



HAL
open science

Transport électronique et transport dépendant du spin dans Fe₃O₄ et à ses interfaces.

Baptiste Carvello

► **To cite this version:**

Baptiste Carvello. Transport électronique et transport dépendant du spin dans Fe₃O₄ et à ses interfaces.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00199075

HAL Id: tel-00199075

<https://theses.hal.science/tel-00199075>

Submitted on 18 Dec 2007

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.

Université Grenoble I - Joseph Fourier

Thèse présentée par
Baptiste Carvello

pour obtenir le titre de
docteur de l'Université Joseph Fourier
spécialité physique

**Transport électronique et transport dépendant du spin
dans Fe_3O_4 et à ses interfaces**

soutenue le 12 Septembre 2006

Composition du jury :

Président	Michel Viret
Rapporteurs	Martine Gautier-Soyer Alain Schuhl
Directeurs de thèse	Laurent Ranno Claudine Lacroix
Examineurs	Wilfrid Prellier Bernard Dieny

Thèse préparée au sein du Laboratoire Louis Néel
CNRS - Grenoble (associé à l'UJF et à l'INPG)

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été conduit au Laboratoire Louis Néel de Grenoble, aujourd'hui part de l'Institut Néel. Je remercie Claudine Lacroix, en tant que directrice lors de mon arrivée, de m'avoir accueilli et présenté les différentes équipes du laboratoire. Je remercie également Joël Cibert, qui a assuré la direction par la suite. La bonne ambiance et l'attention portée aux doctorants au sein du Laboratoire Louis Néel a indiscutablement contribué au succès de cette thèse.

Je tiens à remercier les collègues qui, en cet été 2006, ont su résister à l'attrait de la plage et de la coupe du monde de football (ou de leurs cartons de déménagement...) pour participer au jury de cette thèse. En premier lieu Michel Viret, qui a accepté d'en assurer la présidence, et a apporté sa connaissance précieuse du transport polarisé en spin. Je suis très reconnaissant à mes rapporteurs de l'attention qu'ils ont apportée à la lecture de mon manuscrit. Martine Soyer, grâce à l'expérience de ses propres travaux sur les couches épitaxiées de magnétite, s'est attachée à le commenter dans le détail, et ses remarques et questions ont aidé à l'amélioration de ce manuscrit. Alain Schuhl, du fait de sa grande culture en électronique de spin, m'a aidé à préciser la place de mon travail dans un cadre plus large. Je remercie également Wilfrid Prellier d'avoir bien voulu représenter la communauté des matériaux oxydes dans ce jury. A Bernard Dieny, je dois un double remerciement, à titre d'examineur, mais aussi à titre de collaborateur ; nos discussions sur la théorie du transport dans les multicouches métalliques m'ont été très précieuses.

Je souhaite remercier très chaleureusement Laurent Ranno, qui a assuré la direction de ma thèse, pour ces années que j'ai passées à ses côtés. Laurent, ton esprit critique toujours affuté est une belle école de rigueur et de modestie face à la science. Ta grande culture scientifique et ta disponibilité ont fait le délice de longues soirées de discussion (merci aussi à Nora pour sa patience!). Ta patience et ton sens incomparable de la psychologie m'ont été précieux dans les moments difficiles. Ces années de thèse ont été des années fructueuses, et tout simplement des années heureuses, et c'est en partie grâce

à toi : merci. Merci aussi (de nouveau) à Claudine Lacroix, qui, bien qu'elle n'ait été ma directrice de thèse que nominalement, a toujours gardé un oeil bienveillant sur la progression de ma thèse, et a attentivement relu la partie théorique du manuscrit.

Je remercie aussi les membres de notre équipe, Emmanuel Favre-Nicollin, qui a travaillé lors de sa thèse sur les couches de LSMO, et, avant de partir vers des cieux plus ensoleillés, m'a initié à l'utilisation de nos différentes machines, et Mangala Prasad Singh, qui nous a apporté, lors de son trop bref post-doc, de nouvelles idées très fécondes. Je remercie mes collaborateurs, au laboratoire SPINTEC : Yann Conraux, Lucian Prejbeanu, Florica Delille et Bernard Dieny, au laboratoire NM : Patrick Warin, Pierre de Person et Matthieu Jamet, à l'IPCMS : Christine Boeglin et Marie Pillard (ainsi que Salia Cherifi du Laboratoire Louis Néel, pour le même projet), et, pour une collaboration plus ponctuelle, Jessica Théry du LTM.

Je remercie également, au Laboratoire Louis Néel, Annick Liénard, pour les images AFM, Valérie Santonacci, qui a travaillé sur les substrats STO, Eric Eyraud, Didier Dufeu et Denis Maillard du pôle magnétométrie, notamment pour la difficile maintenance du VSM Oxford (!), Philippe David et David Barral pour celle de la machine de gravure (la vieille et la nouvelle), le personnel de la plate-forme Nanofab, notamment Bruno Fernandez et Christophe Lemonias, qui m'ont accueilli et formé sur de nombreuses machines. Je remercie Jean-Sébastien Pelle du pôle électronique pour ses coups de main occasionnels, et Julien Michel et Patrick Belmain du pôle informatique pour leur tolérance à l'égard des pingouins. Je remercie enfin l'équipe du secrétariat, Eliane Foret, Véronique Fauvel et Sabine Domingues, qui ont toujours été aux petits soins pour m'éviter tout tracas administratif.

Je tiens enfin à remercier tous ceux qui ont fait pour moi l'ambiance du laboratoire : Virginie, qui m'a supporté durant toutes ces années ; les habitués du café : Jean-Christophe, Benjamin, Fabien (R. & C.), Stefania, Edgar et les autres... ; Fruche, l'inépuisable organisateur de concours de photos et de sorties en montagne. Je n'oublie pas pour terminer mes compagnons de randonnée : Matthieu, le copain parisien retrouvé par hasard à Grenoble (et adepte de la secte de l'ordre caché), Stéphane V., le skieur et cycliste franco-hellénien (Ellás olé!), et plus encore Florent, le trombonniste fou, mon compagnon de sorties photographiques improbables. Courage, vieux frère, c'est ton tour maintenant...

Table des matières

Introduction	5
1 Considérations sur le magnétisme des oxydes de fer	9
1.1 Les oxydes de fer	9
1.2 La structure spinelle	10
1.3 Les oxydes spinelles	11
1.4 Magnétisme des ions fer	13
1.5 Les orbitales d en symétrie cubique	14
1.6 Les couplages d'échange dans les oxydes	17
2 Propriétés magnétiques et électriques de Fe_3O_4	21
2.1 Géométrie des orbitales électroniques dans Fe_3O_4	21
2.2 Modèle ionique du magnétisme de Fe_3O_4 à haute température	22
2.3 Transport électrique dans le modèle des électrons itinérants . .	26
2.4 Effets du couplage avec le réseau et de l'ordre local	28
2.5 Structure de Fe_3O_4 à basse température	29
2.6 Anisotropie magnétique dans Fe_3O_4	30
3 Electronique de spin	33
3.1 Grandeurs physiques pertinentes pour le transport polarisé en spin	33
3.2 Polarisation de spin	36
3.3 Magnéto-résistance tunnel	40
3.4 Magnéto-résistance géante	44
3.5 Demi-métaux	48
4 Dépôt de films minces de Fe_3O_4	53
4.1 Le dépôt laser pulsé	53
4.2 Le substrat SrTiO_3	55
4.3 Optimisation des conditions de croissance : pression d'oxygène et température	57

4.4	Croissance épitaxiale et accomodation de la contrainte à l'interface	65
5	Etude du magnétisme de films minces de Fe_3O_4	69
5.1	Mesures de moment magnétique	69
5.2	Mesure d'aimantation par résonance ferromagnétique	74
5.3	Anisotropie	80
5.4	Un défaut structurel propre aux films : les parois d'antiphase (APBs)	82
5.5	Transport et magnéto-résistance	88
5.6	Questions liées au déficit d'aimantation	91
6	Structure à magnéto-résistance géante	95
6.1	Modèle de la GMR spéculaire	95
6.2	Transport dans une vanne de spin Fe_3O_4 / Au / NiFe	97
6.3	Magnéto-résistance géante de la structure	100
6.3.1	Forme des cycles $R(H)$	100
6.3.2	Variation thermique de la GMR	102
6.3.3	Discussion du mécanisme de GMR	105
6.4	Magnéto-résistance anisotrope de la structure	107
7	Bicouche $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Fe_3O_4 sans espaceur	111
7.1	Rôle de l'espaceur dans une jonction magnéto-résistive	111
7.2	Principe d'une jonction oxydes sans espaceur	112
7.3	Mesure du couplage d'échange entre $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ et Fe_3O_4	113
7.4	Résistance d'une jonction $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Fe_3O_4 en fonction de la température	114
7.5	Régime du transport à basse température	117
7.6	Magnéto-résistance d'une jonction $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Fe_3O_4	118
	Conclusion et perspectives	123
	Bibliographie	127

Introduction

On ne peut introduire une thèse sur la magnétite Fe_3O_4 sans mentionner la déjà longue histoire de l'oxyde magnétique de fer, et notamment les études que l'antique pierre d'aimant a inspirées au 20^e siècle. En effet, si son magnétisme est connu depuis bien longtemps, il n'a été expliqué qu'à la fin des années 1940 : la famille des ferrites, dont Fe_3O_4 fait partie, a été le premier exemple du ferrimagnétisme, décrit par Louis Néel. Fe_3O_4 est aussi un modèle d'oxyde magnétique, présentant des couplages de superéchange et de double-échange, qui ont été étudiés dans les années 1950 et 1960. Fe_3O_4 a également fait l'objet d'études physico-chimiques en vue des applications, qui ont évolué au cours du siècle. Fe_3O_4 a perdu son usage comme aimant permanent au profit d'autres ferrites, puis des aimants à base de terres rares. Dans le même temps, il a trouvé de nouvelles applications dans le domaine des bandes magnétiques. Enfin, un nouvel axe d'étude a été ouvert au début du 20^e siècle, avec l'étude des propriétés électriques de Fe_3O_4 . Depuis la découverte en 1934 par Verwey de la transition qui porte son nom, Fe_3O_4 est devenu un système modèle pour la théorie de la matière condensée. Il présente en effet des propriétés de conduction originales, liées à sa nature d'oxyde à valence mixte. La structure électronique, les phénomènes de mise en ordre des charges, ou encore le couplage des porteurs de charge avec le réseau cristallin ont fait l'objet de nombreuses études, qui continuent encore aujourd'hui.

Plus près du sujet de cette thèse, Fe_3O_4 a suscité depuis le milieu des années 1990 un vif intérêt de la part de la communauté de l'électronique de spin. L'électronique de spin est la branche de l'électronique qui utilise le degré de liberté de spin des porteurs de charge. Elle s'est fortement développée après la découverte de l'effet de magnétorésistance géante en 1988, et son application par la suite dans les têtes de lecture des disques durs d'ordinateurs. L'intérêt pour Fe_3O_4 tient au fait qu'il fait partie, en théorie, d'une classe de matériaux mise en évidence en 1983, les demi-métaux ferromagnétiques, dont tous les porteurs de charge ont la même direction de spin. Cette propriété conduit théoriquement à une maximisation de l'amplitude des effets observés

en électronique de spin. Les dispositifs étudiés en électronique de spin sont des empilement de couches minces nanométriques déposées sur un substrat. Aussi les propriétés de telles couches minces de Fe_3O_4 ont été étudiées, qu'il s'agisse de couches monocristallines (épitaxie) ou polycristallines. Quelques autres oxydes magnétiques conducteurs ont été étudiés en couches minces en vue de l'électronique de spin, notamment le manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Celui-ci, un demi-métal également, se distingue de Fe_3O_4 par une température de Curie plus faible et un mécanisme de transport électronique différent.

Cette thèse appartient à la deuxième génération de thèses portant sur Fe_3O_4 en couches minces. A la fin des années 1990, une première génération, représentés en France par Pierre Sénéor, a réalisé des structures classiques d'électronique de spin impliquant une électrode de Fe_3O_4 . L'amplitude des effets observés a été plutôt décevante, compte tenu des hautes espérances que le matériau avait suscité. De sorte que les thèses des années 2000 on pris un tour plus fondamental, s'attachant à l'étude des particularités du transport électronique dans les couches minces de Fe_3O_4 , bien plus qu'à la recherche d'effets de grande amplitude. Ainsi la thèse de Wilma Eerenstein, préparée au Material Science Center de l'Université de Groningen et soutenue fin 2003, porte sur les conséquences sur le magnétisme et le transport électronique d'un défaut structural propre aux films, la paroi d'antiphase. Celle de Christophe Gatel, préparée au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales à Toulouse et soutenue fin 2004, s'attache à la réalisation de structures épitaxiées oxyde / métal / oxyde. Celle d'Alexandre Bataille, préparée au Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces (SPCSI) du CEA Saclay et soutenue fin 2005, porte sur les propriétés magnétiques et électroniques de couches minces de Fe_3O_4 épitaxiées sur Al_2O_3 .

Cette thèse est consacrée principalement à l'étude d'effets originaux impliquant Fe_3O_4 à l'interface avec d'autres matériaux. Etant un oxyde, Fe_3O_4 présente en effet des propriétés très différentes de celles des métaux magnétiques usuels : faible mobilité des porteurs, d'où un transport thermiquement activé et une très forte résistivité à basse température, magnétisme couplé au transport. Plutôt que de considérer ces propriétés comme des obstacles à la réalisation de dispositifs usuels d'électronique de spin, on peut tenter de les exploiter pour mettre en évidence des effets propres aux oxydes. Les propriétés de Fe_3O_4 massif sont bien connues, encore qu'elles ne soient pas complètement comprises théoriquement. Par contre, l'effet de ces propriétés sur le transport dans des multicouches n'a pas été étudié, à l'exception de quelques structures tunnel. Nous avons étudié des structures à magnétorésistance géante dans le plan des couches et hors-plan, et nous verrons que les mécanismes proposés sont qualitativement différents de ceux des dispositifs usuels.

Les deux premiers chapitres de cette thèse sont consacrés aux propriétés du matériau massif Fe_3O_4 , et se basent sur des résultats théoriques, ainsi que des études expérimentales sur monocristaux tirées de la littérature. Le premier chapitre introduira les notions nécessaires pour décrire le magnétisme des oxydes, et en discutera l'application à la structure spinelle, qui est celle de Fe_3O_4 . Le deuxième chapitre s'intéressera de plus près à Fe_3O_4 , et présentera les caractéristiques originales de ce matériau en matière de magnétisme et de transport électronique.

Le chapitre 3 présentera le domaine de l'électronique de spin, introduira les grandeurs pertinentes pour l'étude de ce domaine, et illustrera les structures multicouches classiques et leurs propriétés. Le phénomène de la demi-métallicité sera également évoqué, ainsi que les questions que soulève ce nouveau concept.

Les deux chapitres suivants seront consacrés aux couches minces de Fe_3O_4 . Le chapitre 4 présentera la technique de dépôt utilisée, l'ablation laser, et détaillera les caractérisations qui ont été effectuées pour préciser les propriétés structurales des films. Le chapitre 5 traitera des particularités du magnétisme et du transport électronique de Fe_3O_4 en couches minces et des mesures qui ont été réalisées sur nos films.

Les deux chapitres finaux présenteront deux structures originales impliquant Fe_3O_4 . La première, présentée au chapitre 6, est une jonction magnétorésistive constituée d'une électrode de Fe_3O_4 , d'un espaceur d'or et d'une électrode de permalloy. A basse température, où Fe_3O_4 est très résistant, on met en évidence un effet de magnétorésistance géante original lié à l'asymétrie en spin du taux de réflexion spéculaire à l'interface entre l'or et Fe_3O_4 . Nous avons également observé une contribution de magnétorésistance anisotrope inattendue, et proposé une explication pour ce mécanisme. Le chapitre 7 présente une structure magnétorésistive tout oxyde, qui a la particularité d'être une bicouche, et non une tricouche comme les structures usuelles. En effet, le découplage magnétique entre les deux électrodes est assuré par un effet lié à la structure, de sorte qu'un espaceur n'est pas nécessaire.

Chapitre 1

Considérations sur le magnétisme des oxydes de fer

Dans ce chapitre seront introduits les concepts théoriques nécessaires pour discuter le magnétisme des oxydes de métaux de transition. On illustrera bien sûr ces concepts par le cas de Fe_3O_4 , qui est un exemple d'oxyde de fer de structure cristallographique spinelle.

1.1 Les oxydes de fer

Les oxydes de fer peuvent être considérés, en première approximation, comme des solides ioniques constitués d'anions oxygène et de cations métalliques. L'oxygène se trouve dans son état d'oxydation -II, tandis que le fer existe dans ses états d'oxydation +II et +III. Pour satisfaire l'électronneutralité du matériau, les oxydes de formule Fe_2O_3 comportent uniquement des ions Fe^{3+} , tandis que FeO comporte seulement Fe^{2+} . La magnétite Fe_3O_4 contient 2 ions Fe^{3+} et un ion Fe^{2+} par formule.

Cependant, les orbitales des ions voisins sont plus ou moins hybridées. Lorsque ce phénomène est important, l'image ionique du matériau doit être remplacée par une image covalente, où les électrons cédés par les cations ne sont plus portés par l'oxygène, mais forment des liaisons dirigées. Ces électrons, moins localisés, peuvent être traités dans un formalisme de bandes (bandes 2sp pour les liaisons cation-oxygène, bandes 3d impliquant les cations). Pour certaines données expérimentales (répartition du moment magnétique par neutrons polarisés, largeurs de bandes en photoémission), on obtient des prédictions quantitatives dans un tel modèle d'électrons itinérants [Yanase and Siratori, 1984].

Indépendamment de ces questions d'hybridation, il est à noter que les

oxydes peuvent avoir un réseau de cations lacunaire, ce qui leur permet d'exister sur une certaine gamme de stœchiométrie. Pour compenser les charges manquantes, les cations sont alors dans un état plus oxydé en moyenne. Ainsi dans Fe_3O_4 , la proportion d'ions +II et +III peut varier, de sorte qu'on peut stabiliser une phase $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ en monocristal à haute température pour δ entre -0.001 et 0.02. La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (de même structure cristallographique que Fe_3O_4 : on peut donc l'écrire $\text{Fe}_{\frac{8}{3}}\text{O}_4$) est lacunaire même quand elle est stœchiométrique.

1.2 La structure spinelle

La structure cristallographique de Fe_3O_4 , la spinelle, est basée sur un réseau cubique faces centrées (*cfc*) d'ions oxygène. La maille ordinairement utilisée pour représenter cette structure a un paramètre de maille double de celui d'un cube *cfc* d'oxygène (elle est donc constituée de huit cubes *cfc*). Un cube *cfc* comporte 8 sites tétraédriques (A) et 4 (1+6/2) sites octaédriques (B), qui peuvent être occupés par des cations, cf figure 1.1. Dans la suite, les directions et les plans seront désignés dans la notation de Miller, en appelant les directions des arêtes du cube [100], [010] et [001]. Dans la structure spinelle, qui est celle de Fe_3O_4 , un huitième des sites A, et la moitié des sites B sont occupés. De sorte que la formule de Fe_3O_4 peut s'écrire : $\text{Fe}_2(\text{B})\text{Fe}(\text{A})\text{O}_4$.

Si la structure est vue en coupes normales à une arête du cube (plans $\langle 001 \rangle$), les sites B sont présents sur les plans de l'oxygène ($z = 0, 1/4 a, 1/2 a, 3/4 a$), et les sites A entre ces plans. Les alignements de sites B occupés apparaissent comme des diagonales dont la direction alterne ([110] ou [1-10]) selon les plans (figure 1.2).

Les sites B occupés forment un réseau de tétraèdres semblable à un réseau de cations dans une structure pyrochlore, cf figure 1.3.

Les sites A occupés sont ceux les plus éloignés des faces des tétraèdres B, de sorte que l'environnement d'un ion oxygène est constitué de trois cations B et d'un cation A, comme on peut le voir sur la figure 1.4.

Le groupe cristallographique est $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Alors, les sites A occupés correspondent à la position de Wyckoff a, les sites B occupés à la position d et les oxygènes à la position e.

On remarquera que le réseau *cfc* d'oxygène est invariant par les translations du type $1/4 a \langle 110 \rangle$, ce qui n'est pas le cas de la maille complète. Il y a 8 façons non-équivalentes de positionner le réseau de cations par rapport au réseau d'oxygène. Cet état de fait donne lieu à un type de défaut structural propre au réseau de cations, mais qui laisse intact le réseau d'oxygène : les parois d'antiphase (cf chapitre 5).

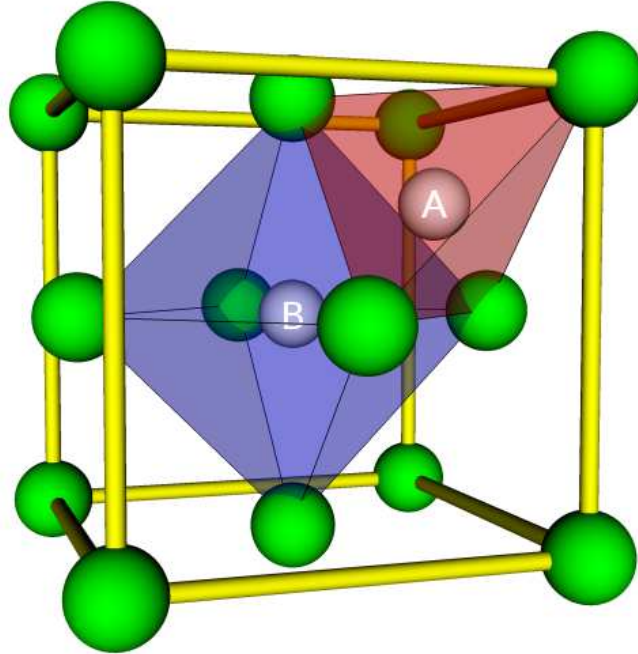


FIG. 1.1 – Réseau cubique cfc d'oxygène et sites cationiques

1.3 Les oxydes spinelles

Dans les oxydes spinelles, le paramètre de maille a est autour de 8.4 \AA , avec une variation de l'ordre du pourcent selon la nature des cations.

Dans un cristal ionique, l'oxygène a une valence -II, ce qui fait que pour chaque formule, les 3 cations doivent céder en tout 8 électrons. L'arrangement le plus courant est de 2 cations trivalents et un cation divalent, même si l'arrangement 4,2,2 existe aussi (par exemple Pb_3O_4). Le cation trivalent dans une spinelle est par exemple Al, Fe, Mn, Cr, tandis que le cation divalent est Mg, Zn, Fe, Mn, Ni, Co. On divise les spinelles selon le site occupé par le cation divalent : s'il est sur le site A, elle est directe, s'il est sur la moitié des sites B, elle est inverse. La configuration inverse, celle de Fe_3O_4 , permet donc une valence mixte sur le site B. En l'absence d'ordre de charge à longue distance, cette propriété est favorable à la conduction électrique. Les spinelles où le cation trivalent est le fer sont utilisées comme aimants, sous le nom générique de ferrites. La nature du cation divalent, qui détermine aussi le caractère inverse ou direct, permet d'optimiser les propriétés.

Dans le cas où la structure spinelle est lacunaire, les lacunes sont normalement situées sur le site B, qui est alors rempli moins qu'à moitié. Ainsi

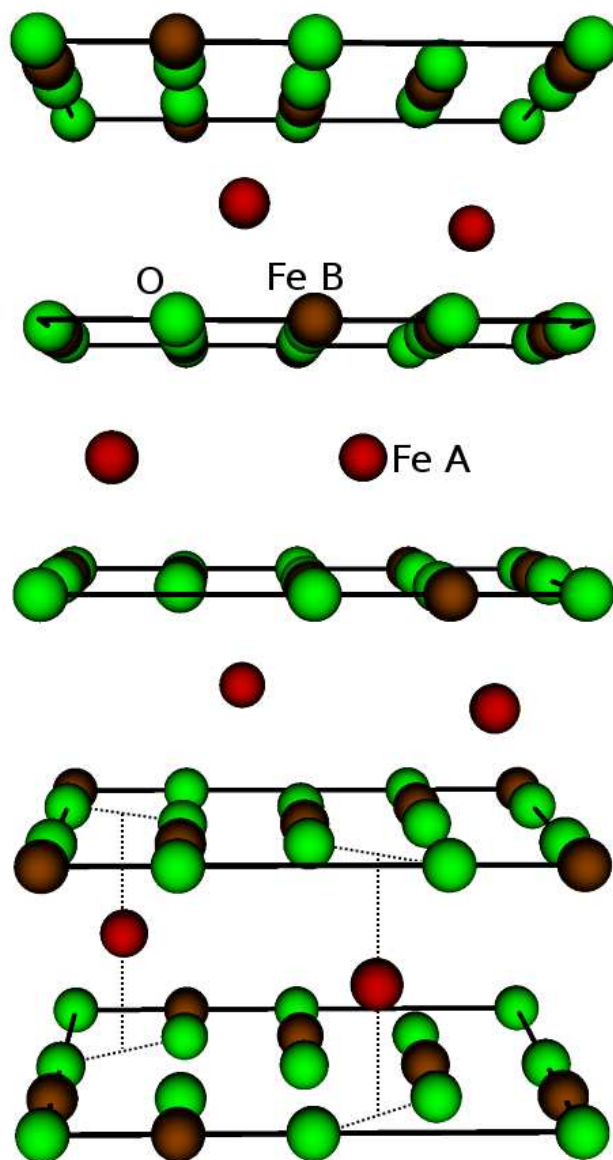


FIG. 1.2 – Représentation de la structure spinelle en couches normales à une arête du cube

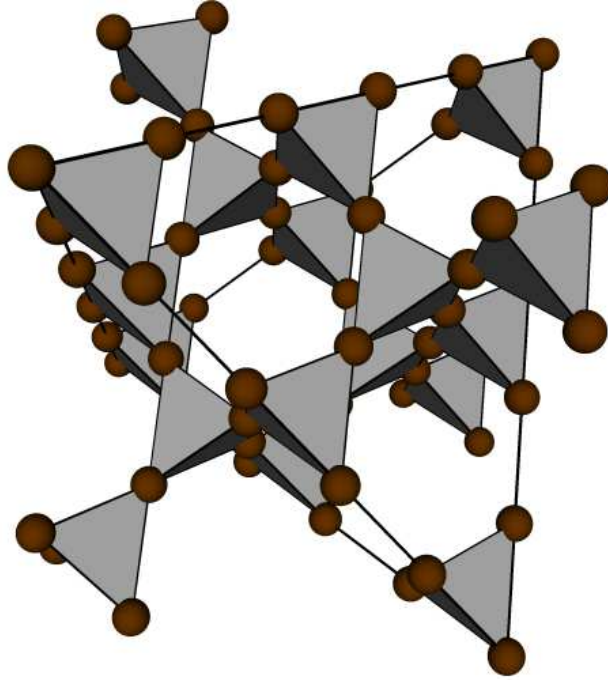


FIG. 1.3 – Disposition des sites B occupés en réseau de tétraèdres

la maghémite, qui est une spinelle de formule Fe_2O_3 (phase γ), peut aussi s'écrire $\text{Fe}^{3+}(\text{A})[\text{Fe}_{\frac{5}{3}}^{3+} \square_{\frac{1}{3}}](\text{B})\text{O}_4$, où \square est une lacune. La maghémite, sous forme de cristaux allongés, constitue le matériau actif de la plupart des bandes magnétiques. Elle est obtenue dans l'industrie à partir de magnétite, par oxydation sous air à basse température (250°C) [Bate, 1975]. Ceci montre que tous les états intermédiaires entre $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 sont métastables à basse température.

1.4 Magnétisme des ions fer

Les configurations électroniques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont respectivement $(4s)^2(3d)^6$ et $(4s)^2(3d)^5$. Leur couche (3d) partiellement remplie donne à ces ions leur magnétisme. En effet, les règles de Hund font que pour un ion libre, le remplissage des couches électroniques a lieu de telle façon que d'abord le moment de spin soit maximisé, et ensuite le moment orbital [Gignoux, 2000]. Ceci donne donc pour Fe^{3+} un moment de spin de $5 \mu_B$ et un moment orbital nul, du fait de sa couche à demi remplie, et pour Fe^{2+} un moment de spin de $4 \mu_B$ et un moment orbital de $2 \mu_B$ (cf figure 1.5), où $\mu_B = \frac{\hbar e}{2m} =$

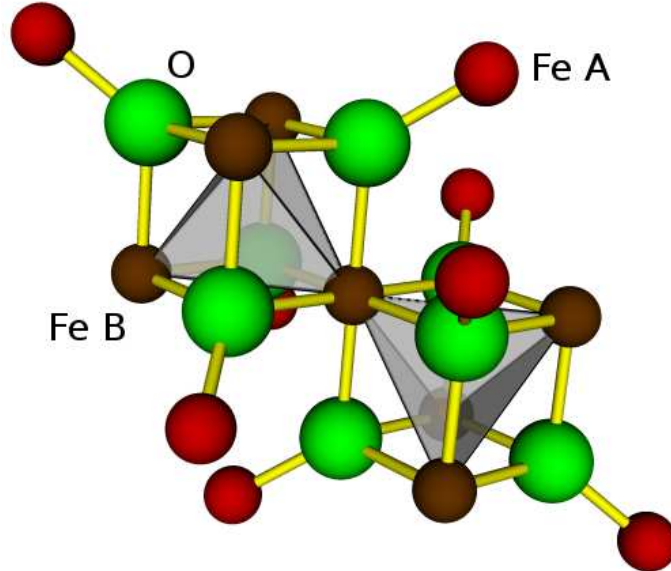


FIG. 1.4 – Environnement d'un groupe de sites B

$9.2742 \times 10^{-24} \text{A.m}^2$ est le magnéton de Bohr.

Lorsque les ions magnétiques sont placés dans un réseau, la géométrie des orbitales est modifiée sous l'effet du champ cristallin, comme on le verra dans la section suivante. Les orbitales seront alors remplies de façon à minimiser l'énergie du cristal, et non plus selon la deuxième règle de Hund ("quenching"/blocage du moment orbital). Ainsi, pour Fe^{2+} dans Fe_3O_4 , il ne reste qu'un moment orbital résiduel de $0,1 \mu_B$, lié à l'interaction avec le moment de spin.

De même, lorsque l'énergie de champ cristallin est plus grande que l'énergie d'échange intraatomique, les orbitales de plus basse énergie sont remplies les premières dans les deux directions de spin, en violation de la première règle de Hund. Cet état "bas spin" n'est pas observé dans les oxydes de fer, où l'énergie d'échange intraatomique est de l'ordre de 2 à 3 eV, soit plus que l'énergie de champ cristallin, comme on le verra à la section suivante.

1.5 Les orbitales d en symétrie cubique

Lorsque un ion 3d est placé dans un champ cristallin, la dégénérescence entre les 5 niveaux d peut être levée. En effet, l'énergie électrostatique d'une orbitale est alors différente selon qu'elle est dirigée ou non vers un ion voisin.

1.5. LES ORBITALES D EN SYMÉTRIE CUBIQUE

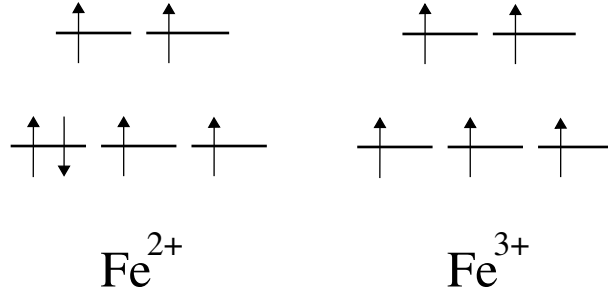


FIG. 1.5 – Remplissage de la couche 3d des ions fer selon les règles de Hund

Mathématiquement, les classes d'orbitales de même énergie correspondent à différentes représentations du groupe de symétrie [Hall, 1969]. Dans le cas d'un environnement de symétrie cubique, les 5 orbitales d se séparent en 2 orbitales E_g et 3 orbitales T_{2g} , où les représentations sont indexées suivant la notation de Mulliken.

Les nouvelles orbitales se construisent comme suit [Zeiger and Pratt, 1973] :

les orbitales E_g sont :

$$f(r) \times Y_2^0(\theta, \phi) \sim 3z^2 - r^2$$

$$f(r) \times \frac{Y_2^2(\theta, \phi) + Y_2^{-2}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}} \sim x^2 - y^2$$

où $f(r)$ représente la dépendance radiale, fonction du premier nombre quantique n

et les orbitales T_{2g} :

$$f(r) \times \frac{Y_2^1(\theta, \phi) + Y_2^{-1}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}} \sim xz$$

$$f(r) \times \frac{Y_2^1(\theta, \phi) - Y_2^{-1}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}} \sim yz$$

$$f(r) \times \frac{Y_2^2(\theta, \phi) - Y_2^{-2}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}} \sim xy$$

où $Y_l^m(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques. Les nouvelles orbitales sont représentées en figure 1.6. Elles ont un moment orbital nul :

$$\langle E_g | L_Z | E_g \rangle = \langle T_{2g} | L_Z | T_{2g} \rangle = 0$$

(ce dernier point n'est vrai à strictement parler que si l'on peut négliger l'interaction spin-orbite)

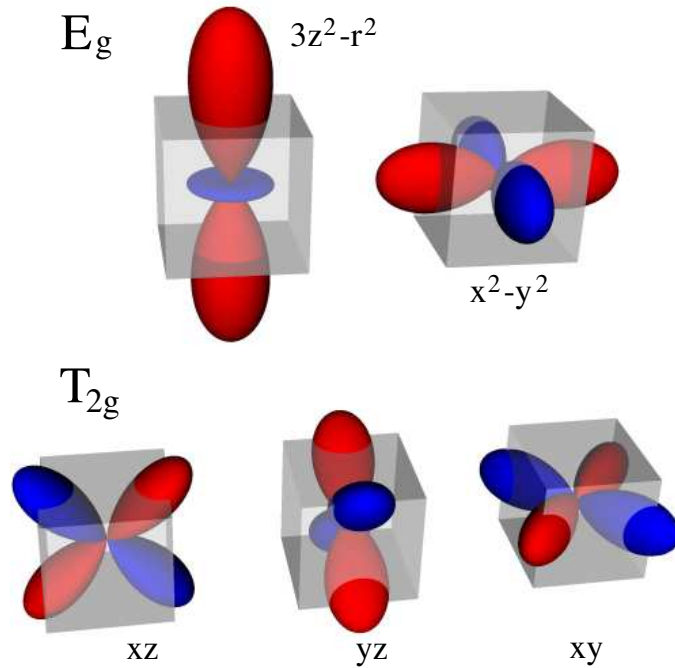


FIG. 1.6 – Forme des orbitales E_g et T_{2g}

Dans le cas où les anions sont placés sur les sommets du cube, les orbitales T_{2g} , qui pointent vers les sommets, sont défavorables d'une quantité d'énergie définie comme $10 D_q$, comme le montre la figure 1.7a. Dans le cas où les anions sont placés au centre des faces du cube, soit encore sur les sommets d'un octaèdre, comme c'est le cas pour le site B d'une spinelle, elles sont au contraire favorables de $10 D_q$ (cf figure 1.7b). $10 D_q$ a été estimé pour le fer en site octaédrique, à partir de spectres optiques (absorption, fluorescence) de différents matériaux, autour de 1.3 eV pour Fe^{2+} et entre 1.7 et 2 eV pour Fe^{3+} [Camphausen et al., 1972].

La symétrie d'un environnement tétraédrique est la même que celle d'un environnement cubique, moins l'inversion. Cependant, comme toutes les orbitales d sont paires vis à vis de l'inversion, elles se séparent de la même façon que dans le cas cubique. Pour Fe^{3+} en site tétraédrique, l'énergie de champ cristallin $10 D_q$ est autour de 1.1 eV.

