions, la variation relative de la conductance  $P$  est forte (20%) en comparaison avec les variations observées pour les jonctions précédentes. On observe toujours les deux caractéristiques correspondant au haut de la bande  $\Delta_5$ . La variation relative de la conductance antiparallèle a été multipliée par deux seulement. Elle présente les mêmes variations linéaires que pour les échantillons précédents.

En résumé, le recuit à 570 K de Fe(50 nm)/MgO(3 nm)/Fe(17 nm)/Co(20 nm), en comparaison avec le même échantillon non recuit a pour effet :

- (i) de ne pas modifier la forte valeur de TMR qui reste proche de 140%.
- (ii) de diminuer la conductance surfacique d'un facteur mille
- (iii) de permettre de sonder la densité d'états tunnel en  $k_{\parallel} = 0$  de l'électrode supérieure
- (iv) de rendre la croissance de la conductance aux fortes tensions plus rapide. De nouveaux mécanismes de conduction sont activés.

### 6.2.5 Etude en température

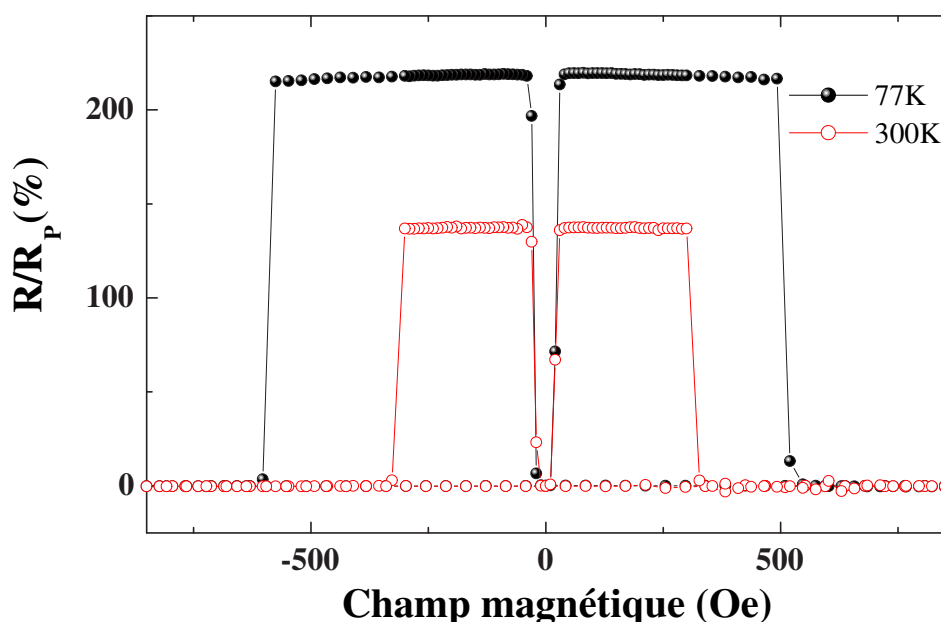
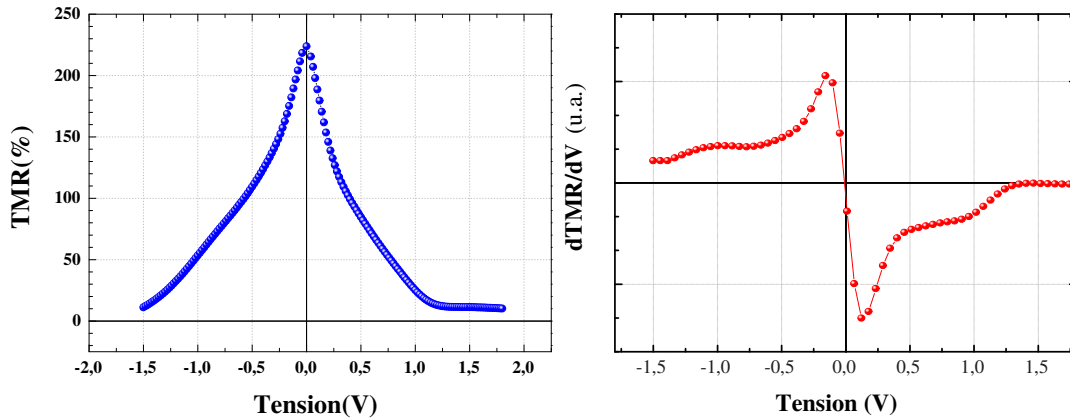


FIG. 6.18: Variation de la résistance avec le champ magnétique appliqué d'une jonction Fe(50 nm)/MgO(3 nm)/Fe(17 nm) recuite à 570 K et mesurée à 77 K et à 300 K.

La dépendance en température de la magnétorésistance tunnel est riche d'informations sur les processus inélastiques. De plus, l'analyse à basse température permet de faire ressortir les caractéristiques liées à la structure électronique car les quasi-particules (phonons ou magnons) sont "gelées". Nous avons réalisés des mesures à la température de

l'azote liquide. La figure 6.18 montre les cycles de résistance en champ magnétique pour la température ambiante et pour 77 K. La résistance est plus grande ainsi que le champ coercitif à basse température. La dépendance en tension de la TMR à 77 K est représentée à la figure 6.19. Le maximum de TMR est de 230 %. Le comportement en tension à basse température n'est guère différent de celui à l'ambiante comme en témoigne l'allure de la dérivée.



**FIG. 6.19:** *Dépendance en tension de la TMR pour une jonction Fe(50nm)/MgO(3nm)/Fe(17nm) recuite à 573 K et dérivée correspondante. La température de mesure est 77 K.*

Les variations des résistances avec la température sont représentées à la figure 6.20. De façon générale, la résistance diminue quand la température augmente et la TMR suit la même variation. Ce comportement est bien connu et réside dans les mécanismes inélastiques qui sont activés thermiquement. Plus la température augmente, plus les mécanismes de conduction supplémentaires se mettent en place à travers des interactions avec des magnons et des phonons ce qui a pour effet de faire diminuer la résistance. Entre autres, les mécanismes principaux sont le retournement de spin et la diffusion inélastique (sans spin-flip) par interactions avec les phonons.

La figure (6.20) révèle que la résistance AP décroît plus rapidement avec la température que la résistance P. Ce comportement a déjà été observé auparavant dans l'étude de ce système [151]. Il s'interprète en terme de symétrie des états impliqués dans la transport. Nous avons vu que la conductance P est gouvernée par le canal majoritaire composé des électrons principalement de symétrie  $\Delta_1$ . Cette symétrie est insensible aux mécanismes de retournement de spin car aucun état accepteur de même symétrie et minoritaire n'est disponible (demi-métallicité du Fe au regard de cette symétrie). Pour la résistance antiparallèle et aux très faibles tensions, les excitations d'onde de spin générées à l'interface de l'électrode collectrice peuvent exister. Les mécanismes de spin flip sont autorisés car, que les électrons soient majoritaires ou minoritaires dans l'électrode émettrice, ils peuvent se retourner puisqu'ils trouveront toujours un état accepteur dans l'électrode réceptrice. Ceci

est valable pour des énergies proches du niveau de Fermi. Ainsi, grâce aux mécanismes activés thermiquement, la conductance AP augmente avec la température.

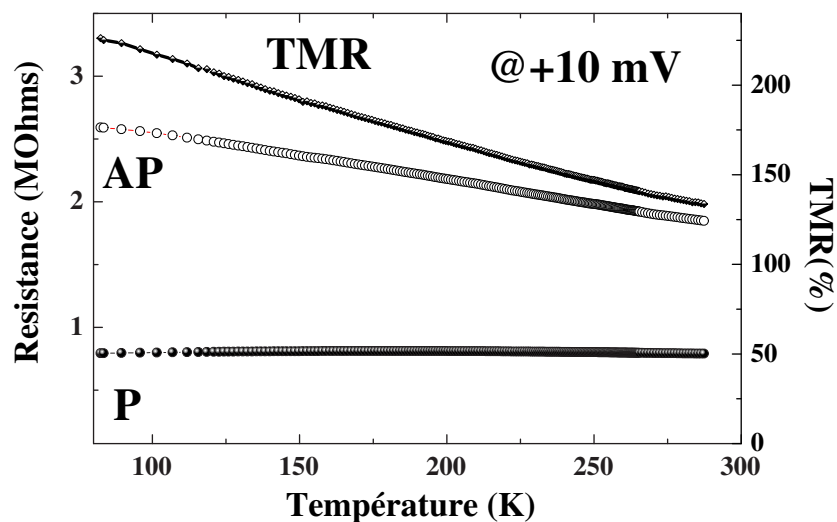


FIG. 6.20: Variation de la résistance avec la température pour les deux configurations d'aimantations et TMR correspondante pour une jonction  $Fe(50\text{ nm})/MgO(3\text{ nm})/Fe(17\text{ nm})$  recuite à 570 K et pour une tension appliquée aux bornes de la jonction de + 10 mV.

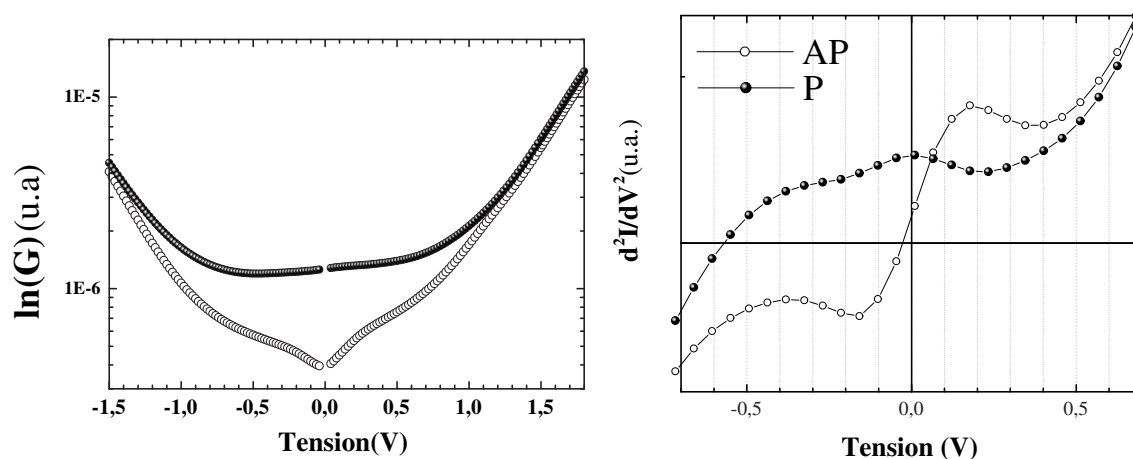


FIG. 6.21: A gauche : conductances parallèle et antiparallèle à 77 K, pour une jonction  $Fe(50nm)/MgO(3nm)/Fe(17nm)$  recuite à 573 K. Le lecteur prendra garde à l'échelle logarithmique. A droite, dérivées correspondantes

J'aimerais attirer l'attention sur une caractéristique de la conductance antiparallèle, particulièrement bien mise en évidence par le graphique en échelle logarithmique (fig.

6.21). Il s'agit de la présence de ce que l'on appelle la Zero Bias Anomaly (ZBA) qui est une diminution significative de la conductance aux très faibles tensions ( $\pm 200mV$ ). Cette anomalie est connue et a plusieurs origines. Le transport tunnel direct élastique peut être assisté par des mécanismes dus aux interactions entre les électrons qui tunnelent et les magnons et les phonons dans le volume des électrodes ferromagnétiques et à l'interface FM/I ainsi qu'à l'intérieur de la barrière isolante. La présence d'impuretés dans la barrière peut également rendre compte de phénomènes de transport tunnel indirect. Enfin, puisque la structure électronique dépend de l'énergie, les mécanismes dépendant de la tension peuvent lui être reliés. La présence d'un état d'interface, par exemple, peut grandement jouer sur le comportement en tension [157]. Certains de ces mécanismes sont activés thermiquement. Pour mettre en évidence ces mécanismes, on trace l'écart relatif des conductances pour deux températures différentes (fig.6.22).