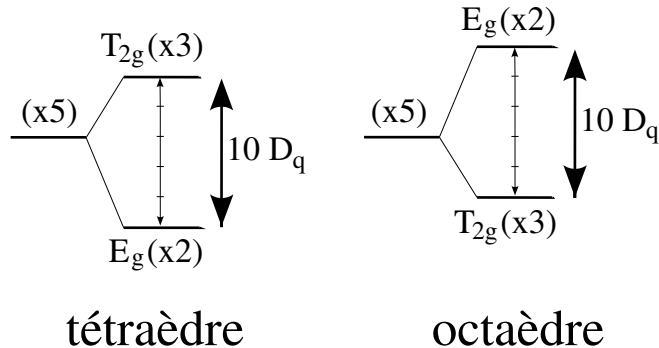


FIG. 1.7 – Levée de dégénérescence des niveaux 3d d'un cation de métal de transition par un champ cristallin cubique (tétraèdre ou octaèdre d'anions)

1.6 Les couplages d'échange dans les oxydes

Dans les oxydes magnétiques, mêmes conducteurs, les moments magnétiques peuvent être considérés en première approximation comme des spins localisés portés par les cations (modèle ionique du magnétisme). Ces moments sont couplés par un mécanisme premier voisin : deux cations liés à un même ion oxygène sont couplés indirectement par l'intermédiaire de cet oxygène. En effet, dès lors qu'il existe un recouvrement non négligeable entre une orbitale 2s/2p de l'oxygène et une orbitale 3d du cation, le système peut gagner de l'énergie cinétique par la délocalisation de ses électrons. Certaines configurations des moments des différents ions permettent une délocalisation plus importante des électrons et sont donc plus favorables [Lacroix and Cyrot, 2000]. La géométrie des orbitales sp de l'oxygène dans une structure spinelle est discutée dans [Goodenough and Loeb, 1955] : du fait de l'environnement de l'oxygène, elles sont proches de l'orbitale hybride sp^3 .

L'interaction de superéchange met en jeu les 2 électrons d'une orbitale 2p de l'oxygène, et favorise l'état qui leur permet d'optimiser leur énergie en se délocalisant simultanément. Ces électrons peuvent éventuellement avoir une fonction d'onde fondamentale hybridée avec des orbitales des cations, mais une discussion qualitative peut avoir lieu dans le modèle ionique. Pour une discussion de plusieurs mécanismes possibles à différents degrés d'hybridation, on se reportera à la littérature : [Anderson, 1950; Yamashita and Kondo, 1958; Keffer and Oguchi, 1959], ainsi que [Anderson, 1959] pour une discussion plus synthétique. L'état dans lequel l'électron p peut se délocaliser est l'état inoccupé de plus basse énergie de l'orbitale du cation avec laquelle il a une forte intégrale de transfert. Si cette orbitale est à demi-pleine, il y

a un seul état libre, de spin opposé à celui déjà présent, par le principe de Pauli. Si au contraire elle est vide, les deux états sont disponibles, mais celui de plus basse énergie est celui possédant le spin majoritaire du cation, du fait de l'échange interne. Comme les deux électrons de l'orbitale p sont de spins opposés, les cations sont couplés de telle sorte que les états disponibles sur les 2 cations soient de spins antiparallèles. Dans le cas où l'orbitale concernée est la même sur les deux cations, l'interaction est antiferromagnétique (modèle de la figure 1.8). Expérimentalement, pour un angle cation-oxygène-cation de 180° , l'interaction est généralement antiferromagnétique. Pour d'autres angles, le signe de l'interaction varie selon les orbitales concernées, et peut être obtenu dans la plupart des cas par les règles empiriques de Goodenough-Kanamori [Goodenough and Loeb, 1955; Goodenough, 1963].

L'ordre de grandeur de l'énergie d'échange J_{tot} pour le superéchange à 180° dans un oxyde est de 100 meV, il est plus faible pour d'autres géométries. La température d'ordre est reliée à cette énergie par

$$k_B T_C = \frac{2}{3} z J_{\text{tot}} = \frac{2}{3} z J S(S + 1)$$

où z est la connectivité du réseau, S le nombre quantique de spin, et J est la grandeur usuelle du couplage d'échange. Ce type d'interaction permet donc des température d'ordre nettement au-dessus de l'ambiante (pour $J_{\text{tot}} = 100$ meV, $T_C \propto J_{\text{tot}}/k_B \approx 1200$ K).

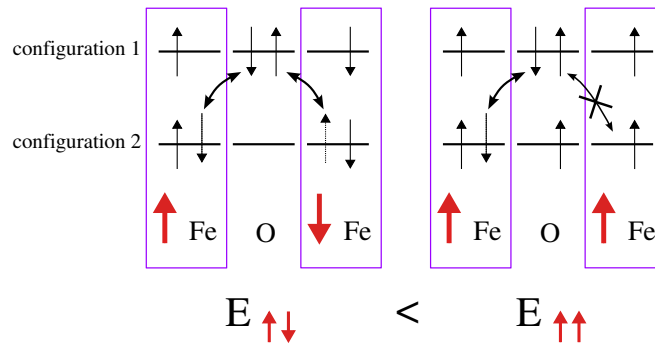


FIG. 1.8 – Mécanisme du superéchange, dans le cas d'orbitales à demi-pleines de spin majoritaire sur les deux cations. La délocalisation des électrons par le passage de la configuration 1 à la configuration 2 permet le gain d'énergie

L'interaction de double échange, elle, nécessite une situation de valence mixte sur le cation qui place le système dans un état dégénéré. Si l'on s'intéresse au système constitué d'un oxygène et 2 cations de valence différente,

1.6. LES COUPLAGES D'ÉCHANGE DANS LES OXYDES

il existe 2 états de plus basse énergie, par exemple en prenant des cations fer, $\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{2+}$ (cf figure 1.9). Le système peut alors gagner de l'énergie s'il existe un mécanisme de transfert entre ces 2 états. L'intégrale de transfert entre les cations étant faible, seul un mécanisme indirect impliquant l'oxygène est possible. Comme les orbitales p de l'oxygène sont totalement remplies, le transfert doit avoir lieu en 2 temps : d'abord, un électron de l'oxygène est transféré sur l'état disponible du cation le moins chargé. L'orbitale et le spin de cet état sont imposés par la structure électronique de l'ion. Ensuite, l'électron supplémentaire du cation le plus chargé est transféré à l'oxygène pour rétablir sa charge -II. Cet électron doit donc avoir le même spin que celui qu'il remplace, sinon le second transfert, et donc le mécanisme de double échange, sont impossibles. L'interaction de double échange est donc nécessairement ferromagnétique [Jonker and Van Santen, 1950; Zener, 1951]. La dépendance angulaire de l'interaction est différente du modèle d'Heisenberg [Kubo and Ohata, 1972] ($\cos \theta/2$ au lieu de $\cos \theta$), mais nous négligerons cette distinction dans la suite de cette étude.

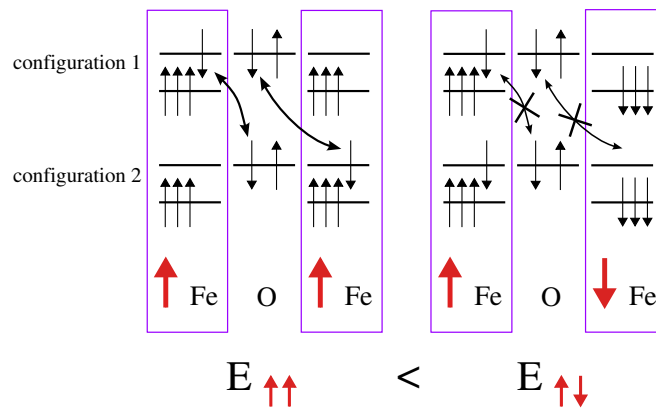


FIG. 1.9 – Mécanisme du double échange dans le cas d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (électron itinérant de spin minoritaire)

On remarquera que la possibilité de cette interaction est liée à la présence de deux configurations de même énergie. Au cas où un ordre de charge existe dans le composé, les deux configurations ne sont plus équivalentes, ce qui rend défavorable le transfert d'un électron et empêche ainsi à la fois la métallicité et le ferromagnétisme. Dans certains manganites [Tomioka et al., 1995], on observe la disparition de ces deux propriétés lors de la transition d'ordre de charge.

L'énergie d'échange varie avec la densité de porteurs, et peut atteindre

*CHAPITRE 1. CONSIDÉRATIONS SUR LE MAGNÉTISME DES
OXYDES DE FER*

plusieurs dizaines de meV. Un cas typique est le manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, dont la température de Curie est 340 K.

Chapitre 2

Propriétés magnétiques et électriques de Fe_3O_4

Dans les oxydes, le magnétisme et les propriétés électroniques sont fortement couplés. Ce chapitre présentera en détail les modèles utilisés pour décrire le magnétisme et le transport électronique dans Fe_3O_4 .

2.1 Géométrie des orbitales électroniques dans Fe_3O_4

Pour la présentation du modèle ionique, nous considérerons Fe_3O_4 comme une spinelle inverse bien ordonnée : $\text{Fe}_A^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_B\text{O}_4^{2-}$, où A est le site tétraédrique et B le site octaédrique (cf chapitre 1). On fait le compte du nombre d'électrons d présents sur les cations dans les différents sites, de façon à prédire le remplissage des différentes orbitales. On est dans une configuration haut spin sur les deux types de sites, car l'échange intraatomique (entre 2 et 3 eV) est plus grand que $10 D_q$ (entre 1 et 2 eV). Sur le site A, on a 5 électrons par cation, soit une couche d à demi remplie. Les 5 orbitales ayant la direction de spin du cation sont donc remplies. Nous verrons à la section suivante qu'il s'agit de la direction de spin minoritaire du composé. Les états occupés les plus proches du niveau de Fermi sont les t_{2g} de spin minoritaire, tandis que les états inoccupés les plus proches sont les e_g majoritaires, e_g et t_{2g} étant les orbitales en symétrie cubique.

Sur le site B, pour les sites occupés par Fe^{3+} , l'analyse est comparable, à ceci près que le spin du cation est majoritaire. Les 5 orbitales de spin majoritaire sont donc occupées, et le niveau de Fermi est situé dans un gap entre les e_g majoritaires (occupés) et les t_{2g} minoritaires.

Dans le cas de Fe^{2+} , l'électron supplémentaire occupe nécessairement un

2.2. MODÈLE IONIQUE DU MAGNÉTISME DE Fe_3O_4 À HAUTE TEMPÉRATURE

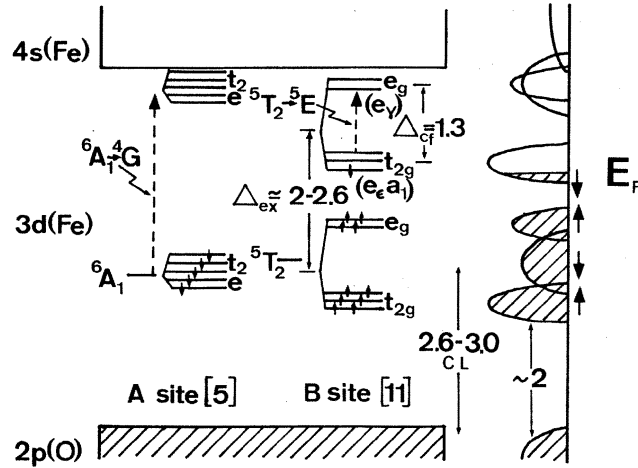


FIG. 2.2 – Modèle à un électron de la structure de bande de Fe_3O_4 , d'après [Camphausen et al., 1972] ; les énergies sont en eV

3 premiers voisins B, un premier voisin A, ainsi que 3 seconds voisins A (cf figure 2.3).

Chaque site B est ainsi connecté indirectement à 6 sites A, et chaque site A à 12 sites B. On en déduit le nombre de connections B-B et A-A, et prenant garde que chaque paire de sites est connectée par de multiples chemins. En fin de compte, la connectivité du sous-réseau B est 6, celle du sous-réseau A est 4. Deux types de couplages indirects sont immédiatement envisageables : un couplage A-B et un couplage B-B. Certains auteurs introduisent également un couplage A-A entre les premiers et seconds voisins A pour modéliser leurs données d'aimantation [Néel, 1949] ou Mössbauer [Loos and Novák, 2002].

Du fait de l'absence de valence mixte sur le site A, l'interaction d'échange A-B est nécessairement du superéchange. On peut penser que l'orbitale supplémentaire t_{2g} minoritaire de Fe^{2+} n'est pas impliquée dans ce couplage car d'une part elle ne pointe pas vers l'oxygène, et d'autre part le magnétisme est comparable dans la maghémite, qui ne contient que du Fe^{3+} . On ne traitera donc pas le cas de Fe^{2+} à part. Dès lors, les orbitales pouvant être impliquées dans le superéchange sont toutes à demi-remplies, ce qui conduit à un superéchange antiferromagnétique, cohérent donc avec le ferrimagnétisme de Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Le couplage A-A, qui implique deux Fe^{3+} , est nécessairement antiferromagnétique pour la même raison de remplissage, qu'il s'agisse d'un couplage d'échange direct ou de superéchange. Dans les deux cas, un tel couplage devrait être petit par rapport au couplage A-B du fait de la grande distance

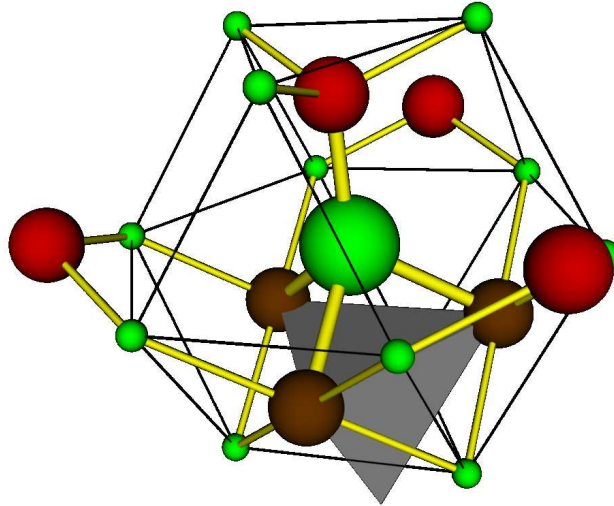


FIG. 2.3 – Environnement d'un ion oxygène dans Fe_3O_4

entre les atomes concernés : la distance entre deux sites A est 3.64 \AA , celle entre un oxygène et son second voisin A est 3.42 \AA . Ce qui explique qu'il ne perturbe pas l'ordre ferromagnétique du sous-réseau A.

Le couplage B-B est la résultante de deux interactions. D'une part peut exister une interaction de superéchange, impliquant les orbitales à demi-remplies. Ce couplage peut être observé dans la spinelle ZnFe_2O_4 , où le fer est totalement Fe^{3+} , et où le couplage A-B n'existe pas parce que le site A est occupé par le zinc. Dans ce cas, on obtient un ordre non colinéaire, ce qui exclut un superéchange ferromagnétique. Le superéchange B-B est donc antiferromagnétique. D'autre part, il existe une interaction de double échange impliquant les électrons mobiles de l'orbitale t_{2g} minoritaire. Comme dans le cas des manganites, la façon dont le superéchange et le double échange se comparent décide de la nature antiferromagnétique ou ferromagnétique du couplage. Toutefois, cet effet est difficile à observer dans les spinelles, car le couplage B-B n'est jamais dominant. Par exemple, il n'existe pas de différence significative entre les températures de Néel de Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La température de Néel de Fe_3O_4 est autour de 850 K . Goodenough [Goodenough, 1963] donne 858 K , mais on trouve dans la littérature des valeurs entre 848 et 860 K . Cette dispersion illustre la difficulté d'obtenir la stoe-

2.2. MODÈLE IONIQUE DU MAGNÉTISME DE Fe_3O_4 À HAUTE TEMPÉRATURE

chiométrie exacte et de la maintenir à la température de mesure. Pour les raisons exposées plus haut, il est raisonnable de penser que la température de Néel s'explique au moins en ordre de grandeur en ne tenant compte que du couplage A-B. Un modèle en champ moyen (on calcule J à partir de T_N et de la coordination du réseau) donne une valeur de J_{AB} de l'ordre de -1.2 meV ; on peut rendre compte de la dispersion des ondes de spin ($\hbar\omega = D q^2$, où D est relié à J) avec $J_{AB} = -2.4$ meV [Glasser and Milford, 1963]. Ce qui correspond à une énergie de couplage ($E = -2J_{AB}\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B$) de 19 meV (resp 38 meV), compatible avec un superéchange de force modérée. Le schéma 2.4 illustre les couplages de superéchange A-B et de double échange B-B.

La valeur expérimentale de l'aimantation est de 510 kA.m^1 à basse température, soit $4.1 \mu_B$ par formule, et 477 kA.m^1 à la température ambiante, soit $3.8 \mu_B$ par formule. Le modèle ionique donne $4 \mu_B$ par formule (cf figure 2.4), ce qui est donc proche de la valeur à basse température (les $0.1 \mu_B$ de différence s'expliquent comme un moment orbital résiduel, lié à l'interaction spin-orbite : les e_g et t_{2g} ne sont plus alors la base d'orbitales pertinente, même si elles restent une approximation utile).

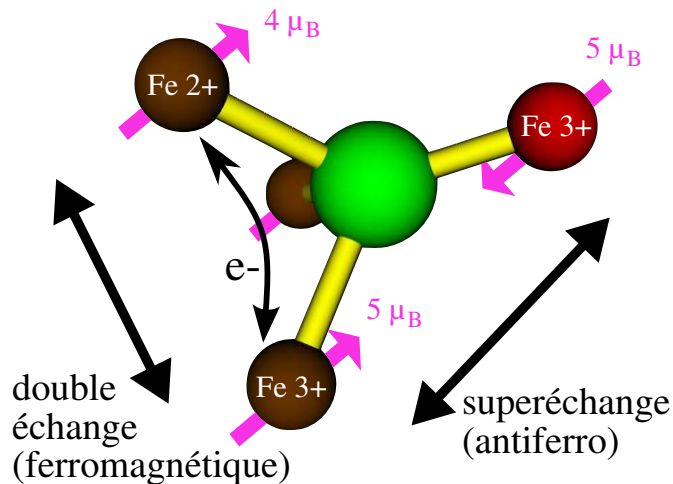


FIG. 2.4 – Couplages d'échange dans Fe_3O_4 , dans le modèle ionique

2.3 Transport électrique dans le modèle des électrons itinérants

Depuis une vingtaine d'années, plusieurs équipes [Yanase and Siratori, 1984; Pénicaud et al., 1992; Zhang and Satpathy, 1991] ont étudié la structure électronique de Fe_3O_4 par des calculs *ab-initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité, avec différentes approximations. Ces calculs permettent d'obtenir une image plus quantitative de la densité électronique que ce que donne le modèle ionique. Un intérêt particulier a été porté aux états impliqués dans la conduction, afin à la fois d'expliquer les propriétés de transports et de prédire d'éventuelles propriétés de magnéto-transport (cf chapitre suivant). L'obtention des caractéristiques des bandes t_{2g} de spin minoritaire est également utile pour paramétrer les modèles expliquant la mise en ordre de ces électrons à basse température. Nous parlerons plus longuement de cette transition, appelée transition de Verwey, à la section 2.5. Elle a lieu autour de 120 K.

Si la forme exacte des bandes calculées diffère selon les méthodes, les conclusions qualitatives (positions des différentes bandes pour chaque direction de spin, nature des électrons au niveau de Fermi) coïncident grossièrement avec le modèle ionique. Elles prévoient cependant un degré d'oxydation moindre pour les cations, liée à la nature plus covalente de la liaison avec l'oxygène. Cette constatation est à rapprocher de l'étude [Goodenough and Loeb, 1955], qui prévoit que la liaison A est covalente (pour être exact semi-covalente, selon un concept introduit par cette étude reliant liaison chimique et échange magnétique), la liaison B restant ionique. Toutefois cette différence entre les sites A et B n'apparaît pas dans les calculs de bandes. Par ailleurs, la densité de spin apparaît également plus délocalisée dans les calculs *ab-initio*, du fait de l'hybridation des orbitales des cations avec celles de l'oxygène. Il est à noter toutefois que les estimations des quantités de charge ou de spin portées par un ion dépendent du rayon choisi pour la sphère représentant cet ion, qui est un paramètre fixé par les auteurs, de sorte que ces quantités ne peuvent être considérées que comme des indications.

En ce qui concerne la nature des porteurs de charge, le niveau de Fermi est situé dans un gap d'environ 1 eV en ce qui concerne la direction de spin majoritaire, et coupe plusieurs bandes de spin minoritaire. 90 % de la densité d'état à cette énergie est constituée par des bandes possédant la symétrie t_{2g} [Zhang and Satpathy, 1991]. Ces conclusions concordent bien sûr avec le modèle ionique. On trouve à la fois des électrons et des trous, selon le vecteur d'onde considéré (pour les surfaces de Fermi, cf [Yanase and Hamada, 1999]). Cette dernière prédiction ne peut malheureusement pas être

2.3. TRANSPORT ÉLECTRIQUE DANS LE MODÈLE DES ÉLECTRONS ITINÉRANTS

comparée à l'expérience à cause de la difficulté qu'il y a à séparer les termes d'effet Hall ordinaire et extraordinaire dans Fe_3O_4 , du fait de la présence de termes cubiques en \mathbf{B} et \mathbf{M} [Siratori et al., 1988].

L'utilisation des modèles de bandes pour Fe_3O_4 pose néanmoins quelques difficultés. D'abord, les résultats de calculs, qui sont effectués à 0 K, ne peuvent pas être comparés à des mesures à basse température puisque la phase cubique n'y existe pas. Par ailleurs, à température finie, ces résultats ne prédisent pas la bonne valeur de la conductivité. A température ambiante, et en utilisant un modèle semi-classique acceptable pour les métaux, on trouve une conductivité trop grande de deux ordres de grandeur [Yanase and Hamada, 1999]. Enfin, le fait que le niveau de Fermi se trouve dans une bande devrait conduire à un comportement de la conductance en fonction de la température caractéristique des métaux, c'est à dire une conductance décroissante quand la température augmente. Or elle est au contraire thermiquement activée en dessous d'environ 350 K (cf figure 2.5).

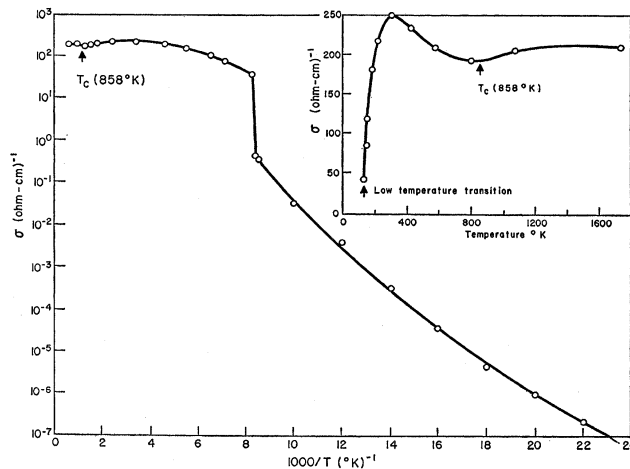


FIG. 2.5 – Conductivité en fonction de la température d'un monocristal de Fe_3O_4 , d'après [Miles et al., 1957]

Ces constatations conduisent à remettre en cause éventuellement la densité de porteurs, mais surtout la modélisation de leur mobilité. En effet, il est prévisible qu'un modèle applicable au comportement des électrons quasi-libres d'un métal ne s'extrapole pas bien à un matériau ionique ou covalent, ou on a plutôt des électrons localisés se déplaçant par un mécanisme de hopping.

2.4 Effets du couplage avec le réseau et de l'ordre local

Pour améliorer le modèle, il est nécessaire de prendre en compte deux phénomènes peu présents dans les métaux, mais qui peuvent être importants dans les oxydes.

D'une part, à température finie, il est nécessaire de tenir compte de l'interaction des électrons de conduction avec le réseau. En effet, outre la diffusion électron-phonon, un état électronique peut se coupler avec un mode de phonons pour donner un polaron. Les polarons ont une mobilité moindre que les électrons libres, ce qui réduit la conductivité qu'ils permettent. Par ailleurs, la formation des polarons renormalise l'énergie des états électroniques, ce qui a pour conséquence de diminuer la densité d'états au niveau de Fermi [Alexandrov and Ranninger, 1992].

D'autre part, dans les calculs de bandes, la répartition des électrons t_{2g} est supposée conforme à la symétrie du cristal. Or même au-dessus de la température de la transition de Verwey, il peut exister un ordre de charge à courte distance. Si l'on revient à un modèle d'électrons localisés, et qu'on s'intéresse à un tétraèdre de sites B premiers voisins, il est défavorable d'avoir 3 ou 4 sites occupés par Fe^{2+} . Au contraire, les tétraèdres auront si possible 2 ions Fe^{2+} et 2 ions Fe^{3+} (condition d'Anderson [Anderson, 1956]). L'existence d'une telle mise en ordre de charge est confirmée par les mesures de chaleur spécifique. Cette mise en ordre abaisse la symétrie locale, et peut donner naissance à un potentiel variable de façon aléatoire selon les sites. Ce type de désordre en énergie peut conduire au phénomène de localisation d'Anderson, par lequel les états électroniques situés dans les queues de bandes, sous le "seuil de mobilité", perdent leur mobilité [Anderson, 1958].

Par ailleurs, pour décrire complètement la conduction dans Fe_3O_4 , il est nécessaire de mentionner le phénomène du hopping thermiquement activé : dans un matériau où le transport électronique est fortement couplé avec le réseau, si des niveaux électroniques situés juste au-dessus (ou au-dessous pour des trous) du niveau de Fermi présentent une densité d'états plus grande, ou une meilleure mobilité que ceux situés au niveau de Fermi (dans les deux cas, il doit s'agir d'une variation exponentielle), la conduction peut être due pour une part importante à des électrons occupant les états au-dessus du niveau de Fermi sous l'effet de la température. Dans ce cas, la conductance suit une loi d'Arrhénius.

Ihle et Lorenz [Ihle and Lorenz, 1986] ont reproduit la variation thermique de la conductance de Fe_3O_4 en proposant un double mécanisme : d'une part, une bande de petits polarons au niveau de Fermi, mais de faible

densité d'états. D'autre part un hopping mettant en jeu une bande de plus grande densité d'états située 0.11 eV au-dessus du niveau de Fermi. L'existence de cette bande est attestée par des mesures de conduction optique. Si le caractère thermiquement activé est normal pour le hopping, il faut une explication supplémentaire en ce qui concerne la bande au niveau de Fermi : la destruction de l'ordre à courte distance sous l'effet de la température augmente la conduction de cette bande. Pour les valeurs des paramètres qui permettent la meilleure reproduction des données expérimentales, la conductivité de bande est dominante même en-dessous de la température ambiante, mais la conductivité de hopping constitue à toute température au moins 10 % de la conductivité totale. Le passage à une résistance croissante avec la température au-dessus de 350 K s'explique parce que la conductivité de bande domine à ces températures et que la diffusion des électrons par les phonons devient l'effet thermique dominant (comme dans un métal).

On notera enfin que dans les couches minces épitaxiées, un deuxième potentiel aléatoire peut être apporté par les imperfections structurales du matériau, qui sont plus nombreuses dans de telles couches que dans les monocristaux. Cette influence des défauts pourrait localiser encore davantage les états au niveau de Fermi, et par conséquent augmenter la part du hopping dans la conduction.

2.5 Structure de Fe_3O_4 à basse température

Fe_3O_4 subit autour de 120 K une transition appelée transition de Verwey. Phénoménologiquement, cette transition touche de nombreux aspects des propriétés du matériau. Il s'agit tout d'abord d'une transition structurale, caractérisée par le passage de la symétrie cubique vers une symétrie monoclinique, avec une maille quadruple $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$. C'est aussi une transition métal-isolant, avec une chute de la conductivité de deux ordres de grandeurs quand on passe en-dessous de la température de transition. C'est enfin une transition magnétique, avec une légère diminution du moment aux basses températures.

Cette transition est due à une mise en ordre, au moins partielle, des électrons t_{2g} supplémentaires sur le réseau B. On aboutit donc à plusieurs types de sites B avec des charges différentes. Les variations structurale et magnétique s'expliquent par la modification des symétries locales qui en résulte. La perte de la conductivité est liée à celle de la valence mixte. La répartition exacte des charges sur les différents sites B a donné lieu à différents modèles, principalement discutés sur la base du raffinement des spectres de diffraction de neutrons et de rayons X [Iida et al., 1978; Mizoguchi, 1978; Wright

et al., 2001]. En ce qui concerne les mécanismes de transport dans la phase basse température, la variation de conductance entre 50 et 120 K suit une loi d'activation thermique en $\exp\left[\left(\frac{A}{k_B T}\right)^{\frac{1}{4}}\right]$ caractéristique d'un processus de saut à distance variable (variable range hopping). A très basse température (en-dessous de 30 K), des études ont rapporté un changement de mécanisme [Walz, 2002].

La température T_V , ainsi que l'ordre de la transition, sont utilisés traditionnellement comme indicateurs de la qualité structurale du matériau. En effet, la transition de Verwey est très sensible à une déficience en cations. La température de transition de monocristaux varie de 125 K lorsque la stoechiométrie est optimale, à 81 K pour $\text{Fe}_{3(1-\delta)}\text{O}_4$ avec $\delta = 0.012$, qui est proche de la composition limite au-dessus de laquelle Fe_2O_3 ségrège à haute température [Aragón et al., 1985]. De plus, pour δ supérieur à une valeur critique proche de 0.004, la transition n'est plus du premier, mais du second ordre [Shepherd et al., 1985]. Ces conclusions peuvent être reproduites dans un modèle de champ moyen [Aragón and Honig, 1988]. La transition de Verwey est également sensible aux contraintes : elle est du second ordre dans des cristaux présentant des contraintes internes du fait du processus de préparation, mais redevient du premier ordre lorsque les contraintes sont relaxées par un recuit [Matsui et al., 1977]. Ce passage au second ordre peut aussi être observé directement par l'application d'une pression hydrostatique de 6 GPa [Rozenberg et al., 1996]. Ce dernier effet est également retrouvé dans les films minces, qui sont contraints par leur substrat.

Une revue assez complète sur la transition de Verwey peut être trouvée dans [Walz, 2002].

2.6 Anisotropie magnétique dans Fe_3O_4

En symétrie cubique, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline par unité de volume W_A s'exprime ainsi au second ordre :

$$W_A = K_0 + K_1(l^2m^2 + m^2n^2 + n^2l^2) + K_2(lmn)^2$$

où l (resp. m , n) est le cosinus de l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe [100] (resp [010], [001]).

La constante K_1 , qui différencie les axes [100] et [110], peut être mesurée avec un magnétomètre à couple [Williams et al., 1953] ou déduite du spectre d'ondes de spin mesuré en résonance ferromagnétique [Bickford, 1950]. La constante K_2 , plus faible, ne peut pas être mesurée quantitativement. Toutefois, au-dessus de 130 K, l'axe facile est [111], ce qui implique $K_1 < 0$ et

2.6. ANISOTROPIE MAGNÉTIQUE DANS Fe_3O_4

$K_2 < 1.2|K_1|$. La constante K_1 est proche de 0 près de la température de Néel, sa valeur absolue augmente lorsque la température décroît, jusqu'à atteindre autour de 230 K une valeur de $K_1 = -12 \text{ kJ.m}^{-3}$. Puis elle diminue brusquement pour s'annuler au point neutre $T = 130 \text{ K}$ (cf figure 2.6). En-dessous de ce point, l'axe facile est [100]. L'anisotropie peut aussi être exprimée comme un champ d'anisotropie

$$H_A = \frac{2K_1}{\mu_0 M}$$

Pour $M = 510 \text{ kA.m}^{-1}$, on obtient $H_A = 37 \text{ kA.m}^{-1}$.

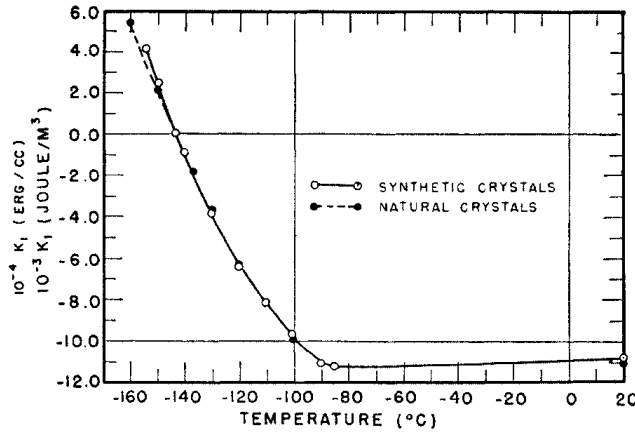


FIG. 2.6 – Anisotropie de Fe_3O_4 : évolution en température de la constante K_1 , d'après [Bickford, 1950]

En-dessous de la transition de Verwey, la situation est moins claire. Il est nécessaire d'appliquer un champ pendant la descente en température, au moment de la transition structurale, afin d'éviter l'apparition de macles. Sans cela, des contraintes vont apparaître entre les grains de différentes orientations, et l'anisotropie sera d'origine magnétoélastique. Les propriétés dépendent fortement de la direction de ce champ. Ainsi, avec un refroidissement sous un champ dans un plan (100), l'axe facile est [001] ou [100], alors qu'avec un champ dans le plan (110), un axe facile [111] est aussi possible [Williams et al., 1953]. [Abe et al., 1976] ont utilisé un refroidissement sous pression, qui peut être relâchée ensuite, pour s'assurer que le cristal reste non-maclé. Dans ces conditions, si on extrait la composante de l'anisotropie correspondant à K_1 en symétrie cubique, on trouve une variation en fonction de la température qui prolonge celle mesurée au-dessus de 230 K. Sur la base de cette observation, [Aragón R., 1992] a séparé la variation de K_1 en deux com-

posantes, dont l'une est négative et varie de façon monotone entre 0 et T_N et -28 kJ.m^{-3} , et l'autre est positive et croît hyperboliquement entre 230 K et la transition de Verwey, puis disparaît en-dessous de la transition (cf figure 2.7).

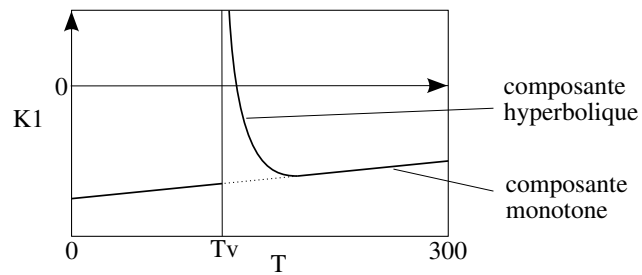


FIG. 2.7 – Anisotropie de Fe_3O_4 : modélisation de l'évolution en température de la constante K_1 par une composante monotone et une composante qui diverge à la transition de Verwey, proposée par [Aragón R., 1992]

Chapitre 3

Electronique de spin

Dans ce chapitre, nous discuterons le rôle du spin sur le transport électronique et introduirons les grandeurs caractéristiques de ces phénomènes. Puis nous présenterons quelques structures multicouches qui permettent d'obtenir des effets magnétorésistifs classiques en électronique de spin.

3.1 Grandeurs physiques pertinentes pour le transport polarisé en spin

L'électronique de spin est la branche de l'électronique qui exploite le degré de liberté de spin de l'électron. Dans les matériaux magnétiques, la dégénérescence en spin est levée pour certaines bandes électroniques : $3d$ pour les métaux de transition, $4f$ pour les terres rares. Les niveaux électroniques dans ces bandes sont séparés par l'énergie d'échange intra-bande selon les valeurs propres de l'opérateur S_z où z est la direction de l'aimantation. L'électron étant de spin $\frac{1}{2}$, on obtient deux sous-bandes de spin majoritaire et de spin minoritaire. Le temps caractéristique de diffusion de l'une vers l'autre de ces deux sous-bandes (τ_{SF}) étant lent par rapport au temps de diffusion interne à chaque bande (τ , voir plus loin), on peut définir deux populations. Dans cette approximation, les états proches du niveau de Fermi de chacune des deux directions de spin constituent deux canaux de conduction pour le transport électronique. On peut donc définir deux courants j_{\uparrow} et j_{\downarrow} . Une autre façon d'exprimer la même chose est de définir un courant de charge $j_{\uparrow} + j_{\downarrow}$ et un courant de spin $j_{\uparrow} - j_{\downarrow}$, mais il est plus simple d'exprimer les propriétés dans un modèle de type équation de Boltzmann à deux courants.

Du fait que les bandes sont décalées par l'énergie d'échange, la nature et la densité des porteurs au niveau de Fermi est différente pour les deux directions de spin. Outre la densité de porteurs (et donc la vitesse de Fermi

v_F) et la mobilité, qui seront discutées à la section suivante, la probabilité des diffusions est différente, ce qui implique que le temps caractéristique de diffusion τ , et le libre parcours moyen λ (qui lui est proportionnel : $\lambda = v_F\tau$), sont dépendants du spin. Ainsi, pour le cobalt (resp. le permalloy), à température ambiante, le libre parcours moyen des électrons de spin majoritaire $\lambda_{\uparrow} = 55 \text{ \AA}$ (resp. 46 \AA), tandis que $\lambda_{\downarrow} = 10 \text{ \AA}$ (resp. 6 \AA) [Gurney et al., 1993].

Les courants de spin majoritaire et minoritaire sont couplés par des phénomènes de relaxation du spin. Ces phénomènes peuvent être dûs à des interactions avec des entités magnétiques, comme des magnons ou des impuretés magnétiques, ou à l'interaction spin-orbite, qui permet la modification du spin lors d'une diffusion sur un phonon ou une impureté non-magnétique [Elliott, 1954]. Ces phénomènes sont caractérisés par un temps caractéristique de diffusion de spin τ_{SF} , plus long que le temps caractéristique de diffusion (pour un métal de transition, $\tau_{\text{SF}}/\tau_{\uparrow}$ est de l'ordre de 100 [Valet and Fert, 1993]). On peut également définir la longueur de diffusion de spin $l_{\text{SF}}^{\uparrow(\text{resp.}\downarrow)}$, pour chaque direction de spin. Comme ces longueurs sont plus grandes que λ , on doit les calculer dans un modèle de transport diffusif. Ces longueurs sont par conséquent reliées à τ_{SF} par la formule $l_{\text{SF}}^{\uparrow(\downarrow)} = (D^{\uparrow(\downarrow)}\tau_{\text{SF}})^{\frac{1}{2}}$, où D est la constante de diffusion $D^{\uparrow(\downarrow)} = \frac{1}{3}v_F\lambda_{\uparrow(\downarrow)}$. Donc, toujours pour un métal de transition, $l_{\text{SF}}^{\uparrow}/\lambda_{\uparrow}$ est de l'ordre de 10.

On définit également la longueur de diffusion (globale) du matériau l_{SF} , telle que $(1/l_{\text{SF}})^2 = (1/l_{\text{SF}}^{\uparrow})^2 + (1/l_{\text{SF}}^{\downarrow})^2$. l_{SF} est la longueur nécessaire pour qu'un courant d'électrons présentant une répartition en spin différente de l'état fondamental du matériau dans lequel il circule se mette à l'équilibre. Cela signifie notamment que dans une jonction entre deux matériaux de polarisation différente parcourue par un courant perpendiculaire, par exemple entre un matériau magnétique et un matériau non magnétique, sur une épaisseur de l'ordre de l_{SF} , la densité d'électrons pour une direction de spin peut être supérieure à la densité d'équilibre, tandis qu'elle est inférieure pour l'autre direction de manière à conserver la neutralité électrique. C'est le phénomène d'accumulation de spin, proposé dans l'approximation du transport diffusif par [van Son et al., 1987] et précisé pour les électrons ballistiques par [Valet and Fert, 1993].

Dans la zone d'accumulation de spin, il convient de définir séparément les potentiels chimiques μ_+ et μ_- de chacune des deux directions de spin, ces deux potentiels étant différents du potentiel chimique moyen des électrons (énergie de Fermi). Au contraire, en dehors de la zone d'accumulation de spin, μ_+ et μ_- sont tous deux égaux à l'énergie de Fermi. Le schéma 3.1 illustre dans le quadrant supérieur la variation des potentiels chimiques dans une zone d'accumulation de spin à une interface.

3.1. GRANDEURS PHYSIQUES PERTINENTES POUR LE TRANSPORT POLARISÉ EN SPIN

Les courants d'électrons de chaque direction de spin $j_{+(-)}$ sont reliés aux potentiels chimiques par la loi d'Ohm $j_{\pm} = -\sigma_{\pm} \frac{\partial \mu_{\pm}}{\partial z}$ (où σ_{\pm} sont les conductances de chaque direction de spin). En dehors de la zone d'accumulation de spin, ces courants sont donc égaux à $\frac{1 \pm \beta}{2} j_{tot}$, où j_{tot} est le courant total, et

$$\beta = \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{\sigma_+ + \sigma_-}$$

est le coefficient de diffusion volumique dépendant du spin. Les courants j_{\pm} doivent se conserver à travers l'interface car celle-ci est fine devant l_{SF} . Ce raccordement implique la non-conservation des j_{\pm} dans la zone d'accumulation de spin, le courant total étant quant à lui conservé, comme représenté en figure 3.1, quadrant inférieur.

Le système d'équations régissant les μ_{\pm} et les j_{\pm} s'écrit :

$$\begin{cases} j_{\pm}(z) = -\sigma_{\pm} \frac{\partial \mu_{\pm}}{\partial z} = -\frac{\sigma_{tot}(1 \pm \beta)}{2} \frac{\partial \mu_{\pm}}{\partial z} \\ \mu_{\pm}(z) = E_F - eV(z) - \frac{l_{SF}^2}{2\sigma_{\pm}} \frac{\partial j_{\pm}}{\partial z} \end{cases}$$

Pour permettre une mesure électrique, soit dans un but applicatif, soit pour étudier les mécanismes de transport, un dispositif d'électronique de spin doit avoir une résistance variable selon la propriété que l'on cherche à manipuler, c'est à dire l'aimantation d'une couche magnétique. Cette première électrode magnétique, appelée polariseur, brise la symétrie entre les deux directions de spin. Pour permettre une variation de résistance, il faut aussi une deuxième couche magnétique, appelée analyseur, qui permet de "lire" l'information de spin en provenance de la première couche (en réalité, le rôle de ces deux couches est moins dissymétrique que ce que suggère cette image). Ordinairement, ces deux électrodes sont séparées par une couche non magnétique, afin d'éviter qu'elles soient couplées magnétiquement par échange, car ce couplage est tellement fort qu'il serait impossible d'obtenir une configuration où les aimantations des deux couches ne soient pas parallèles. Le contrôle de la direction d'aimantation de chacune des couches magnétique se fait ordinairement de deux manières : soit on fait en sorte que le champ coercitif de l'une des couches (couche dure ou piégée) soit très supérieur à celui de l'autre (couche douce ou libre), et on fait varier la direction d'aimantation de la seule couche douce à l'aide d'un champ magnétique (géométrie vanne de spin) [Dieny et al., 1991]. Soit on a deux couches couplées entre elles par un couplage indirect à travers l'espaceur (RKKY) de façon antiferromagnétique, et on utilise un champ magnétique fort lorsqu'on souhaite les aligner de façon parallèle [Baibich et al., 1988].

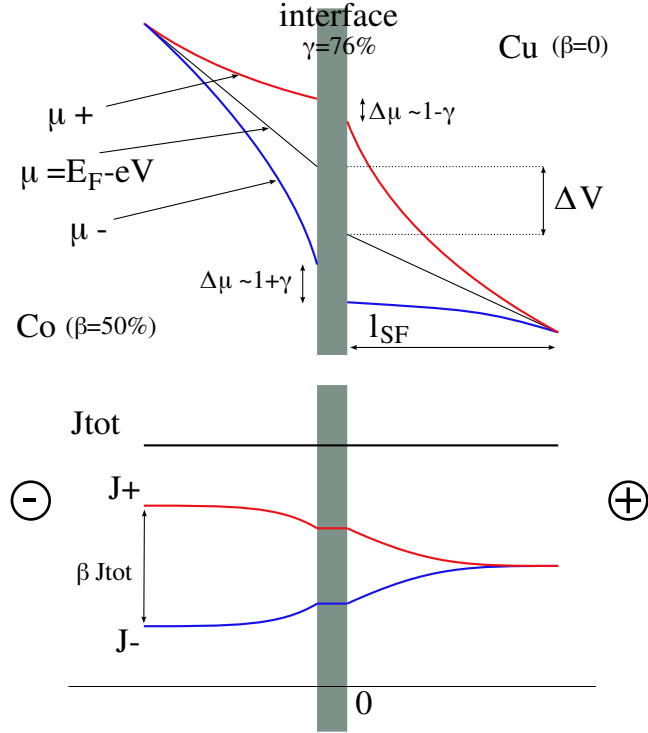


FIG. 3.1 – Calcul des courants d'électrons j_{\pm} et des potentiels chimiques μ_{\pm} pour chaque direction de spin dans la zone d'accumulation de spin. Les courants sont reliés aux potentiels par la loi d'Ohm. Les potentiels sont en retour liés aux courants par la présence d'un courant total constant, et la conservation des électrons d'une direction de spin aux processus de spin-flip près

3.2 Polarisation de spin

La grandeur pertinente pour exprimer les propriétés d'une couche magnétique en électronique de spin est la polarisation, c'est à dire la proportion des électrons impliqués dans le transport qui sont d'une ou de l'autre direction de spin, soit l'équation

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

où $N_{\uparrow(\downarrow)}$ est la densité (spatiale) des électrons de conduction, situés dans une bande de largeur de l'ordre de $k_B T$ autour du niveau de Fermi, et $n(E)$ est la

3.2. POLARISATION DE SPIN

densité de niveaux électroniques à l'énergie E (cf schéma 3.2)¹. L'approximation est valable si $k_B T$ est petit devant les largeurs de bandes.

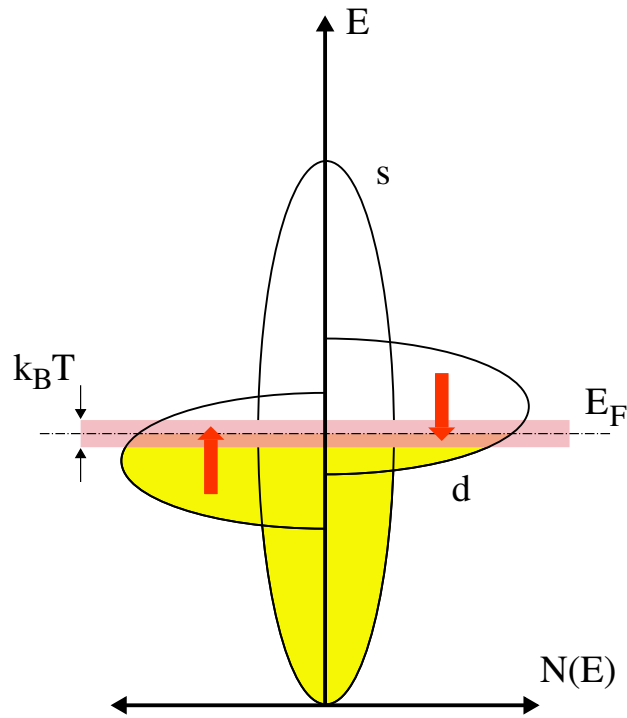


FIG. 3.2 – Densités d'états électroniques dans un matériau ferromagnétique. Les états participant au transport (donc à la polarisation en spin) sont situés dans une bande large de l'ordre de $k_B T$ autour du niveau de Fermi

Si la direction du vecteur polarisation est confondue avec celle de l'aimantation, son sens ne répond à aucune loi générale. En effet, le fait d'avoir une polarisation positive (dans l'image vectorielle, parallèle à l'aimantation)

¹dans tout le manuscrit, les vecteurs spins sont par convention de même sens que l'aimantation qui leur est liée. Cette convention courante en électronique de spin n'est compatible avec la définition des grandeurs \mathbf{M} et \mathbf{S} en mécanique quantique, où elles sont de sens opposé.

ou négative (antiparallèle) dépend de la direction de spin des seules bandes présentes au niveau de Fermi. Dans certains matériaux, la variation en température de la polarisation est également très différente de celle de l'aimantation. Par exemple, dans les alliages ferrimagnétiques terre rare / métal de transition, la polarisation varie grossièrement comme l'aimantation du métal de transition, alors que l'aimantation globale du matériau peut avoir une variation non monotone avec la température et s'annuler à une température dite de compensation (où l'aimantation de la terre rare compense totalement celle, opposée, du métal).

Une subtilité importante est que les densités d'états au niveau de Fermi peuvent être constituées d'états appartenant à des bandes différentes. Les électrons appartenant à ces différentes bandes peuvent avoir des propriétés très différentes, notamment dans le domaine du transport. C'est notamment le cas pour les métaux magnétiques $3d$: les électrons $4s$ sont très délocalisés, ce qui leur donne une forte mobilité et une forte contribution à la conductivité du matériau. A l'inverse, les électrons $3d$ sont peu délocalisés, et ont donc une mobilité beaucoup plus faible. Il est souvent pertinent d'utiliser un modèle à deux populations d'électrons, ayant chacune sa polarisation propre (soit 4 courants en tout). Les propriétés pour l'électronique de spin sont ordinairement plutôt liées à la polarisation des bandes les plus délocalisées, de sorte que pour l'étude de certains dispositifs ou mécanismes, la grandeur pertinente pour la polarisation de spin est liée aux densités d'états pondérées par les vitesses des électrons. La pondération exacte entre les différentes bandes dépend du détail du dispositif : il faut ainsi remplacer N par $N \langle v \rangle$ dans la définition de la polarisation pour un contact ballistique, ou par $N \langle v^2 \rangle$ pour une barrière tunnel épaisse [Mazin, 1999].

Les techniques de détermination expérimentale de la polarisation ne mesurent donc pas toutes la même grandeur. Elles peuvent être divisées en deux grandes familles : les techniques de spectroscopie par photoémission, et les techniques de mesure de résistance d'une jonction entre le matériau étudié et un matériau connu, d'où on extrait la valeur de la polarisation à l'aide d'un modèle. Le premier type de mesure est la variante résolue en spin d'une technique classique de spectroscopie, et mesure donc de façon relativement directe les densités d'états. Celles-ci sont généralement intégrées sur toutes les bandes, et la résolution énergétique est de l'ordre de la dizaine de meV, ce qui est grand par rapport à $k_B T$ à basse température (1 K correspond à 0.09 meV). La classe d'électrons considérés pour le calcul de la polarisation contient donc en fait une majorité d'électrons ne contribuant pas au transport. Inversement, dans la photoémission non résolue en angle, seuls les états ayant un vecteur \mathbf{k} proche de la normale à la surface peuvent être détectés. Le premier effet conduit généralement à sous-estimer la polarisation

d'un demi-métal, le second à la surestimer. Par ailleurs, la photoémission ne peut sonder qu'une faible épaisseur du matériau (de l'ordre du nm), car les photoélectrons émis plus loin de la surface ne peuvent pas s'échapper du matériau. Elle est donc très sensible à des impuretés ou des états de surface. Il est à noter que des études récentes ont minoré ce problème en utilisant un rayonnement plus énergétique, qui permet une profondeur d'échappement de 4.5 nm [Schrupp et al., 2005]. En ce qui concerne les méthodes de transport, on peut utiliser un supraconducteur comme deuxième électrode : jonction tunnel ferromagnétique / isolant / supraconducteur [Tedrow and Meservey, 1971] ou réflexions d'Andreev sur un point de contact ferromagnétique / supraconducteur [Soulén et al., 1998]. Un tel dispositif a l'avantage de ne pas introduire un paramètre supplémentaire dans le modèle pour la deuxième électrode, mais il faut quand même tenir compte de la transparence de la barrière tunnel ou du point de contact. Une telle mesure ne pouvant être faite qu'à basse température, elle est utilisée pour mesurer le taux maximal de polarisation du matériau, qui est ordinairement atteint en l'absence de désordre thermique. De même, elle n'est pas adaptée lorsqu'un fort champ magnétique est nécessaire pour saturer le matériau, car un tel champ ferait perdre la supraconductivité. Au contraire, la mesure par un dispositif habituel d'électronique de spin permet de connaître la variation en température de la polarisation. Par ailleurs, la pondération entre les différentes bandes étant proche de celle du dispositif final, la valeur mesurée ainsi est plus pertinente pour l'électronique de spin. Le désavantage de cette méthode est que l'électrode de référence doit être très bien caractérisée, de même que les interfaces avec la couche séparatrice (espaceur métallique ou barrière tunnel) qui évite le couplage d'échange des deux électrodes (cf section 3.1).

Un exemple frappant des difficultés posées par la notion de polarisation est celui du cobalt, du nickel, et du permalloy (alliage de $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$), qui sont couramment employés en électronique de spin. Ces matériaux possèdent au niveau de Fermi une bande s faiblement polarisée positivement (plus d'états de spin parallèle à l'aimantation) et une bande d polarisée négativement à 100% (la densité d'états de spin parallèle à l'aimantation au niveau de Fermi est nulle), comme illustré en figure 3.3. De tels matériaux sont appelés ferromagnétiques forts. Si on mesure la polarisation de ces matériaux à l'aide d'une jonction tunnel à barrière d'alumine, on obtient une valeur positive (+11% [Tedrow and Meservey, 1973]), car une barrière d'alumine sélectionne les états s . Au contraire, en utilisant une barrière de SrTiO_3 epitaxial, on peut sélectionner les états d [De Teresa et al., 1999] et mesurer une valeur négative. Enfin, dans des mesures par émission de champ [Gleich et al., 1971], on mesure une polarisation de signe différent selon la direction cristallographique.

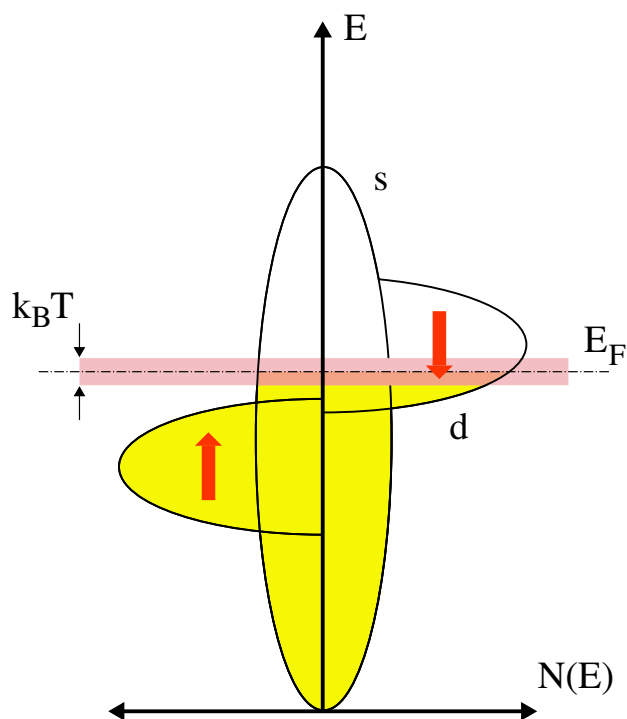


FIG. 3.3 – Schéma des densités d'états dans le cobalt, le nickel ou le permalloy

3.3 Magnétorésistance tunnel

Historiquement, le premier effet de magnétorésistance manipulable à faible champ est la magnétorésistance anisotrope (découverte en 1857, et utilisée dans les capteurs un siècle plus tard). Elle ne correspond pas vraiment à l'image que nous avons présentée dans le début de ce chapitre : le paramètre pertinent n'est pas l'angle entre la direction des spins des électrons mobiles et l'aimantation du matériau, mais celui entre la direction des spins des électrons mobiles et leur vecteur d'onde. Il s'agit donc d'un effet de volume, observable par une simple mesure de résistance, sans avoir à réaliser une hétérostructure. La résistance du matériau varie selon que l'aimantation est parallèle ou perpendiculaire au courant. A l'ambiante, l'AMR est typique-

3.3. MAGNÉTORÉSISTANCE TUNNEL

ment de quelques ‰ pour les métaux de transition usuels, mais avec des alliages optimisés de NiFe ou NiCo, on peut atteindre 5% à l'ambiante, et 20% à basse température [Diény, 2000].

Cependant, l'électronique de spin proprement dite remonte à la mise en évidence de l'effet de magnétorésistance tunnel (TMR). Une structure à magnétorésistance tunnel est constituée de deux électrodes magnétiques, séparées par une barrière isolante peu épaisse (cf schéma 3.4). Lorsqu'on applique une tension perpendiculairement au plan des couches, les électrons peuvent passer d'une électrode à l'autre par effet tunnel. Le taux de transfert par effet tunnel diminue exponentiellement avec l'épaisseur de la barrière, de sorte que celle-ci doit impérativement être fine par rapport à la distance caractéristique de cette décroissance ($\frac{1}{k}$, où k est la norme du vecteur d'onde), soit d'un peu moins d'1 nm à 2 nm. Ce mécanisme ne fournit qu'une conductance faible, de sorte que la chute de tension sur la tricoche a lieu principalement dans la barrière. C'est le taux de transfert des électrons d'un côté à l'autre de cette barrière (ou transparence de la barrière) qui détermine la résistance mesurée.

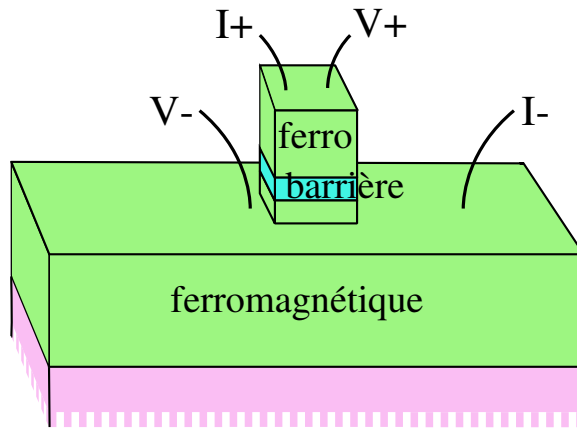


FIG. 3.4 – Structure d'une jonction tunnel

Si l'on suppose l'absence de mécanismes de renversement du spin dans la barrière ou aux interfaces (impuretés magnétiques dans la barrière, désordre thermique ou interfacial), alors on a deux canaux de conduction correspondant au transfert $++$ et $--$, où $+$ et $-$ désignent les électrons de spin $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ selon un axe de quantification fixe dans l'espace (parallèle à l'aimantation de l'une et l'autre couche, mais pas nécessairement de même sens). Pour chacun de ces canaux, la conductivité est proportionnelle à la densité d'états

de direction de spin appropriée pour chacune des électrodes. On a donc

$$G_{++(\text{resp.}--)} = \alpha N_1^{+(-)} N_2^{+(-)}$$

et

$$G = G_{++} + G_{--}$$

où α est un coefficient dépendant de la barrière et des structures électroniques des électrodes, que nous supposons pour l'instant égal pour tous les électrons de conduction.

La conductance globale de la structure est différente pour une configuration où les aimantations des électrodes sont parallèles (P) et pour une configuration où elles sont antiparallèles (AP), comme illustré au schéma 3.5. Les conductances de ces deux configurations s'écrivent, avec de nouveau la convention où la direction des spins est relative à l'aimantation de chaque couche

$$G_P = \alpha N_1^\uparrow N_2^\uparrow + \alpha N_1^\downarrow N_2^\downarrow = \frac{\alpha N_1 N_2}{2} (1 + P_1 P_2)$$

et

$$G_{AP} = \alpha N_1^\uparrow N_2^\downarrow + \alpha N_1^\downarrow N_2^\uparrow = \frac{\alpha N_1 N_2}{2} (1 - P_1 P_2)$$

On obtient alors pour la magnétorésistance la formule de Jullière [Jullière, 1975]

$$\text{MR} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2}$$

Le modèle de Jullière fournit un cadre très utile pour discuter de l'effet tunnel dépendant du spin. Il faut toutefois avoir conscience qu'une partie de la complexité de la physique est reportée dans la définition du coefficient de polarisation. En effet, comme il a été déjà évoqué plus haut, tous les électrons n'ont pas la même probabilité de traverser la barrière. Le coefficient tunnel dépend de la masse effective des états considérés (via le vecteur d'onde de Fermi), ce qui favorise les bandes s , mais aussi de l'interaction précise entre les bandes du métal et celles de l'isolant à l'interface : les bandes du métal qui peuvent s'hybrider avec les bandes de l'isolant les plus proches du niveau de Fermi seront favorisées. L'interaction avec d'éventuels états de surface peut aussi jouer un rôle. Ces effets de filtrage sont surtout étudiés pour les structures toutes épitaxiales, car une haute symétrie est nécessaire pour sélectionner une bande précise. De plus, le désordre interfacial rend l'effet difficile à modéliser. Aussi, pour les barrières amorphes, on se contente en général d'interpréter la polarisation mesurée comme celle des bandes s . Pour les structures avec électrodes et barrière épitaxiales, par contre, des études ab-initio d'interfaces ont été réalisées [Oleinik et al., 2000], et des études

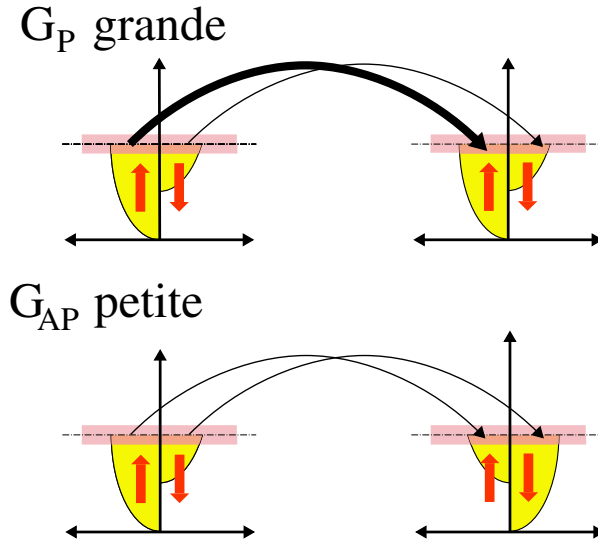


FIG. 3.5 – Modèle de transport tunnel à deux canaux

expérimentales [Parkin et al., 2004] (ou plus récemment en France [Sicot et al., 2005]) ont montré qu'il est possible de favoriser une bande bien précise de l'électrode par le choix du matériau et de l'orientation cristallographique de la barrière. De cette façon, si l'on choisit une bande fortement polarisée, on peut obtenir une polarisation effective très importante avec une électrode usuelle (par exemple en fer). Cet effet de filtrage des bandes par la barrière est une piste prometteuse pour augmenter l'amplitude des effets magnétorésistifs dans les jonctions tunnel.

Il faut noter aussi que le modèle de Jullière ne discute pas l'évolution de la magnétorésistance en fonction de la tension appliquée. Expérimentalement, on observe une forte chute des taux de magnétorésistance pour des tensions supérieures à la centaine de mV. Cet effet est attribué à l'excitation de magnons aux interfaces, et, à plus forte tension (de l'ordre du volt), à des modifications de la forme de la barrière, et des états impliqués dans le transport tunnel (effet spectroscopique).

Les structures à magnétorésistance tunnel classiques (électrodes en métal de transition, barrière d'alumine amorphe) ont fait l'objet d'une optimisation industrielle dans le cadre du développement des mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM). Au jour de l'écriture de ce manuscrit, un dispositif à base de MRAM est commercialisé par Freescale.

3.4 Magnétorésistance géante

Le dispositif d'électronique de spin qui a connu jusqu'à aujourd'hui la plus importante exploitation industrielle est sans conteste la magnétorésistance géante (GMR). Il s'agit également d'un dispositif multicouche, constitué toujours de deux électrodes magnétiques, mais séparées cette fois par un espaceur en métal non magnétique. Ce type de dispositif est exploité depuis une dizaine d'années pour les têtes de lecture des disques dur d'ordinateur.

Une jonction GMR peut être connectée de deux manières différentes : soit on fait circuler le courant dans le plan des couches de la structure (GMR *cip*), en connectant deux points de la surface de la multicouche, comme illustré au schéma 3.6. Soit on fait circuler le courant perpendiculairement au plan des couches (GMR *cip*), en connectant l'une et l'autre électrode, comme dans une jonction tunnel. Du fait qu'aucune des couches du dispositif n'est très résistive, on ne peut obtenir des résistances usuelles (quelques dizaines de ohm) en courant perpendiculaire au plan des couches qu'en lithographiant des jonctions de quelques dizaines de nanomètres de côté. Ce qui fait que le mode de mesure en courant dans le plan des couches est beaucoup plus courant. Du fait que les processus physiques qui dominent la mesure ne sont pas nécessairement les mêmes dans les deux cas, ils seront discutés séparément, en commençant par le cas *cip*.

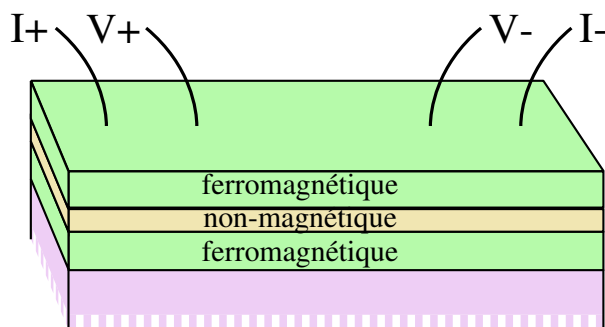


FIG. 3.6 – Structure à magnétorésistance géante. La structure est connectée en mode courant dans le plan (*cip*).

Dans l'effet GMR *cip*, les électrons actifs pour la magnétorésistance sont ceux qui sont diffusés dans l'une et l'autre couche magnétique avant de perdre leur information de spin. Afin de s'assurer qu'une forte proportion des électrons soit dans ce cas, il est nécessaire que l'espaceur soit épais de moins d'un libre parcours moyen. En effet, sinon, les électrons sont pour une forte

3.4. MAGNÉTORÉSISTANCE GÉANTE

proportion confinés dans leur couche, et on a simplement un transport en 3 couches parallèles. Au contraire, si les épaisseurs sont plus petites que le libre parcours moyen, les électrons visitent toutes les couches, et leur fréquence de diffusion est une pondération des fréquences de diffusion pour les différentes couches, ainsi qu'aux interfaces entre les couches et aux surfaces extérieures de la structure. Si pour chacune des directions de spin, il existe une couche où la diffusion est forte, tous les électrons seront fortement diffusés, et la résistance mesurée sera forte. Si au contraire, une des deux direction de spin n'est fortement diffusée dans aucune couche, ce canal aura une faible résistance, et, comme les deux canaux sont en parallèle dans la mesure, la résistance mesurée sera faible (cf schéma 3.7). D'où l'effet magnétorésistif. Plus encore que dans le cas tunnel, les électrons de forte mobilité sont prépondérants, de sorte que si une bande s est présente, c'est elle qui sera considérée.

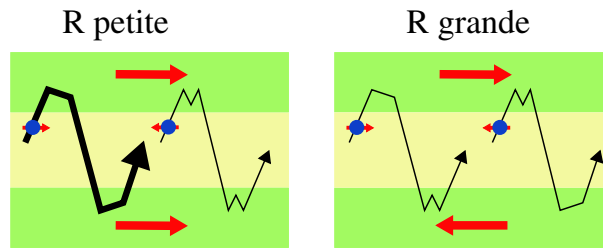


FIG. 3.7 – Mécanisme de la GMR : modèle à deux canaux

Les mécanismes de diffusions susceptibles de dépendre du spin des électrons incidents sont de deux espèces. D'une part, le taux de transmission à l'interface entre l'espaceur et une couche magnétique dépend du spin, puisque la structure électronique dans la couche magnétique est différente pour les deux directions. Les électrons qui ne sont pas transmis sont ordinairement diffusés. Dans certains cas, ils peuvent aussi être réfléchis spéculairement, ce qui ne conduit pas à une résistance supplémentaire, mais ce cas sera discuté au chapitre 6. Le taux de diffusion supplémentaire pour la direction de spin antiparallèle à l'aimantation de la couche magnétique s'écrit

$$\gamma = \frac{r_{b\downarrow} - r_{b\uparrow}}{r_{b\downarrow} + r_{b\uparrow}}$$

où $r_{b\uparrow(\downarrow)}$ est la résistance surfacique de l'interface, pour les électrons de spin parallèle (anti-parallèle) à l'aimantation de la couche ferromagnétique. Il est connu pour les couples espaceur / couche magnétique les plus courants. Pour

un espaceur en métal noble (Cu, Ag, Au) et une couche ferromagnétique forte (Co, permalloy), γ est positif, car la bande s de la direction de spin parallèle se raccorde mieux avec celle du métal noble ($\gamma = 85\%$ pour Co/Ag, 76% pour Co/Cu [Valet and Fert, 1993], voir plus bas pour la méthode de mesure). D'autre part, la diffusion au sein de la couche magnétique dépend du spin, car le taux de collision dépend des densités d'états disponibles pour interagir, et la plupart des collisions conservent le spin. Dans le cobalt ou le permalloy, comme il a été évoqué plus haut, les électrons de spin anti-parallèle à l'aimantation sont plus fortement diffusés (soit $\lambda_{\uparrow} > \lambda_{\downarrow}$), parce que le mécanisme de diffusion prépondérant implique la bande d . Or celle-ci n'est présente que dans la direction antiparallèle. Le coefficient de diffusion volumique dépendant du spin, appelé β , est d'environ 50% pour le cobalt. La définition de β basée sur les résistivités, équivalente à celle donnée à la section 3.1 en utilisant les conductivités, s'écrit

$$\beta = \frac{\rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow}}{\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow}} = \frac{\sigma_{\uparrow} - \sigma_{\downarrow}}{\sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}}$$

Dans le cas où le courant est perpendiculaire au plan des couches, il n'est plus nécessaire que les épaisseurs soient petites devant le libre parcours moyen, car les différentes couches sont nécessairement en série dans la mesure. Par contre, il est nécessaire que l'espaceur soit moins épais que la longueur de diffusion de spin, pour que l'information de spin transmise aux électrons par la première électrode (polariseur) ne soit pas perdue avant d'atteindre la deuxième (analyseur). Si l'épaisseur de chaque couche de l'empilement est petite devant cette longueur, on a deux canaux de conduction totalement indépendants, et le calcul de la magnétorésistance se ramène au calcul de la résistance globale de la structure à partir de celles des différentes couches et interfaces sur chacun des deux canaux en parallèle (cf schéma 3.8). C'est notamment le cas si l'on réalise des multicouches constituées d'un grand nombre de couches fines, alternant un matériau magnétique et un matériau non magnétique. Pour contrôler l'orientation relative des couches magnétiques, on fait en sorte qu'elles soient couplées entre elles antiferromagnétiquement à travers l'espaceur. Si l'on fait une série de mesures en faisant varier le nombre M de bicouches pour une épaisseur totale fixe L , inférieure à la longueur de diffusion de spin, la magnétorésistance s'écrit

$$\Delta R = \frac{\{\beta\rho_F[t_F/(t_F + t_N)]L + 2\gamma r_b M\}^2}{R_{AP}}$$

où $t_{F(N)}$ est l'épaisseur d'une couche ferromagnétique (non magnétique), R_{AP} est la résistance en champ magnétique nul (deux couches voisines sont alors

3.4. MAGNÉTORÉSISTANCE GÉANTE

antiparallèles), et où ρ_F et r_b sont reliées à la résistivité du matériau ferromagnétique et à la résistance surfacique d'interface comme suit : la résistivité du matériau ferromagnétique est $\rho_F(1 - \beta^2)$ et la résistance surfacique d'interface est $r_b(1 - \gamma^2)$. On peut donc de cette façon accéder séparément aux coefficients β et γ , qui sont liés respectivement à l'ordonnée à l'origine et à la pente de la courbe $\sqrt{\Delta R}$ en fonction de M [Valet and Fert, 1993].

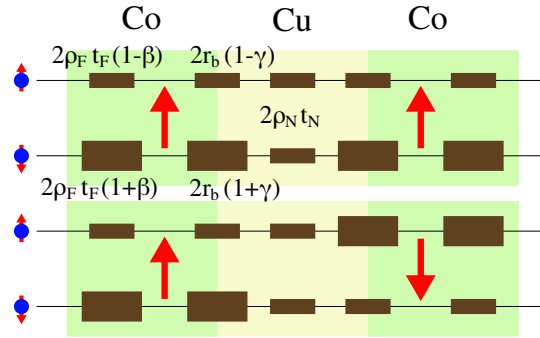


FIG. 3.8 – Modèle de la GMR *cpp* dans le cas de couches peu épaisses devant la longueur de diffusion de spin (typiquement le cas d'une multicouche constituée d'un grand nombre de couches très fines). On a alors deux canaux de conduction, et on peut définir les résistances de volume et d'interface pour chaque canal. β et γ sont les anisotropies de résistivité du matériau ferromagnétique et de l'interface respectivement. $t_{F(N)}$ est l'épaisseur de la couche ferromagnétique (non magnétique), $\rho_F(1 - \beta^2)$ et ρ_N sont les résistivités des matériaux ferromagnétique et non magnétique et $r_b(1 - \gamma^2)$ est la résistance surfacique d'interface.