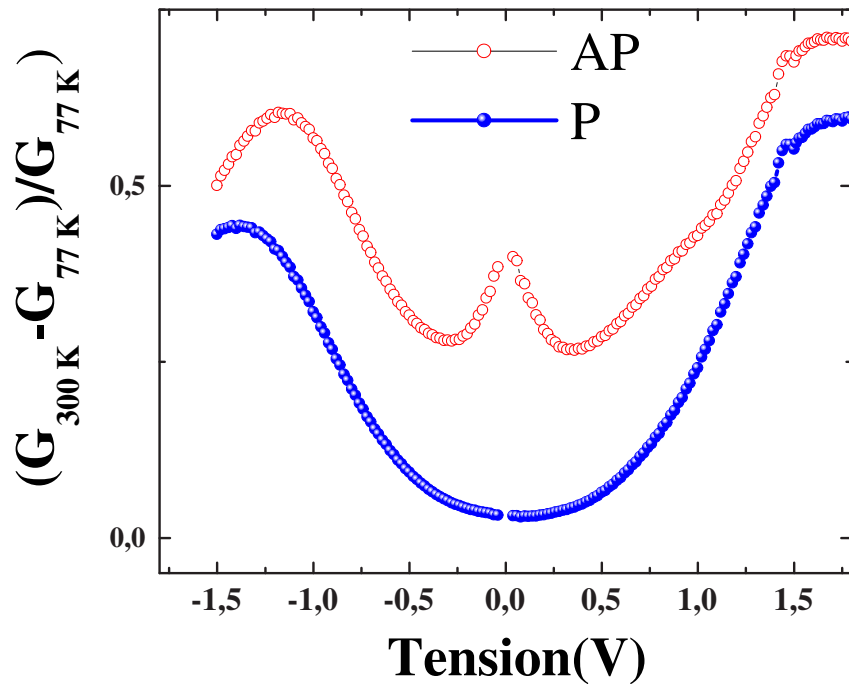


FIG. 6.22: Dépendance en tension de l'écart relatif en température des conductances pour une jonction  $Fe(50nm)/MgO(3nm)/Fe(17nm)$  recuite à 573 K.

Ce qui frappe au premier abord sur cette figure, aux faibles tensions, est la différence de comportement net pour les deux configurations d'aimantations. On observe, pour le canal AP, une forte augmentation de l'écart relatif quand la tension diminue. Ceci est synonyme de mécanismes fortement dépendant de la température aux basses tensions. En revanche, sur cette même gamme de tension, la configuration P varie beaucoup moins. Elle a un comportement en température parabolique typique d'une conductance purement élastique [158]. L'existence de deux types de comportement, fonction de la configuration

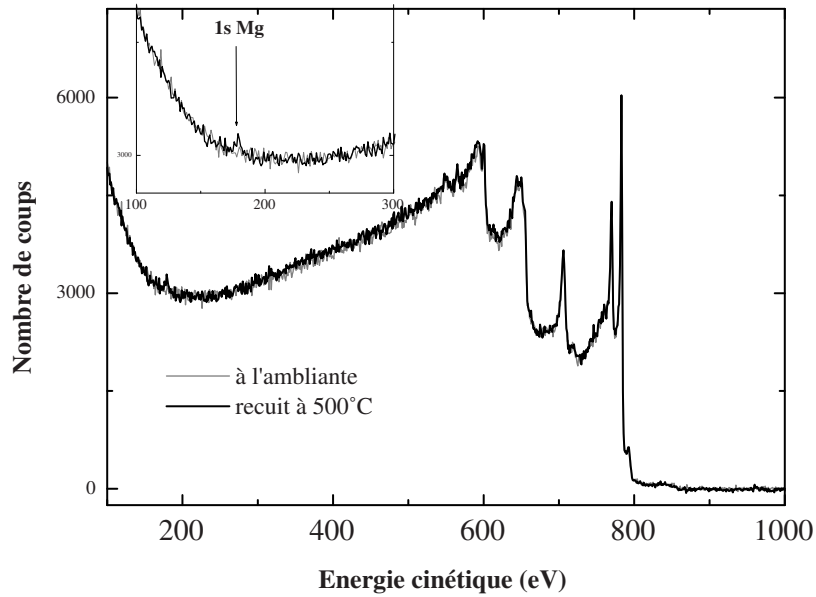
d'aimantations, n'a jamais été observée sur les jonctions à base de barrière amorphe où la ZBA est observée pour les configurations P et AP. Ici, dans le cas de jonctions épitaxiées, l'interprétation n'est pas aisée. Nous n'arrivons pas à mettre en avant un mécanisme en particulier plutôt qu'un autre qui puisse répondre clairement à cette différence de comportement.

Nous venons donc, de part ces mesures en température, de mettre en évidence la différence de nature des mécanismes dépendant de la tension pour les deux canaux P et AP. Pour identifier et caractériser clairement ces mécanismes il faudrait réaliser des mesures à 1-10K afin de geler complètement les mécanismes inélastiques. Puisqu'ils dépendent de la qualité de la barrière et de ces interfaces, il serait intéressant de refaire des mesures sur l'échantillon non recuit afin de faire une comparaison. L'interprétation reste une question ouverte à ce jour.

### **6.2.6 Influence du recuit élevé sur les propriétés de filtrage**

Afin d'aller plus loin, nous tentons d'améliorer davantage la qualité de notre électrode supérieure. Nous avons expliqué, à la section précédente, que le risque d'un recuit trop haut est la formation d'îlots. Une façon simple d'observer la formation de ces îlots est de suivre le recuit en XPS. Lorsque ces îlots commencent à se former, ils laissent apparaître des zones de la barrière non recouverte. Ces zones sont détectables en XPS et plus particulièrement par analyse du pic 1s du Mg dont la section efficace est très forte pour le rayonnement  $K_\alpha$  de l'anode Al. Par ce biais, une amorce de démouillage a lieu pour une température de 640 K comme le montre la figure 6.23. Ainsi, cette température est la limite supérieure de recuit. Pour réaliser notre échantillon, nous effectuons un recuit de 640 K après le dépôt de l'électrode de 17 nm. Nous suivons l'évolution des clichés RHEED sans jamais dépasser la température critique. Une fois le recuit terminé, une vérification en XPS est faite.





**FIG. 6.23:** Spectres XPS d'une couche de 17 nm de Fe d'épaisseur à l'ambiante déposée sur 3 nm de MgO puis recuite à 770 K permettant d'observer une amorce de démouillage grâce à l'apparition du pic 1s de Mg.

Les mesures de transport des jonctions obtenues à partir de ces tricouches recuites à 640 K donnent une TMR maximum de 135%. Le recuit de l'électrode supérieure n'a donc pas pour effet d'augmenter la TMR. L'examen de la courbe TMR(V) (fig.6.24) montre de grandes différences par rapport à l'échantillon recuit à 573 K. tout d'abord, l'allure générale apparaît plus symétrique. Ensuite, la décroissance en tension est plus rapide comme en témoigne les valeurs de  $V_{1/2}$  de -0.37 V et +0.27 V. Enfin, il n'y a pas d'inversion de signe de la TMR et la dérivée ne montre plus de caractéristiques à  $\pm 1$  V.

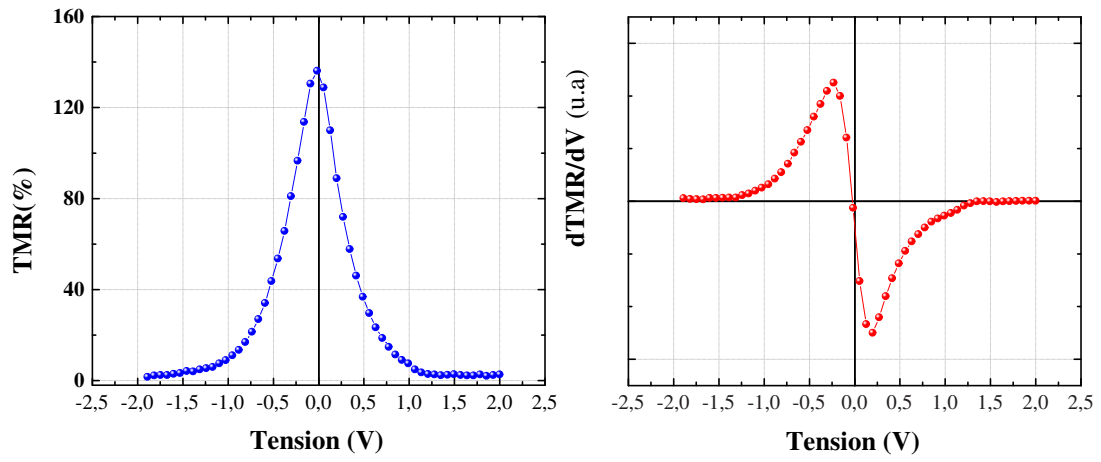
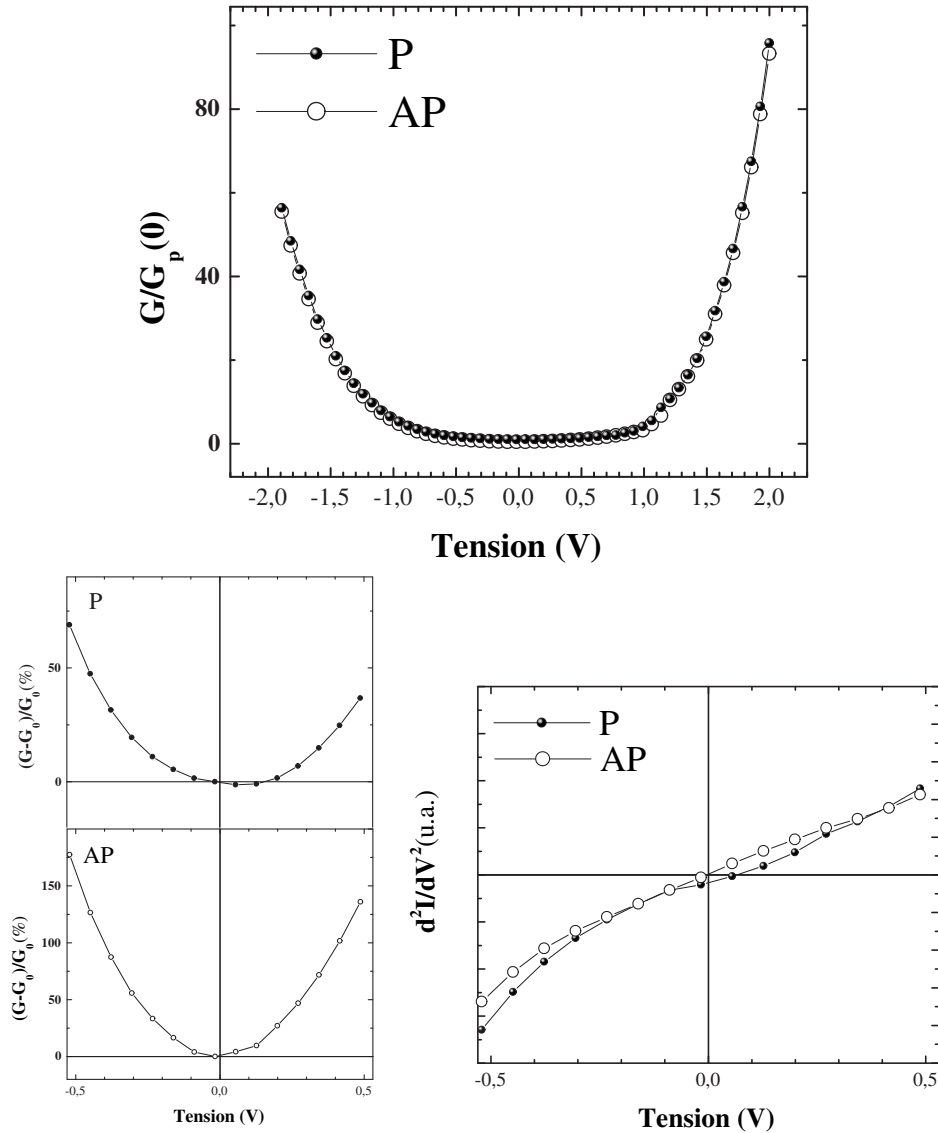


FIG. 6.24: Dépendance en tension de la TMR pour une jonction  $Fe(50\text{ nm})/MgO(3\text{ nm})/Fe(17\text{ nm})$  recuite à 640 K et dérivée correspondante.



**FIG. 6.25:** *En haut : conductances parallèle et antiparallèle normalisées pour une jonction Fe(50 nm)/MgO(3 nm)/Fe(17 nm) recuite à 640 K .En bas : variation relative des conductances à faible tension et dérivées correspondantes.*

Sur une large gamme de tension, la conductance présente la même allure que pour l'échantillon précédent. Cependant, aux faibles tensions, les conductances sont fortement modifiées (fig. 6.25). La conductance parallèle ne montre plus de caractéristiques des états  $\Delta_5$  et la conductance antiparallèle a perdu sa variation linéaire. Des mécanismes de conduction supplémentaires ont pris place. Ainsi, toutes les caractéristiques de structure de bande du Fe à  $k_{\parallel} = 0$  ne sont plus visibles. On peut envisager des phénomènes de diffusion aux interfaces. Les modifications de conduction ont lieu pour les tensions positives et négatives, ce qui signifie que les deux électrodes et interfaces Fe/MgO et MgO/Fe sont

équivalentes face à ces mécanismes additionnels. Ceci signifie également que ce n'est pas la morphologie de la couche supérieure qui intervient. Nous pouvons supposer que le recuit à haute température a eu des effets sur tout l'empilement Fe/MgO/Fe et en particulier sur la barrière. Les interfaces ont pu être modifiées et le désordre dans la barrière augmenté.

En résumé, le recuit à 640 K de l'électrode supérieure a plusieurs conséquences sur les propriétés de transport tunnel :

- (i) le maximum de la TMR n'est pas augmenté mais reste toutefois conséquent
- (ii) toutes les preuves du filtrage en spin ne sont plus observées
- (iii) La TMR décroît très rapidement avec la tension et donc s'annule pour des tensions faibles (environ 1 V)
- (iv) des canaux parasites de forte conduction sont observés

### 6.2.7 Influence de la température de dépôt de la barrière

Pour trouver l'origine de ces modes de conduction additionnels, nous envisageons de modifier les propriétés de la barrière. Outre l'amélioration de la qualité cristallographique de la couche de Fe, le recuit à haute température a pu, en contrepartie, modifier la qualité de la barrière et/ou les interfaces. Afin de tester cette hypothèse, nous décidons de déposer la barrière à plus haute température. On peut supposer deux conséquences liées à l'augmentation de la température de dépôt qui sont une réactivité aux interfaces entre les atomes de Fe et d'O du MgO augmentée ainsi que la création de lacunes dans la barrière. L'oxyde est alors déposé à 473 K. Ensuite, l'électrode supérieure de 17 nm d'épaisseur est déposée à l'ambiante et non recuite, afin de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois.

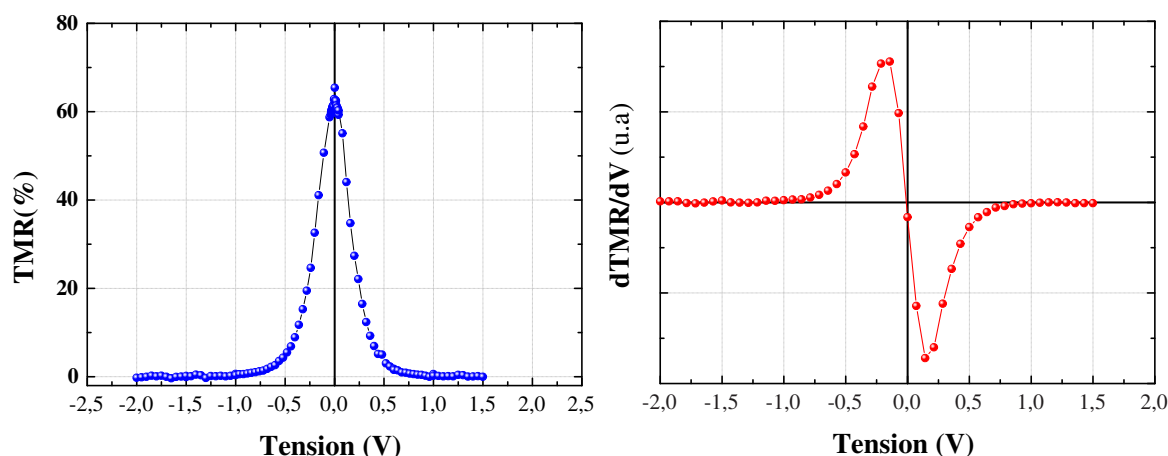


FIG. 6.26: *Dépendance en tension de la TMR pour une jonction Fe(50 nm)/MgO(3 nm)/Fe(17 nm) dont la barrière à été déposée à 473 K et dérivée correspondante.*

L'influence des conditions de dépôt de la barrière sur les propriétés de transport est clairement visible. La TMR est réduite d'un facteur 2 aboutissant à 70 %. La décroissance

de la TMR avec la tension est très rapide comme en témoignent les valeurs de  $V_{1/2}$  de -0.22 V et 0.16 V. L'allure de la dépendance en tension ainsi que celle de sa dérivée (fig.6.26) rappelle fortement celles obtenues pour la jonction précédente (fig.6.24). De même, les conductances ont le même comportement. Aux fortes tensions, on observe une augmentation drastique de la conductance. Aux faibles tensions, on observe le même comportement hyperbolique pour la conductance P et la conductance AP. Les variations relatives atteignent un facteur 1000. Les canaux de conduction parasites sont très efficaces. Tous ces comportements, à l'amplitude près, sont visibles sur la jonction recuite à 640 K. On peut donc en déduire que des canaux de conduction additionnels sont créés lors du recuit.

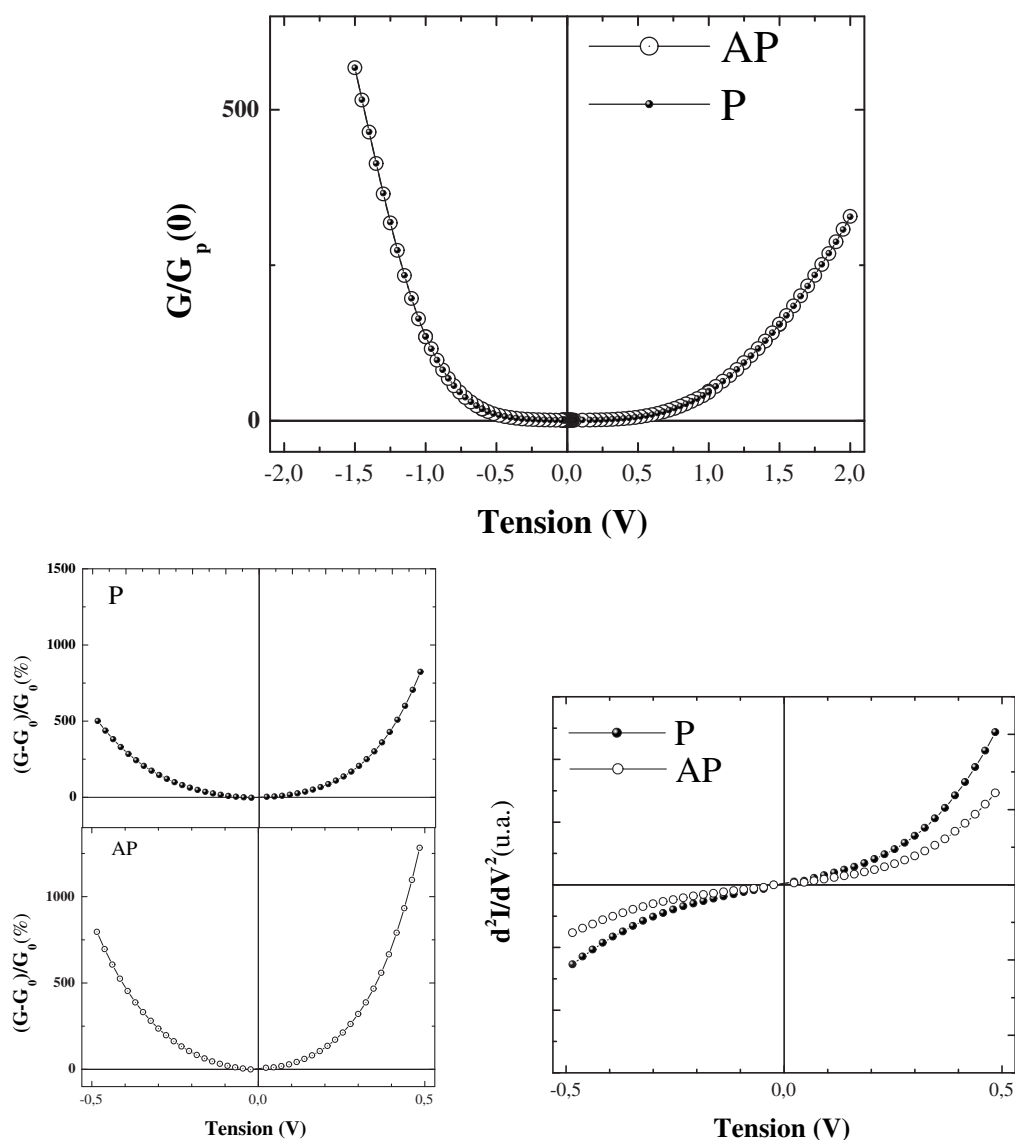


FIG. 6.27: En haut : Conductances parallèle et antiparallèle normalisées pour une jonction  $Fe(50nm)/MgO(3nm)/Fe(17nm)$  dont l'oxyde à été déposé à 473 K . En bas : variation relative des conductances à faible tension et dérivées correspondantes.

Tsymbal *et al.* [159] ont étudié l'influence du degré de désordre de la barrière sur les propriétés du transport tunnel. Ils ont mis en évidence certains phénomènes que l'on retrouve ici. Avant tout, ils montrent que le désordre dans la barrière crée des états électroniques dans l'isolant. D'un point de vue phénoménologique, le processus tunnel est assisté par ces états électroniques proches du niveau de Fermi. Le désordre crée des canaux de très forte conduction. L'intensité de la conduction est proportionnelle au désordre dans la barrière. De plus, le désordre entraîne des phénomènes de diffusion aux interfaces et à l'intérieur de l'isolant. On observe alors un mélange des  $k_{\parallel}$  ainsi qu'un mélange des

états dans la barrière, le moment transverse n'est plus conservé. Finalement, la TMR est fortement réduite.

Nous pouvons également supposer que les interfaces ont subi des changements de structure électronique, conséquence de liaisons chimiques modifiées. Nous avons vu que les interfaces jouent un rôle très important dans le transport tunnel car c'est l'endroit où se fait le raccordement des fonctions d'onde. Si les interfaces sont modifiées, le raccordement se fait plus ou moins bien et l'efficacité d'injection/extraction des électrons peut être altérée (chapitre 2). Il en résulte une diminution de la TMR.

Nous avons observé, dans l'étude de l'échantillon précédent, une perte de l'information sur le  $k_{\parallel} = 0$ , ainsi que la génération de canaux de fortes conduction. Les tendances de la dépendance en tension pour la TMR et la conductance rappellent celles observées ici dans le cadre d'une barrière où des défauts sont en plus grand nombre. Cependant, bien que le recuit à 640 K puisse générer des défauts dans la barrière de type lacunes, la TMR reste très élevée. On peut donc supposer qu'il y a compétition entre une amélioration de la qualité de l'électrode supérieure qui ferait augmenter le maximum de TMR et des phénomènes parasites induits par les défauts dans l'isolant qui auraient tendance à diminuer cette grandeur.

En résumé, nous venons de montrer que les traitements thermiques sont néfastes au transport tunnel filtré en spin qui ont pour conséquence l'apparition de canaux de conduction parasites. La diffusion des électrons qui tunnelent aux interfaces ou dans la barrière, entraîne un mélange des états. La symétrie est brisée. Or il s'agit d'un paramètre primordial à l'obtention de propriétés tunnel optimales.

## 6.2.8 Influence de la nature chimique d'une des interfaces

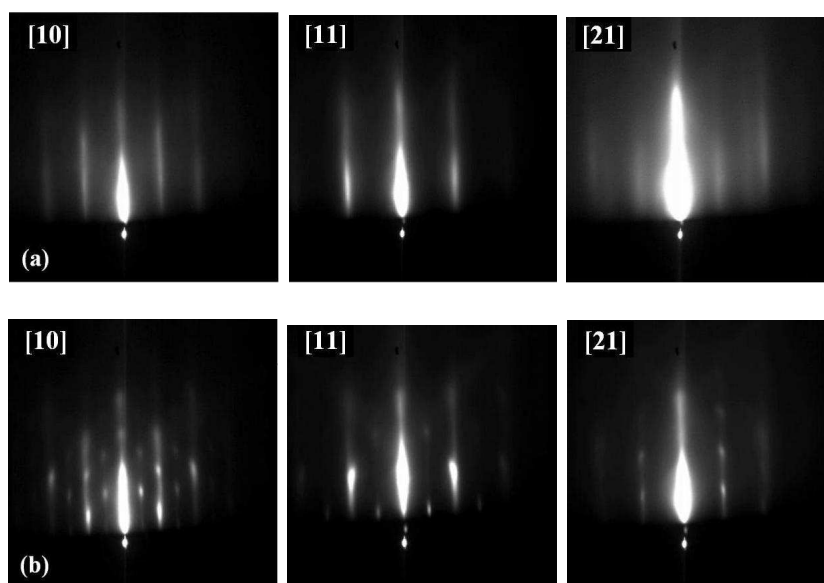
Les nombreux exemples du chapitre d'introduction ont été donnés pour illustrer l'importance du rôle de la nature chimique sur les propriétés tunnel. Nous avons montré que nous étions capables d'obtenir des jonctions tunnel ayant des propriétés de filtrage en spin en bon accord avec la théorie. Elles peuvent nous servir d'échantillon de référence. Notre but ici est de modifier volontairement l'interface et de voir l'influence sur les processus tunnel. Nous avons choisi de travailler avec l'oxygène à l'interface car la littérature nous donne une assise théorique [23]. D'autre part, l'oxygène est un des polluants en général très efficace sur les métaux de transition 3d.