Au cas où l'épaisseur totale de la structure soit plus grande que la longueur de diffusion de spin, il devient nécessaire de modéliser les effets d'accumulation de spin [van Son et al., 1987; Valet and Fert, 1993]. Il faut alors calculer séparément les courants $j_{+(-)}$ (attention, nous utilisons ici le courant d'électrons, qui est l'opposé du courant électrique usuel) et les potentiels chimiques $\mu_{+(-)}$ pour chaque direction de spin (cf figure 3.9, et section 3.1).

Lorsque l'espaceur est moins épais que la longueur de diffusion de spin, un effet GMR se produit. En effet, dans le cas où les polarisations de spin des deux électrodes magnétiques sont les mêmes, l'espaceur acquiert lui aussi une polarisation de spin par effet de proximité. La différence de polarisation avec les électrodes ferromagnétiques sera donc moins importante, de même que la chute de potentiel ΔV qui y est liée (la grandeur ΔV est illustrée à la

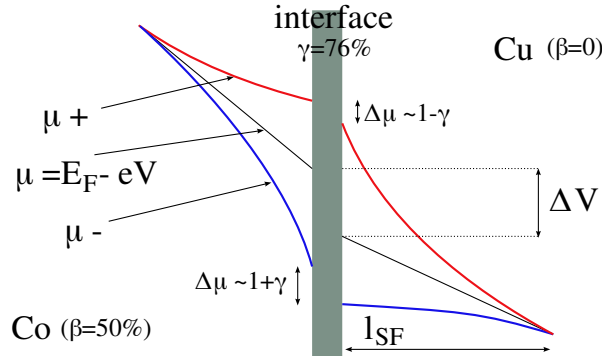


FIG. 3.9 – Illustration de l’accumulation de spin dans le cas d’une interface entre une couche ferromagnétique (par exemple Co) et une couche non magnétique (Cu), lorsqu’un potentiel V est appliqué de part et d’autre de la structure. β et γ sont respectivement les coefficients de diffusion dépendants du spin volumique et interfacial. La différence de potentiel ΔV liée à l’accumulation de spin peut être réduite si l’espaceur est polarisé en spin par effet de proximité, ce qui permet d’expliquer la GMR cpp dans le cas d’électrodes épaisses

figure 3.9). Au contraire, dans le cas où les polarisations sont opposées pour les deux électrodes ferromagnétiques, l’espaceur restera peu polarisé, et ΔV sera grand.

3.5 Demi-métaux

Un demi-métal est un matériau dans lequel une seule direction de spin existe pour les électrons de conduction, la deuxième direction de spin ayant un gap au niveau de Fermi. Un tel matériau a donc une polarisation de + ou - 100%. Du fait de leur grande largeur et de leur faible couplage avec les électrons qui portent le magnétisme, les bandes s ne peuvent pas être fortement polarisées. Pour cette raison, les alliages de métaux de transition sont limités en polarisation. Le plus polarisé d’entre eux, $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, a une polarisation de +50% [Monsma and Parkin, 2000]. Les demi-métaux se rencontrent donc dans les oxydes conducteurs (Fe_3O_4 , $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$), ou dans des alliages lacunaires (alliages demi-Heusler, par ex. NiMnSb), où seule la bande d est présente au niveau de Fermi (cf schéma 3.10). Il est à remarquer que ces matériaux sont ordinairement moins bons conducteurs que les métaux usuels, puisque les électrons d sont plus localisés. Le tableau 3.1 donne

3.5. DEMI-MÉTAUX

quelques exemples de demi-métaux, avec une valeur expérimentale de leur polarisation mesurée par contact ponctuel sur un supraconducteur [Soulen et al., 1998] à basse température (méthode de mesure par réflexions d'Andreev, voir section 3.2).

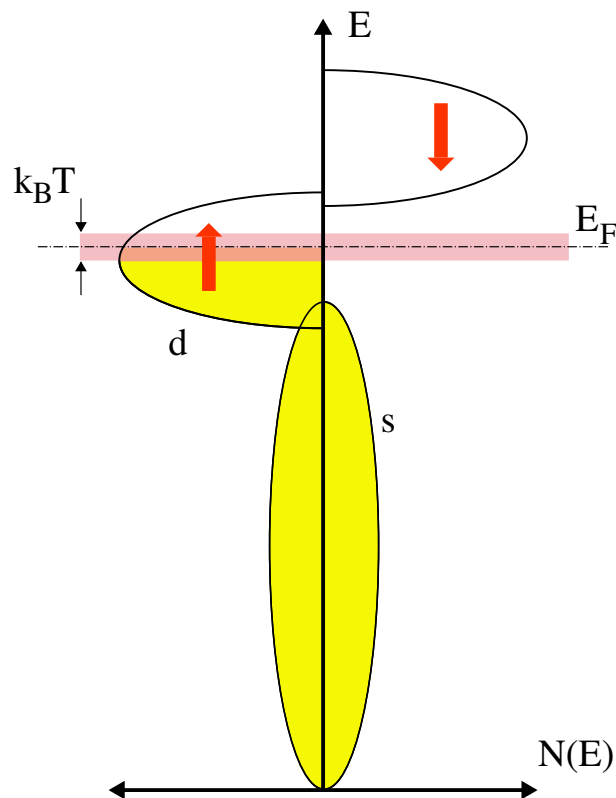


FIG. 3.10 – Schéma de la structure électronique d'un demi-métal

Un demi-métal devrait, en théorie, produire des effets magnétorésistifs exceptionnellement grands. Puisqu'il est isolant dans une des deux directions de spin, une structure tunnel ou GMR *cpp* à base d'un tel matériau devrait avoir une résistance infinie dans le cas défavorable au transport. Les demi-métaux ont donc suscité beaucoup d'intérêt en électronique de spin. Certains demi-métaux, ayant une température de Curie au-dessus de la température ambiante, ont été pressentis à long terme pour les applications. Toutefois, le concept de demi-métallicité continue de susciter des questions. En effet, il

Matériau	Polarisation
Fe	45 %
Co	42 %
Ni ₈₀ Fe ₂₀	37 %
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	78 %
NiMnSb	58 %
CrO ₂	90 %

TAB. 3.1 – Polarisation en spin de quelques métaux et demi-métaux (les 3 derniers) obtenues par contact ponctuel sur un supraconducteur, d’après Soulen *et al.* [Soulen et al., 1998]

se base sur une description en bandes de la structure électronique qui n’est strictement justifiée qu’à température nulle, et pour des matériaux aux électrons fortement délocalisés. Or dans les demi-métaux, le libre parcours moyen peut être extrêmement faible, de l’ordre du paramètre de maille cristallographique. Avec des électrons aussi localisés, un léger désordre structural peut suffire à détruire la mobilité des électrons au niveau de Fermi (localisation d’Anderson). Dans ce cas, le transport sera dominé par des états situés jusqu’à quelques $k_B T$ au-dessus du niveau de Fermi (*hopping*). Un demi-métal est donc, même dans la direction de spin favorable au transport, très différent d’un métal habituel. Un demi-métal est également différent d’un métal pour les propriétés de transport de spin (longueur de diffusion de spin de l’ordre du libre parcours moyen), et pour les propriétés d’interface, car sa structure électronique est éloignée de celle d’un métal habituel.

Par ailleurs, pour la direction défavorable au transport, même si la conductivité du matériau massif parfait et saturé à température nulle est zéro, les défauts ou excitations apportent une conductivité résiduelle. Dans un matériau non saturé ou mal saturé (c’est le cas de Fe₃O₄ même à fort champ), les domaines inverses peuvent devenir responsables d’une conduction parasite importante dans le cas d’une couche mince mesurée perpendiculairement au plan des couches. De même, des défauts cristallographiques peuvent fournir des canaux de conduction à travers la couche : par exemple, le spectre des états de surface présents aux joints de grains peut comporter des états au niveau de Fermi dans la direction défavorable. Enfin, à température finie, il existe dans un matériau magnétique des magnons. En présence de ces magnons, l’axe local du moment magnétique, qui est l’axe de quantification des états électroniques, n’est plus exactement parallèle à la direction de l’aimantation globale. De ce fait, lorsqu’on projette les états quantiques des électrons sur cet axe global, on obtient un mélange d’états dans chaque direction. Pour

la direction défavorable au transport, ce mélange a des conséquences importante, puisque des états apparaissent au niveau de Fermi [MacDonald et al., 1998]. L'amplitude de cet effet est normalement de l'ordre de la fraction d'aimantation perdue $\frac{M_T - M_0}{M_0}$. Toutefois, l'effet peut être amplifié si le magnon se couple avec un phonon, comme il est proposé par [Dowben and Skomski, 2003]. Un demi-métal réel à température finie n'est donc pas un isolant parfait dans la direction défavorable.

Les résultats des études en transport sont mitigés. Pour certains matériaux comme $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, des équipes expérimentales ont effectivement obtenu à basse température des taux de magnétorésistance compatibles avec une polarisation de l'ordre de 95% [Bowen et al., 2003]. Pour d'autres matériaux, les résultats sont plus décevants (53% pour Fe_3O_4 à 4 K [Seneor et al., 1999]). Par ailleurs, aucun matériau étudié ne donne les taux de magnétorésistance espérés pour un demi-métal à la température ambiante : autour de 20% pour Fe_3O_4 contre 80% en photoémission [Dedkov et al., 2002], 35% pour $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ à 250 K. Les différences entre la photoémission et le transport peuvent s'expliquer soit intrinsèquement, du fait que la photoémission et le transport ne mesurent pas exactement la même grandeur, comme nous l'avons expliqué plus haut, soit extrinsèquement, en considérant un problème lié aux défauts dûs à l'épitaxie (pour le transport) ou à l'état de surface (critique pour la photoémission, et important pour le transport tunnel). Du simple fait qu'en transport, on étudie une interface et non une surface libre, les états de surface / d'interface ne sont pas identiques. Pour répondre à cette dernière remarque, certaines équipes ont fait des mesures de photoémission à travers une barrière tunnel [Sicot et al., 2004; Bataille et al., 2006].

L'intérêt pour l'utilisation de Fe_3O_4 en électronique de spin a été initialement éveillé par sa haute température de Néel (858 K), qui laissait espérer une forte polarisation en spin à la température ambiante (en supposant que la perte de polarisation est liée aux excitations magnétiques). Cet espoir a été déçu au vu des taux de magnétorésistance obtenus. Toutefois, il est apparu que ce matériau en lui-même pose des questions intéressantes à la fois fondamentales et pratiques liées à son mode de transport. En effet, en plus d'être relativement localisé et très lié au magnétisme comme dans la plupart des demi-métaux, le transport dans Fe_3O_4 utilise des mécanismes thermiquement activés, avec une part importante de la conductivité liée à un mécanisme de hopping impliquant des états situés quelques dizaines de meV au-dessus du niveau de Fermi. Qui plus est, la résistance varie sur 5 ordres de grandeur avec deux régimes de température séparés dans les monocristaux par une transition du premier ordre. L'intégration d'un tel matériau dans une structure d'électronique de spin est donc une question nouvelle, et permet de mettre en évidence des mécanismes de magnéto-transport qui sont négligeables avec

les structures usuelles.

Chapitre 4

Dépôt de films minces de Fe_3O_4

Les films minces étudiés dans cette thèse ont été déposés par dépôt laser pulsé sur le substrat SrTiO_3 (001). On obtient une épitaxie avec l'axe [001] perpendiculaire au plan des couches. Ce chapitre présente les propriétés de ces films.

4.1 Le dépôt laser pulsé

Pour déposer des films minces de Fe_3O_4 , un grand nombre de méthodes de dépôt peuvent être, et de fait on a été utilisées. On citera notamment dans les travaux récents la pulvérisation cathodique [Seneor et al., 1999] et l'épitaxie par jets moléculaire [Gota et al., 2000]. Nous utilisons pour notre part le dépôt laser pulsé (ou ablation laser, en anglais PLD). Dans cette méthode de dépôt, une cible du matériau à déposer est disposée face à l'échantillon dans une enceinte sous un vide plus ou moins poussé. L'échantillon est lui-même fixé sur un porte échantillon à température variable (dans notre cas de l'ambiante à environ 900°C). On utilise un laser pulsé pour évaporer cette cible. Dans notre cas il s'agit d'un laser Nd :YAG doté d'un cristal tripleur de fréquence, et émettant donc dans l'ultraviolet proche à une longueur d'onde de 355 nm. La puissance moyenne est de l'ordre du Watt, mais elle est concentrée en 10 impulsions par seconde d'une énergie de 100 mJ et d'une durée de 10 ns chacune. Le faisceau laser est collimaté sur une surface de l'ordre du mm^2 , ce qui fait que la puissance surfacique instantanée atteignant ce point de la cible pendant une impulsion est de l'ordre de 100 MW.cm^{-2} . Lorsque le faisceau laser vient frapper la cible, il évapore le matériau pour former un plasma. La "plume" de plasma en expansion vient ensuite frapper l'échantillon, où le plasma se condense. L'environnement de dépôt est schématisé en figure 4.1.

Les avantages principaux de cette technique sont sa souplesse et sa vi-

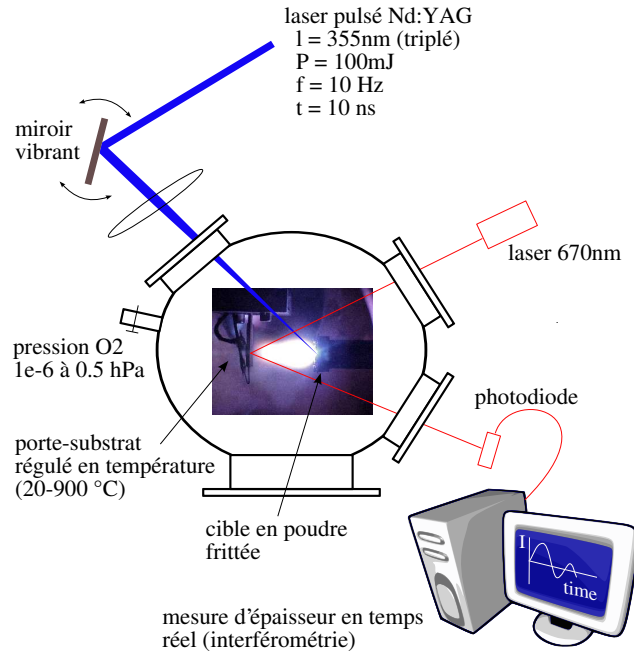


FIG. 4.1 – Schéma d'une enceinte de dépôt laser pulsé

tesse de dépôt assez rapide. En effet, cette méthode peut être utilisée dans une large gamme de conditions de dépôt, notamment sous d'importantes pressions d'oxygène (quelques dizaines de Pa, ou dixièmes de millibars). Ceci explique qu'elle soit traditionnellement très utilisée pour le dépôt d'oxydes. Elle permet également un transfert de matériau quasi-congruent (conservation de la stoechiométrie) même dans le cas de cibles polycationiques complexes. Par ailleurs, les taux de dépôt s'élèvent à quelques Angströms par seconde, ce qui permet de réaliser rapidement même des films de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. On évite ainsi de recuire le film plusieurs heures pendant le dépôt, comme cela se produit avec l'épitaxie par jets moléculaires, et il n'est pas nécessaire de prendre des précautions aussi drastiques pour éviter qu'il ne soit pollué par des particules de la chambre.

En contrepartie, le dépôt laser pulsé n'est pas adapté au dépôt sur de grandes surfaces. En effet, le dépôt n'est homogène que sur une surface de l'ordre du balayage de la plume, soit un diamètre de quelques centimètres. Par ailleurs, dans le cas des matériaux métalliques, l'utilisation d'un laser à forte puissance conduit à l'éjection de gouttes de taille micronique sur l'échantillon. Avec de tels matériaux, il est donc nécessaire de diminuer fortement la puissance du laser, ce qui fait perdre en partie l'avantage de la rapidité.

En ce qui concerne Fe_3O_4 , nous avons également espéré que le dépôt laser pulsé, qui communique plus d'énergie cinétique aux particules que d'autres méthodes de dépôt, permettrait de diminuer le taux de nucléation des grains, et donc de limiter la présence d'un défaut courant dans les films de Fe_3O_4 , les parois d'antiphase (voir chapitre suivant). Cependant, du fait du caractère pulsé de la technique, le taux instantané de dépôt est aussi plus élevé que pour les autres méthodes, ce qui va dans le sens d'une augmentation du taux de nucléation. En pratique, nous obtenons des densités de parois d'antiphase du même ordre que d'autres groupes par d'autres techniques.

Notre chambre de dépôt laser pulsé est équipée d'un système de mesure d'épaisseur en temps réel par réflectométrie optique (670 nm). L'obtention des épaisseurs attendues a été confirmée par RBS (Rutherford Backscattering). L'une et l'autre méthode laissent une incertitude de l'ordre de 10 % sur la valeur de l'épaisseur, mais ce n'est pas gênant pour l'usage que nous en avons. L'utilisation de la réflectométrie X pour affiner cette mesure n'est pas possible, car les indices de réfraction de SrTiO_3 et de Fe_3O_4 pour les rayons X sont sensiblement les mêmes.

4.2 Le substrat SrTiO_3

La magnétite Fe_3O_4 peut être épitaxiée cube sur cube sur des substrats oxyde cubiques (001) de paramètre de maille de l'ordre de 4 Å, c'est à dire des structures cubiques faces centrées (*fcc*), ou cubiques simples avec un atome en centre de face. Le plan d'interface est alors un plan (001) avec un réseau carré. Les substrats cubiques les plus utilisés pour Fe_3O_4 sont le MgO (structure NaCl, paramètre de maille 4.21 Å) et le SrTiO_3 (structure perovskite, paramètre de maille 3.905 Å). Plus récemment, des équipes ont essayé d'utiliser MgAl_2O_4 , de structure spinelle, ce qui permet une homoépitaxie.

Elle peut également être épitaxiée en continuant l'empilement compact des oxygènes à partir d'un substrat hexagonal ou cubique faces centrées (111). Le plan commun est alors un plan (111) avec un réseau triangulaire. Le substrat hexagonal le plus couramment utilisé est le saphire Al_2O_3 (structure hexagonale compacte, paramètres de maille $a = 4.76$ Å et $c = 13.00$ Å).

Pour notre part, l'équipe ayant étudié précédemment des oxydes cubiques, et notamment des perovskites ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$), nous avons opté pour le substrat SrTiO_3 . Les perovskites présentent en outre le gros avantage d'être thermodynamiquement stables aux températures où on dépose Fe_3O_4 (en dessous de 500°C), ce qui limite les risques de contamination du film par le substrat. Au contraire, dans le cas de MgO, les ions Mg peuvent diffuser dès 300°C, et former une spinelle mixte de Fe et de Mg, sur des dizaines de nm

[Voogt et al., 1999]. Enfin, le $SrTiO_3$ peut être rendu conducteur par dopage, ce qui peut donner lieu à une utilisation comme contre-électrode [Carvello and Ranno, 2004].

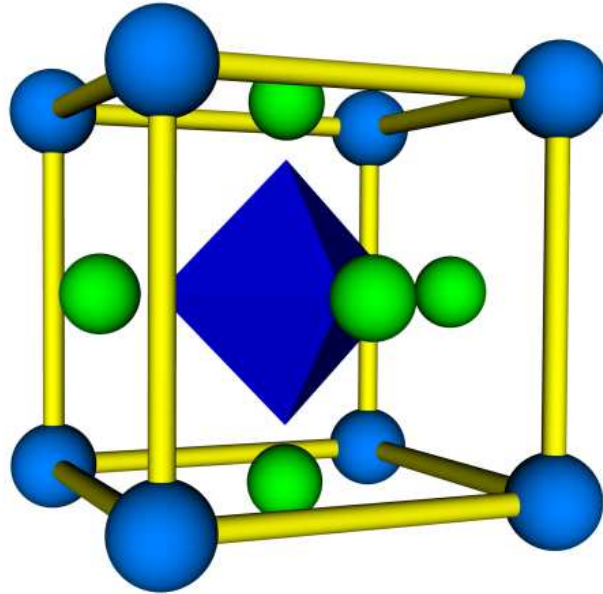


FIG. 4.2 – Représentation de la structure perovskite. En vert, l’anion oxygène, en bleu foncé, le cation du site octaédrique, en bleu clair, le cation du site cuboctaédrique

La structure perovskite est détaillée au schéma 4.2. Le réseau d’oxygène laisse deux types de sites : octaédrique et cuboctaédriques. Les premiers sont occupés par un ion tétravalent ou trivalent. Les seconds sont occupés par un ion divalent ou trivalent. Le site étant plus volumineux, il s’agit ordinairement d’un ion volumineux (notamment des ions de la deuxième colonne : Ba, Ca, Sr et des terres rares : La). Parmi les perovskites mentionnées plus haut, dans $SrTiO_3$, Sr^{2+} occupe le site cuboctaédrique et Ti^{4+} occupe le site octaédrique. Dans $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, le site cuboctaédrique est occupé partiellement par La^{3+} et partiellement par Sr^{2+} , et le site octaédrique est occupé par Mn avec une valence mixte 3+ et 4+. Pour $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, comme pour la plupart des perovskites “cubiques”, la structure est par ailleurs légèrement distordue (distortion rhomboédrique).

Le schéma 4.3 donne une idée de la façon dont la structure spinelle de Fe_3O_4 se connecte avec la structure perovskite de $SrTiO_3$ lors de l’épitaixie.

4.3. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE CROISSANCE : PRESSION D'OXYGÈNE ET TEMPÉRATURE

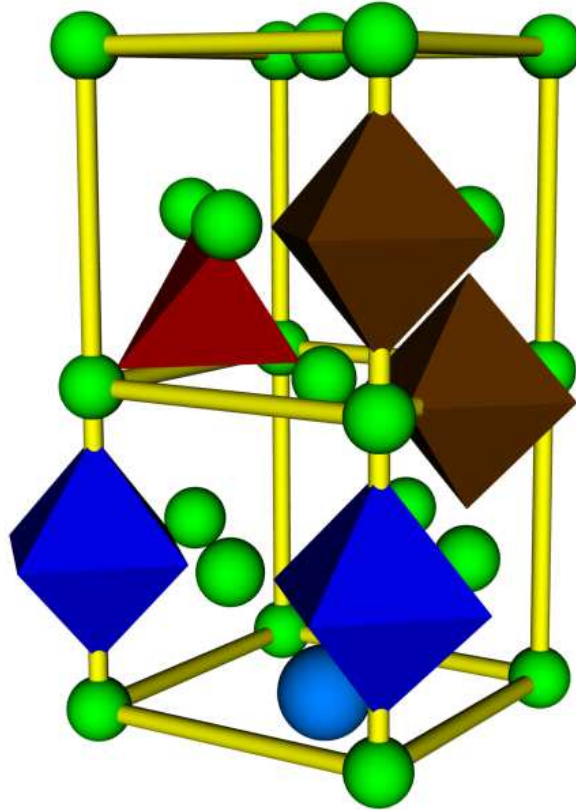


FIG. 4.3 – Interface entre une perovskite et une spinelle épitaxiée, dans le cas idéal où on ne tient pas compte de la différence de paramètre de maille

Cette image toutefois n'est pas exacte, car elle ne montre pas la différence de paramètre de maille entre les deux matériaux, qui est à la source d'effets de contraintes et de relaxation discutés plus loin dans ce chapitre.

4.3 Optimisation des conditions de croissance : pression d'oxygène et température

Le dépôt d'un oxyde nécessite un contrôle précis de la pression partielle d'oxygène lors du dépôt. C'est d'autant plus vrai pour Fe_3O_4 , car il existe à la fois un oxyde de fer plus réduit (FeO), et des oxydes de fer plus oxydés (Fe_2O_3 , α et γ). Comme on le voit à la figure 4.4, la zone de stabilité d'une phase homogène de Fe_3O_4 est très réduite. Qui plus est, FeO et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont

cubiques avec un paramètre de maille proche de celui de Fe_3O_4 , et pourraient donc s'épitaxier aussi facilement sur le substrat SrTiO_3 . Nous avons donc procédé à une étude comparative de la croissance sous différentes pressions d'oxygène pur. Pour caractériser les échantillons, outre de vérifier que les propriétés électriques et magnétiques avaient l'ordre de grandeur attendu pour Fe_3O_4 (aimantation quelques 10^5 kA.m^{-1} , résistivité quelques $\text{m}\Omega.\text{cm}$, transition métal-isolant vers 120 K), nous avons beaucoup utilisé la diffraction de rayons X. Un spectre de diffraction de rayons X est présenté en figure 4.6.

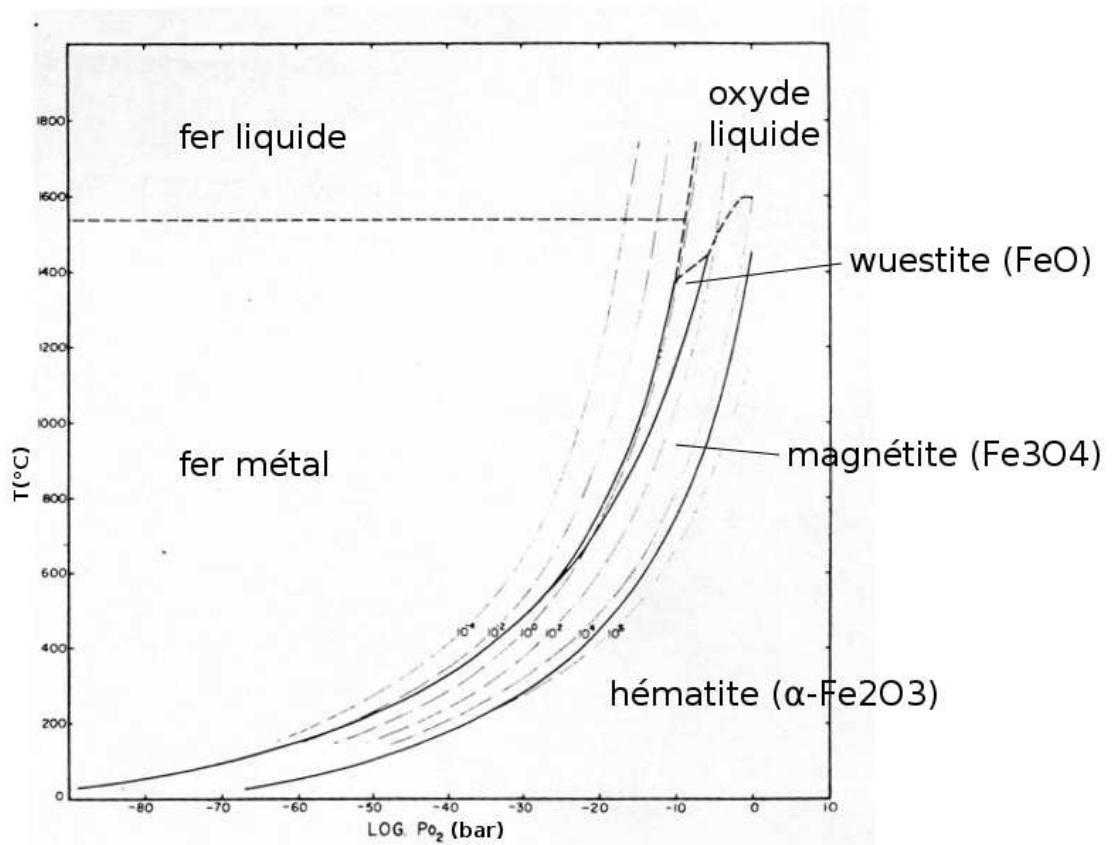


FIG. 4.4 – Diagramme binaire fer / oxygène, d'après [Muan, 1958] ; seules les phases thermodynamiquement stables sont représentées

Ce spectre a été obtenu sur un diffractomètre θ - 2θ (cf schéma 4.5) muni d'une anode en Cu et d'un filtre en Ni, qui atténue les longueurs d'ondes plus petites que celle des raies K_α du cuivre (notamment la raie K_β). Il existe des

4.3. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE CROISSANCE : PRESSION D'OXYGÈNE ET TEMPÉRATURE

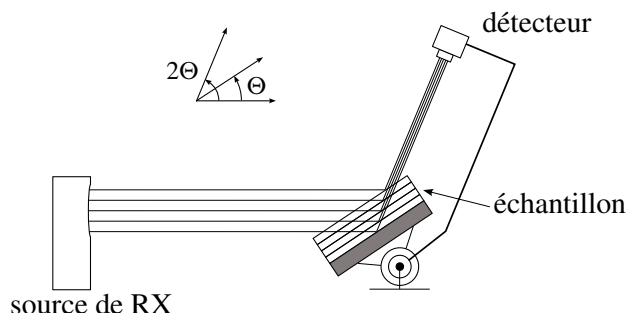


FIG. 4.5 – Schéma d'un diffractomètre X θ - 2θ . L'angle θ donnant un pic de diffraction dépend de la distance entre les plans (00x) du matériau

artefacts liés au porte-échantillon en Al. Sur l'intervalle d'angles disponible ($2\theta = 0$ à 120°), on observe 3 pics (00x) du SrTiO_3 , et les pics (004) et (008) du Fe_3O_4 . La position de ces derniers est directement liée à la distance entre les plans d'oxygène parallèles à la surface du substrat, et finalement au paramètre de maille c normal au plan du film. On peut utiliser la position du pic du substrat, dont le paramètre de maille ne peut pas varier de sa valeur théorique, pour s'assurer que le diffractomètre est correctement étalonné.

L'existence d'une unique famille de pics pour le film montre que celui-ci est constitué d'une phase unique. Le fait que seuls des pics 00x soient présents, alors que dans un spectre de poudre, les pics 220, 311 et 222 sont d'intensité comparable (cf tableau 4.1), confirme que l'épitaxie a bien lieu cube sur cube.

Sur la figure 4.7, on a cadré seulement les pics SrTiO_3 [002] et Fe_3O_4 [004]. La position du pic de Fe_3O_4 permet de calculer le paramètre de maille du film dans la direction perpendiculaire au plan. La valeur obtenue est de 8.446 \AA , ce qui traduit une légère augmentation (0.6 %) par rapport au paramètre de Fe_3O_4 massif, mais beaucoup plus faible que ce que l'on attendrait si le film était totalement contraint par le substrat (autrement dit, le film n'est pas pseudomorphe). Par ailleurs, on verra plus loin que cette augmentation est isotrope. On constate également qu'un deuxième pic plus petit est présent à gauche du pic de Fe_3O_4 . Ce pic est situé entre les paramètres de maille massifs de FeO et de Fe_3O_4 , plus près du premier. Nous pensons qu'il s'agit d'une phase intermédiaire entre ces deux oxydes. Ce pic est d'une amplitude variable selon les échantillons, et toujours au moins un ordre de grandeur plus petite que celle du pic de Fe_3O_4 . Nous l'attribuons donc à une fluctuation des conditions de dépôt. On constate aussi que le pic de Fe_3O_4 est large et

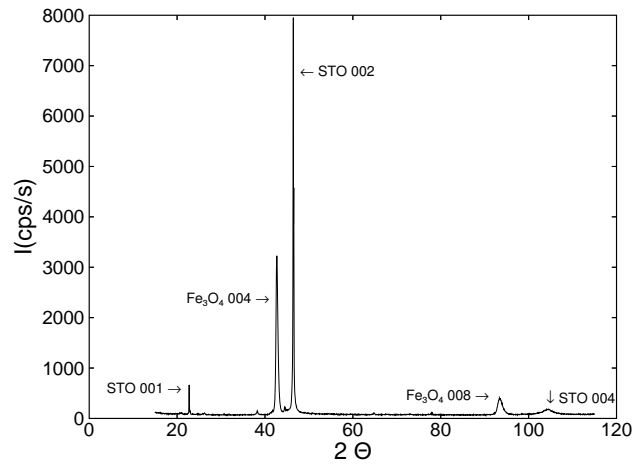


FIG. 4.6 – Spectre de diffraction X d'un film de 130 nm de Fe_3O_4 déposé sur SrTiO_3 . Les rayons X sont émis par une anode de cuivre ($K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$)

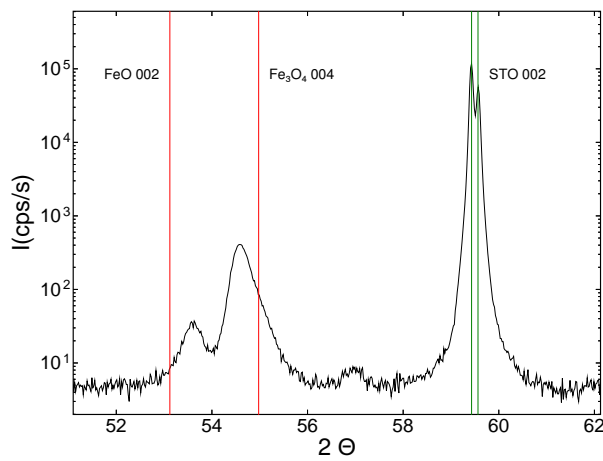


FIG. 4.7 – Spectre de diffraction X d'un film de 250 nm de Fe_3O_4 déposé sur SrTiO_3 . Les rayons X sont émis par une électrode de fer ($K_{\alpha 1} = 1.93604 \text{ \AA}$)

dissymétrique, ce qui laisse à penser que même la phase principale n'est pas parfaitement uniforme.

Le film de 130 nm dont le spectre a été présenté figure 4.6 a été déposé à

4.3. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE CROISSANCE :
 PRESSION D'OXYGÈNE ET TEMPÉRATURE

h	k	l	Int	2θ
1	1	1	109	18.293
2	2	0	301	30.091
3	1	1	999	35.443
2	2	2	79	37.075
4	0	0	208	43.075
3	3	1	7	47.162
4	2	2	88	53.438
5	1	1	281	56.964
4	4	0	375	62.553
5	3	1	9	65.770
6	2	0	29	70.964
5	3	3	70	74.001
6	2	2	30	75.002
4	4	4	23	78.965
7	1	1	4	81.902
6	4	2	30	86.754
7	3	1	102	89.650
8	0	0	60	94.483

TAB. 4.1 – Position et intensité des pics de diffraction de Fe_3O_4 pour la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), d'après [JCPDS - International Centre for Diffraction Data, 1999]

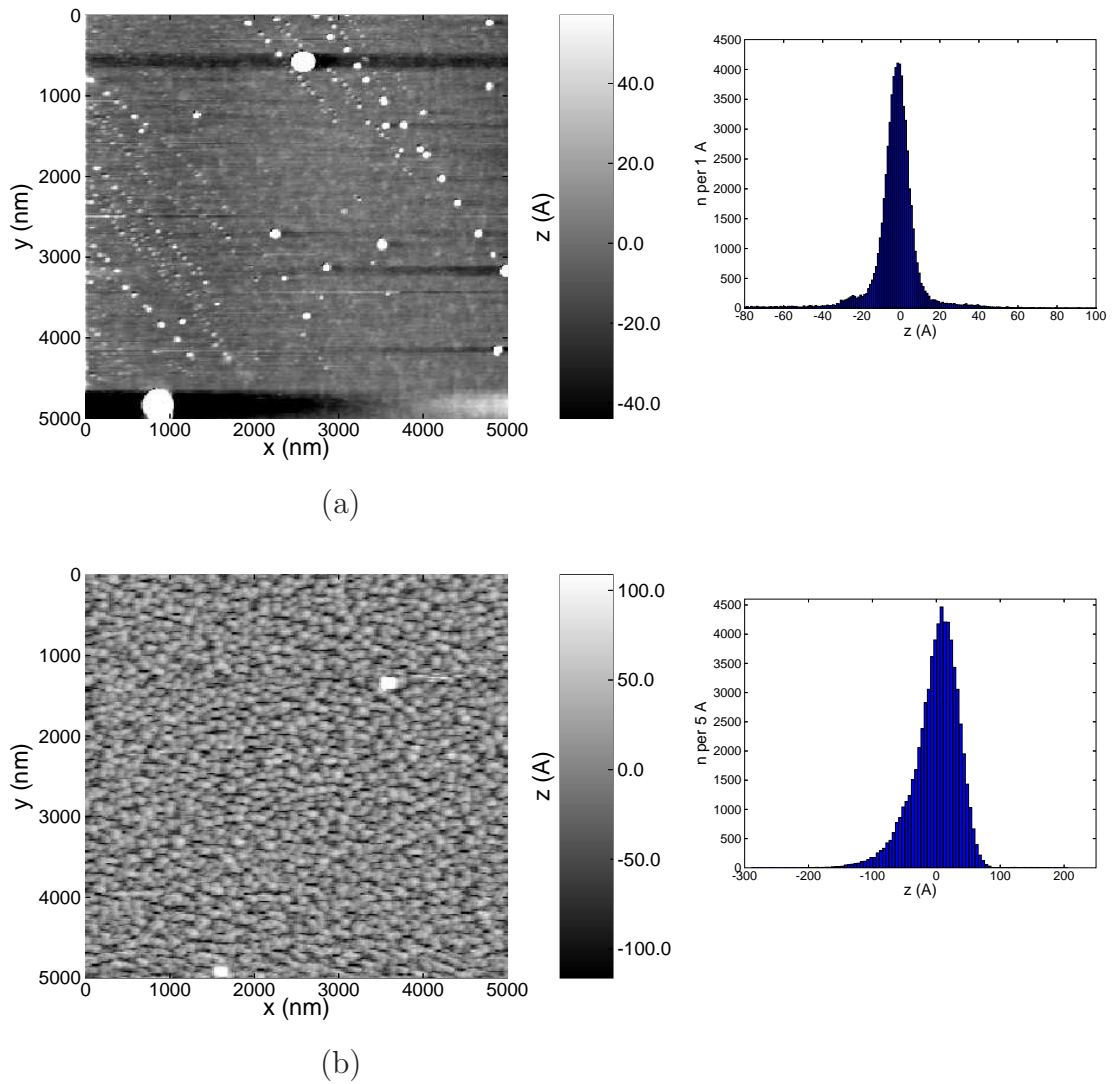


FIG. 4.8 – Images en microscopie à force atomique (AFM) de films de Fe_3O_4 de 130 nm, et histogramme des cotes, (a) pour un film déposé dans les conditions optimisées : 350°C et 5.10^{-4} Pa d' O_2 , (b) pour un film déposé à 350°C sous le vide maximal de la chambre : 5.10^{-5} Pa

350°C sous une pression de 5.10^{-4} Pa d' O_2 . Outre les caractéristiques structurales évoquées ci-dessus, il présente une surface peu rugueuse (3 \AA RMS, cf 4.8a), et des propriétés magnétiques et électriques de l'ordre de celles attendues (voir plus haut). Nous avons également déposé des films à la même température dans le vide de base de notre chambre, qui n'est pourtant que de 5.10^{-5} Pa. Ces films sont très différents. Le spectre en diffraction X des

4.3. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE CROISSANCE : PRESSION D'OXYGÈNE ET TEMPÉRATURE

films déposés sous vide maximal (cf 4.9) présentent deux pics d'amplitude comparable, au lieu du pic 004 de Fe_3O_4 et éventuellement d'un pic significativement plus petit. On fait la même constatation au voisinage du pic 008. Ce phénomène est attribué à la ségrégation d'une importante phase de FeO , en plus de la phase de Fe_3O_4 . La réduction de Fe_3O_4 dans un vide peu poussé est un phénomène couramment observé dans la littérature. Les films déposés sous vide maximal sont beaucoup plus rugueux, avec semble-t-il des structures colonnaires (cf 4.8b). Ils ont une conductivité comparable à celle des autres films, mais, Fe_3O_4 étant de loin la phase la plus conductrice de tous les oxydes de fer, le courant doit y passer majoritairement même en présence d'inclusions de FeO .

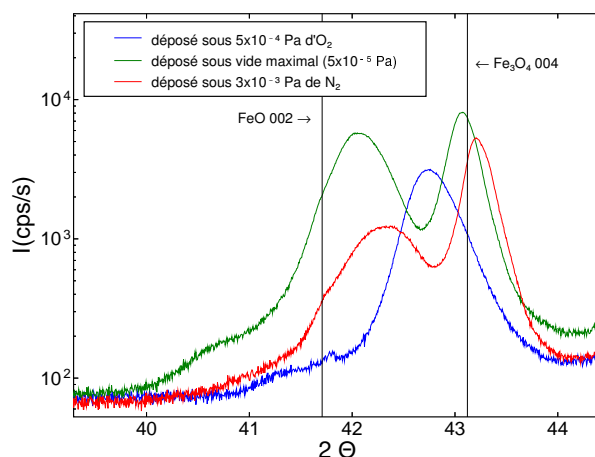


FIG. 4.9 – Spectre de diffraction X (zoom sur le pic 004) pour des films de 130 nm de Fe_3O_4 déposés sur SrTiO_3 , sous vide maximal, sous une faible pression d' O_2 et sous une faible pression de N_2 . Les rayons X sont émis par une anode de cuivre ($K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$)

Afin de confirmer cette explication en excluant un effet lié à la pression (qui pourrait, par exemple, modifier la configuration de la plume de plasma), nous avons déposé un film sous une pression de $3 \cdot 10^{-3}$ Pa de N_2 . Les résultats obtenus sont comparable à ceux obtenus sous vide maximal (cf 4.9).

Nous n'avons pas observé de modification des propriétés des films lorsqu'on fait varier la pression d'oxygène entre $5 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ Pa. Toutefois, il est à noter qu'une stoechiométrie légèrement suroxydée pourrait passer inaperçue. En effet, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est une spinelle lacunaire ($\text{Fe}^{3+}(\text{A})[\text{Fe}_{\frac{5}{3}}^{3+} \square_{\frac{1}{3}}](\text{B})\text{O}_4$) légèrement déformée, et les phases intermédiaires sont métastables

à 350°C et en dessous (comme le montre le procédé industriel de production de γ - Fe_2O_3 pour les bandes magnétiques à partir de Fe_3O_4). Les seuls indices d'une stoechiométrie trop oxydée pourraient être une légère diminution du paramètre de maille (8.34 Å pour γ - Fe_2O_3), et une baisse de la conductivité lorsque l'on s'éloigne beaucoup de la valence mixte. Aucun de ces indices ne permet de détecter un écart seulement léger à la stoechiométrie.

La même remarque peut s'appliquer a priori aux stoechiométries sous-oxydées : le fait qu'une deuxième phase ségrège pour une forte sous-oxydation n'exclut pas la possibilité d'une zone de stabilité pour une phase de Fe_3O_4 légèrement sous-oxydée. Dans un but de reproductibilité, nous avons par la suite procédé aux dépôts pour une pression d'oxygène juste suffisante pour avoir des échantillons monophasés : $5 \cdot 10^{-4}$ Pa, sans garantie que cette pression corresponde à la stoechiométrie tout à fait optimale.

Il est à noter enfin que du fait que nous sommes hors équilibre, à une pression d'oxygène donnée peut correspondre une certaine gamme de stoechiométries. Cette hétérogénéité ne prendrait pas la forme d'une ségrégation de différentes phases, mais de l'existence de zones sur ou sous oxydées au sein de la même phase. Dans ces conditions, l'obtention d'un film parfaitement homogène et stoechimétrique n'est pas possible par la seule optimisation du paramètre oxygène.

Dans le cadre de collaborations avec Florica Delille au CEA/SPINTEC et avec Jessica Thery au CEA/LTM respectivement, les films ont été observés en spectrométrie Raman et en spectrométrie de photoémission X (XPS). Ces mesures ont mis en évidence la présence des deux valences Fe^{2+} et Fe^{3+} , mais n'ont pas permis la détermination quantitative du degré d'oxydation. A ce degré de précision, nous n'avons pas observé de différence significative entre films déposés sous vide ou sous oxygène.

Diminuer la température de dépôt présente peu d'intérêt, puisque cela devrait conduire à des films moins homogènes. Par contre, l'augmenter pourrait avoir a priori un effet bénéfique sur l'homogénéité et la densité de parois d'antiphases. Cependant, en portant la température de dépôt à 450°C, on observe une forte rugosité, avec des motifs en îlots sur un fond relativement plat (cf 4.10).

Ces observations sont à mettre en relation avec les énergies des différentes surfaces de Fe_3O_4 . Le calcul de ces énergies pour la structure spinelle, que ce soit ab-initio ou phénoménologiquement, à partir des modules élastiques, donne une énergie de surface d'un ordre de grandeur plus faible pour les plans $\langle 111 \rangle$ que pour les plans $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$ [Mishra and Thomas, 1977]. Ce qui concorde avec la forme des cristaux naturels de magnétite, qui sont des octaèdres à faces $\langle 111 \rangle$. Qui plus est, il a été observé que des films de la spinelle $CoCr_2O_4$, déposés à 600°C sur un substrat (001), forment

4.4. CROISSANCE ÉPITAXIALE ET ACCOMODATION DE LA CONTRAINTE À L'INTERFACE

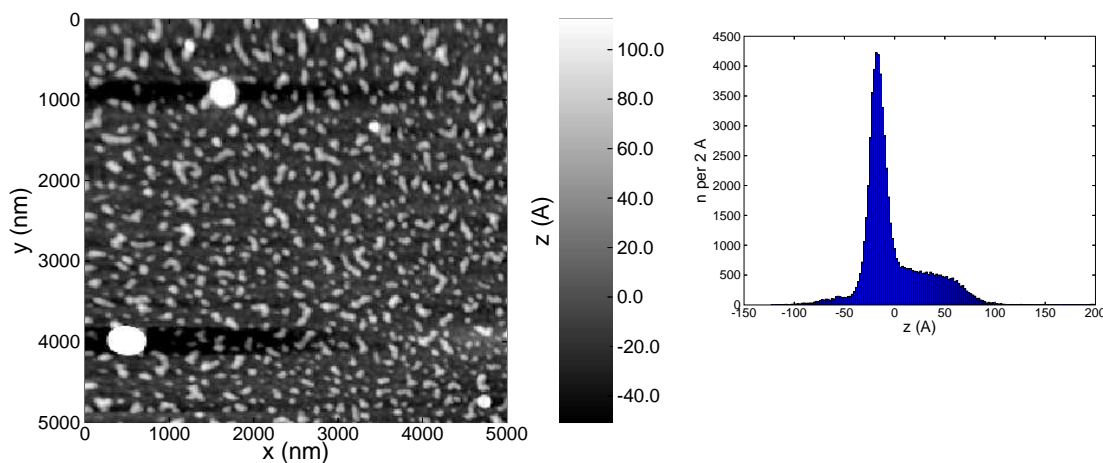


FIG. 4.10 – Image AFM et histogramme des cotes pour un film de 130 nm de Fe_3O_4 déposé à 450°C

des pyramides à facettes $\langle 111 \rangle$ pouvant atteindre des tailles micrométriques [Lüders et al., 2004]. Même si la température de 450°C est insuffisante pour obtenir un tel résultat, on peut penser que l'instabilité de la surface $\langle 100 \rangle$ favorise déjà une croissance tridimensionnelle.

4.4 Croissance épitaxiale et accommodation de la contrainte à l'interface

Nous avons procédé à une étude plus détaillée de la structure des films à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles. Le film utilisé pour cette étude est épais de 250 nm. Un diffractomètre 4 cercles permet de mesurer le paramètre de maille en utilisant des axes non perpendiculaires au plan de la couche. Les valeurs obtenues sont de 8.424 \AA pour $[004]$, 8.414 \AA pour $[400]$ et 8.424 \AA pour $[220]$. Ces données ne mettent pas en évidence de déformation liée à l'épitaxie, puisque les valeurs sont comparables dans le plan de la couche et hors-plan. On notera que toutes les valeurs sont supérieures à la valeur de $8.393(6) \text{ \AA}$ pour un monocristal, ce qui signifie que le volume de la maille est modifié. Cet effet ne peut donc pas être totalement attribué aux contraintes d'épitaxie, qui provoqueraient au contraire une déformation à volume constant au premier ordre. Une explication possible serait une stoechiométrie légèrement réduite, qui ferait qu'une petite proportion des sites normalement vides soit occupée par des cations.

La recherche des pics de la famille $\langle 400 \rangle$ dans le plan (scan en ϕ) donne comme attendu 4 pics pour 0, 90, 180 et 270°. Ceux de la famille $\langle 220 \rangle$ sont bien aussi à 45°, etc. Ce qui confirme l'épitaxie cube sur cube. La largeur en angle de ces pics (mosaïcité) est de 1.1° (on donne la largeur à mi-hauteur, FWHM). La largeur du pic en θ , à 2θ fixé (rocking-curve) est de 0.795° (FWHM), ce qui est 10 fois celle pour le substrat. Aussi bien la mosaïcité que la rocking-curve montrent que l'orientation des mailles de Fe_3O_4 par rapport au substrat peut varier dans un cône d'environ 1° de largeur. L'absence de pics multiples laisse penser qu'il n'y a pas formation de macles, mais plutôt une variation locale autour de la direction moyenne.

Du fait du très fort désaccord de paramètre de maille entre le film et le substrat, la plus grosse partie de la contrainte d'épitaxie est nécessairement accommodée à l'interface. Afin de déterminer le mécanisme d'accommodation à cette interface, nous avons observé en microscopie électronique en transmission (TEM) des coupes transverses d'un échantillon, en collaboration avec Patrick Warin au CEA/DRFMC/NM. L'image TEM (cf 4.11) confirme l'épitaxie cube sur cube, et l'observation plus précise des plans d'oxygène (surimposés sur la figure) montre l'introduction de plans de dislocation à l'interface. L'existence d'un tel mécanisme conduit à une contrainte limitée dans le film, mais à de fortes déformations à l'interface.

Ce type d'accommodation des contraintes a été modélisé théoriquement par un bilan énergétique où on minimise la somme de l'énergie élastique du film et de l'énergie stockée dans les lignes de dislocation à l'interface [Frank and van der Merwe, 1949] (discuté également dans [Bruno, 1989]). Il est à noter que ce type de modèle, qui néglige la cinétique, n'est valable stricto sensu que pour une situation d'équilibre, ce qui n'est pas nécessairement notre cas. Si le désaccord paramétrique est η ($a_{film} = a_{substrat}(1 + \eta)$) et que la déformation du film dans le plan est ϵ ($a_{planaire} = a_{film}(1 + \epsilon)$), les énergies s'écrivent :

$$E_{el} = V_{film} \frac{1}{2} C \epsilon^2 = S_{film} t \frac{1}{2} C \epsilon^2$$

où V_{film} , S_{film} et t sont le volume, la surface et l'épaisseur du film, et où C est une constante d'élasticité,

et

$$E_{dis} = 2S_{film} \frac{\mu}{d} \approx 2S_{film} \frac{\mu}{a_{film}} |\epsilon + \eta|$$

où μ est l'énergie linéique stockée dans la ligne de dislocation, et d est la distance entre les dislocations. Dans ce modèle, le film est pseudomorphe en-dessous de l'épaisseur

$$t_c = \frac{2\mu}{a_{film} C |\eta|}$$

4.4. CROISSANCE ÉPITAXIALE ET ACCOMODATION DE LA CONTRAINTE À L'INTERFACE

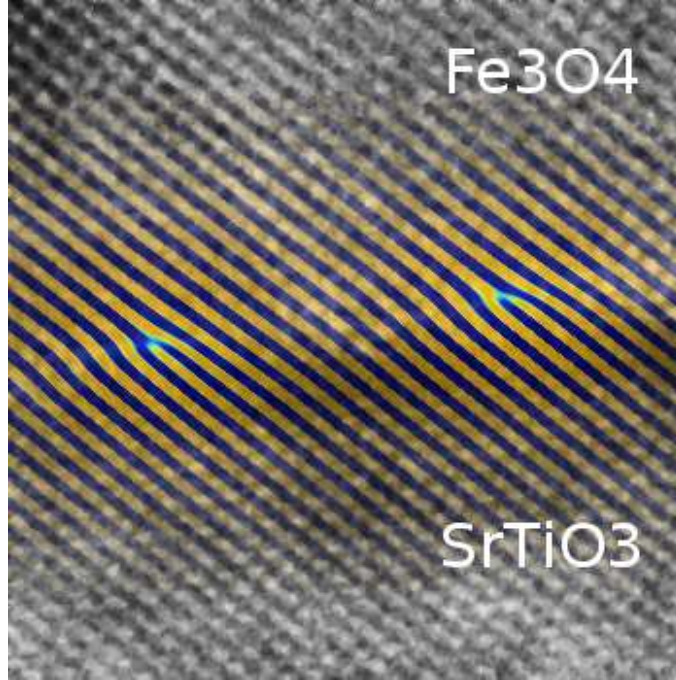


FIG. 4.11 – Image TEM en coupe transverse de l'interface entre SrTiO_3 (en bas) et Fe_3O_4 (en haut). Le résultat d'un filtrage de l'image dans l'espace de Fourier suivant la direction $[1-10]$ est surimposé (en jaune et bleu), afin de mettre en évidence les dislocations.

Au-dessus, le film reste déformé, mais pas assez pour être pseudomorphe. Son paramètre de maille dans le plan est donc intermédiaire entre celui du substrat et son paramètre non contraint, soit

$$\epsilon_{res} = -\eta \frac{t_c}{t}$$

L'accommodation de la contrainte est partagée entre les dislocations et cette déformation résiduelle.

Dans notre cas, il semble que la quasi-totalité de la contrainte est accommodée par les dislocations, tandis que le film est très peu contraint en volume, ce qui correspond à une valeur de t_c très petite. Ce résultat contraste avec la valeur de t_c pour $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ déposé sur SrTiO_3 , qui est de l'ordre de 100 nm.

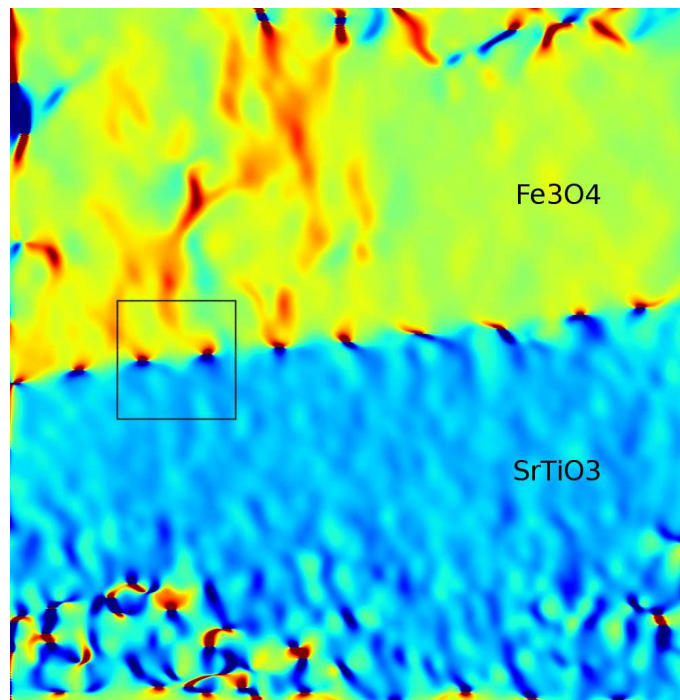


FIG. 4.12 – Image TEM de l'interface entre SrTiO_3 et Fe_3O_4 (même coupe que figure 4.11, vue plus large). Un traitement numérique a été effectué pour calculer la vitesse de variation $\frac{\partial\phi}{\partial x}$ de la phase de l'empilement de plans atomiques. Ceci permet de mettre en évidence l'interface, ainsi que les zones de contrainte autour des dislocations

Chapitre 5

Etude du magnétisme de films minces de Fe_3O_4

L'étude des propriétés magnétiques et électriques des films de Fe_3O_4 soulève des problèmes spécifiques. D'une part, la littérature des 10 dernières années donne des résultats assez concordants, en dépit des différences de substrat ou de technique de dépôt. D'autre part, ces résultats diffèrent de ceux du matériau massif, sans que ces écarts soient toujours expliqués de manière satisfaisante. Les films de Fe_3O_4 se caractérisent ordinairement par une saturation magnétique très lente (soit, de façon équivalente, par une forte susceptibilité à haut champ), et une aimantation à saturation plus faible que celle du massif. En matière de transport, on observe une transition de Verwey, mais beaucoup moins abrupte que dans les monocristaux, et dépendante de l'épaisseur du film. Une partie de ces propriétés a été expliquée par l'influence d'un défaut structural propre aux films : les parois d'antiphase. Toutefois, nous verrons que ce seul paramètre ne rend pas compte de toutes les observations, et que d'autres explications doivent être proposées.

5.1 Mesures de moment magnétique

Le moment magnétique de films de Fe_3O_4 a été mesuré à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et d'un magnétomètre à SQUID (cf. schémas figure 5.1), l'un et l'autre des appareils commerciaux. Ils permettent de réguler la température de l'échantillon entre 10 et 300 K (400 K pour le SQUID). Un champ magnétique statique est appliqué dans l'axe de l'appareil, entre -3 et 3 T pour le SQUID, avec une précision de 0.1 mT, et entre -8 et 8 T pour le VSM, avec une précision de 1 mT. La composante du moment magnétique selon l'axe du champ est alors mesurée. Dans le cas

du VSM, l'échantillon est mis en mouvement périodique dans l'axe de l'appareil, et la mesure est effectuée en détection synchrone à l'aide de bobines, sensibles à la variation de flux magnétique lorsque la position de l'échantillon varie. Dans le cas du magnétomètre à SQUID, ce dernier composant (*Superconducting Quantum Interference Device*) permet de mesurer directement le flux magnétique à travers une boucle supraconductrice. La mesure peut se faire par simple différence du flux lorsque l'échantillon est présent dans la boucle, et lorsqu'il en est extrait. On peut également utiliser une détection synchrone. Ces deux appareils sont adaptés aux moments des films minces, à savoir quelques 10^{-7} A.m², leur résolution nominale étant de quelques 10^{-9} A.m² et de 10^{-11} A.m² pour le SQUID. L'amplitude mesurée en pratique peut toutefois être diminuée d'un coefficient multiplicatif constant si l'échantillon n'est pas centré précisément, ou s'il est trop grand pour qu'on puisse l'approximer par un point.

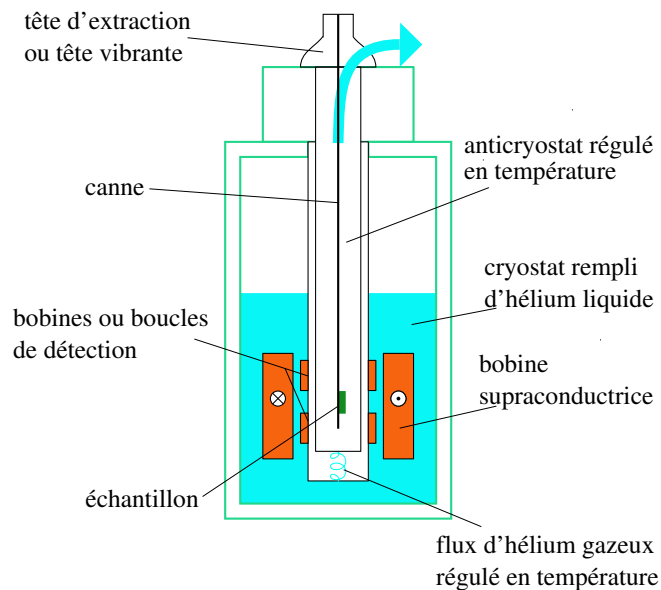


FIG. 5.1 – Schéma d'un magnétomètre permettant de mesurer un moment magnétique sous un champ de quelques T de 2 K à 300 K

Lorsqu'on mesure le moment d'un film, il est nécessaire de tenir compte de la réponse du substrat au champ magnétique. En effet, même si le substrat n'est ordinairement que diamagnétique (pour $SrTiO_3$, on a $\chi = -6.4 \times 10^{-6}$), du fait qu'il est 1000 fois plus épais que le film, il contribue à la mesure du

5.1. MESURES DE MOMENT MAGNÉTIQUE

moment en fonction du champ une pente importante. Ceci est d'autant plus problématique pour un échantillon difficile à saturer, comme les films de Fe_3O_4 (voir plus bas), car on ne dispose pas d'un régime où le moment est constant pour estimer la pente due au diamagnétisme du substrat. Pour les caractérisations courantes réalisées au VSM, nous avons corrigé les mesures d'une pente calculée à partir de la susceptibilité de SrTiO_3 massif. Pour les mesures plus poussées réalisées au SQUID, nous avons mesuré le substrat seul avant dépôt, afin de soustraire sa contribution réelle. Cette dernière est compatible avec la réponse calculée (figure 5.2) : les corrections sont plus petites de 2 ordres de grandeur.

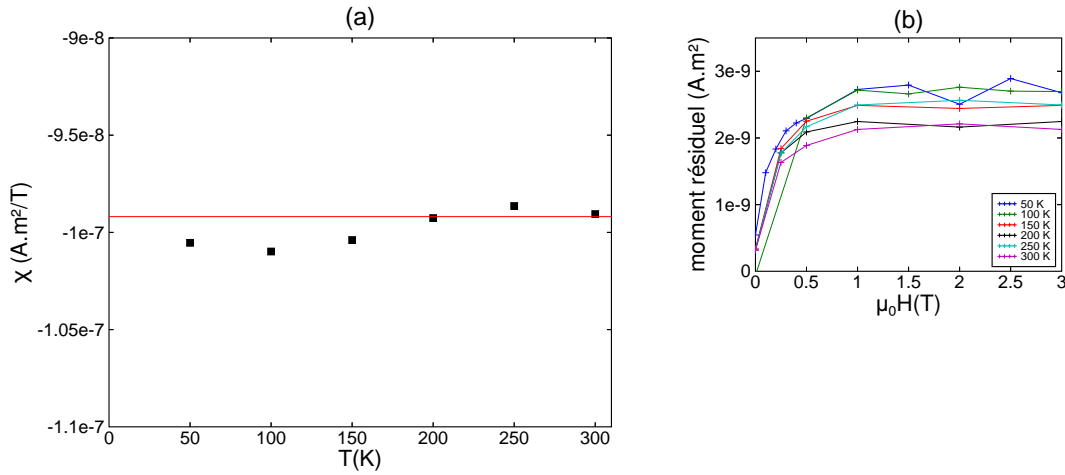


FIG. 5.2 – Magnétisme d'un substrat de SrTiO_3 à différentes températures. (a) : pente de la courbe $\mathcal{M}(H)$, et réponse diamagnétique théorique (en rouge); (b) : courbe $\mathcal{M}(H)$ résiduelle, une fois la pente soustraite (non-linéarité du SQUID, impuretés ferromagnétiques)

Pour les films minces, il faut distinguer deux types de mesures magnétiques : celles où le champ appliqué et le moment mesuré sont dans le plan du film (cette affirmation n'est pas valable en présence d'une forte anisotropie perpendiculaire, mais ce n'est pas notre cas), et celles où le champ est suivant la normale à ce plan (et la direction du moment est quelconque). Dans le premier cas, le coefficient de champ démagnétisant est négligeable, et le champ \mathbf{H} au sein de l'échantillon est égal au champ appliqué $\mathbf{H}_{\text{app}} = H_{\text{app}} \mathbf{u}_z$. On mesure donc le cycle d'hystérésis $M_z(H_z)$ directement. La figure 5.3 montre de tels cycles d'hystérésis à 10 et 300 K pour les deux axes cristallographiques particuliers du plan : $[100]$ et $[110]$.

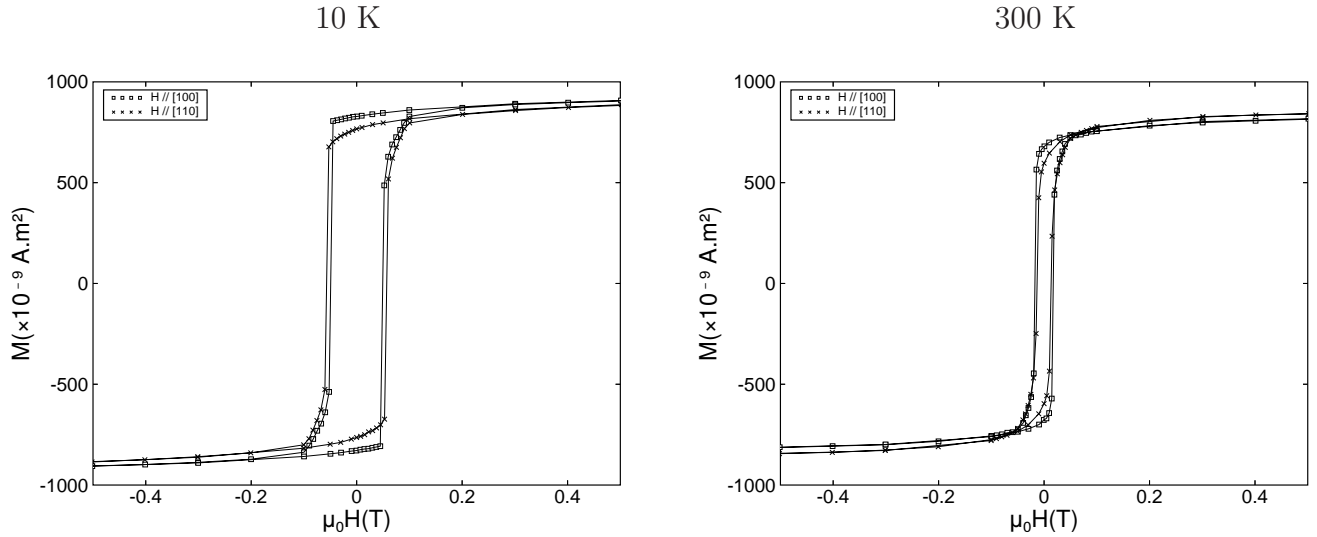


FIG. 5.3 – Moment magnétique en fonction du champ appliqué pour un film de Fe_3O_4 de 200 nm, avec le champ appliqué selon les deux directions particulières du plan, à 10 K et à 300 K

La valeur de l'aimantation à 3 T en fonction de la température est représentée pour un film typique en figure 5.4. Les valeurs du moment par formule varient selon les films entre 2.7 et 3.5 μ_B à 10 K. Même en tenant compte du fait que cette valeur est légèrement inférieure à la valeur à saturation, du fait que le matériau sature mal, on reste loin des 4.1 μ_B par formule des monocristaux. Cette différence est constatée assez couramment dans les mesures de films minces (cf [Moussy et al., 2004]), mais n'a pas reçu d'explication définitive. Elle sera discutée en faisant la synthèse de toutes les données à la fin de ce chapitre.

Si, au contraire, on mesure perpendiculairement au plan du film, le coefficient de champ démagnétisant normal au plan est 1. On rappelle que l'énergie magnétique par unité de volume s'écrit, en négligeant l'anisotropie cubique (c'est à dire l'anisotropie de Fe_3O_4 massif, qui n'est que de l'ordre de 40 kA.m⁻¹, cf section 2.6) :

$$E_v = -\mu_0 M H_{app} + K_u \sin^2 \theta + \frac{\mu_0}{2} M^2 \cos^2 \theta$$

où θ est l'angle entre le moment magnétique et la normale au plan, $M = \frac{M_s}{V}$ est l'aimantation, et K_u est la constante d'anisotropie uniaxiale hors-plan. En l'absence d'une anisotropie magnétocristalline ou magnétoélastique uniaxiale d'axe facile perpendiculaire au plan qui soit plus forte que l'anisotropie de forme $\frac{\mu_0}{2} M^2$, le moment en champ appliqué nul est dans le plan, et il n'y a

5.1. MESURES DE MOMENT MAGNÉTIQUE

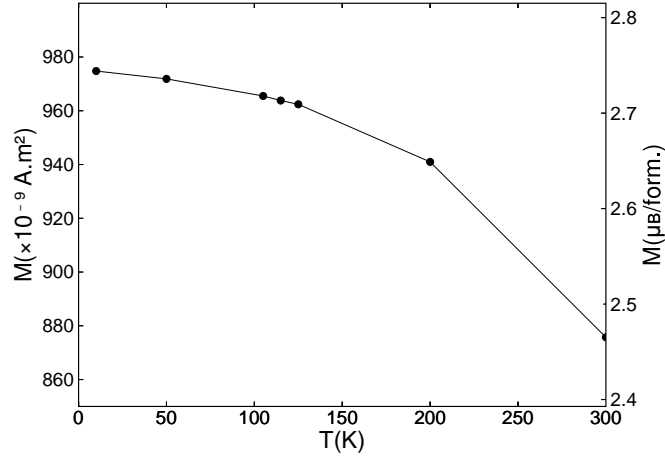


FIG. 5.4 – Moment magnétique à 3 T, mesuré avec le champ selon [100], entre 10 et 300 K

donc pas d'hystérésis pour le cycle mesuré perpendiculairement au plan. Une telle mesure est par contre caractérisée par le champ de saturation, c'est à dire le champ nécessaire pour aligner l'aimantation du film perpendiculairement au plan. La valeur de ce champ est la somme de l'aimantation et du champ d'anisotropie uniaxiale $\frac{2K_u}{\mu_0 M}$. Dans le cas de nos films (cf fig. 5.5), elle est notablement supérieure à la valeur attendue pour l'aimantation. Ce résultat sera discuté à la section 3.

Il est enfin à noter qu'un de nos films a été mesuré en dichroïsme circulaire (*XMCD*) dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de Christine Boeglin à l'IPCMS Strasbourg. Le moment de spin a été estimé à $3.8 \mu_B$ par formule à la température ambiante, c'est à dire le moment du massif. Cette valeur a été calculée en utilisant les règles de somme sur les seuils L_2 et L_3 du fer, suivant la procédure décrite dans [Chen et al., 1995]. Afin de contrôler la configuration magnétique de l'échantillon, un champ magnétique de 6 T est appliqué. La profondeur sondée est de l'ordre de 5 nm ; pour un film de 50 nm d'épaisseur, c'est donc une mesure de surface. Avant la mesure, la surface de l'échantillon avait été régénérée in-situ par un recuit sous une pression contrôlée d'oxygène. Les caractéristiques du matériau ne sont donc pas nécessairement identiques pour cette mesure et pour les autres, à la fois du fait de la sensibilité à la surface et du fait du traitement thermique.

Des échantillons non-recuits ont été observés en *XMCD-PEEM* par Sallia Cherifi. La zone sondée de l'échantillon présente un moment magnétique

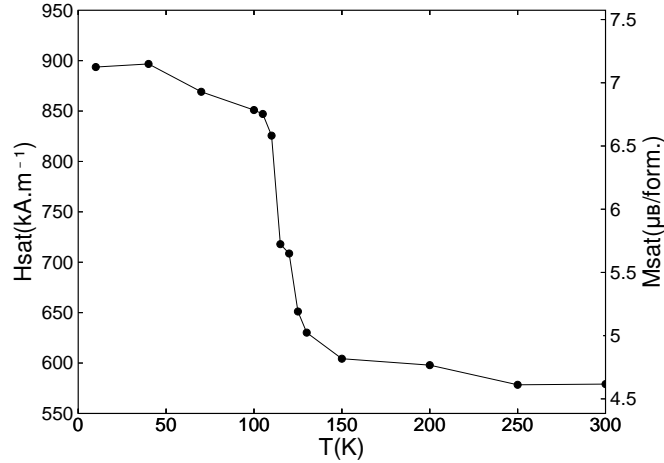


FIG. 5.5 – Champ de saturation pour un champ appliqué perpendiculaire au plan du film. L'aimantation de Fe_3O_4 massif à basse température est 510 kA.m^{-1} , soit $4.1 \mu_B$ par formule

uniforme, et les spectres sont qualitativement similaires aux spectres observés pour du Fe_3O_4 massif. Toutefois, l'obtention d'une valeur quantitative du moment magnétique n'a pas été possible.

5.2 Mesure d'aimantation par résonance ferromagnétique

La technique de résonance ferromagnétique (*FMR*) apporte des mesures très utiles et complémentaires avec celles des magnétomètres VSM ou SQUID. En effet, le dépouillement est certes moins direct que pour ces dernières, mais la grandeur mesurée est l'aimantation, et non le moment magnétique. La mesure n'est donc pas intégrée sur tout le film, mais donne des signaux séparés (différents champs de résonance) au cas où le film est hétérogène.

Le principe de cette mesure est basé sur la précession de Larmor (précession d'un moment magnétique dans un champ magnétique effectif) [Peuzin, 2000]. On s'intéresse pour commencer à un moment magnétique isolé : soit une particule magnétique isolée, soit un ensemble de particules couplées par un échange suffisamment fort pour maintenir leur moments constamment alignés (modèle du macrospin). Un moment magnétique μ placé dans un champ magnétique extérieur subit, du fait de l'interaction avec ce champ magnétique

5.2. MESURE D'AIMANTATION PAR RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE

(interaction Zeeman), un couple

$$T = \mu_0 \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}$$

d'où

$$\frac{\partial \boldsymbol{\Gamma}}{\partial t} = \mu_0 \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}$$

où $\boldsymbol{\Gamma}$ est le moment cinétique. Le moment cinétique d'une particule magnétique ou d'un macrospin est relié à son moment magnétique par un coefficient fixé, caractéristique du matériau : le rapport gyromagnétique γ :

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{\Gamma}$$

γ est relié au facteur de Landé g du matériau :

$$\gamma = g \frac{e}{2m_e}$$

avec e , m_e la charge et la masse de l'électron.