### *Elaboration de l'échantillon*

Les résultats du quatrième chapitre ont révélé que le Fe n'est pas oxydé lorsqu'il est recouvert de MgO. Ici, nous voulons étudier l'influence d'une couche d'oxygène à l'interface Fe/MgO. Pour polluer volontairement notre électrode inférieure de Fe, nous utilisons l'oxydation thermique qui consiste à mettre en contact la surface métallique avec

du gaz d' $O_2$  moléculaire. L'objectif des expériences suivantes est d'obtenir une quantité d'oxygène de l'ordre de la monocouche.

Il est important de signaler que l'oxydation est faite dans la chambre d'analyse qui est différente de la chambre de dépôt avec une bouteille d' $O_2$  moléculaire. La figure 6.28 regroupe les clichés RHEED observés sur une surface de Fe artificiellement polluée pendant 10 minutes sous une pression d' $O_2$  gazeux de  $P = 1.10^{-8}$  Torr dans l'enceinte. Après recuit à 730 K, on observe la cristallisation d'un composé n'ayant pas la structure du Fe.



**FIG. 6.28:** Clichés RHEED observés sur une surface de Fe artificiellement polluée pendant 10 minutes sous une pression d' $O_2$  gazeux de  $P = 1.10^{-8}$  Torr. (a) à l'ambiante, (b) après recuit à 730 K.

Nous optimisons le temps d'oxydation en contrôlant la quantité d'oxygène adsorbé grâce au pic 1s de l'O en spectroscopie X. Nous utilisons pour référence l'aire du pic 1s de l'O obtenue pour deux monocouches de MgO. D'après ces mesures-étalon, le temps adéquat pour obtenir une monocouche d'O adsorbé est de 3 minutes sous une pression partielle d' $O_2$  gazeux de  $P = 5.10^{-6}$  Torr (correspondant à une pression de  $P = 1.10^{-8}$  Torr dans l'enceinte.). Pour cette expérience, nous obtenons les clichés RHEED de la figure 6.29.



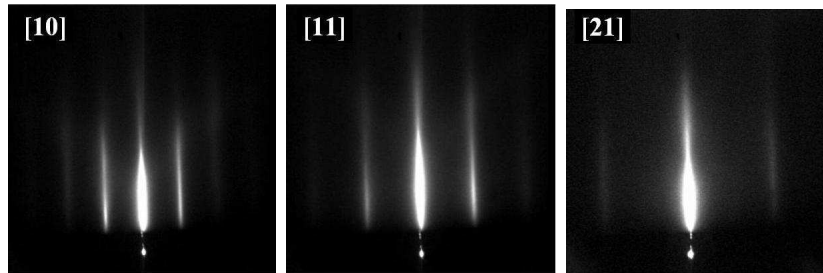


FIG. 6.29: Clichés RHEED observés sur une surface de Fe artificiellement polluée pendant 3 minutes sous une pression partielle d'O<sub>2</sub> gazeux de  $P = 1.10^{-8}$  Torr.

D'après ces clichés, on remarque que le réseau est le même que pour le Fe avant exposition à l'oxygène. Ceci signifie que le réseau de l'oxygène adsorbé est le même que celui du Fe c'est-à-dire un réseau carré en 2 dimensions. C'est le seul renseignement que l'on peut obtenir à partir de ces clichés. La position exacte des atomes d'O ne peut pas être déterminée exactement car ils peuvent être situés soit "on-top" les atomes de Fe soit dans les sites interstitiels. Dans les deux cas, les mêmes clichés RHEED seront observés. La référence [160] qui propose le même type d'expérience, donne les atomes d'O dans les sites interstitiels de Fe. Si on balaie la surface de l'échantillon, on remarque des zones qui donnent des clichés de type 6.28(a) et des clichés du type 6.29(b). Ceci traduit une certaine inhomogénéité à l'échelle de tout l'échantillon (2 cm x 2 cm).

Il reste à vérifier la croissance de la barrière sur cette couche polluée. Les oscillations RHEED observées au cours du dépôt (fig. 6.30) témoignent d'une croissance bidimensionnelle comme celle observée sur la couche tampon propre.

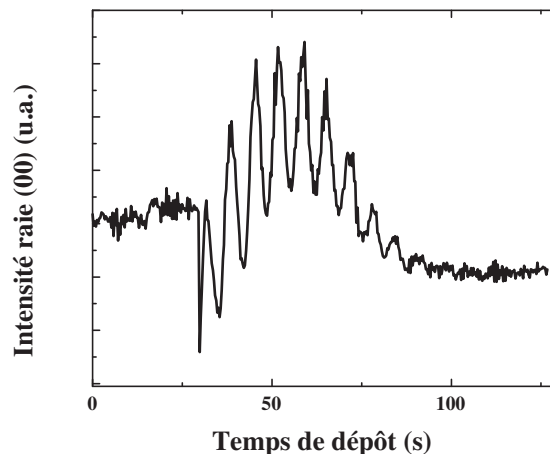


FIG. 6.30: Oscillations d'intensité RHEED observées sur la raie (00) lors de la croissance de MgO sur une couche de Fe polluée artificiellement avec de l'oxygène.

### Mesures de transport

Les mesures de transport des jonctions fabriquées à partir de cet échantillon montrent une variation de la résistance en fonction du champ appliqué (fig.6.31) à 10 mV. L'amplitude est cependant faible puisqu'une TMR de seulement 6% est obtenue. La dispersion des résultats sur toute la plaquette de jonctions est faible. Le maximum de TMR varie de 6 à 8 %, preuve d'une certaine homogénéité.

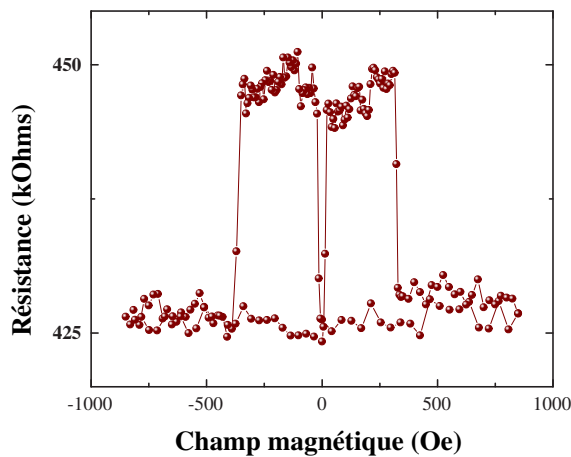


FIG. 6.31: Variation de la résistance avec le champ magnétique appliqué d'une jonction  $Fe(50\text{ nm})/MgO(3\text{ nm})/Fe(17\text{ nm})$  soumise à une différence de potentiel de +10 mV et dont l'électrode inférieure a été polluée en oxygène (voir texte pour les détails).

Les comportements en tension de la conductance sont similaires pour les configuration parallèle et antiparallèle (fig. 6.33). Les dérivées qui suivent une loi linéaire nous indiquent que les conductances sont paraboliques en fonction de la tension. Ce type de comportement est équivalent à celui déterminé par Simmons [158] ou Brinkman [161] à partir d'un modèle des électrons libres et une barrière trapezoïdale.

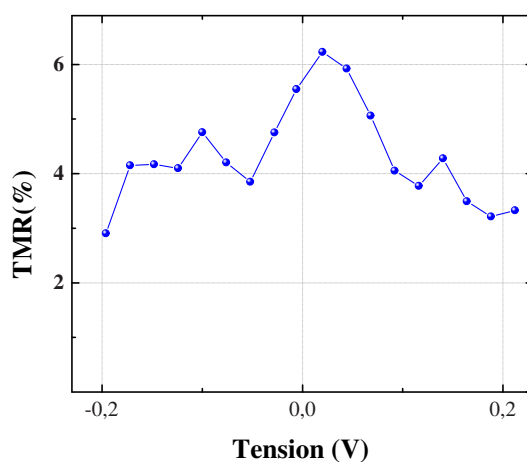


FIG. 6.32: Dépendance en tension de la TMR pour une jonction  $Fe(50nm)/MgO(3nm)/Fe(17nm)$  dont l'électrode inférieure a été polluée en oxygène ( voir texte pour les détails).

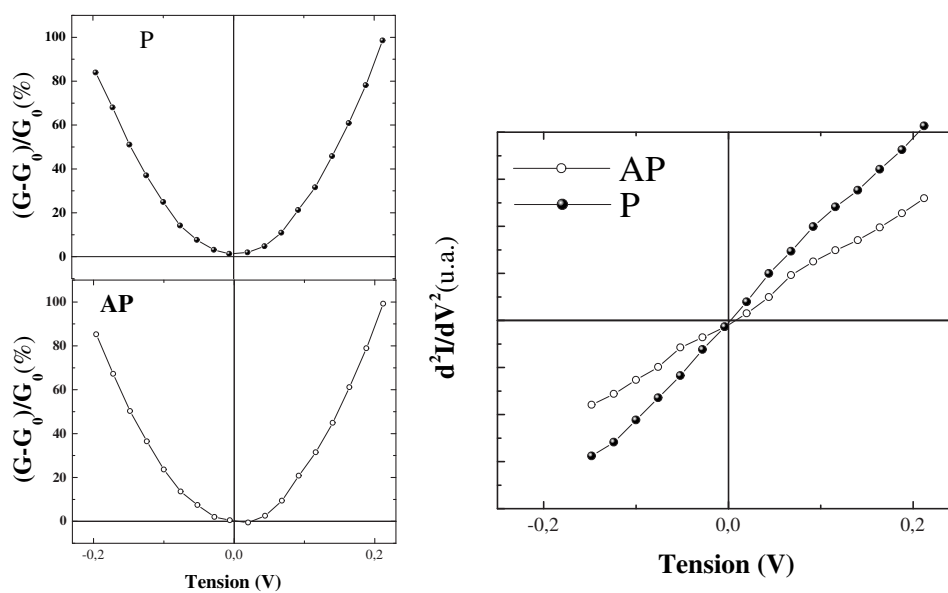


FIG. 6.33: Variation relative des conductances à faible tension pour une jonction  $Fe(50nm)/MgO(3nm)/Fe(17nm)$  dont l'électrode inférieure a été polluée en oxygène ( voir texte pour les détails) et dérivées correspondantes.

Il n'y a donc plus aucun filtrage de la part de la barrière, le comportement tunnel est équivalent à celui d'une jonction avec barrière amorphe.

## 6.2.9 Discussion des résultats et conclusion

Le contrôle des paramètres de croissance et de la chimie des interfaces nous a permis dans un premier temps d'obtenir des jonctions de qualité remarquable (100 % de TMR à l'ambiante). Bien que cette valeur soit bien supérieure en comparaison à celles obtenues pour des jonctions à base de barrière isolante amorphe, elle reste faible par rapport à celle annoncée par la théorie. Cet échantillon nous sert de référence. A partir de là, nous avons étudié les propriétés du transport tunnel en fonction des paramètres structuraux de l'électrode supérieure et de la barrière.

Nous avons mis clairement en évidence l'ouverture et/ou la fermeture de canaux de conduction en fonction de la tension. En analysant le diagramme des bandes du Fe bcc et en s'appuyant sur le filtrage décrit par la théorie, nous avons réussi à les relier aux différentes symétries des états de Bloch du Fe. En effet, les épaulements de la TMR en  $\pm 1$  V peuvent être expliqués par le bas de bande  $\Delta_1$ . Un autre effet de bande est la présence de minima de la conductance parallèle dont l'origine se trouve dans le haut de la bande de symétrie  $\Delta_5$ .