On a finalement l'équation de la dynamique de $\boldsymbol{\mu}$:

$$\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial t} = \gamma \mu_0 \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}$$

L'équation décrivant la dynamique du moment magnétique d'un matériau réel (dite de Landau-Lifschitz-Gilbert) comprend de plus un terme phénoménologique d'amortissement (α). Toutefois, étant donné que nous nous intéressons ici seulement aux fréquences d'excitation possibles (et non à la largeur des raies de résonance, sur laquelle l'amortissement influe), nous ne discuterons pas de ce terme. Dans le cas simple que nous étudions ici (champ extérieur constant), le moment magnétique décrit une rotation autour de la direction du champ magnétique extérieur, à la fréquence de Larmor :

$$\omega_0 = \gamma \mu_0 \|\mathbf{H}\|$$

Cette fréquence de rotation libre est également la fréquence de résonance si l'on s'intéresse au cas d'oscillations forcées (dans le cas de la résonance ferromagnétique, le moment est excité par un champ micro-onde transverse).

Dans le cas d'un matériau ferromagnétique massif, la situation est légèrement plus complexe que pour le moment isolé, car d'autres énergies que l'énergie Zeeman rentrent en jeu, liées à l'anisotropie cristalline ou à l'anisotropie de forme. Toutefois, pour de faibles excitations, on peut se ramener (par une approximation de l'énergie à l'ordre 2) à un mouvement de rotation

elliptique autour de la direction d'équilibre de l'aimantation. L'évolution de l'aimantation est alors régie par le système d'équations :

$$\frac{\partial M_x}{\partial t} = \gamma \mu_0 (M_y H_z^e - M_z H_y^e)$$

$$\frac{\partial M_y}{\partial t} = -\gamma \mu_0 (M_x H_z^e - M_z H_x^e)$$

où $H_{x,y,z}^e$ sont les coordonnées d'un "champ effectif" dépendant du champ extérieur et des différentes anisotropies :

$$H_{x,y,z}^e = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial E_v}{\partial M_{x,y,z}} \right)_{\|\mathbf{M}\|=\text{constante}}$$

où E_v est l'énergie volumique et \mathbf{M} est l'aimantation. On remarquera qu'il n'y a que 2 degrés de liberté, de sorte qu'on peut poser $H_z^e = 0$, et ne garder que les 2 autres coordonnées. Par ailleurs, la suite des calculs sera simplifiée si on introduit des coefficients de champ démagnétisant effectifs $N_{x,y}^e$

$$H_{x,y}^e = -N_{x,y}^e M_{x,y}$$

Dans la suite, on utilisera de tels coefficients pour représenter l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, mais on gardera sa forme habituelle pour le champ démagnétisant

$$H_{x,y,z}^d = -N_{x,y,z} M_{x,y,z}$$

Les coefficients effectifs $N_{x,y}^e$ sont donc de l'ordre du ratio entre l'énergie d'anisotropie et l'énergie de champ démagnétisant. Avec ces notations, on peut écrire le système

$$\frac{\partial M_x}{\partial t} = \gamma \mu_0 (H_z + (N_y - N_z + N_y^e) M_z) M_y$$

$$\frac{\partial M_y}{\partial t} = -\gamma \mu_0 (H_z + (N_x - N_z + N_x^e) M_z) M_x$$

En se rappelant que près de l'équilibre, $M_z \approx M$ (où M est la norme de l'aimantation), la fréquence de résonance s'écrit :

$$\omega_0 = \gamma \mu_0 \sqrt{(H_z + (N_y - N_z + N_y^e) M)(H_z + (N_x - N_z + N_x^e) M)}$$

Les valeurs de $N_{x,y}^e$ pour une anisotropie cubique et pour une anisotropie uniaxiale ont été calculées dans [Kittel, 1948] (avec une correction dans [Kittel, 1949]), pour le cas où la direction d'équilibre de l'aimantation est dans un

5.2. MESURE D'AIMANTATION PAR RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE

plan (001) En ne tenant compte que de la constante d'anisotropie d'ordre le plus faible (K_1 , définie à la section 2.6), l'anisotropie cubique donne :

$$N_x^e = \frac{2K_1}{\mu_0 M^2} \cos(4\theta)$$

$$N_y^e = \frac{2K_1}{\mu_0 M^2} \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \cos(4\theta) \right]$$

où θ est l'angle dans le plan (001) entre un axe [100] et la direction d'équilibre de l'aimantation (z), et y est selon [001].

L'anisotropie uniaxiale donne :

$$N_x^e = N_y^e = -\frac{2K_u}{\mu_0 M^2}$$

pour z selon [001], et

$$N_x^e = 0$$

$$N_y^e = \frac{2K_u}{\mu_0 M^2}$$

pour z dans le plan, y selon [001].

Pour un film mince de symétrie cubique épitaxié selon (001), avec une anisotropie uniaxiale d'origine magnétoélastique, on a donc la fréquence pour une aimantation à l'équilibre perpendiculaire au plan du film :

$$\omega_{\perp} = \gamma \mu_0 (H_z - M - \frac{2K_u}{\mu_0 M} + \frac{2K_1}{\mu_0 M}) = \gamma \mu_0 (H_z - M - H_u + H_A)$$

en posant

$$H_A = \frac{2K_1}{\mu_0 M}$$

et

$$H_u = \frac{2K_u}{\mu_0 M}$$

et pour une aimantation dans le plan :

$$\omega_{\parallel} = \gamma \mu_0 \sqrt{\left[H_z + M + H_u + \frac{3}{4} H_A + \frac{1}{4} H_A \cos(4\theta) \right] [H_z + H_A \cos(4\theta)]}$$

La mesure est réalisée en pratique dans un contexte d'oscillations forcées : on place l'échantillon dans une cavité résonnante, elle-même située dans l'entrefer d'un électro-aimant (cf. figure 5.6). On lui applique un champ magnétique statique selon un axe z , et dans le même temps on l'excite par un

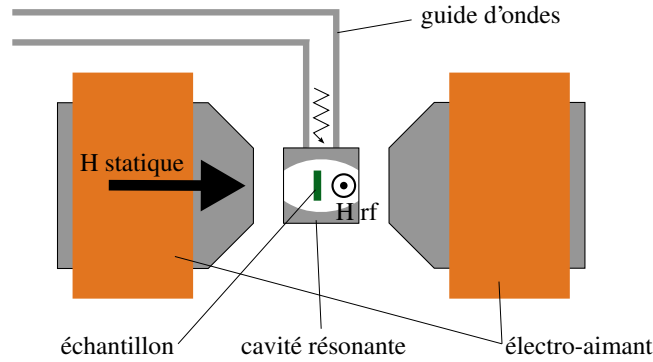


FIG. 5.6 – Schéma d'un banc de mesure par résonance ferromagnétique

champ transverse dans les fréquences micro-ondes (dans notre cas 9.75 GHz). On recherche ensuite pour quel champ statique l'échantillon entre en résonance avec l'excitation. Cette mesure permet d'extraire, pour chaque champ de résonance du signal, notamment le champ d'anisotropie cubique H_A et le terme $M + H_u$.

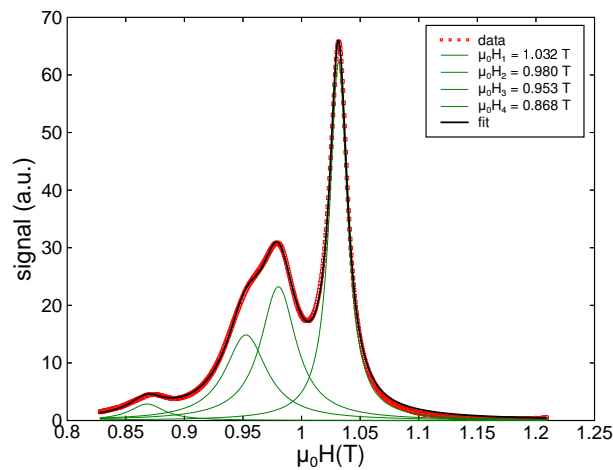


FIG. 5.7 – Résonance ferromagnétique à 300 K : signal intégré (proportionnel au taux d'absorption des micro-ondes) en fonction du champ statique appliqué, et décomposition en pics de résonance lorentziens

Le signal intégré, qui est proportionnel au taux d'absorption de l'excitation micro-onde par l'échantillon, est présenté figure 5.7 pour le cas perpen-

5.2. MESURE D'AIMANTATION PAR RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE

diculaire. On constate que le signal présente un pic composite constitué de quatre pics pour des champs de résonance proches : un pic principal, correspondant à 42% de l'intensité intégrée, et 3 pics secondaires (31, 23 et 4%). Les pics sont des lorentziennes, avec une largeur à mi-hauteur d'environ 20 mT pour le pic principal, 40 mT pour les autres. Avec une aimantation dans le plan, on observe un seul pic large, ce qui est attendu, les différentes contributions étant plus difficiles à résoudre dans cette géométrie, où les champs de résonance sont environ 10 fois plus faibles.

A partir des positions des pics dans le plan et du pic principal perpendiculaire, on obtient les valeurs

$$M + H_u = 565 \text{ kA.m}^{-1}$$

et

$$H_A = 16 \text{ kA.m}^{-1}$$

en utilisant une valeur du facteur de Landé $g = 2.04$ compatible avec [Bickford, 1950]. Le sens physique de ces valeurs sera discuté plus loin dans ce chapitre.

La présence des pics secondaires en perpendiculaire peut être expliquée de plusieurs façons. Il peut s'agir d'une part de signaux liés à différentes phases d'aimantation différentes. Il est à noter qu'en FMR, deux phases peuvent donner des signaux indépendants sans être totalement découplées. Il n'est donc pas nécessaire d'envisager un mode de découplage pour accepter cette hypothèse. Le fait que les pics du signal soient lorentziens plutôt que gaussiens laisse toutefois penser que ces phases seraient clairement définies (pas de gradient d'aimantation). En effet, la lorentzienne est la forme théorique du pic pour une phase homogène.

Du fait que le terme mesuré est $M + H_u$ et non M , on peut également envisager non différentes phases, mais différentes régions du films qui auraient une anisotropie uniaxiale différente, probablement du fait de contraintes différentes (contraste entre une zone contrainte et une zone relaxée).

Une dernière explication fait intervenir des modes d'excitation autres que la précession uniforme. En effet, en plus du mode uniforme décrit par le modèle macrospin présenté plus haut, les micro-ondes peuvent exciter des modes magnétostatiques (ondes de spin stationnaires). Dans les couches minces, les ondes de spin stationnaires de vecteur d'onde normal au plan de la couche sont quantifiées en modes discrets tels que

$$t = \frac{n}{2} \lambda$$

où t est l'épaisseur, λ la longueur d'onde et n est un entier. Pour obtenir les

positions de ces pics, il faut rajouter à E_v un terme d'énergie d'échange

$$Dq^2 = \frac{M_x^2 + M_y^2}{M^2} A_{ech} q^2$$

où A_{ech} est la rigidité d'échange du matériau et $q = \frac{2\pi}{\lambda}$ est le vecteur d'onde. Le pic en perpendiculaire est donc décalé du pic macrospin de

$$\Delta H_n = \frac{A_{ech}}{\mu_0 M} q^2$$

Un ordre de grandeur raisonnable de A_{ech} est donné par

$$A_{ech} = \frac{A_0 * \frac{a}{4}}{2(\frac{a}{4})^2} = 7 \times 10^{-12} \text{ J.m}^{-1}$$

où A_0 est la constante d'échange donnée au chapitre 2, section 2.2 (19 meV) et a est le paramètre de maille (8.4 Å). Avec notre film de 100 nm d'épaisseur, cela donne pour les premiers pics $\mu_0 \Delta H_1 = 0.014$ T, $\mu_0 \Delta H_2 = 0.054$ T et $\mu_0 \Delta H_3 = 0.122$ T. Les champs de résonance tombent donc dans la même gamme que nos pics secondaires.

Du fait que la fréquence d'un mode donné d'onde de spin varie inversement proportionnellement à l'épaisseur, on peut tester cette hypothèse en menant une étude de FMR en fonction de l'épaisseur de la couche. Une telle étude sera menée prochainement.

5.3 Anisotropie

Dans les films de Fe_3O_4 , l'anisotropie magnétique est assez différente de ce qu'elle est dans les monocristaux. Ce phénomène est très probablement lié à la présence du substrat, qui impose des contraintes sur le film, ce qui conduit à l'apparition d'une contribution d'anisotropie magnétoélastique. Cette contribution se traduit d'une part par l'apparition d'une anisotropie uniaxiale d'axe perpendiculaire au plan du film, et d'autre part par une modification de l'anisotropie cubique.

L'anisotropie uniaxiale peut être mesurée par magnétométrie en champ perpendiculaire au plan ou par FMR. Les valeurs obtenues pour la quantité $M + H_u$, respectivement 579 et 565 kA.m⁻¹ à la température ambiante, sont notablement plus élevées que l'aimantation du massif : 477 kA.m⁻¹. Cette différence peut difficilement être expliquée par une variation de l'aimantation seule, car il n'existe aucune phase d'oxyde de fer présentant une aimantation autour de 570 kA.m⁻¹. Par ailleurs, si une partie importante du film avait

une aimantation aussi forte, ce ne serait pas compatible avec les mesures de magnétométrie, qui donnent au contraire une aimantation moyenne plus faible que celle du massif. On en conclut donc à la présence d'une anisotropie uniaxiale d'axe difficile perpendiculaire au plan, avec un champ d'anisotropie de l'ordre de 100 à 200 kA.m⁻¹ à l'ambiante (soit une énergie K_u d'un centaine de kJ.m⁻³).

[Kale et al., 2001] ont mesuré cette anisotropie pour des films sur différents substrats. Leur résultat est comparable au notre sur SrTiO₃. Ils ont aussi observé une anisotropie de signe opposé sur MgO, où la contrainte est en tension et non plus en compression comme pour SrTiO₃, et une anisotropie plus faible sur MgAl₂O₄, qui est de même structure (spinel) que Fe₃O₄. Ceci met en évidence la relation entre l'anisotropie uniaxiale et la contrainte, et concorde avec le signe négatif de la magnétostriction pour l'axe [100] de Fe₃O₄ ($\lambda_{100} = -20 \times 10^{-6}$, [Bickford et al., 1955]). On peut tenter une analyse plus quantitative en utilisant l'ordre de grandeur de l'énergie magnétoélastique donné par [Moran and Lüthi, 1969] (15 MPa = 15 MJ.m⁻³). Pour obtenir l'anisotropie observée, il faut une déformation de l'ordre de 5 ‰, soit plus que la (très faible) déformation observée dans nos films, mais de l'ordre de grandeur des déformations qu'un substrat peut imposer à un film.

Sur les mesures de magnétométrie perpendiculaire au plan (figure 5.5), on observe l'augmentation brutale de la quantité $H_{sat} \approx M + H_u$ quand la température descend en dessous de la température de Verwey. Là encore, cette observation ne pourrait s'expliquer par une variation de l'aimantation, car dans le massif, celle-ci est au contraire plus grande dans la phase haute température, mais de seulement quelques ‰. Par contre, une forte augmentation de la contrainte est attendue à cette transition, car la contrainte d'épitaxie sur le substrat cubique s'oppose à la distortion structurale monoclinique qui a lieu dans le matériau massif.

En ce qui concerne l'anisotropie cubique, on peut mesurer la constante d'anisotropie dans le plan du film par FMR. Contrairement au cas du matériau massif, dans nos films, l'axe facile est l'axe [100] à l'ambiante. Le champ d'anisotropie de 16 kA.m⁻¹ correspond à une énergie d'anisotropie de 4.8 kJ.m⁻³, à comparer avec -10.8 kJ.m⁻³ pour le massif. Cette inversion d'anisotropie s'observe aussi dans une certaine mesure sur la forme des cycles d'aimantation. En effet, à 300 K, il y a plus de rémanence selon [100] que selon [110]. Cependant, les deux axes présentent des courbes $\mathcal{M}(H)$ très arrondies, sans doute à cause du même phénomène qui empêche la saturation (voir section suivante). On ne peut donc pas déterminer clairement un axe facile. Au contraire, à basse température, [100] présente un début de retournement assez abrupt, même si la fin de saturation est, elle, plutôt lente. Il peut donc être considéré comme un axe facile, comme c'est le cas dans le

massif.

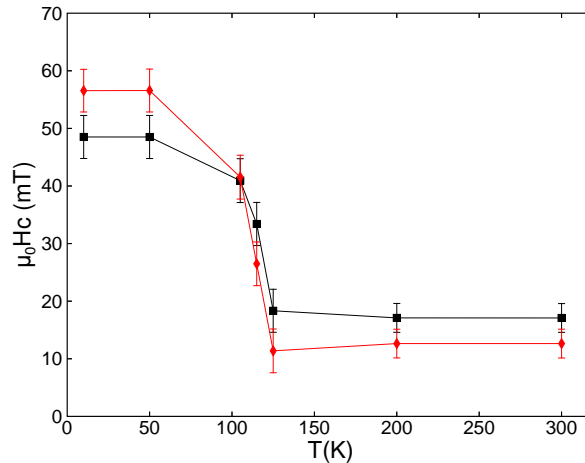


FIG. 5.8 – Evolution du champ coercitif d’un film de 200 nm de Fe_3O_4 entre 10 K à 300 K pour les axes [100] (carrés) et [110] (losanges)

Enfin, une dernière observation concerne les champs coercitifs. Ceux-ci sont reliés à l’anisotropie, mais cette relation peut être complexe, du fait de l’existence de deux composantes d’anisotropie (uniaxiale et cubique) et de deux températures caractéristiques (la température de Verwey et le point d’anisotropie cubique nulle). De fait, à la figure 5.8, on observe une augmentation de coercitivité d’un facteur 3 environ en passant en dessous de la transition de Verwey, que nous attribuons à l’augmentation de l’anisotropie uniaxiale; un changement d’axe le plus facile entre la basse température en l’ambiante, sans doute lié au changement d’anisotropie cubique (bien que la température de croisement des courbes ne corresponde pas au point d’anisotropie nulle); enfin, le minimum observé pour l’axe [110] pourrait être la marque du point d’anisotropie nulle à 130 K (mais cet effet est inférieur à l’incertitude de la mesure).

5.4 Un défaut structural propre aux films : les parois d’antiphase (APBs)

Les films de structure spinelle, comme Fe_3O_4 , lorsqu’ils sont déposés sur un substrat oxyde cubique (notamment faces centrées) ou hexagonal, présentent un défaut particulier appelé paroi d’antiphase (APB). Ceci tient au

5.4. UN DÉFAUT STRUCTUREL PROPRE AUX FILMS : LES PAROIS D'ANTIPHASE (APBs)

fait que le réseau d'oxygène des spinelles est cubique cfc, mais le réseau d'ions fer présente une symétrie plus basse. Ceci fait que la maille spinelle élémentaire contient 2 cubes cfc, et la maille usuelle en contient 8. Dans la maille usuelle, le réseau d'oxygène est donc invariant par les translations du type $\frac{1}{4}a\langle 110 \rangle$, où a est le paramètre de maille, et par leurs combinaisons $\frac{1}{2}a\langle ijk \rangle$ ($i, j, k = 0, -1, 1$) et $\frac{1}{4}a\langle 211 \rangle$. Lors du dépôt d'une couche mince sur un substrat oxyde cfc, les grains issus de différents centres de nucléation peuvent donc être décalés les uns par rapport aux autres par l'un de ces vecteurs. Il existe en tout 8 types de domaines (dits domaines d'antiphase), correspondant aux 8 atomes d'oxygène de la maille élémentaire spinelle. Lorsque deux domaines de type différent se rejoignent au cours de la croissance, il se crée un défaut structural de dimension 2 : la paroi d'antiphase (cf. fig. 5.9). La paroi est caractérisée par 2 paramètres : le vecteur de décalage entre les réseaux de part et d'autre de la paroi, et le plan suivant lequel la paroi est disposée.

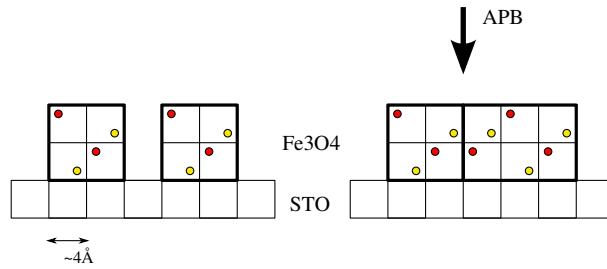


FIG. 5.9 – Apparition d'une paroi d'antiphase dans un film spinelle déposé sur un substrat oxyde cubique (SrTiO_3). Il est à noter que ce schéma illustre seulement 2 types de domaines d'antiphase sur les 8 qui sont possibles

Dans les films de Fe_3O_4 , les domaines d'antiphase traversent toute la hauteur du film. En effet, au cours de la croissance, les différents grains croissent à des vitesses comparables, et ils ne peuvent pas fusionner, du fait que leur décalage de phase est une propriété intrinsèque (invariant topologique). Les domaines ont un diamètre latéral de l'ordre de 10 à 100 nm. Ils peuvent être observés en microscope électronique à transmission en champ sombre. Les parois d'antiphase peuvent diffuser et d'annihiler lors d'un recuit à basse température (de l'ordre de 600 K) durant plusieurs heures, conduisant à une densité de paroi d'antiphase moindre dans les films recuits. Le même effet s'observe aussi sur les films épais déposés en MBE, qui sont recuits pendant le dépôt lui-même [Eerenstein et al., 2003]. Pour nos films déposés en PLD, le

temps de dépôt est plus court (inférieur à 1 heure), de sorte que cet effet n'est pas attendu. Par contre, l'utilisation d'une technique de dépôt où les particules ont une plus grande énergie pourrait conduire à un taux de nucléation plus faible. Pour nos films, une mesure préliminaire de la densité d'APBs en microscopie électronique en transmission (*TEM*, collaboration avec Patrick Warin du CEA/DRFMC/NM) donne une taille caractéristique des domaines de l'ordre de la vingtaine de nm, comparable donc à des films fins produits en MBE.

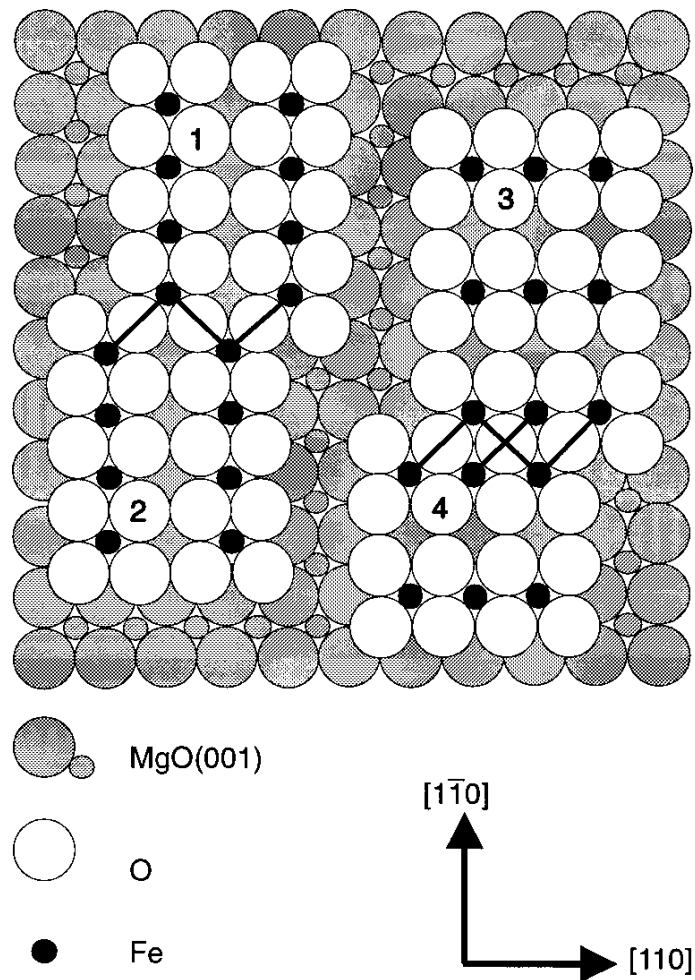


FIG. 5.10 – Configuration permettant un couplage antiferromagnétique de part et d'autre d'une paroi d'antiphase, proposée par [Voogt et al., 1998]; la nature du substrat (ici MgO) n'a pas d'influence

Les films de Fe_3O_4 présentent, contrairement au matériau massif, une

5.4. UN DÉFAUT STRUCTUREL PROPRE AUX FILMS : LES PAROIS D'ANTIPHASE (APBs)

absence de saturation même à des champs de plusieurs Teslas. Cette particularité est ordinairement attribuée aux APB. En effet, le magnétisme de Fe_3O_4 est fortement perturbé à proximité d'une paroi d'antiphase. Certaines configurations des directions de la paroi et du vecteur de décalage aboutissent à l'apparition de liaisons $\text{Fe(B)}\text{-O-Fe(B)}$ à 180° , comme illustré à la figure 5.10, ce qui donne lieu à un échange antiferromagnétique [Voogt et al., 1998]. D'autres configurations aboutissent à un affaiblissement important du couplage d'échange [Eerenstein et al., 2004].

L'effet des parois d'antiphase à couplage antiferromagnétique peut être modélisé de façon analogue aux parois de domaine ([Dieny et al., 1991], cf figure 5.11). La différence entre les deux modèles est que pour le cas des parois de domaine, on n'a pas ou peu de dissymétrie à l'intérieur de la paroi entre la direction du champ extérieur et la direction opposée. Le terme d'énergie Zeeman est donc négligeable. Au contraire, en tout point d'une paroi d'antiphase, la projection de l'aimantation sur la direction du champ est positive. L'énergie Zeeman doit donc être prise en compte dans l'énergie de paroi. Celle-ci s'écrit alors, par unité de volume, et pour H selon $[100]$

$$\begin{aligned} E &= E_{ech} + E_{aniso} + E_{zeeman} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[A_{ech} \left(\frac{\partial \theta(z)}{\partial z} \right)^2 + \frac{K_1}{4} \sin^2(2\theta(z)) + \mu_0 M H (1 - \cos \theta(z)) \right] dz \end{aligned}$$

où $\theta(z)$ est l'angle entre la direction de l'aimantation et $[100]$, et A_{ech} est la rigidité d'échange du matériau. Pour la discussion qui suit, $H > H_A$, on peut donc négliger le terme d'anisotropie. La largeur de paroi δ est alors commandée par l'équilibre entre l'échange et l'énergie Zeeman :

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A_{ech}}{\mu_0 M H}}$$

La paroi se comprime donc sous l'effet du champ appliqué en $\frac{1}{\sqrt{H}}$.

En utilisant la valeur de A_{ech} obtenue à la section 5.2 à partir des paramètres du matériau massif, la largeur de paroi par exemple pour $\mu_0 H = 0.1$ T est de l'ordre de 40 nm, ce qui est compatible par exemple avec les chiffres de [Kalev and Niesen, 2003] (ajustement de mesures d'orientation des spins). Il est à noter que cette largeur de paroi peut-être plus grande que la taille de domaine, ce qui aboutit à des domaines non retournés [Bataille, 2006]. Le modèle décrit dans ce paragraphe n'est alors plus valable. Ce phénomène disparaît toutefois à champ fort (au dessus de 1 T, la largeur de paroi passe en dessous de 10 nm, estimation a minima de la taille de domaine), de sorte qu'entre 1 et 5 T, notre modèle est applicable.

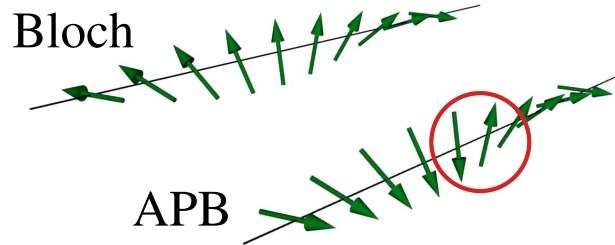


FIG. 5.11 – Schémas d'une paroi de Bloch et d'une paroi d'antiphase (cette dernière sous champ dirigé vers la droite)

La réduction du moment magnétique due à la paroi par unité de surface est (cf. [Dieny et al., 1991])

$$\Delta m = 4(\sqrt{2} - 1) \sqrt{\frac{A_{ech}}{\mu_0 M H}} \mathcal{M}_S$$

On peut donc modéliser la courbe du moment en fonction du champ magnétique $\mathcal{M}(H)$, près de la saturation, par

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_S \left(1 - \frac{b}{\sqrt{H}}\right)$$

où l'ordre de grandeur de b est donné par

$$b \approx \sqrt{\frac{A_{ech}}{\mu_0 M H}} \times \frac{1}{d} \approx 100 (\text{A.m}^{-1})^{\frac{1}{2}}$$

avec d le diamètre typique d'un domaine d'antiphase, de l'ordre de la dizaine de nm.

Nous avons tout d'abord modélisé nos courbes $\mathcal{M}(H)$ expérimentales (après correction du signal diamagnétique du substrat) par

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_S \left(1 - \frac{b}{H^n}\right)$$

Comme on le voit à la figure 5.12, n est proche de $\frac{1}{2}$, ce qui valide le modèle en $\frac{1}{\sqrt{H}}$. Nous avons dans un deuxième temps utilisé ce dernier pour obtenir b et

5.4. UN DÉFAUT STRUCTUREL PROPRE AUX FILMS : LES PAROIS D'ANTIPHASE (APBs)

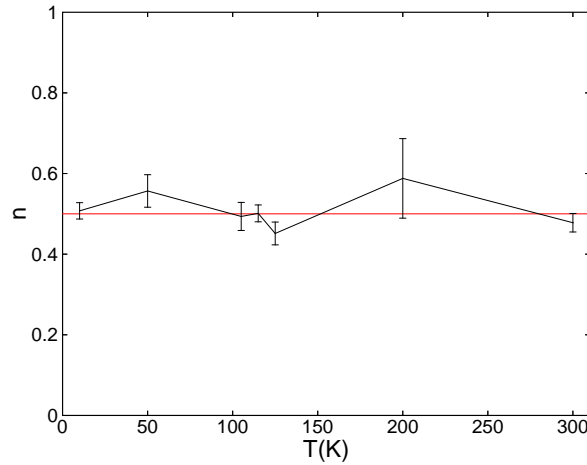


FIG. 5.12 – Modélisation de l’approche à saturation d’un film de 200 nm de Fe_3O_4 par une loi en $\frac{1}{\sqrt{H}}$ (le signal du substrat a préalablement été soustrait)

\mathcal{M}_S (cf. figure 5.13). La valeur de b obtenue : $70(10) (\text{A.m}^{-1})^{\frac{1}{2}}$, est compatible avec la valeur théorique ci-dessus, comme avec les valeurs expérimentales obtenues par d’autres groupes : respectivement 41 et $78.5 (\text{A.m}^{-1})^{\frac{1}{2}}$ pour [Hibma et al., 1999] et [Strijkers et al., 1999].

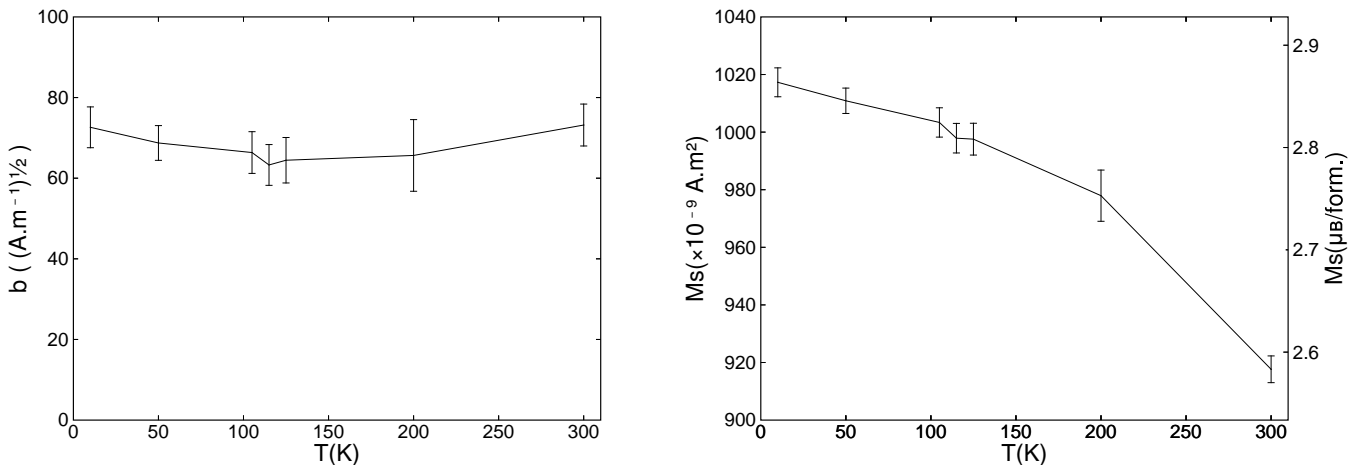


FIG. 5.13 – Modélisation de l’approche à saturation par la loi $\mathcal{M} = \mathcal{M}_S(1 - \frac{b}{\sqrt{H}})$

5.5 Transport et magnétorésistance

La dépendance thermique de la résistivité des films de Fe_3O_4 est différente de celle des monocristaux. En effet, ceux-ci ont une transition du premier ordre à la température de Verwey (120 K), tandis que pour les films, cette transition est étalée sur un intervalle de 30 K (cf. figure 5.14). L'amplitude du saut de résistivité est de 2 ordres de grandeur, comme dans les monocristaux, pour des films épais (quelques centaines de nm), mais est plus petite pour des films moins épais (50 nm), voire inexistante pour des films fins (moins de 20 nm). Cet effet est observé couramment dans les films de Fe_3O_4 , mais n'a pas reçu d'explication définitive. L'influence de la contrainte due au substrat a été envisagée pour l'expliquer. En effet, on a observé que la contrainte peut transformer la transition de Verwey en transition du second ordre [Matsui et al., 1977; Rozenberg et al., 1996].

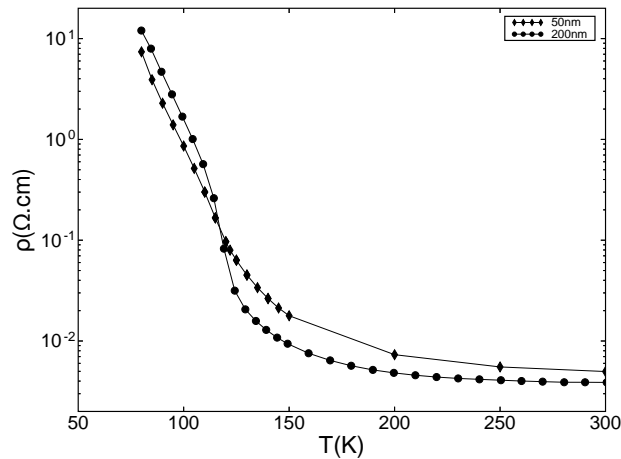


FIG. 5.14 – Résistivité de films de 50 et de 200 nm de Fe_3O_4 , en fonction de la température. On observe la transition de Verwey autour de 120 K

Il est nécessaire sur ce point de faire une remarque concernant la sensibilité de la transition de Verwey à la stoechiométrie. Il est connu sur les monocristaux que la transition de Verwey est extrêmement sensible à la stoechiométrie du matériau, et que sa température varie de plusieurs dizaines de Kelvins pour des écarts à la stoechimétrie de l'ordre du pourcent (cf section 2.5). Il est donc étonnant que nous mesurons une température de Verwey entre 110 et 120 K, vu les mesures présentées aux sections 4.3 et 5.2, qui laissent penser que nos films ne sont pas parfaitement stoechiométriques. D'une manière plus

5.5. TRANSPORT ET MAGNÉTORÉSISTANCE

générale, on remarque que toutes les équipes qui déposent des films minces de Fe_3O_4 observent la transition de Verwey avec des températures comparables sans effort particulier, alors que seulement un petit nombre d'équipes y parvient au prix de grandes précautions pour les monocristaux (cf revue [Walz, 2002]). Ceci laisse à penser que la transition de Verwey n'est pas un critère de stoechiométrie aussi sensible pour les films minces que pour les monocristaux.

Qui plus est, dans le cas d'un échantillon hétérogène, contenant Fe_3O_4 et un oxyde de fer non-stoechiométrique, probablement moins conducteur, la phase de Fe_3O_4 domine le transport dès lors que le courant peut y percoler. On peut donc aussi observer la transition de Verwey dans ce type d'échantillon.