Une des caractéristiques des courbes TMR(V) en fonction des différents traitements des échantillons est leur asymétrie par rapport à l'origine des tensions malgré des électrodes de même nature. Notre objectif a été de réduire cette asymétrie en augmentant l'épaisseur de l'électrode supérieure. La conséquence directe est un rapprochement des propriétés électroniques du volume qui peuvent être sondées par le biais de la courbe TMR(V). On observe alors des phénomènes de filtrage identiques indépendamment du sens d'injection des électrons dans la jonction. De plus, la TMR est largement augmentée, puisqu'une valeur maximum de 155% est obtenue à température ambiante. Par ailleurs, nous avons observé une symétrisation des courbes de TMR et une diminution du paramètre  $V_{1/2}$  pour les différents recuits. Les mécanismes qui en sont à l'origine ne sont pas encore bien compris.

Ensuite, nous avons testé l'influence du recuit des tricouches Fe/MgO/Fe sur les mécanismes tunnel. Nous espérons qu'un recuit après dépôt de l'électrode supérieure augmenterait sa qualité structurale et augmenterait ainsi la magnétorésistance tunnel. Cependant, les mesures ne confirment pas cette hypothèse. Le traitement thermique a plusieurs conséquences. D'abord, un recuit modéré à 573 K n'augmente pas la TMR et multiplie par un facteur mille la résistance des jonctions. Cette forte résistance a été observée par d'autres groupes travaillant sur des jonctions totalement épitaxiées et effectuant au moins un recuit à 473 K [154–156]. L'origine de cette augmentation peut être la structure chimique de MgO. Lorsqu'on évapore cet oxyde par bombardement électronique, on observe au spectrographe de masse, la présence de dioxygène. Celui-ci est alors pompé hors de l'enceinte et ne fera pas partie du constituant final MgO. Il existe alors des lacunes dans l'isolant. Ce nombre de lacunes est sûrement très faible car l'étude de la stœchiométrie par Auger de la barrière ne les révèle pas. On peut donc envisager un oxyde très faiblement sous stœchiométrique et donc présentant des lacunes au sein du matériau. Ces lacunes permettent le

déplacement des constituants. Le recuit à 573 K aurait alors pour effet une réorganisation des constituants par le déplacement, la migration de certains types d'atomes à travers les lacunes. Une conséquence serait une meilleure organisation chimique de la barrière "en volume" au détriment de l'interface inférieure qui présenterait un certain déficit d'atomes. Ceci va, *a priori*, à l'encontre de nos mesures XPS (présentées au chapitre 4) réalisées sur 2 monocouches de Fe recouverts de 2 monocouches de MgO. Après un recuit de cette structure à 573 K, nous n'avons observé aucune modification des spectres. Nous avons conclu à une stabilité de l'interface lors du recuit. Il faut rester prudent dans la comparaison avec cette expérience puisque le comportement chimique de 2 MC de MgO peut être différent de 15 MC (3 nm). A ce stade, nous ne pouvons en dire plus et des expériences complémentaires sont à envisager.

En outre, nous avons montré l'importance des interfaces dans les mécanismes tunnel. D'une part, la température de dépôt de la barrière joue un rôle important puisque de nombreux effets sont observés. Il se manifestent par une perte de mémoire du vecteur d'onde  $k_{\parallel}$  et par la naissance de canaux de forte conduction. Les conséquences du désordre sont néfastes pour les performances de la jonction car le maximum de TMR est réduit et la décroissance avec la tension est très rapide. Tous ces comportements permettent d'expliquer ceux observés sur les tricouches recuites. En effet, le recuit peut entraîner des modifications de la structure de la barrière et/ou des interfaces qui se traduit par une forte augmentation de la résistance des jonctions. L'inconnue reste sur la nature du désordre aussi bien dans la barrière qu'aux interfaces. Une des expériences à réaliser est de déposer 2 MC de MgO sur 2 MC de Fe à 473 K et de faire une étude en XPS au même titre que celle effectuée au chapitre 4. Elle permettrait de savoir si, effectivement, la réactivité du Fe avec les atomes d'oxygène du MgO est accrue. D'autre part, en polluant volontairement l'interface inférieure Fe/MgO avec une monocouche d'oxygène, nous avons observé l'influence énorme de ce plan atomique sur les propriétés tunnel. La magnétorésistance tunnel est réduite à 6% et le filtrage a totalement disparu. Au contraire, on voit apparaître les mêmes comportements que ceux rencontrés pour les barrières amorphes (type électrons libres). Tous les avantages de l'utilisation d'une structure totalement épitaxiée sont alors perdus. Cependant, pour une étude plus précise, il serait intéressant d'étudier les mêmes mécanismes de transport mais pour des quantités moindres d'oxygène à l'interface.

Des inversions de TMR ont été observées à 1.8 V sur plus d'un échantillon pour des tensions tantôt négatives tantôt positives. Nous avons expliqué cette inversion en la reliant à un effet de la densité d'états du Fe puisque le haut de la bande  $\Delta_1$  correspond à 1.8 eV. Cependant, un point d'interrogation subsiste quant aux conditions de reproductibilité.

Par conséquent, après analyse de ces résultats, dans une optique d'utilisation des jonctions comme composant électronique, les meilleurs résultats sont obtenus sur des jonctions sans traitement thermique. En effet, les résistances de jonction sont alors raisonnables, la magnétorésistance est élevée à l'ambiante et sa dépendance en tension montre une dé-

croissance relativement lente.

# Chapitre 7

## Conclusion générale et perspectives

### Conclusion

La symétrie dans un empilement matériau ferromagnétique (FM)/isolant (I) /FM monocristallin entraîne des mécanismes de transport tunnel qui s'écartent de ceux rencontrés dans les systèmes à base de barrière isolante amorphe. L'interface FM/I joue un rôle déterminant dans les systèmes monocristallins car elle est le lieu de raccordement des fonctions d'onde du métal et de l'isolant. La structure électronique des interfaces contrôle le transport tunnel dépendant du spin. Ceci soulève l'importance de leur caractérisation.

Ce travail de thèse va dans ce sens. Sommes-nous capables d'obtenir des interfaces qui se rapprochent des systèmes modèles décrits par la théorie ? Quel est l'écart entre les propriétés déduites de ces modèles et les interfaces réelles ? Quel est l'influence de celles-ci sur les mécanismes tunnel dans des jonctions tunnel totalement épitaxiées ? Ces quelques questions résument nos préoccupations. Rappelons les objectifs fixés au début de ce travail. Avant toute chose, nous devons choisir des matériaux susceptibles de donner de forts effets magnétorésistifs. Notre choix s'est porté d'une part sur le couple NiMnSb/MgO(001) car NiMnSb(001) présente un caractère demi-métallique à basse température et en volume. D'autre part, les métaux de transition Fe et Co sont couramment utilisés comme électrode métallique ce qui justifie leur étude. De plus, il a été montré que les tricouches monocristallines Fe/MgO/Fe(001) [11] et, plus récemment, Co/MgO/Co(001) [23] présentent, en théorie, de fortes magnétorésistances tunnel pour de fortes épaisseurs de l'isolant. Le premier objectif était de savoir si la surface de NiMnSb(001) était demi-métallique ou non avant d'étudier les modifications éventuelles de ce film recouvert de l'isolant MgO(001). Dans la continuité et dans un même esprit d'analyse des interfaces, le but était de sonder les interfaces Co/MgO et Fe/MgO. Un deuxième objectif était relatif à l'étude du transport tunnel dans le système totalement épitaxié Fe/MgO/Fe(001) à l'aide de mesures de magnéto-transport. Enfin, le troisième temps devait être voué au transport tunnel dans le système totalement épitaxié Fe/MgO/NiMnSb(001). Les résultats majeurs de ce travail vont être exposés dans la suite de ce chapitre. Nous donnerons enfin des perspectives y faisant suite.

En préliminaire, nous avons imaginé un protocole expérimental permettant de mesurer la structure électronique résolue en spin proche du niveau de Fermi d'un métal recouvert d'un isolant. Nous avons en effet exploité l'idée simple de mesurer la densité d'états du métal dans le gap de la barrière isolante et ceci n'avait jamais été fait auparavant. Ce protocole a été employé en premier pour sonder la surface de l'alliage NiMnSb(001) puis l'interface NiMnSb/MgO(001). Le film nu présente une structure électronique résolue en spin en accord avec la théorie avec une polarisation en spin au niveau de Fermi de 40% à température ambiante sur toute la zone de Brillouin. La surface n'a donc pas de caractère demi-métallique en accord avec les prédictions théoriques [40]. La couverture d'oxyde sur ce film entraîne des modifications drastiques des propriétés électroniques. La polarisation chute à zéro au niveau de Fermi. Des mesures XMCD, qui ont pour particularité d'être sélectives en élément, ont mis en évidence des changements d'hybridation de l'élément Mn ainsi qu'une baisse nette de l'aimantation qui seraient à l'origine de cette chute de polarisation. Ces résultats rendent le couple NiMnSb/MgO peut compatible avec une insertion dans une jonction tunnel de type NiMnSb/MgO/FM.

Au contraire, l'interface Fe/MgO(001) a un caractère modèle tant du point de vue de la croissance que de point de vue de l'hybridation à l'interface. En effet, la croissance de la barrière est bidimensionnelle et le Fe présente une faible hybridation avec l'oxyde ce qui est en accord avec la théorie [11, 47]. Un autre résultat concordant avec les calculs est le fort moment magnétique mesuré pour un seul plan atomique de Fe en contact avec MgO. La polarisation du Fe à l'ambiante au niveau de Fermi est conservée lorsque celui-ci est recouvert.

La bicouche Co/MgO est également un système modèle car l'hybridation entre le métal et l'isolant est faible. Aucune oxydation du métal n'a été observée à l'interface même pour un seul plan atomique de Co cc en contact avec MgO. Des mesures de dichroïsme circulaire ont permis de montrer que les propriétés magnétiques du Co sont conservées à l'interface.

A la fin de cette première partie, une étude de l'interface Mn/MgO(001), au même titre que les deux précédentes a été réalisée. Les mesures d'absorption et dichroïques ont révélé une oxydation de Mn en contact avec l'oxyde accompagnée d'une forte réduction du magnétisme. Ces résultats font écho à ceux obtenus dans le cadre de l'étude NiMnSb/MgO(001).

Le deuxième temps fort de ce travail réside dans l'étude du filtrage en spin de la barrière MgO dans le système totalement épitaxié Fe/MgO/Fe(001). Tout d'abord, nous avons montré que nous étions capables d'élaborer des tricouches possédant des interfaces de grande qualité. Grâce à un système de piégeage efficace, les interfaces ne sont pas contaminées en carbone. Quant à l'oxygène, il se trouve en quantité adsorbée à la surface du Fe telle qu'elle est à peine détectable en spectroscopie Auger. Une autre technique nous a permis de limiter l'adsorption d'oxygène lors du dépôt par bombardement électronique



de MgO. Toutes ces précautions sont prises de façon systématique dans le but de s'approcher d'interfaces modèles dans un premier temps. Cette bonne qualité des interfaces nous a permis d'obtenir des valeurs de magnétorésistance tunnel de 155 % à l'ambiante et à faible tension. Nous avons clairement mis en évidence des preuves de filtrage en spin de la barrière MgO dans ce système monocristallin dans le régime des fortes épaisseurs et qui sont en accord avec la théorie [11]. Les états de Bloch du Fe sont injectés puis filtrés par l'oxyde de façon différente suivant leur symétrie. L'étude en tension de la conductance a permis d'identifier l'ouverture et la fermeture de canaux de conduction relatifs au diagramme de bande dans la direction  $\Delta$  du Fe. Des effets de bandes de symétrie  $\Delta_1$  et  $\Delta_5$  sont observables sur les courbes de dépendance en tension de la magnétorésistance tunnel et de la conductance. La participation de la symétrie  $\Delta_5$  à la conductance parallèle témoigne d'un filtrage imparfait de la barrière pour une épaisseur de 3 nm.

Ensuite, nous avons étudié l'influence de traitements thermiques sur les mécanismes de filtrage. Un fort recuit de l'électrode supérieure entraîne l'apparition de canaux de conduction additionnels. Le dépôt de la barrière à chaud (473 K) entraîne une forte chute de la magnétorésistance tunnel et une décroissance rapide avec la tension. Par ce traitement, les interfaces peuvent être modifiées ainsi que les propriétés cristallographiques de MgO. On peut alors parler de façon générale de création de désordre. Il modifie fortement les mécanismes tunnel car apparaissent des canaux de conduction parasites par rapport à un système peu désordonné. Une autre observation a été de voir une forte augmentation de la résistance de jonction avec le recuit.