De part et d'autre de la transition, la résistivité suit une loi d'activation thermique en

$$\exp \left[\left(\frac{E_0}{k_B T} \right)^a \right]$$

La valeur des coefficients a de part et d'autre de la transition est difficile à déterminer précisément, du fait d'une gamme de variations de R insuffisante pour valider l'exposant. Par contre, si on pose $a = 1$, on peut extraire une énergie d'activation E_0 de 64 meV pour la phase basse température, contre 24 meV pour la phase haute température, ce qui est cohérent avec la littérature.

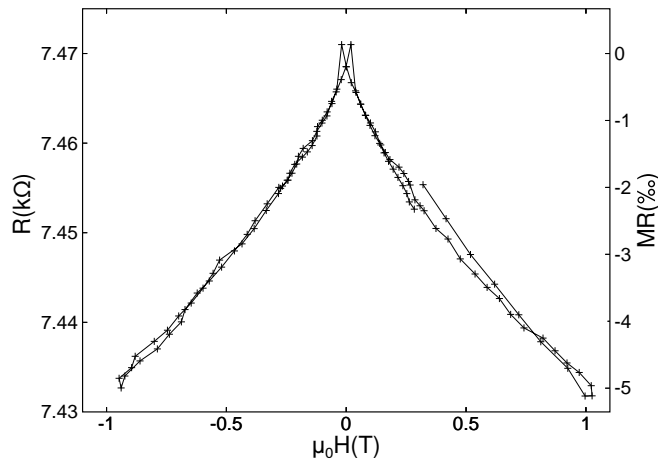


FIG. 5.15 – Résistance d'un film de 50 nm de Fe_3O_4 en fonction du champ appliqué à 300 K

La magnéto-résistance est également différente pour les monocristaux et pour les films. La courbe $R(H)$ du film (figure 5.15) présente à haut champ une forte pente négative (quelques $\%_{00}/T$ à 300 K), qui n'existe pas dans les monocristaux. L'origine de cette pente est liée aux parois d'antiphase : le couplage antiferromagnétique à travers une APB n'est pas compatible avec le mécanisme de transport par double échange, ce qui fait que la paroi est une barrière pour le transport. Lorsque le champ augmente, la paroi se contracte et l'angle entre les spins voisins augmente, ce qui n'affaiblit que légèrement le double échange (dépendance en \cos). De façon similaire, si on considère que le couplage antiferromagnétique à travers la paroi est de même force que le couplage ferromagnétique dans le domaine, les spins de part et d'autre du défaut structural ne sont plus parfaitement antiparallèles, ce qui permet au double échange d'exister (cf figure 5.11). Le second phénomène est dominant, car il affecte le lien de plus faible conductivité du chemin de conduction. L'application du champ permet donc une augmentation de la conductivité à travers la paroi [Eerenstein et al., 2002]. La pente de MR négative devient plus forte lorsque la température diminue, pour atteindre 1 à 2 $\%/T$ à basse température (figure 5.16).

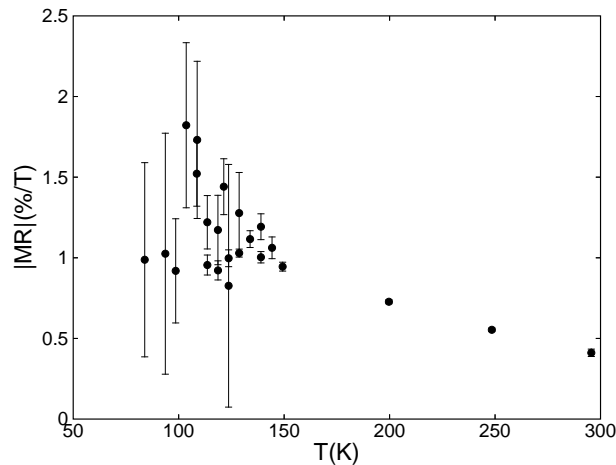


FIG. 5.16 – Variation de la pente de magnéto-résistance négative à haut champ avec la température

Nous avons mené, en collaboration avec Florica Delille du CEA/Spintec et Thierry Fournier du pôle Nanofab (CNRS Grenoble), une étude visant à mesurer la résistance et la magnéto-résistance des APB à l'aide de la nanolithographie. Le principe consistait à graver à plusieurs exemplaires une piste

de 500 nm de long par 80 nm de large, de sorte qu'elle ne couperait qu'un petit nombre d'APBs. La résistance des différents échantillons serait alors quantifiée par le nombre d'APBs coupées par chaque piste. Cette étude n'a pas été concluante, sans doute parce que les dimensions des pistes, imposées par les limites de la lithographie, sont encore trop grandes. Nous avons effectivement observé deux groupes dans les valeurs de résistances, mais nous n'avons pas pu corrélérer ces différences avec la variation de magnétorésistance attendue en cas de variation de la densité d'APBs. Une observation ultérieure en TEM de certains échantillons suggère au contraire que les différences que nous avons observées sont dues à des joints de grains.

5.6 Questions liées au déficit d'aimantation

Comme on l'a vu à la section 5.1, les valeurs du moment magnétique, mesurées par magnétométrie, sont plus faibles qu'attendu, entre 2.7 et 3.5 μ_B par formule du matériau à 10 K, contre 4.1 μ_B dans le massif. Pour obtenir ces valeurs, on a divisé le moment mesuré pour le film entier par son volume. Une source d'erreur possible est donc l'appréciation du volume, compte tenu du fait que l'épaisseur de films déposés a été calibrée par rétrodiffusion de Rutherford (*RBS*), plutôt que mesurée pour chaque film (cf section 4.1). Cette erreur, de l'ordre de 10%, peut rendre compte de 0.3 μ_B . Le modèle présenté à la section 5.4 permet d'estimer la perte de moment magnétique liée aux parois d'antiphase à environ 0.1 μ_B . On pourrait éventuellement soupçonner une imprécision du centrage de l'échantillon sur la canne du VSM ou du SQUID, mais, outre que cela n'expliquerait pas le caractère systématique du déficit d'aimantation observé, une variation de plus de quelques % (soit 0.1 μ_B) me semble improbable. Il reste donc, selon les échantillons, de 0.1 à 1 μ_B de différence inexpiquée.

Il est improbable que l'aimantation de la phase majoritaire soit très inférieure à celle de Fe_3O_4 , car sinon, les propriétés de transport de Fe_3O_4 , notamment la relativement forte conductivité à haute température et la transition de Verwey, devraient être perdues. De plus, les mesures de FMR laissent penser que le film est hétérogène. L'explication la plus évidente est donc d'envisager qu'une partie du fer soit présente sous la forme d'une phase différente, présentant une aimantation moindre que celle de Fe_3O_4 (510 $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ en massif à 0 K, 477 à 300 K). Les phases parasites les plus probables sont les autres oxydes cubiques de fer II ou III : FeO et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ainsi que les phases intermédiaires entre Fe_3O_4 et celles-ci, qui peuvent être métastables dans certaines conditions (cf chap. 4, ou plus loin). $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est ferrimagnétique avec une aimantation d'environ 420 $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ à l'ambiante et une température

de Néel du même ordre que Fe_3O_4 . FeO est antiferromagnétique avec une température de Néel de 188 K. Comme il a été vu au chapitre 4, il peut exister une phase de paramètre de maille intermédiaire entre Fe_3O_4 et FeO , correspondant à une intensité intégrée entre 5 et 10% du pic de Fe_3O_4 .

Par ailleurs, le pic attribué à Fe_3O_4 est large, ce qui laisse penser qu'une gamme étendue de stoechiométries existe au sein même de la phase principale, avec des régions du film ayant différentes stoechiométries soit faiblement plus réduites que Fe_3O_4 , soit situées entre Fe_3O_4 et $\gamma-Fe_2O_3$ (ici encore, voir chap. 4 ou plus loin).

Le déficit d'aimantation peut plus facilement être attribué aux phases ou régions réduites qu'aux phases ou régions oxydées, car ces dernières ont nécessairement une aimantation comprise entre celles de Fe_3O_4 et celle de $\gamma-Fe_2O_3$. Pour 10% du film, la perte d'aimantation serait inférieure à $0.1 \mu_B$ par formule.

La question de la nature des inhomogénéités constatées dans le film peut-être résolue de plusieurs façons. D'une part, du point de vue des symétries, un film mince est naturellement hétérogène dans l'épaisseur, du fait que le substrat est présent à une seule de ses interfaces. Il est possible que la contrainte imposée par le substrat soit accomodée progressivement dans l'épaisseur, par une variation du degré d'oxydation (plus oxydé = maille plus petite, donc plus proche de $SrTiO_3$). On peut également imaginer un gradient de composition lié à la diffusion, car le degré d'oxydation de l'interface peut être modifié par interdiffusion avec le substrat, et celui de la surface par réaction avec l'atmosphère. Toutefois, il est également possible que les inhomogénéités soient dans le plan du film, par exemple sous la forme de grains de composition différente.

Les mesures de transport dans des multicouches des chapitres 6 et 7 montrent respectivement que l'interface supérieure et l'interface inférieure du film de Fe_3O_4 conservent une polarisation en spin au moins partielle (dans le cas du chapitre 7, on montre aussi que cette polarisation est négative, ce qui est le signe attendu du fait de la structure électronique de Fe_3O_4). Ce fait plaide en défaveur d'une inhomogénéité de composition dans l'épaisseur. Toutefois, comme les effets mesurés sont faibles, cet argument n'est pas incontournable. Les 2 possibilités restent donc envisageables. Si la phase de composition différente de Fe_3O_4 est en surface ou dans des grains traversant toute l'épaisseur du film, il est nécessaire, pour expliquer les mesures de XMCD, que cette phase puisse se retransformer en Fe_3O_4 lors du traitement de surface in-situ.

Au chapitre 4, j'ai proposé des explications concernant l'origine d'une éventuelle phase minoritaire : du fait que la PLD est une méthode de dépôt rapide, et que nous travaillons à température modérée, la synthèse a lieu hors

5.6. QUESTIONS LIÉES AU DÉFICIT D'AIMANTATION

équilibre thermodynamique, ce qui peut permettre la stabilisation de phases métastables, ou encore d'une phase principale hétérogène. Par ailleurs, le film subit une contrainte d'épitaxie liée au substrat, qui peut induire un décalage de composition. Nous pensons aussi que pour certains de nos films, la pression partielle d'oxygène a pu s'écarter accidentellement de la pression optimale. Enfin, il est possible que le film soit altéré, au moins en surface, lorsqu'il est exposé à l'air entre sa sortie de la chambre et les mesures magnétique. Cette dernière possibilité est cependant moins probable, car la phase minoritaire ne semble pas être localisée en surface (voir plus haut), et les films sont généralement mesurés dans la semaine de leur sortie de la chambre de dépôt. Parmi les autres possibilités, la première est la plus probable, puisqu'on semble avoir souvent dans le même film une part de matériau oxydé et une part de matériau réduit, ce qui n'est pas possible à l'équilibre.

En conclusion, l'explication la plus probable du déficit d'aimantation est une phase ou une région réduite peu magnétique, constituant 5 à 10% du film, sans doute métastable. Cependant nous ne disposons pas de preuves directes pour étayer cette conjecture. L'observation de couches TEM n'a pas montré de phase parasite évidente.

Chapitre 6

Structure à magnétorésistance géante

Une structure à magnétorésistance géante impliquant Fe_3O_4 donne lieu à des phénomènes nouveaux à basse température, parce que Fe_3O_4 y est extrêmement résistif. Ce chapitre décrit l'étude d'une telle structure. Cette étude a été menée en collaboration avec Florica Delille et Bernard Dieny, du laboratoire SPINTEC à Grenoble.

6.1 Modèle de la GMR spéculaire

L'utilisation de Fe_3O_4 dans une structure à magnétorésistance géante en courant parallèle au plan (cip-GMR, cf chapitre 3) présente une particularité notable. Dans les structures usuelles, les deux couches magnétiques et l'espaceur sont de même nature métallique. Les couches magnétiques participent donc de façon notable à la conductivité. De plus, les interfaces ont une transparence importante, et l'effet magnétorésistif est donc lié en partie à une plus ou moins forte diffusion dépendant du spin dans le volume du matériau magnétique.

Avec Fe_3O_4 , au contraire, du fait de la différence de mécanisme de transport entre l'espaceur métallique et Fe_3O_4 , et, à basse température, à la très grande résistance de ce dernier, la majorité des électrons incidents subissent soit une diffusion, soit une réflexion spéculaire à l'interface. On peut s'attendre à ce que ce dernier phénomène soit particulièrement important lorsque l'interface est peu rugueuse.

Qui plus est, le taux de réflexion spéculaire dépend nécessairement du spin pour les électrons d. En effet, dans la direction de spin majoritaire, Fe_3O_4 constitue un isolant avec un gap de l'ordre de l'eV. Les électrons de

spin de même sens que l'aimantation ne peuvent donc pas pénétrer dans Fe_3O_4 et sont réfléchis spéculairement vers l'espaceur. Ceci ne conduit pas à une forte résistance, puisque l'électron conserve sa vitesse dans le plan de l'espaceur (cf. figure 6.1). Le phénomène de réflexion spéculaire sur une interface avec un isolant a été observé dans des structures AMR ou GMR avec des électrodes très minces. La résistance totale de la structure est diminuée si l'on protège l'électrode supérieure par une couche d'isolant (Al_2O_3 , Fe_2O_3), car les électrons sont alors réfléchis spéculairement à l'interface électrode / isolant, plutôt que d'être diffusés par la surface plus irrégulière ou oxydée avec l'air [Sugita et al., 1998; Dieny et al., 2000].

Au contraire, pour les électrons de spin antiparallèle, il existe des états au niveau de Fermi au dessus de T_V , et même à basse température, le gap pour cette direction de spin est plus petit de plus d'un ordre de grandeur que pour la direction parallèle. Ces électrons ont plus de chances de pénétrer dans Fe_3O_4 , où ils sont diffusés, du fait de la forte résistance du matériau. Ceci aboutit à une forte résistance (cf 6.1).

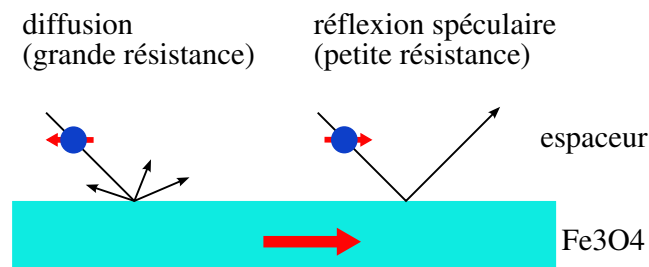


FIG. 6.1 – Comparaison entre la diffusion et la réflexion spéculaire à l'interface entre un matériau magnétique comme Fe_3O_4 et un espaceur non magnétique

Cette différence de résistance pour les deux directions de spin permet d'utiliser une électrode de Fe_3O_4 dans une structure GMR, en lieu et place d'une des électrodes métalliques. On remarquera toutefois que dans ce cas, la direction de spin donnant la meilleure conductivité est celle où la densité d'états au niveau de Fermi est nulle pour Fe_3O_4 (la direction de spin majoritaire), puisqu'il est défavorable pour l'électron de pénétrer dans l'électrode. C'est l'opposé de ce qu'on trouve dans le cas, par exemple, de la GMR à courant perpendiculaire au plan des couches (cf chapitre 7). Le schéma en figure 6.2 décrit le fonctionnement d'une jonction GMR entre une électrode de

Fe_3O_4 et une électrode métallique, en s'intéressant aux électrons d. Pour être cohérent avec le résultat des expériences, qui mettent en évidence une GMR négative, on a supposé ici que les électrons sont moins diffusés dans le métal lorsqu'ils sont de spin minoritaire. Les raisons possibles de ce comportement, qui est à l'opposé de ce que l'on trouve habituellement pour le cobalt ou le permalloy, seront discutées dans la suite de ce chapitre.

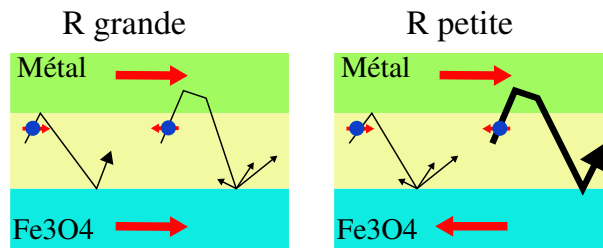


FIG. 6.2 – Jonction GMR entre Fe_3O_4 (électrode spéculaire) et une électrode métallique. L'asymétrie de diffusion dans le métal est celle observée expérimentalement (sous réserve que notre interprétation de Fe_3O_4 soit valable). Elle est opposée à celle attendue pour le permalloy.

6.2 Transport dans une vanne de spin Fe_3O_4 / Au / NiFe

Nous avons fait deux tentatives pour réaliser des vannes de spin utilisant des électrodes de Fe_3O_4 et de permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$). Fe_3O_4 est l'électrode inférieure, du fait qu'elle doit être épitaxiée. Nous avons utilisé un espaceur d'or. L'or n'est pas un espaceur GMR optimal, du fait de l'interaction spin-orbite qui y existe, mais un espaceur en cuivre aurait risqué de former un oxyde à l'interface avec Fe_3O_4 . Dans la première structure, comprenant uniquement ces trois couches, Fe_3O_4 et l'espaceur d'or ont été déposés par PLD, et le permalloy par pulvérisation cathodique. Cette structure n'a pas donné de magnétorésistance, probablement du fait de défauts de l'espaceur.

Une deuxième structure a été déposée par Florica Delille [Delille et al., 2006], et a donné de meilleurs résultats, aussi nous ne discuterons que cette deuxième structure. L'électrode inférieure de Fe_3O_4 est épaisse de 15 nm. Elle a été épitaxiée sur Al_2O_3 (axe [111] sur [0001]) au laboratoire SPCSI du CEA Saclay [Gota et al., 2000]. Le reste de la structure a été déposé par

pulvérisation cathodique. Pour l'espaceur, on a utilisé une couche d'or de 3 nm. L'électrode supérieure est constituée de 3 nm de permalloy, séparé de l'or par une barrière de diffusion de 1 nm de cobalt, et dont la surface est protégée de l'air ambiant par 1 nm de platine (cf figure 6.3). On verra plus loin que les propriétés magnétiques de l'électrode métallique correspondent à celles du permalloy. En ce qui concerne les propriétés électroniques, on attend par contre une influence de la couche de Co, qui tend à améliorer la GMR [Parkin, 1993]. Cependant, comme ces deux matériaux ont des structures électroniques proches (tous deux sont des ferromagnétiques forts, cf chap. 3), une discussion qualitative des effets sera valable pour les deux couches.

Les électrodes de la vanne de spin sont bien découplées, et la température de Verwey est estimée d'après les mesures de magnétométrie à environ 115 K (on rappelle que la transition de Verwey est du second ordre dans les films).

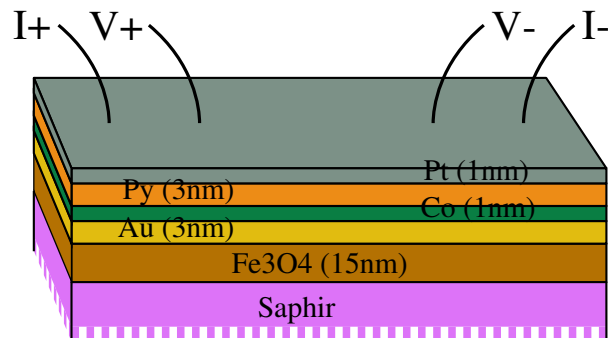


FIG. 6.3 – Vanne de spin comprenant une électrode de Fe_3O_4 et une électrode de permalloy

Le film pleine tranche a été mesuré en transport 4 pointes dans le plan de film. La résistance à champ nul est tracée en figure 6.4. On distingue plusieurs intervalles de températures qui correspondent à des régimes différents. Au-dessus de la température de Verwey (environ 115 K), on a un régime thermiquement activé similaire à celui que l'on trouve pour un film simple de Fe_3O_4 . On peut donc supposer que le courant passe majoritairement par ce matériau. A basse température (en dessous de 70 K), on a une courbe $R(T)$ croissante, ce qui correspond aux propriétés d'un métal. A température intermédiaire, on a un régime où la résistance est décroissante avec la température, mais la courbure concave. On peut le reproduire par la superposition d'une contribution métallique (dominante à basse température) et

d'une contribution thermiquement activée (dominante à haute température), constituant deux canaux de conduction parallèles.

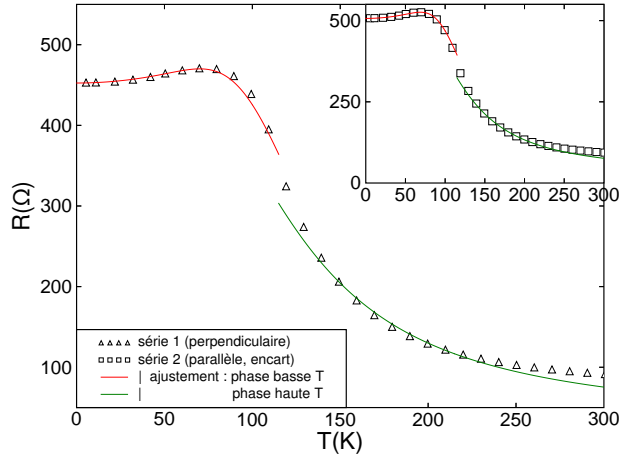


FIG. 6.4 – Résistance de la vanne de spin en fonction de la température pour les deux séries de mesures. Pour la deuxième série, la contribution métallique au modèle est augmentée de 12%, sans qu'aucun autre paramètre soit modifié.

La résistance du régime métallique ne s'extrapole pas à 0 à température nulle. Elle est par ailleurs plus élevée que ce que l'on pourrait attendre à partir des résistivités des matériaux (500 Ω est l'ordre de grandeur de résistance attendu à l'ambiante, non à basse température). La résistance à basse température est donc principalement due à l'effet des interfaces. Celles-ci limitent le libre parcours moyen des électrons, ce qui aboutit à une résistance constante à basse température. La croissance de la courbe $R(T)$ peut-être modélisée par une composante en T^2 attribuée à l'interaction avec les phonons dans le plan de chaque couche. L'exposant 2, qui phénoménologiquement permet le meilleur accord, est justifié par le fait que l'efficacité du processus de diffusion électron-phonon varie en T (sauf à très basse température), et, à basse température, le nombre de phonons disponibles pour de tels processus varie en T^{d-1} , où d est la dimension du système. Dans nos couches d'épaisseur inférieure à 10 nm, les énergies des modes de phonons de vecteur d'onde non-parallèle au plan sont de l'ordre de dizaines de K. A basse température, l'espace des phonons accessibles est donc de dimension 2, d'où un nombre de phonons en T et une résistance en T^2 .

La résistance de la figure 6.4 peut être modélisée sur toute la gamme de température par deux canaux de conduction : résistance du métal en $a + bT^2$

comme décrit au paragraphe précédent, et résistance de Fe_3O_4 constituée de deux lois d'Arrhénius de part et d'autre de la température de Verwey, avec des énergies d'activation de l'ordre de grandeur attendu (35 et 56 meV). La modélisation du métal en $a + bT^2$ n'est plus réellement justifiée à haute température, seul l'ordre de grandeur reste valable. Néanmoins, comme dans ce régime, le métal est dominé par Fe_3O_4 , une erreur doublant la résistance du métal conduit à une variation de moins de 5% de la résistance totale. On remarquera que l'ajustement est moins bon aux alentours de la transition de Verwey, et à haute température (plus de 250 K). La première observation s'explique par le fait que la transition de Verwey dans les films est progressive, et non abrupte comme dans les monocristaux et dans notre modèle. Quant à la zone au-dessus de 250 K, le modèle par une loi d'activation thermique n'y est plus aussi bon car entre 250 et 450 K, Fe_3O_4 subit une transition progressive vers un transport de type métallique (résistance croissance avec la température : $dR/dT > 0$).

La configuration de cette première série de mesures ne permettait des mesures de magnéto-transport qu'avec le courant perpendiculaire au champ (le champ étant néanmoins dans le plan de la couche, comme il se doit pour une mesure de GMR dans des films à aimantation parallèle). Une deuxième série de mesures a donc été réalisée après avoir déplacé les contacts pour avoir un courant parallèle au champ (toujours dans le plan, cf schéma 6.5). De façon surprenante, la résistance à champ nul mesurée dans cette deuxième série a été différente de la première. Elle peut en effet être modélisée par la même contribution pour Fe_3O_4 , mais une contribution plus grande de 12% pour le métal (cf 6.4). Cette observation s'explique par une altération de l'électrode métallique, par exemple une rayure, qui aurait été faite lors du démontage, la couche inférieure de Fe_3O_4 n'étant pas ou peu atteinte, ou encore une oxydation de l'électrode métallique, au cas où la couche de platine ne suffirait pas à la protéger. Cet état de fait est néanmoins gênant dans la mesure où il nous prive d'une référence commune pour les mesures de magnéto-résistance anisotrope.

6.3 Magnéto-résistance géante de la structure

6.3.1 Forme des cycles $R(H)$

La variation de la résistance de la vanne de spin avec le champ appliqué est présentée en figure 6.6 pour une mesure en courant parallèle au champ appliqué, et en figure 6.7 pour un courant perpendiculaire.

La courbe $R(H)$ présente 3 composantes : une composante anisotrope,

6.3. MAGNÉTORÉSISTANCE GÉANTE DE LA STRUCTURE

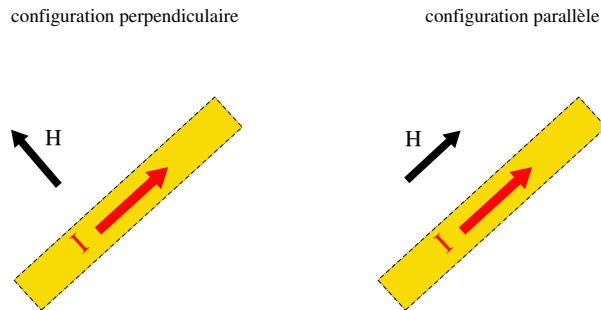


FIG. 6.5 – Schéma des deux configurations de mesure utilisées : courant perpendiculaire et courant parallèle au champ appliqué

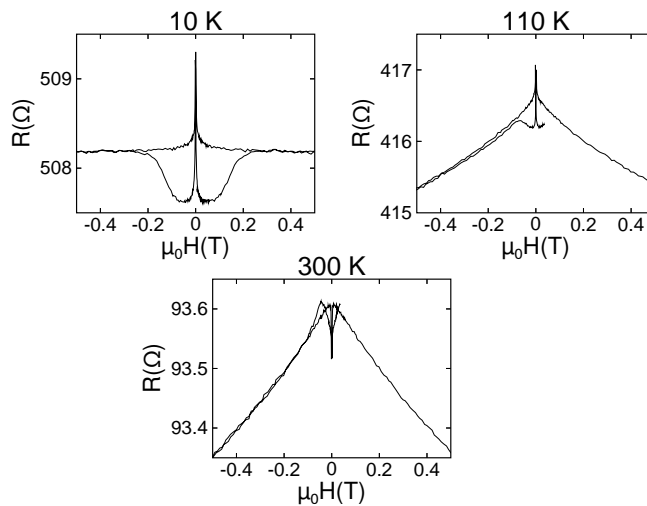


FIG. 6.6 – Résistance de la vanne de spin en fonction du champ appliqué dans le plan du film, courant parallèle au champ (cf schéma 6.5)

constituée principalement d'un pic à champ nul, qui sera discutée à la section suivante, une composante de GMR, et, à haute température, une composante constituée d'une pente négative à haut champ avec des maxima au champ coercitif de Fe_3O_4 . Cette dernière composante a la même forme et un ordre de grandeur compatible avec la magnétorésistance d'une couche mince de Fe_3O_4 . Si on la normalise par la contribution de Fe_3O_4 à la résistance totale (fig. 6.8), elle a également la même variation thermique. Cette composante peut donc

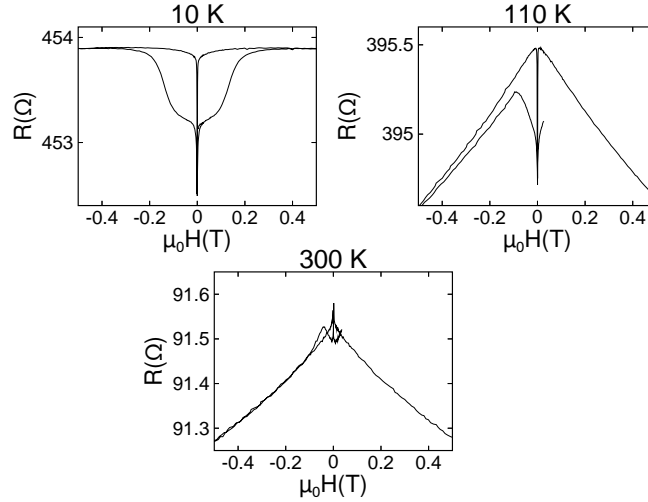


FIG. 6.7 – Résistance de la vanne de spin en fonction du champ appliqué dans le plan du film, courant perpendiculaire au champ (cf schéma 6.5)

être interprétée comme la magnétorésistance de la couche de Fe_3O_4 . Pour une discussion complète de cet effet, dont l'origine est liée aux parois d'antiphase, se reporter au chapitre 5.

La structure présente à toute température une magnétorésistance géante négative, faible (quelques pourmilles), mais clairement mesurable. La variation de résistance est immédiate au champ coercitif de la couche de permalloy/cobalt. Ce retournement a lieu avant le changement de signe du champ appliqué, pour $\mu_0 H = 1$ mT (cf figure 6.9). Ceci montre d'une part que l'électrode métallique supérieure a les propriétés magnétiques douces du permalloy, la couche de cobalt étant entraînée par échange, et d'autre part qu'il existe un faible couplage d'échange antiferromagnétique avec l'électrode de Fe_3O_4 . Ce dernier point est toutefois discutable, car un décalage de l'ordre du mT peut apparaître en cours de cycle du fait de l'inclusion de vortex dans la bobine supraconductrice. La variation de résistance lors du retournement de l'électrode de Fe_3O_4 est moins nette du fait que le retournement de la couche est progressif, ce qui fait que cette variation peut-être masquée par le pic de magnétorésistance de la couche de Fe_3O_4 à haute température.

6.3.2 Variation thermique de la GMR

La variation thermique de l'amplitude de la GMR (fig. 6.10, encart) présente un plateau à basse température autour de 1.4% , suivi d'une chute

6.3. MAGNÉTORÉSISTANCE GÉANTE DE LA STRUCTURE

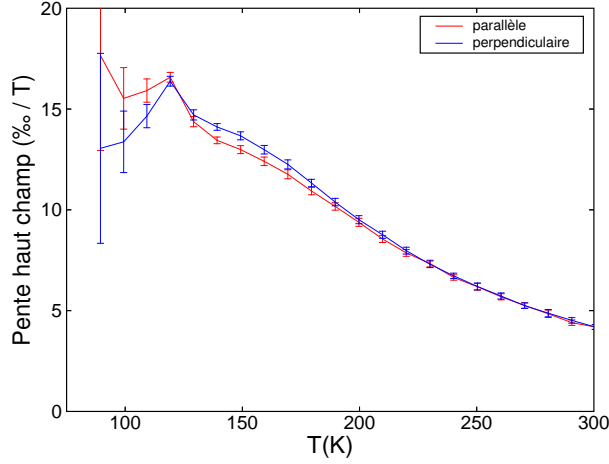


FIG. 6.8 – Variation de la valeur absolue de la pente haut champ de la résistance de la couche de Fe_3O_4 . Les valeurs sont représentées en fonction de la température, pour un courant parallèle ou perpendiculaire au champ

à l'approche de la température de Verwey, et enfin un deuxième plateau autour de 0.4 ‰ . Il existe entre 100 et 150 K deux phénomènes susceptibles d'expliquer cette variation du taux de GMR : la transition de Verwey et les changements dans les propriétés de transport de la multicouche (changement de la couche dominante dans la mesure). Ces deux phénomènes sont indépendants, même si la variation plus forte de la résistance de Fe_3O_4 à T_V rend plus brutal le changement des propriétés de transport. Le premier phénomène conduit à une explication intrinsèque du changement de taux de GMR : le mécanisme de GMR change du fait des modifications de la structure électronique et du transport dans Fe_3O_4 à cette transition. La deuxième explication est extrinsèque : la part du courant affectée par la GMR est moindre à haute température.

Pour tenter de séparer l'effet intrinsèque de cet effet purement géométrique, nous avons calculé la conductivité ΔG affectée par la GMR (cf fig. 6.10). Ceci revient à considérer que la partie du courant affectée par la GMR constitue un canal de conduction en parallèle avec des canaux non magnéto-résistifs dans chaque électrode :

$$G_{tot} = G_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + G_{metal} + G_{GMR}$$

et

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{GMR}$$

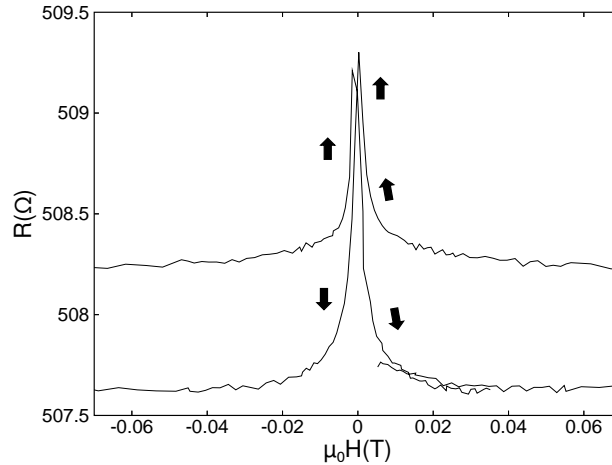


FIG. 6.9 – Résistance de la vanne de spin en fonction du champ appliqué à 10 K : zoom de la courbe de gauche de la figure 6.6, autour du pic en champ faible

Cette hypothèse est justifiée pour l'électrode de Fe_3O_4 car le libre parcours moyen des électrons est faible dans ce dernier matériau, de sorte que les électrons affectés par la GMR y pénètrent peu. Elle est moins justifiée pour la couche métallique, même si on peut remarquer que le libre parcours moyen y est plus petit que d'ordinaire du fait des nombreuses interfaces. Dans ce modèle, la variation de la magnétoconductance avec la température est faible (moins de 20 %, cf fig. 6.10), ce qui porte à penser qu'il n'y a pas de changement de régime intrinsèque de la GMR entre les phases haute et basse température.

D'un point de vue très schématique, on peut comprendre que la modification de la GMR à la transition de Verwey ne soit pas aussi drastique qu'on l'aurait attendu à première vue. En effet, dans l'un et l'autre régime de température, on a un gap important dans la structure électronique pour les deux directions de spin des électrons s et une seule des électrons d , tandis que la deuxième direction de spin d n'a au plus qu'un petit gap. Le fait que les électrons puissent pénétrer dans le matériau à haute température n'a pas nécessairement une grande importance, du fait que le libre parcours moyen y est de toute façon très faible, de même que la longueur de diffusion de spin. De sorte que la GMR reste nécessairement un effet d'interface dans Fe_3O_4 .