Le troisième temps, fixé au début de ce manuscrit, à savoir la réalisation de jonctions tunnel magnétiques Fe/MgO/NiMnSb a été abordé en fin de thèse mais les résultats n'apparaissent pas du fait du caractère inachevé de l'étude. Les conditions de croissance de la structure Fe/MgO/NiMnSb ont été optimisées et l'étape de fabrication de jonctions tunnel dépassée. Les premières mesures de transport sont restées cependant infructueuses. D'autres tests sont actuellement en cours.

## Perspectives

D'après ce qui précède, le couple NiMnSb/MgO(001) n'est pas approprié à la fabrication de jonctions tunnel du fait de l'oxydation du Mn à l'interface avec l'oxyde. Par conséquent, l'étude de ce système est abandonnée et n'ouvre donc pas de perspectives.

La physique du transport tunnel dans le système Fe/MgO/Fe(001) est riche et complexe. Nous sommes conscients que ce travail soulève beaucoup de questions sans réponse pour le moment. Cependant, un travail rigoureux de croissance et de caractérisation des interfaces nous a permis d'obtenir des jonctions de très bonne qualité. Leurs propriétés physiques montrent un certain accord avec la théorie, bien que celle-ci soit basée sur des systèmes parfaits. Les preuves expérimentales du filtrage sont clairement établies. Il reste difficile de confirmer certaines hypothèses sur les comportements en tension (inversion de

TMR et décroissance en tension) car il est encore rare de trouver des calculs de conductance pour des systèmes hors d'équilibre. Il me semble toutefois important de faire paraître ce travail car il témoigne de la richesse des phénomènes physiques liés à la symétrie et leur sensibilité au désordre. Il ouvre certaines portes vers des voies à explorer grâce à des moyens de caractérisation adaptés à chaque question et apportant des résultats plus quantitatifs.

En particulier, la notion du désordre dans la barrière devra être plus explicite et reliée aux propriétés électroniques de l'isolant. Pour poursuivre ce travail, nous envisageons des expériences de diffraction des rayons X (XRD) en fonction du traitement de l'isolant car elles sont sensibles au désordre structural. Une fois ce désordre quantifié, nous pourrions étudier son influence sur les propriétés électroniques de l'isolant. Ensuite, il sera intéressant d'étudier les modifications de la structure électronique du Fe recouvert d'oxyde lors des traitements thermiques. Afin de se rapprocher des conditions rencontrées dans les jonctions, on choisira une épaisseur d'oxyde de 3nm. Cette étude paraît accessible grâce à la technique de dichroïsme magnétique circulaire (XMCD). En complément, on peut également envisager des mesures de photoémission résolue en spin et *en angle* sur du Fe en fonction de l'épaisseur de MgO et du recuit ou de la température de dépôt du MgO.

Les interfaces Fe/MgO et MgO/Fe sont différentes du point de vue de la morphologie. Par conséquent, les interfaces peuvent être différentes du point de vue de la chimie. Nous avons commencé à étudier l'interface supérieure MgO/Fe dans la même optique que l'interface inférieure Fe/MgO. Les premières tentatives de mesures XPS du Fe déposé sur MgO ont été infructueuses. La prochaine étape est alors d'imaginer un protocole expérimental compatible avec la croissance tridimensionnelle de Fe sur MgO.

En dernier lieu, les expériences avec pollution de l'interface inférieure pourront être reconduites mais cette fois, avec une quantité moindre d'oxygène adsorbé. Une étude concomitante à réaliser est l'adsorption de l'oxygène en présence ou non de C. En effet, nous avons déjà observé que la présence de C à la surface implique l'absence d'O et vice versa. La compréhension des mécanismes d'adsorption des polluants à la surface du Fe peut toujours s'avérer précieuse pour permettre ensuite un contrôle des interfaces.

Toutes les perspectives mentionnées concernant l'étude des interfaces Fe/MgO et MgO/Fe ainsi que l'étude des mécanismes tunnel pourront être élargies au couple Co-MgO. Néanmoins, une difficulté apparaît pour ce système liée à l'épaisseur critique de relaxation de la phase cc à la phase hc pour des épaisseurs de Co(001) faibles (inférieure à 10 monocouches).

# Bibliographie

- [1] M. Jullière, “Tunneling between ferromagnetic films,” *Phys. Lett. A*, vol. 54, p. 225, (1975).
- [2] P. M. Tedrow and R. Meservey, “Spin polarization of electrons tunneling from films of Fe, Co, Ni, and Gd,” *Phys. Rev. B.*, vol. 7, p. 318, (1973).
- [3] R. Landauer, “Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction,” *IBM J. Res. Dev.*, vol. 32, p. 306, (1988).
- [4] M. Büttiker, “Symmetry of electrical conduction,” *IBM J. Res. Dev.*, vol. 32, p. 317, (1988).
- [5] J. C. Slonczewski, “Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier,” *Phys. Rev. B.*, vol. 39, p. 6995, (1989).
- [6] J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, and W. H. Butler, “Validity of the Julliere model of spin-dependent tunneling,” *Phys. Rev. B.*, vol. 56, p. 11827, (1997).
- [7] W. H. Butler, X.-G. Zhang, X.Wang, and J. M. MacLaren, “Electronic structure of FM|semiconductor|FM spin tunneling structures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, p. 5518, (1997).
- [8] J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, W. H. Butler, and X.Wang, “Layer KKR approach to bloch-wave transmission and reflection : Application to spin-dependent tunneling,” *Phys. Rev. B.*, vol. 59, p. 5470, (1999).
- [9] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou, and P. H. Dederichs, “Complex band structure and tunneling through ferromagnet/insulator/ferromagnet junctions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, p. 1088, (2000).
- [10] A. Turner and J. Erksine, “Surface electronic properties of fe(100),” *Phys. Rev. B.*, vol. 30, p. 106601, (1984).
- [11] W.H.Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, “Spin-dependent tunneling conductance of Fe/MgO/Fe sandwiches,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 054416, (2001).
- [12] I. I. Oleinik, E. Y. Tsymbal, and D. G. Pettifor, “Structural and electronic properties of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co magnetic tunnel junction from first principles,” *Phys. Rev. B.*, vol. 62, p. 3952, (2000).
- [13] O. Wunnicke, N. Papanikolaou, R. Zeller, P. H. Dederichs, V. Drchal, and J. Kudrnovsky, “Effects of resonant interface states on tunneling magnetoresistance,” *Phys. Rev. B.*, vol. 65, p. 064425, (2002).

- [14] R. Meservey and P. M. Tedrow, "Spin-polarized electron tunneling," *Phys. Rep.*, vol. 238, p. 173, (1994).
- [15] E. Y. Tsybmal and D. G. Pettifor, "Modelling of spin-polarized electron tunnelling from 3d ferromagnets," *J.Phys. : Condens.Matter*, vol. 9, p. L411, (1997).
- [16] J. M. D. Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, and A. Vaurès, "Layer KKR approach to bloch-wave transmission and reflection : Application to spin-dependent tunneling," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, p. 4288, (1999).
- [17] M. Sharma, S. X. Wang, and J. H. Nickel, "Inversion of spin polarization and tunneling magnetoresistance in spin-dependent tunneling junctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, p. 616, (1999).
- [18] H. Itoh and J. Inoue, "Interfacial electronic states and magnetoresistance in tunnel junctions," *Surf. Sci.*, vol. 493, p. 748, (2001).
- [19] J. S. Moodera, E. F. Gallagher, K. Robinson, and J. Nowak, "Optimum tunnel barrier in ferromagnetic-insulator-ferromagnetic tunneling structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, p. 3050, (1997).
- [20] E. Y. Tsybmal, I. I. Oleinik, and D. G. Pettifor, "Oxygen-induced positive spin polarization from Fe into the vacuum barrier," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, p. 5230, (2000).
- [21] K. D. Belashchenko, E. Y. Tsybmal, M. van Schilfgaarde, D. A. Stewart, I. I. Oleynik, and S. S. Jaswal, "Effect of interface bonding on spin-dependent tunneling from the oxidized Co surface," *Phys. Rev. B.*, vol. 69, p. 174408, (2004).
- [22] D. Belashchenko, E. Y. Tsybmal, M. van Schilfgaarde, D. A. Stewart, I. I. Oleynik, and S. S. Jaswal, "Spin-dependent tunneling from clean and oxidized Co surfaces," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 272-276, p. 1954, (2000).
- [23] X.-G. Zhang and W. Butler, "Large magnetoresistance in bcc Co/MgO/Co and FeCo/MgO/FeCo tunnel junctions," *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 17, p. 172407, (2004).
- [24] X.-G. Zhang, W. H. Butler, and A. Bandyopadhyay, "Effects of the iron-oxide layer in Fe/FeO/MgO/Fe tunneling junctions," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 092402, (2003).
- [25] D. Wang, C. Nordman, J. Daughton, Z. Qian, and J. Fink, "70% TMR at room temperature for SDT sandwich junctions with CoFeB as free and pinned layers," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 40, p. 2269, (2004).
- [26] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, and A. Fert, "Nearly total spin polarization in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  from tunneling experiments," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, p. 233, (2003).
- [27] T. Obata, T. Manako, Y. Shimakawa, and Y. Kubo, "Tunneling magnetoresistance at up to 270 K in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  junctions with 1.6 nm-thick barriers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, p. 290, (1999).

- [28] J. S. Noh, T. K. Nath, C. B. Eom, J. Sun, W. Tian, and X. Q. Pan, "Magnetotransport in manganite trilayer junctions grown by 90° off-axis sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 233, (2001).
- [29] M. Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, and M. G. Blamire, "Very large magnetoresistance and coherent switching in half-metallic manganite tunnel junctions," *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. R14905, (2000).
- [30] J. Fontcuberta, V. Laukhin, and X. Obradors, "Bandwidth dependence of the charge-order and curie temperatures in manganese perovskites," *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. 6266, (2000).
- [31] M. J. Otto, R. A. M. van Woerden, P. J. van der Valk, J. Wijngaard, C. F. van Bruggen, C. Haas, and K. H. J. Buschow, "Half-metallic ferromagnets/I structure and magnetic properties of NiMnSb and related inter-metallic compounds," *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 1, p. 2341, (1989).
- [32] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. V. Engen, and K. H. J. Buschow, "New class of materials : Half-metallic ferromagnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, p. 2024, (1983).
- [33] K. E. H. M. Hanssen, P. E. Mijnders, L. P. L. M. Rabou, and K. H. J. Buschow, "Positron-annihilation study of the half-metallic ferromagnet NiMnSb : Experiment," *Phys. Rev. B.*, vol. 42, p. 1533, (1990).
- [34] S. W. Robey, L. T. Hudson, and R. L. Kurtz, "Resonant-photoemission investigation of the heusler alloys Ni<sub>2</sub>MnSb and NiMnSb," *Phys. Rev. B.*, vol. 46, p. 11697, (1992).
- [35] F. B. Mancoff, B. M. Clemens, E. J. Singley, and D. N. Basov, "Infrared probe of the electronic structure and carrier scattering in NiMnSb thin films," *Phys. Rev. B.*, vol. 60, p. R12565, (1992).
- [36] G. L. Bona, F. Meier, M. Taborelli, E. Bucher, and P. H. Schmidt, "Spin polarized photoemission from NiMnSb," *Solid. State Commun.*, vol. 56, p. 391, (1985).
- [37] D. Ristoiu, J. P. Nozières, C. N. Borca, T. Komesu, H. K. Jeong, and P. A. Dowben, "The surface composition and spin polarization of NiMnSb epitaxial thin films," *Europhys. Lett.*, vol. 49, p. 624, (2000).
- [38] P. Turban, "Epitaxie de films minces métalliques : (i) relaxation élastique pendant la croissance pseudomorphe (ii) epitaxie d'hétérostructures NiMnSb/MgO/NiMnSb pour l'électronique de spin," *Thèse de doctorat réalisée au Laboratoire de Physique des Matériaux*, (2001).
- [39] P. Turban, S. Andrieu, B. Kierren, E. Snoeck, C. Teodorescu, and A. Traverse, "Growth and characterization of single crystalline NiMnSb thin films and epitaxial NiMnSb/MgO/NiMnSb(001) trilayers," *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 134417, (2002).
- [40] G. de Wijs and R. de Groot, "Towards 100% spin polarized njection : the half metallic NiMnSb/CdS interface," *Phys. Rev. B.*, vol. 64, p. 020402(R), (2001).
- [41] C. T. Tanaka, J. Nowak, and J. S. Moodera, "Spin-polarized tunneling in a half-metallic ferromagnet," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, p. 6239, (1999).

- [42] J. L. Vassent, M. Dynna, A. Marty, B. Gilles, and G. Patrat, "A study of growth and the relaxation of elastic strain in MgO on Fe(001)," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, p. 5727, (1996).
- [43] W. Wulfhelkel, M. Klaua, D. Ullmann, F. Zavaliche, J. Kirschner, T. M. R. Urban, and B. Heinrich, "Single-crystal magnetotunnel junctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 509, (2001).
- [44] M. Klaua, D. Ullmann, J. Barthel, W. Wulfhelkel, J. Kirschner, R. Urban, T. Monchesky, A. Enders, J. Cochran, and B. Heinrich, "Growth, structure, electronic, and magnetic properties of MgO/Fe(001) bilayers and Fe/MgO/Fe(001) trilayers," *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 134411, (2001).
- [45] M. Przybylski, J. Grabowski, F. Zavaliche, W. Wulfhelkel, R. Scholz, and J. Kirschner, "Structural and magnetic characterization of single-crystalline Fe/MgO/Fe magneto-tunnel junctions grown on GaAs(001) and InP(001)," *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 35, p. 1821, (2002).
- [46] H. L. Meyerheim, R. Popescu, J. Kirschner, N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, B. Heinrich, and R. Pinchaux, "Geometrical and compositional structure at metal-oxide interfaces : MgO on Fe(001)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 7, p. 076102, (2001).
- [47] C. Li and A. Freeman, "Giant monolayer magnetization of Fe on MgO : A nearly ideal two-dimensional magnetic system," *Phys. Rev. B*, vol. 43, p. 780, (1991).
- [48] M. Seah and W. Dench, "Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids," *Surf. Interf. Anal.*, vol. 1, p. 2, (1979).
- [49] Siegbahn, "Esca applied to free molecules," *Ed. North Holland, Amsterdam*, (1969).
- [50] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis, and J. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy.*, P. E. D. Perking-Elmer Corporation, Ed.
- [51] S. Larsson and M. Braga, "Charge transfer satellites. Intensity dependence on localization of hole state," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 48, p. 596, (1977).
- [52] B. Wallbank, I. G. Main, and C. E. Johnson, "2p and 2s shake-up satellites in solid compounds of 3d ions," *J. Elect. Spect. Rel. Phenom.*, vol. 5, p. 259, (1974).
- [53] K. S. Kim, "Charge transfer transition accompanying x-ray photoionization in transition-metal compounds," *J. Elect. Spect. Rel. Phenom.*, vol. 3, p. 217, (1974).
- [54] G. V. der Laan, C. Westra, and G. Sawatzky, "Satellite structure in photoelectron and auger spectra of copper dihalides," *Phys. Rev. B.*, vol. 23, p. 4369, (1981).
- [55] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, "Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, p. 418, (1985).
- [56] A. Fujimori and F. Minami, "Valence-band photoemission and optical absorption in nickel compounds," *Phys. Rev. B.*, vol. 330, p. 957, (1984).
- [57] J. Zaanen, C. Westra, and G. A. Sawatzky, "Determination of the electronic structure of transition-metal compounds : 2p x-ray photoemission spectroscopy of the nickel dihalides," *Phys. Rev. B.*, vol. 33, p. 8060, (1986).

- [58] P. Bagus, R. Broer, W. A. de Jong, W. C. Nieuwpoort, F. Parmigiani, and L. Sangaletti, "Atomic many-body effects for the p -shell photoelectron spectra of transition metals," *Phys. Rev. B.*, vol. 84, p. 2259, (2000).
- [59] F. Parmigiani and L. Sangaletti, "Fine structures in the X-ray photoemission spectra of MnO, FeO, CoO, and NiO single crystals," *J. Elect. Spect. Rel. Phenom.*, vol. 98, p. 287, (1999).
- [60] S. Roosendaal, B. van Asselen, J. Elsenaar, A. Vredenberg, and F. Habraken, "The oxidation state of Fe(100) after initial oxidation in O<sub>2</sub>," *Surf.Sci.*, vol. 442, p. 329, (1999).
- [61] V. N. Petrov, M. Landolt, M. S. Galaktionov, and B. V. Yushenkov, "A new compact 60 kV mott polarimeter for spin polarized electron spectroscopy," *Rev. Sci. Inst.*, vol. 68, no. 12, p. 4385, (1997).
- [62] G. Ghiringhelli, K. Larsson, and N. B. Brookes, "High-efficiency spin-resolved and spin-integrated electron detection : parallel mounting on a hemispherical analyzer," *Rev. Sci. Inst.*, vol. 70, no. 11, p. 4225, (1999).
- [63] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, and C. Carbone, "Ferromagnetism in one-dimensional monoatomic metal chains," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 416, p. 301, (2002).
- [64] J. Erksine and E. Stern, "Calculation of the M<sub>23</sub> magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel," *Phys. Rev. B*, vol. 12, no. 11, p. 5016, (1975).
- [65] B. Thole, G. V. der Laan, and G. Sawatzky, "Strong magnetic dichroism predicted in the M<sub>4,5</sub> X-ray absorption spectra of magnetic rare-earth materials," *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 19, p. 2086, (1985).
- [66] G. der Laan, B. Thole, G. Sawatzky, J.B.Goedkoop, J. Fuggle, J. Esteve, R. Karnatak, J. Remeika, and H.A.Dabkowska, "Experimental proof of magnetic x-ray dichroism," *Phys. Rev. B*, vol. 34, no. 9, p. 6529, (1986).
- [67] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, and P. Kienle, "Absorption of circular polarized X-ray in iron," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 7, p. 737, (1987).
- [68] J. Vogel and M. Sacchi, "Polarization and angular dependence of the L<sub>2,3</sub> absorption edges in Ni(110)," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 5, p. 3230, (1994).
- [69] M. Münzenberg, M. Arend, W. Felsch, S. Pizzini, A. Fontaine, T. Neisius, and S. Pascarelli, "Element-specific magnetization reversal in Fe/Ce multilayers : a study by X-ray magnetic circular dichroism and the magneto-optic kerr effect," *J. Magn. Mater.*, vol. 220, p. 195, (2000).
- [70] E. Goering, A. Fuss, W. Weber, J. Will, and G. Schütz, "Element specific x-ray magnetic circular dichroism magnetization curves using total electron yield," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 10, p. 5920, (2000).
- [71] S. Pizzini, M. Bonfim, F. Baudelet, H. Tolentino, A. S. Miguel, K. Mackay, C. Malgrange, M. Hagelstein, and A. Fontaine, "Quarter-wave plates and X-ray Magnetic Circular Dichroism on ID24 at the ESRF," *J. Synch. Rad.*, vol. 5, p. 1298, (1998).

- [72] J.Stöhr, Y.Wu, B.D.Hermsmeier, M.G.Samant, G.R.Harp, S.Koranda, D.Dunham, and B.P.Tonner, "Absorption of circularized polarized X-ray in iron," *Science*, vol. 259, p. 658, (1993).
- [73] W.Kuch, "X-ray magnetic circular dichroism for quantitative element- resolved magnetic microscopy," *Physica Scripta*, vol. T109, p. 85, (2004).
- [74] J. Stöhr, "X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films," *J. Elect. Spect. Rel. Phenom.*, vol. 75, p. 253, (1996).
- [75] J. Stöhr and H. König, "Determination of spin and orbital moments anisotropies in transition metals by angle-dependent X-ray circular dichroism," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 20, p. 3748, (1995).
- [76] J. Stöhr and R. Nakajima, "Magnetic properties of transition-metal multilayers studied with x-ray magnetic circular dichroism," *Journal of Research and Development*, vol. 42, no. 1, p. 73, (1998).
- [77] J. Stöhr, "Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, p. 470, (1999).
- [78] O.Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, and A. M.Boring, "Orbital magnetism in Fe, Co, and Ni," *Phys. Rev. B*, vol. 42, p. 2707, (1990).
- [79] O. Eriksson, B. Johannsson, R. Albers, A. Boring, and M. Brooks, "Orbital magnetism in Fe, Co and Ni," *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 4, p. 2707, (1990).
- [80] P. Soderlind, O. Eriksson, B. Johannsson, R. Albers, and A. Boring, "Spin and orbital magnetism in Fe-Co and Co-Ni alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 22, p. 12911, (1992).
- [81] B. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. V. der Laan, "X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 12, p. 1943, (1992).
- [82] P. Carra, B. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, "X-ray circular dichroism and local magnetic fields," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 5, p. 694, (1993).
- [83] R.Wu and A. J. Freeman, "Limitation of the magnetic-circular-dichroism spin sum rule for transition metals and importance of the magnetic dipole term," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, no. 14, p. 1994, (1994).
- [84] G. GuO, "Interpretation of x-ray circular dichroism : Multiple-scattering theory approach," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 17, p. 10295, (1997).
- [85] H. Dunn, D. Arvanitis, N. Martensson, M. Tischer, F. May, M. Russo, and K. Baberschke, "An angle-dependent magnetic circular X-ray dichroism study of Co/Cu(100) : experiment versus theory," *J. Phys. : Cond. Matter*, vol. 7, no. 6, p. 1111, (1994).
- [86] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, "Orbital and spin sum rules in x-ray magnetic circular dichroism," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 17, p. 12672, (1994).



- [87] R. Nakajima, J. Stöhr, and Y. U. Idzerda, “Electron-yield saturation effects in L-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 9, p. 6421, (1999).
- [88]
- [89] P. LeClair, J. T. Kohlhepp, C. H. van de Vin, H. Wieldraaijer, H. J. M. Swagten, W. J. M. de Jonge, H. Davis, J. M. MacLaren, J. S. Moodera, , and R. Jansen, “Band structure and density of states effects in Co-based magnetic tunnel junctions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 10, p. 107201, (2001).
- [90] D. J. Singh, “Magnetism of bcc Co,” *Phys.Rev.B*, vol. 45, no. 5, p. 2258, (1992).
- [91] X.Min, “Structural, electronic, and magnetic properties of Co : evidence for magnetism stabilizing structure,” *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 11, p. 7852, (1986).
- [92] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz, and P. Mohn, “Ferromagnetic phases of bcc and fcc Fe, Co, and Ni,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, p. 1784, (1986).
- [93] S. Andrieu, M. Finazzi, P. Bauer, H. Fischer, P. Lefevre, A. Traverse, K. Hricovini, G. Krill, and M. Piecuch, “Growth, structure, and magnetic properties of thin Mn films epitaxially grown on (001) bcc Fe,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, p. 1985, (1998).
- [94] F. Dulot, P. Turban, B. Kierren, J. Eugène, M. Alnot, and S. Andrieu, “(001) V surface structures analysed by RHEED and STM,” *Surf. Sci.*, vol. 473, p. 172, (2001).
- [95] J. P. Schlomka, W. Press, M. R. Fitzsimmons, M. Lütt, and I. Grigorov, “Structural and magnetic properties of ion beam sputtered NiMnSb films,” *Physica B.*, vol. 248, p. 140, (1998).
- [96] J.-P. Schlomka, M. Tolan, and W. Press, “In situ growth study of NiMnSb films on MgO(001) and Si(001),” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, p. 2005, (2000).
- [97] D. Ristoiu, J. P. Nozières, and L. Ranno, “Epitaxial NiMnSb thin films prepared by facing targets sputtering,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 219, p. 97, (2000).
- [98] D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess, and W. H. Butler, “First-principles calculation of the effect of atomic disorder on the electronic structure of the half-metallic ferromagnet NiMnSb,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. 13237, (1999).
- [99] A. Kimura, S. Suga, T. Shishidou, S. I. T. Muro, S. Y. Park, T. Miyahara, T. Kaneko, and T. Kanomata, “Magnetic circular dichroism in the soft x-ray absorption spectra of Mn-based magnetic intermetallic compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 6021, (1997).
- [100] S. J. Youn and B. I. Min, “Effects of the spin-orbit interaction in heusler compounds : Electronic structures and fermi surfaces of NiMnSb and PtMnSb,” *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 10436, (1994).
- [101] J. S. Kang, J. H. Hong, S. W. Jung, Y. P. Lee, J. G. Park, C. G. Olson, S. J. Youn, and B. I. Min, “Electronic structures of the half-metallic heusler alloys : NiMnSb and PtMnSb,” *Solid. State. Commun.*, vol. 88, p. 653, (1993).

- [102] W. Zhu, B. Sinkovic, E. Vescovo, C. Tanaka, and J. S. Moodera, "Spin-resolved density of states at the surface of NiMnSb," *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 060403, (2001).
- [103] P. C. J. Graat and M. A. J. Somers, "Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from xps Fe 2p spectra," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 100, p. 36, (1996).
- [104] A. Scherz, H. Wende, P. Pouloupoulos, J. Lindner, K. Baberschke, P. Blomquist, R. Wappling, F. Wilhelm, and N. B. Brookes, "Induced V and reduced Fe moments at the interface of Fe/V(001) superlattices," *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 180407, (2001).
- [105] A. Niklasson, B. Johansson, and H.L. Skriver, "Interface magnetism of 3d metals," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 9, p. 6373, (1999).
- [106] O. Eriksson, L. Bergqvist, E. Holmstrom, A. Bergman, O. LeBacq, S. Frota-Pessoa, B. Hjorvarsson, and L. Nordstrom, "Magnetism of Fe/V and Fe/Co multilayers," *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 15, p. 599, (2003).
- [107] P. Muller, P. Turban, L. Lapena, and S. Andrieu, "Elastic relaxation during 2D epitaxial growth : a study of in-plane lattice spacing oscillations," *Surf. Sci.*, vol. 488, p. 52, (2001).
- [108] B. Jonker, K. Walker, E. Kisher, G. Prinz, and C. Carbone, "Spin-polarized photoemission study of epitaxial Fe(001) films on Ag(001)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, p. 142, (1986).
- [109] N. B. Brookes, A. Clarke, P. D. Johnson, and M. Weinert, "Magnetic surface states on Fe(001)," *Phys. Rev. B*, vol. 41, p. 2643, (1990).
- [110] C. Carbone, R. Rochow, L. Braicovich, R. Jungblut, T. Kachel, D. Tillmann, and E. Kisker, "Electronic and magnetic coupling between rare-earth adatoms and the Fe(001) surface," *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 6, p. 3866, (1990).
- [111] M. Sawada, A. Kimura, and A. Kakizaki, "Spin-dependent occupied surface state of Fe(001)," *Solid State Comm.*, vol. 109, no. 2, p. 129, (1999).
- [112] J. A. Stroschio, D. T. Pierce, A. Davies, R. J. Celotta, and M. Weinert, "Tunneling spectroscopy of bcc (001) surface states," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 16, p. 2960, (1995).
- [113] P. D. Johnson, Y. Chang, N. B. Brookes, and M. Weinert, "Potassium adsorption and an unoccupied surface state on Fe(001)," *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 10, no. 1, p. 95, (1995).
- [114] W. A. Hofer, J. Redinger, A. Biedermann, and P. Varga, "Quenching surface states with the tip : Stm scans on Fe(100)," *Surf. Sci.*, vol. 482, p. 1113, (2001).
- [115] S. Ohnishi, A. J. Freeman, and M. Weinert, "Surface magnetism of Fe(001)," *Phys. Rev. B*, vol. 28, p. 6741, (1983).
- [116] A. K. see and L. E. Klebanoff, "Spin-resolved density of states of 3d magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, p. 4796, (1996).

- [117] F. Matthes, L.-N. Tong, and C. M. Schneider, "Spin-polarized photoemission spectroscopy of the MgO/Fe interface on GaAs(100)," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 11, p. 7240, (2004).
- [118] R. Walmsley, J. Thompson, D. Friedman, R. White, and T. Geballe, "Compositionally modulated Co-Cr films-a new Co phase," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 19, p. (1992), 1983.
- [119] D. Bagayoko, A. Ziegler, and J. Callaway, "Band structure of bcc cobalt," *Phys. Rev. B*, vol. 27, p. 7046, (1983).
- [120] F. Herman, P. Lambin, and O. Jepsen, "Electronic and magnetic structure of ultrathin cobalt-chromium superlattices," *Phys. Rev. B*, vol. 31, p. 4394, (1984).
- [121] J. I. Lee, C. L. Fu, and A. J. Freeman, "Electronic structure and magnetism of metastable bcc Co(001)," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 62, p. 93, (1986).
- [122] G. Prinz, "Stabilization of bcc Co via growth on GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, p. 1051, (1985).
- [123] S. Fox and H. J. F. Jansen, "Total energy of trigonal and tetragonal cobalt," *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. 4397, (1999).
- [124] A. Y. Liu and D. J. Singh, "bcc cobalt : Metastable phase or forced structure?" *J. Appl. Phys.*, vol. 73, p. 6189, (1993).
- [125] —, "Elastic instability of bcc cobalt," *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 8515, (1993).
- [126] —, "Elastic instability of bcc cobalt," *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 8515, (1993).
- [127] S. K. Kim, C. Petersen, F. Jona, and P. M. Marcus, "Ultrathin films of cobalt on Fe(001) and the effect of oxygen," *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 2184, (1996).
- [128] R. Bertacco, G. Isella, L. Duo, F. Ciccacci, A. di Bona, P. Luches, and S. Valeri, "Structural and electronic properties of thin co films on Fe(001) and Fe(001)-p(1 x 1)O in the bct-to-hcp transition regime," *Surf. Sci.*, vol. 454, p. 671, (2000).
- [129] L. Duo, R. Bertacco, G. Isella, F. Ciccacci, and M. Richter, "Electronic and magnetic properties of the Co/Fe(001) interface and the role of oxygen," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 22, p. 15294, (2000).
- [130] C. Chen, "Many-body theory of the electronic structures in ultrathin transition-metal films : bcc Co(001)," *Phys. Rev. B*, vol. 43, p. 6347, (1991).
- [131] L. M. Sandratskii and J. Kübler, "Local magnetic moments in bcc co," *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 5854, (1993).
- [132] A. Niklasson, B. Johansson, and H.L. Skriver, "Interface magnetism of 3d metals," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 9, p. 6373, (1999).
- [133] P. Houdy, P. Boher, F. Giron, F. Pierre, C. Chappert, P. Beauvillain, K. Dang, P. Veillet, , and E. Velu, "Magnetic and structural properties of rf-sputtered Co/Fe and Co/Cr multilayers," *J. Appl. Phys.*, vol. 69, p. 5667, (1991).
- [134] J. Dekostera, E. Jedrykab, M. Wójcikb, and G. Langouchea, "Structure and magnetism in bcc Co/Fe superlattices," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 126, p. 12, (1993).

- [135] P. Blomqvist, R. Wappling, A. Broddefalk, P. Nordblad, S. te Velthuis, and G. Felcher, "Structural and magnetic properties of bcc Fe/Co (001) SL," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 248, p. 75, (2002).
- [136] C. Giovanardi, P. Luches, A. di Bona, A. Borghi, and S. Valeria, "Structure and growth mode of thin Co films on Fe(001) : comparison of purely thermal and ion-assisted deposition," *Thin Solid films*, vol. 397, p. 116, (2001).
- [137] B. Kalska, P. Blomquist, L. Haggstrom, and R. Wappling, "Interface roughness-intermixing and magnetic moments in a Fe/Co(001) superlattice," *J. Phys. : Condens. Matter.*, vol. 13, p. 2963, (2001).
- [138] O. Kazakova, M. Hanson, P. Blomqvist, and R. Wappling, "Interplay between shape and magnetocrystalline anisotropies in patterned bcc Fe/Co(001) multilayers," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 094408, (2004).
- [139] P. LeClair, B. Hoex, H. Wieldraaijer, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, and W. J. M. de Jonge, "Sign reversal of spin polarization in Co/Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co magnetic tunnel junctions," *Phys. Rev. B.*, vol. 64, p. 100406, (2001).
- [140] P. LeClair, H. J. M. Swagten, J. T. Kohlhepp, R. J. M. van de Veerdonk, and W. J. M. de Jonge, "Apparent spin polarization decay in Cu-dusted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co tunnel junctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 13, p. 2933, (2000).
- [141] P. LeClair, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, and W. J. M. de Jonge, "Interfacial density of states in magnetic tunnel junctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 6, p. 1066, (2001).
- [142] H. Wieldraaijer, J. T. Kohlhepp, P. LeClair, K. Ha, and W. J. M. de Jonge, "Growth of epitaxial bcc Co(001) electrodes for magnetoresistive devices," *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 224430, (2003).
- [143] S. Blundell, M. Gester, J. Bland, C. Daboo, E. Baird, and A. Ives, "Structure induced magnetic anisotropy behavior in Co/GaAs(001) films," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, p. 5948, (1993).
- [144] Y. Z. Wu, H. F. Ding, C. Jing, D. Wu, G. L. Liu, V. Gordon, G. S. Dong, X. F. Jin, S. Zhu, and K. Sun, "In-plane magnetic anisotropy of bcc Co on GaAs(001)," *Phys. Rev. B*, vol. 57, p. 11 935, (1998).
- [145] G. C. Gazzadi and S. Valeri, "In-depth structural characterisation of the bct-hcp phase transition in Co epitaxial films," *Europhys. Lett.*, vol. 45, p. 501, (1999).
- [146] F. Parmigiani and L. Sanaletti, "Fine structures in the X-ray photoemission spectra of MnO, FeO, CoO, and NiO single crystals," *J. Elect. Spect. Rel. Phenom.*, vol. 98-99, p. 287, (1999).
- [147] F. DeGroot, "Oxygen 1s and cobalt 2p X-ray absorption of cobalt oxides," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 5, p. 2277, (1993).
- [148] S. S. Dhesi, E. Dudzik, H. A. Durr, G. van der Laan, and N. B. Brookes, "Electron correlation and charge transfer at the Ni/Co interface," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 9, p. 5466, (2000).

- [149] J. Freeland, I. Coulthard, W. Antel, and A. Stampfl, "Interface bonding for Fe thin films on GaAs surfaces of differing morphology," *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 193301, (2001).
- [150] S. Andrieu, E. Foy, M. Alnot, H. Fischer, F. Chevrier, G. Krill, and M. Piecuch, "Effect of O contamination on magnetic properties of ultrathin Mn films grown on (001) Fe," *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 8210, (1998).
- [151] J. Faure-Vincent, "Transport tunnel polarisé en spin dans le système épitaxié Fe/MgO/Fe : interactions magnétiques et symétries électroniques," Ph.D. dissertation, (2004).
- [152] E. Fullerton, J. S. Jiang, and S. D. Bader, "Hard/soft magnetic heterostructures : model exchange-spring magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 12, p. L301, (1992).
- [153] S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando, and Y. Suzuki, "High tunnel magnetoresistance at room temperature in fully epitaxial Fe/MgO/Fe tunnel junctions due to coherent spin-polarized tunneling," *Jpn J. Appl. Phys.*, vol. 43, p. L588–L590, (2004).
- [154] —, "Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions," *Nature Materials*, vol. 3, p. 868, (2004).
- [155] T. Nozaki, A. Hirohata, N. Tezuka, S. Sugimoto, and K. Inomata, "Bias voltage effect on tunnel magnetoresistance in fully epitaxial MgO double-barrier magnetic tunnel junctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 082501, (2005).
- [156] M. Bowen, V. Cros, F. Petroff, A. Fert, C. M. Boubeta, J. L. Costa-Krämer, J. V. Anguita, A. Cebollada, F. B. J. M. de Teresa, L. Morellón, M. R. Ibarra, F. Güell, F. Peiró, and A. Cornet, "Large magnetoresistance in Fe/MgO/FeCo(001) epitaxial tunnel junctions on GaAs(001)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 1655, (2001).
- [157] C. Tiusan, J. Faure-Vincent, C. Bellouard, M. Hehn, E. Jouguelet, and A. Schuhl, "Interfacial resonance state probed by spin-polarized tunneling in epitaxial Fe/MgO/Fe tunnel junctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 106601, (2004).
- [158] J. G. Simmons, "Generalized thermal j-v characteristic for the electric tunnel effect," *J. Appl. Phys.*, vol. 35, p. 2655, (1964).
- [159] E. Y. Tsybal and D. G. Pettifor, "Spin-polarized electron tunneling across a disordered insulator," *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 432, (1998).
- [160] K. Legg, F. Jona, D. Jepsen, and P. Marcus, "Early stage of oxidation of the (001)Fe surface : atomic structure of the first monolayer," *Phys. Rev. B*, vol. 16, p. 5271, (1977).
- [161] W. F. Brinkman, R. C. Dynes, and et J. M. Rowell, "Tunneling conductance of asymmetrical barriers," *J. Appl. Phys.*, vol. 41, p. 1915, (1970).