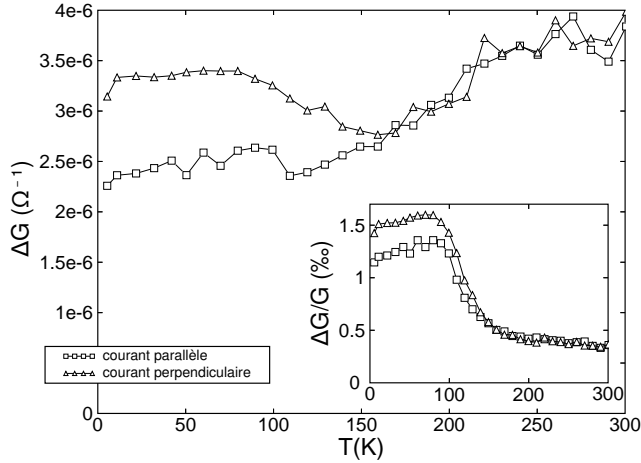


FIG. 6.10 – Amplitude de la GMR de la jonction

6.3.3 Discussion du mécanisme de GMR

Il existe deux façons très différentes d'envisager le mécanisme de GMR selon que l'on considère qu'il implique les électrons s ou d du métal. Dans le premier cas, l'interaction des électrons avec l'électrode métallique est comparable au cas des structures GMR usuelles impliquant un ferromagnétique fort (cf chap. 3). Que l'on considère la diffusion à l'interface avec l'espaceur où au sein du métal ferromagnétique, le taux de diffusion est plus élevé pour les électrons de spin antiparallèle à l'aimantation du métal (autrement dit, les coefficients β et γ définis au chapitre 3 sont tous deux positifs). Aussi, pour expliquer le signe négatif de l'effet, il faut supposer que le taux de réflexion spéculaire à l'interface Au/Fe₃O₄ pour la bande s est plus important pour la direction de spin antiparallèle à l'aimantation de Fe₃O₄ (dans ce cas, la résistance due à l'interaction avec cette interface est plus petite pour la direction de spin antiparallèle; par rapport au schéma 6.2, on devrait donc échanger le rôle des deux directions de spin des électrons, cf figure 6.11). Etant donné que la structure électronique de Fe₃O₄ comporte un gap d'environ 8 eV pour les électrons s dans les deux directions de spin, aucune prédiction théorique n'est contredite ni confirmée par le signe de l'effet. Cependant, pour cette même raison, on attendrait un même taux de réflexion spéculaire pour les deux directions. L'effet devrait donc dans ce cas être lié à la faible intrication entre les niveaux s et d . Une telle explication ne reste acceptable que par la faible amplitude de l'effet GMR.

Si, au contraire, la magnéto-résistance est liée aux électrons d , on peut

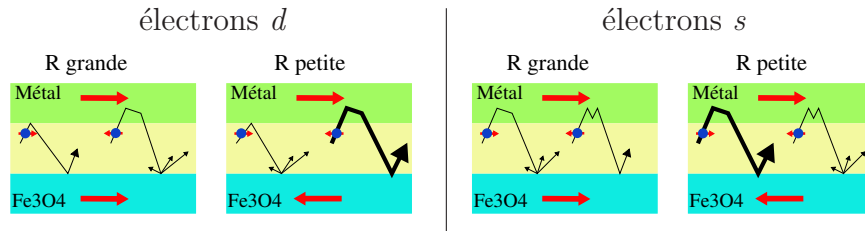


FIG. 6.11 – Jonction GMR entre Fe_3O_4 (électrode spéculaire) et une électrode métallique : deux explications proposées selon que les électrons d ou s sont responsables de l'effet observé

attendre une réflexion spéculaire plus importante pour la direction de spin qui a un grand gap dans Fe_3O_4 , à savoir la direction de l'aimantation. Il faut nuancer cette affirmation car les phénomènes qui nous intéressent sont interfaciaux. La polarisation de spin à l'interface pourrait être différente de ce qu'elle est dans le massif. Cependant, les études impliquant Fe_3O_4 en conjonction avec $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtiennent le signe attendu pour la magnéto-résistance géante (cf chap. 7) ou tunnel [Hu et al., 2003], ce qui porte à penser que le signe négatif de la polarisation de Fe_3O_4 est conservé à l'interface. Pour ce qui est de l'électrode métallique, elle n'a de bande d au niveau de Fermi que pour la direction de spin antiparallèle à son aimantation. Les électrons de spin dirigé selon l'aimantation sont donc réfléchis ou diffusés à l'interface Au/Co, contrairement à ceux de spin antiparallèle, qui peuvent aussi être transmis vers la couche de Co. Le signe de l'effet GMR indique que la diffusion totale est plus importante pour les électrons de spin parallèle à l'aimantation, et donc qu'il est favorable pour les électrons de pénétrer dans l'électrode métallique (comme au schéma 6.2).

L'implication des électrons d dans les effets magnéto-résistifs a été évoquée pour expliquer le signe de la magnéto-résistance tunnel observée entre Fe_3O_4 et une électrode de cobalt [Seneor et al., 1999; Bataille et al., 2005], qui est dans ce cas aussi l'opposé de ce qu'on prédirait en se basant sur les propriétés des structures métal/métal. Cet effet a par ailleurs été étudié plus en profondeur dans les jonctions tunnel $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{Co}$, où le signe de la magnéto-résistance tunnel varie selon la nature de la barrière [De Teresa et al., 1999]. Notre étude vient en confirmation de l'importance des effets de bande d dans les interfaces métal/oxyde.

6.4 Magnétorésistance anisotrope de la structure

Comme les résistances à champ nul R_{\parallel}^0 et R_{\perp}^0 sont différentes pour les deux séries de mesure, l'anisotropie de magnétorésistance a été obtenue en calculant d'abord la variation relative de résistance pour chaque série, puis en soustrayant ces deux grandeurs. De ce fait, l'AMR que nous calculons est valable à une constante près. Nous avons placé l'origine des ordonnées au sommet des pics à champ faible. Ce choix a une part d'arbitraire, car la résistance varie fortement dans cette région de la courbe, et de plus, la configuration des domaines magnétiques au niveau du pic est mal caractérisée. Aussi les valeurs de la figure 6.12 ne sont elles que relatives. Notre expression de la magnétorésistance

$$\text{AMR} = \frac{R_{\parallel} - R_{\parallel}^0}{R_{\parallel}^0} - \frac{R_{\perp} - R_{\perp}^0}{R_{\perp}^0}$$

diffère légèrement de la relation habituelle

$$\text{AMR} = \frac{R_{\parallel} - R_{\perp}}{R_0}$$

mais correspond à la même physique.

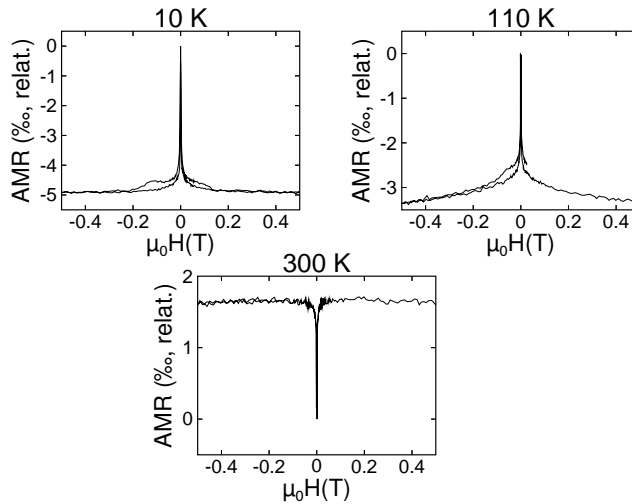


FIG. 6.12 – Anisotropie de magnétorésistance de la vanne de spin

A basse température, la courbe possède un pic au champ de retournement de Fe_3O_4 . Ce pic pourrait correspondre à l'AMR de Fe_3O_4 , et il est assez mal

défini parce que le retournement de cette couche est très progressif. Il n'est pas présent à haute température. Ces données sont difficiles à interpréter parce que si l'AMR de Fe_3O_4 est généralement négative, elle peut aussi être positive pour des films minces si le courant est parallèle à un axe [100] [Ziese and Blythe, 2000]. Pour un courant circulant dans un plan (111), mais dont les lignes de courant dans ce plan sont mal définies (mesure sur une structure "pleine tranche"), il n'est pas possible de faire des prédictions.

Pour des températures autour de la température de Verwey, on observe aussi une pente à haut champ dans l'AMR. Sur la figure 6.8, on peut constater aussi que la différence des pentes est plus grande que les barres d'erreur entre 140 et 160 K. Les barres d'erreur n'étant qu'une estimation grossière de l'incertitude, cet argument est assez faible, mais le fait que les pentes en perpendiculaire soient systématiquement supérieures à celles en parallèle entre 130 et 200 K laisse penser que l'effet est réel. Il semble aussi qu'un effet opposé existe en dessous de 120 K. Le fait que ces effets aient lieu à ces températures est probablement lié au changement d'axe facile d'anisotropie de Fe_3O_4 qui a lieu à 130 K.

Enfin, à toute température, on a un pic en champ quasi-nul, au champ de retournement de l'électrode métallique. Sa variation thermique est intéressante. A haute température, l'AMR est positive, de l'ordre de quelques pourmilles, ce qui est compatible avec les propriétés des films de permalloy. Par contre, en dessous de 130 K, l'AMR est négative, ce qui n'est pas observé pour un film simple de permalloy ou de cobalt.

A première vue, ce dernier phénomène semble pourtant avant tout lié aux propriétés de l'électrode métallique. En effet, les paramètres qui font varier la résistance sont la direction du courant, qui, à ces températures, passe intégralement dans le métal, et la direction de l'aimantation dans la couche métallique : l'effet a lieu au champ de retournement du métal, donc lorsqu'une proportion importante de la couche métallique n'est pas dans la direction du champ appliqué. Les symétries de ce phénomène sont donc les mêmes que celles de l'AMR de la couche métallique. Le fait que le phénomène ne soit pas observé dans les films simples de métal de transition montre cependant que Fe_3O_4 joue un rôle. De plus, la variation importante avec la température est plus cohérente avec les propriétés de Fe_3O_4 .

La proposition la plus évidente est que le taux de réflexion spéculaire d'une des espèces d'électrons à l'interface $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ est influencé par la combinaison de la direction du spin de l'électron et de sa direction d'incidence, comme illustré à la figure 6.13. Une interaction anisotrope d'une des bandes de l'or avec la bande d de Fe_3O_4 jouerait ici le même rôle que l'interaction anisotrope sd dans l'AMR en massif des métaux de transition. Etant donné que cette explication implique Fe_3O_4 , elle produirait certainement aussi une

6.4. MAGNÉTORÉSISTANCE ANISOTROPE DE LA STRUCTURE

composante au champ coercitif de Fe_3O_4 . Ce qui constitue une seconde explication pour le pic que nous avons discuté plus haut.

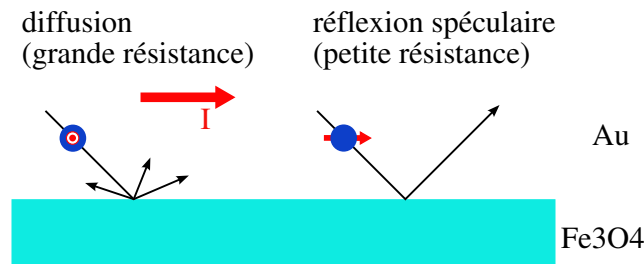


FIG. 6.13 – Mécanisme proposé pour une GMR spéculaire anisotrope. Ici le taux de réflexion spéculaire dépend de la direction d’incidence de l’électron et de sa direction du spin, mais il ne dépend pas de la direction de l’aimantation de Fe_3O_4

Les conclusions à tirer de cette étude sont de deux espèces. D’une part, en ce qui concerne l’interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$, nous avons montré qu’elle présente une polarisation de spin, au moins partielle, et que cette polarisation se maintient à peu près identique dans la phase “monoclinique” en dessous de la température de Verwey. Pour ce qui est des mécanismes de transport dans la multicouche, nous avons mis en évidence un mécanisme de GMR spéculaire et un mécanisme d’AMR interfaciale, l’un et l’autre nouveau. Par contre, nous n’avons pas pu conclure si les électrons impliqués dans le premier sont des électrons s ou d . Quant au mécanisme du second, nous proposons un modèle, mais qui demandera à être confirmé par des mesures sur une structure plus adaptée. Par ailleurs, on peut se demander si la faible amplitude de l’effet GMR est intrinsèque ou extrinsèque. Que l’effet soit dû aux électrons s ou d , il existe des arguments justifiant un effet intrinsèquement faible. Dans le premier cas, le couplage entre les électrons et le magnétisme de Fe_3O_4 risque d’être faible, car les bandes s de Fe_3O_4 sont très peu couplées au magnétisme. Dans le second cas, on s’attend à un effet plus fort, mais qui affecte un canal de conduction peu mobile, donc dominé par la conduction s . Par ailleurs, une étude similaire menée indépendamment au Trinity College de Dublin sur une structure $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Au} / \text{Fe}$ a aussi obtenu une GMR négative inférieure à 2% [van Dijken et al., 2004]. Il n’y a donc pas de voie évidente pour optimiser l’amplitude de la GMR spéculaire utilisant Fe_3O_4 .

Chapitre 7

Bicouche $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Fe_3O_4 sans espaceur

7.1 Rôle de l'espaceur dans une jonction magnétorésistive

Les jonctions magnétorésistives sont ordinairement constituées de deux électrodes magnétiques séparées par une couche intermédiaire non magnétique : l'espaceur. La nature cette couche détermine le processus de transport dépendant du spin qui est responsable de la magnétorésistance : magnétorésistance tunnel (TMR) pour un espaceur isolant, magnétorésistance géante (GMR) pour un espaceur en métal non magnétique. Dans le cas de la TMR, cette couche est plus résistive que les couches magnétiques, ce qui lui permet de dominer la résistance de la structure, mais ce n'est pas le cas par exemple dans la GMR avec courant perpendiculaire au plan des couches (GMR cpp).

Lorsque les électrodes sont des métaux de transition, la couche intermédiaire est indispensable pour découpler magnétiquement les deux électrodes, afin de pouvoir contrôler indépendamment leurs aimantations. La couche doit être capable de réduire à une intensité négligeable les couplages d'échange, y compris indirects. Ainsi un espaceur GMR est épais de quelques nm, afin de briser le couplage RKKY. Par ailleurs, les défauts de la couche intermédiaire ne doivent pas permettre de couplages accidentels, comme le couplage par trous d'épingle si la couche n'est pas continue, ou le couplage magnéto-statique dit peau d'orange si elle est rugueuse. En même temps, la couche intermédiaire doit rester suffisamment peu épaisse pour permettre un processus de transport cohérent en spin. Ceci implique une épaisseur maximale de l'ordre du libre parcours moyen dans le cas de la GMR avec courant dans le plan des couches (GMR cip), de la longueur de diffusion de spin dans le cas

de la GMR cpp ou de $1/k_F$ dans le cas de la TMR. La réalisation de couches intermédiaires nanométriques permettant à la fois le découplage et le transport cohérent a constitué une des clés technologiques pour la réalisation de capteurs magnétorésistifs.

Cependant, l'utilisation d'une couche intermédiaire n'est pas indispensable si la jonction est construite de telle sorte que le couplage d'échange entre les couches magnétiques soit suffisamment faible. De tels dispositifs ont été proposés : jonctions ballistiques [Garcia et al., 1999], jonctions à cassure [Gabureac et al., 2004]. Ces jonctions évitent le couplage entre deux électrodes constituées d'un métal de transition en maintenant une séparation mécanique entre elles. La distance de séparation étant de quelques nm, la résistance du dispositif est extrêmement sensible à toute variation de cette distance. Malheureusement, de nombreux phénomènes parasites peuvent faire varier cette distance. Ainsi, la magnétostriction peut expliquer une partie des observations publiées. Même si l'on prend la précaution d'utiliser des matériaux peu magnétostrictifs, les forces magnétostatiques que les électrodes exercent l'une sur l'autre peuvent déformer le dispositif de quelques nm [Egelhoff et al., 2004].

7.2 Principe d'une jonction oxydes sans espaceur

Dans les oxydes magnétiques, le couplage d'échange est assuré par un mécanisme indirect ion 3d - oxygène - ion 3d. Ce type de mécanisme a deux particularités importantes dans notre cas. D'une part, il couple des ions premiers voisins d'un même oxygène, et donc peu distants. La force du couplage peut donc être très différente pour les ions situés à l'interface entre les deux électrodes et pour ceux au coeur de ces électrodes. D'autre part, le couplage est très sensible à la géométrie exacte du triplet d'ions concernés. Il peut être contrôlé par une déformation de la structure, comme il a été observé dans les manganites, où l'intensité du couplage, donc la T_C , est fonction de l'angle Mn - O - Mn [Hwang et al., 1995]. Il est donc possible que le couplage entre deux électrodes oxydes soit fortement affaibli par l'interface, du fait de la déformation due aux contraintes d'épitaxie dans le cas d'un fort désaccord de paramètre de maille.

Dans le cas particulier de l'interface entre $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ et Fe_3O_4 , du fait de la forte différence de paramètre de maille entre la structure perovskite et la structure spinelle, la contrainte d'épitaxie est accommodée par l'insertion de plans de dislocation à l'interface, ce qui provoque de fortes distorsions de

7.3. MESURE DU COUPLAGE D'ÉCHANGE ENTRE $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ET Fe_3O_4

la structure à proximité de ces défauts (cf chapitre 4). Par ailleurs, même en supposant une épitaxie parfaite, il existe 3 types de chemins d'interaction entre un ion Mn et un ion Fe : Mn - O - Fe(A) à 125° , Mn - O - Fe(B) à 180° et Mn - O - Fe(B) à 90° . Chacun de ces chemins contribue une constante de superéchange dont l'amplitude et le signe dépendent des orbitales impliquées, et ceux impliquant le site B contribuent une constante de double échange. Il est possible que plusieurs de ces constantes d'échange soient non négligeables, mais de signes opposés, aboutissant à une frustration.

Il est donc envisageable que le couplage d'échange entre une électrode perovskite et une électrode spinelle soit faible, sans que le mécanisme de transport soit nécessairement altéré.

7.3 Mesure du couplage d'échange entre $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ et Fe_3O_4

Afin d'étudier cette possibilité, nous avons déposé une couche de Fe_3O_4 sur une couche de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, elle-même déposée sur un substrat $\text{SrTiO}_3(001)$. La couche de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ est déposée à 1023 K sous 40 Pa d' O_2 . Elle est épaisse de 50 nm. La croissance de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sur SrTiO_3 a été étudiée au sein de notre équipe il y a quelques années [Ranno et al., 2002]. Elle est pseudomorphe jusqu'à une épaisseur critique d'une centaine de nm. De fait, on observe en diffraction de rayons X que nos films de 50 nm sont pseudomorphes et très bien texturés (rocking curve FWHM = 0.18°).

Le film de Fe_3O_4 est ensuite déposé dans les conditions habituelles : 623 K et 5.10^{-4} Pa d' O_2 . A cette température, le film de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ est normalement stable. Le film de Fe_3O_4 est bien texturé (rocking curve FWHM = 1°), mais, contrairement au cas du dépôt sur SrTiO_3 , on observe des pics de diffraction correspondant aux plans $\langle 001 \rangle$ et $\langle 011 \rangle$. On n'observe pas d'autre pic, et notamment pas le pic correspondant aux plans $\langle 311 \rangle$, qui est le plus intense en diffraction de poudre, ce qui montre que le film garde une très forte texture.

Nous avons procédé à des mesures de magnétométrie sur une bicouche de 50 nm de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ et 50 nm de Fe_3O_4 , sur un intervalle de température de 10 à 300 K. Les cycles d'hystérésis mettent en évidence deux champs de retournement bien distincts. L'un est de 110 mT à 10 K, et autour de 40 mT à l'ambiante. Il présente une chute brutale à 110 K. Ces caractéristiques sont celles d'un film de Fe_3O_4 , et montrent que la transition de Verwey a bien lieu à 110 K. L'autre champ de retournement est de 10 mT à 10 K, et descend progressivement à 1 mT à l'ambiante. Ces caractéristiques sont

celles de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Le cycle à 10 K est présenté en figure 7.1. Nous avons également mesuré des cycles mineurs, mais seulement à 300 K (fig. 7.2). Les valeurs de la chute d'aimantation aux champs de retournement donnent au couches de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ et Fe_3O_4 une aimantation à 10 K de 2.12 et 2.15 μ_B par formule respectivement, ce qui est un peu faible, mais acceptable étant donné qu'il ne s'agit pas de valeurs à saturation. Des cycles mineurs ont également été mesurés à 10 K. Dans la limite de la résolution de la mesure, soit 3 mT, il n'a pas été observé de couplage d'échange. En tout état de cause, celui-ci est trop faible pour empêcher le retournement indépendant des deux couches.

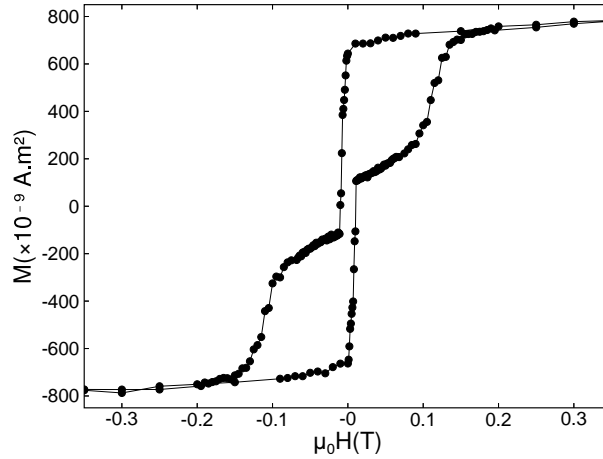


FIG. 7.1 – Cycle d'hystérésis d'une bicouche $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 50 nm / Fe_3O_4 50 nm à 10 K

7.4 Résistance d'une jonction $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Fe_3O_4 en fonction de la température

Nous avons réalisé des jonctions magnétorésistives à partir d'une bicouche de 50 nm de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ et 15 nm de Fe_3O_4 . Afin d'éviter un problème de *current crowding* dans Fe_3O_4 , nous avons réalisé une électrode supérieure équipotentielle en déposant une couche d'or de 50nm par pulvérisation cathodique. Le rôle d'électrode inférieure est assuré par $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Nous avons ensuite réalisé des jonctions carrées de 140×140 et $500 \times 500 \mu\text{m}$

7.4. RÉSISTANCE D'UNE JONCTION $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Fe_3O_4 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

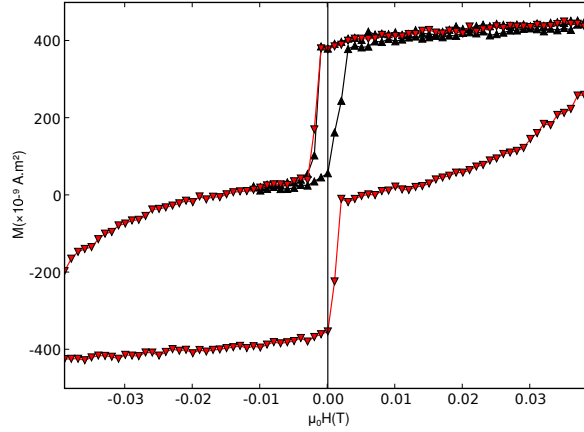


FIG. 7.2 – Cycle d’hystérésis et cycle mineur d’une bicouche $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 50 nm / Fe_3O_4 50 nm à 300 K; le moment magnétique de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ est plus faible qu’à 10 K car on approche de sa température de Curie, d’où la forme de cycle différente

par lithographie UV et gravure ionique argon. Les jonctions permettent des mesures de transport en 4 pointes, comme indiqué sur le schéma 7.3.

Les mesures de transport en température mettent en évidence 3 régimes bien distincts entre 4 K et l’ambiante. La figure 7.4 présente la résistance et la pente de magnétorésistance haut champ en fonction de la température, et la figure 7.5 présente un cycle $R(H)$ pour chaque régime. Au-dessus de 90 K, on observe le comportement typique d’un manganite à magnétorésistance colossale (CMR), avec une résistance qui croît plus que linéairement avec la température et une magnétorésistance à haut champ fortement négative à haute température (2.5 %/T entre 1 et 6 T à l’ambiante). Dans ce régime, la mesure est dominée par $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Ceci est dû au fait que la mesure 4 pointes n’est pas optimale. En effet, le plan de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ n’est pas une équipotentielle, de sorte que l’électrode V^- , qui est nécessairement placée à environ 1 mm de la jonction, ne mesure pas le potentiel en-dessous de la jonction, mais un potentiel un peu inférieur du fait de la chute de potentiel dans ce mm de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Le poids de la résistance de manganite dans la mesure varie selon la position de l’électrode V^- sur le plan de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, et il est minimal lorsqu’elle est placée à l’opposé de l’électrode I^- , car peu de courant circule dans cette direction. Néanmoins, il ne peut pas être rendu négligeable dans cette géométrie. Pour éliminer cet artefact, de nouveaux motifs de lithographie pourraient être mis au point, de façon à graver des

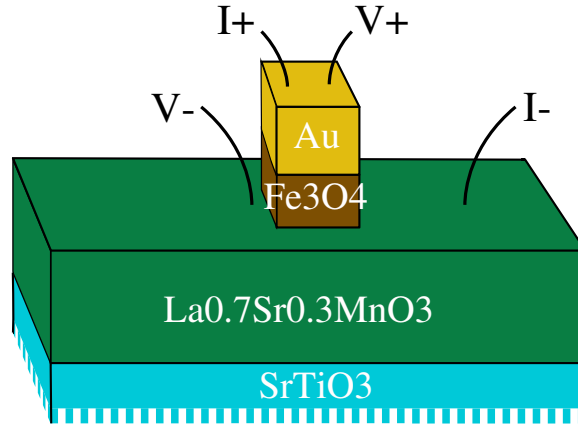


FIG. 7.3 – Mesure de transport 4 pointes sur une jonction $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Fe_3O_4 / Au

pistes appropriées dans la couche de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Entre 30 et 90 K, le transport est thermiquement activé, et la résistance est attribuée aux 15 nm de Fe_3O_4 . La figure 7.6 montre la résistivité de la couche telle qu'elle peut être calculée à partir de la résistance de la jonction, et celle qui a été calculée à partir de la mesure d'un film épais dans le plan de la couche. La résistivité dans le cas de la bicouche est plus grande d'un à deux ordres de grandeur. Toutefois, cette différence peut être expliquée par le fait que pour l'une et l'autre mesure, la géométrie est mal déterminée, ce qui fait que le calcul ne donne pas une précision en valeur absolue meilleure que l'ordre de grandeur. En ce qui concerne la bicouche, une jonction $500 \times 500 \mu\text{m}$ n'est que 4 fois plus résistive qu'une jonction $140 \times 140 \mu\text{m}$, ce qui laisse à penser que la répartition de courant n'est pas homogène sur une jonction. Par ailleurs, les résistivités mesurées dans le plan et hors du plan pourraient bien être différentes (cf l'hypothèse d'hétérogénéité du film discutée au chap. 5). Il est imaginable que le transport dans une couche de Fe_3O_4 ne soit pas homogène dans l'épaisseur, du fait d'un gradient de contraintes ou de composition, ou encore homogène mais pas isotrope pour les propriétés de transport (courant dans le plan vs. hors plan) du fait des contraintes ou des joints de grain.

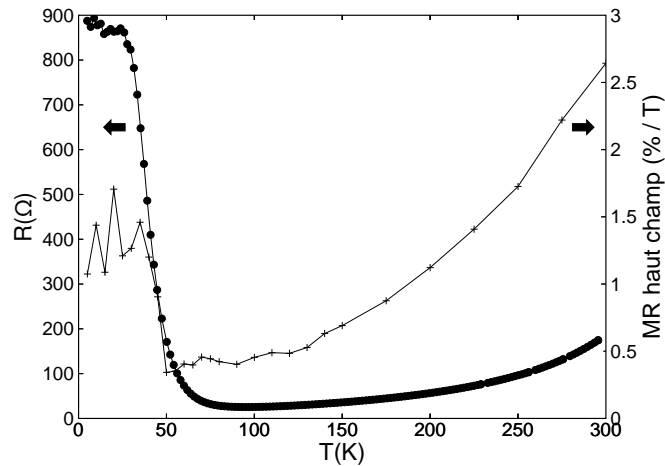


FIG. 7.4 – Résistance (tension constante 10 mV) et magnétorésistance haut champ (valeur absolue) d'une jonction $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ de $140 \times 140 \mu\text{m}$ en fonction de la température

7.5 Régime du transport à basse température

Du fait de la très forte résistivité de Fe_3O_4 , il existe très peu de mesures de transport auxquelles se référer pour discuter la résistance de ce matériau à basse température. De fait, un dispositif comme le notre permettant une mesure d'un film très fin de Fe_3O_4 avec un courant perpendiculaire au plan est la méthode la plus évidente pour réaliser une telle mesure.

Une mesure de ce type, réalisée sur des multicouches $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{NiO}$ [Chern et al., 1992], a conclu à l'apparition d'un mécanisme de transport à haut champ électrique dans cette gamme de température. Un tel mécanisme pourrait expliquer la saturation de la tension en un plateau, et serait probablement non polarisé. Il pourrait exister dans notre bicouche, du fait que pour un courant de $100 \mu\text{A}$, le champ électrique à l'intérieur de la couche de Fe_3O_4 atteint $40 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour $T < 30 \text{ K}$. Cette hypothèse n'est cependant pas compatible avec les mesures réalisées à courant plus faible, où l'on observe le même plateau (avec la même résistance) aux mêmes températures, mais avec une tension appliquée moindre. Un mécanisme d'électrons chauds à haut champ électrique ne peut en effet pas expliquer l'existence d'un plateau aux mêmes températures pour toute la gamme de tensions de mesure, y compris les plus petites mesurables.

Un éclairage intéressant est apporté par une étude couplant des mesures

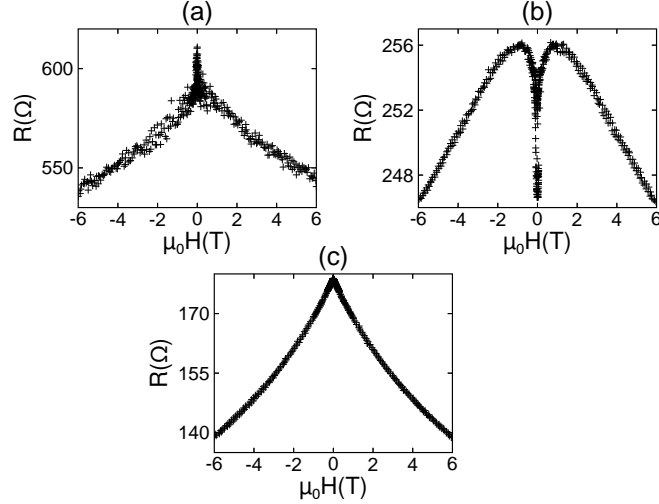


FIG. 7.5 – Cycles de magnétorésistance $R(H)$, mesurés en courant constant $100 \mu\text{A}$, à 5 K (a), 45 K (b) et 300 K (c). Le pic négatif pour les champs relativement faibles dans la courbe (b) est le pic de GMR, qui sera étudié plus loin

de transport sur monocristal et des mesures de relaxation des excitations magnétiques (*magnetic after-effects*) [Lenge et al., 1984]. Cette étude conclut à un, voire deux changements de mécanisme de transport autour de 30 K. Cependant, contrairement à nos mesures, ces nouveaux mécanismes de transport suivent une loi d'activation thermique exponentielle. Pour expliquer notre plateau, il faudrait plutôt un mécanisme de type tunnel, donc indépendant de la température.

7.6 Magnétorésistance d'une jonction $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$

Dans le régime de température intermédiaire, entre 30 et 90 K, la jonction présente un comportement caractéristique de magnétorésistance géante (GMR) négative, comme on le voit en figure 7.7. Les champs pour lesquels la résistance varie le plus fortement correspondent aux champs coercitifs des différentes couches tels qu'ils ont été mesurés par magnétométrie. Le signe de la GMR est attendu du fait que la polarisation de Fe_3O_4 est négative, alors que celle de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ est positive.

La GMR a été mesurée à toute température en utilisant un courant

7.6. MAGNÉTORÉSISTANCE D'UNE JONCTION $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Fe_3O_4

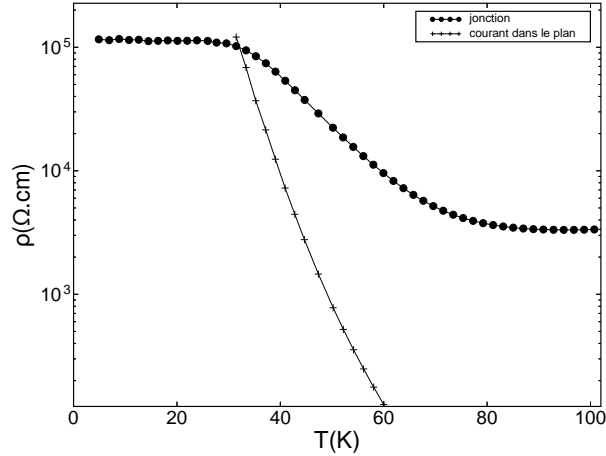


FIG. 7.6 – Résistivité de la couche de Fe_3O_4 dans la bicouche (perpendiculaire au plan) et résistivité (planaire) d'une piste de Fe_3O_4 , en échelle logarithmique.

constant de $100 \mu\text{A}$. $R_{\uparrow\downarrow}$ est pris à 20 mT, et $R_{\uparrow\uparrow}$ à 400 mT. Comme on le voit en figure 7.8, l'amplitude de la GMR diminue fortement en valeur absolue comme en valeur relative en dessous de 30 K et au dessus de 90 K.

L'absence de GMR dans le régime basse température s'explique en supposant que le mécanisme de transport dans ce régime n'est pas polarisé en spin. En ce qui concerne les hautes températures, il a été observé dans d'autres études [Favre-Nicolin et al., 2001] que $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ commence de perdre sa polarisation en spin entre 70 et 100 K, soit bien en dessous de sa température de Curie.

Le maximum de GMR est atteint à 55 K avec - 5.2 %. Cette valeur est plus petite que ce qu'on pourrait attendre d'électrodes demi-métalliques, mais la seule présence de GMR apporte des informations importantes sur la nature de l'interface entre les deux couches et du mécanisme de découplage. Supposons en effet que le découplage des électrodes magnétique soit en fait dû à la présence d'une couche magnétiquement morte à proximité de l'interface dans l'une des électrodes. Du fait du mécanisme de transport premier voisin des oxydes, les électrons perdent leur information de spin à chaque ion magnétique rencontré. Le courant serait donc totalement dépolarisé par la traversée d'une couche paramagnétique, et la GMR serait absente. De même, on peut supposer, malgré les précautions prises lors du dépôt, qu'une couche intermédiaire se forme par diffusion à travers l'interface. Une telle couche

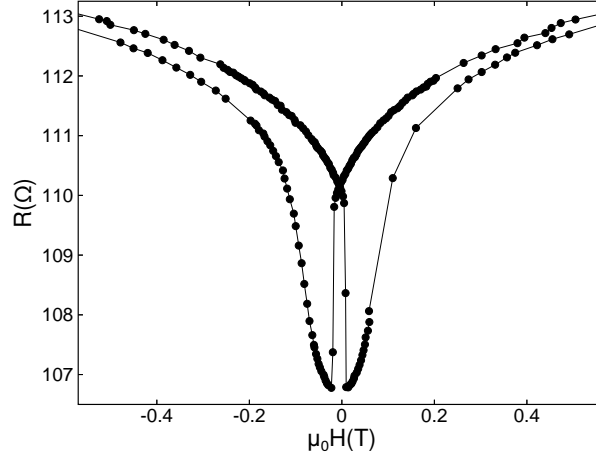


FIG. 7.7 – Magnétorésistance d’une jonction $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ à 55 K

contiendrait nécessairement des ions magnétiques Fe ou Mn. Si elle est ordonnée magnétiquement, elle ne peut expliquer le découplage magnétique. Mais si elle est paramagnétique, elle dépolarise le courant. On peut ainsi conclure que le seul mécanisme de découplage compatible avec la GMR est un découplage interfacial, et que l’on a donc bien une jonction sans espaceur.

La valeur de la GMR est intéressante par rapport aux systèmes $3d$ classiques, mais elle est décevante pour une structure employant 2 demi-métaux théoriques. Cette relative faiblesse de la GMR peut s’expliquer par plusieurs raisons. D’une part, dans le régime présentant de la GMR, la résistance est dominée par la résistance en série de la couche de Fe_3O_4 . La valeur relative de la GMR n’est donc pas intrinsèque, et on peut l’optimiser en réduisant l’épaisseur de Fe_3O_4 , autant qu’il est possible sans perdre de polarisation. Une autre raison de la faible GMR est la difficulté que l’on a à obtenir un état où Fe_3O_4 soit bien saturé. Ceci pourrait éventuellement être amélioré par des traitements réduisant la densité de parois d’antiphase. Il existe aussi des raisons intrinsèques qui peuvent faire diminuer la GMR. Il est possible que les cations magnétiques de la couche d’interface soient partiellement désordonnés, sans pour autant former une couche morte. Dans ce cas, la polarisation de spin est partiellement perdue lors de la traversée de l’interface. Enfin, il est bien évidemment possible que la polarisation en spin de Fe_3O_4 ne soit pas de -100% à l’interface, voire en volume.

7.6. MAGNÉTORÉSISTANCE D'UNE JONCTION $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Fe_3O_4

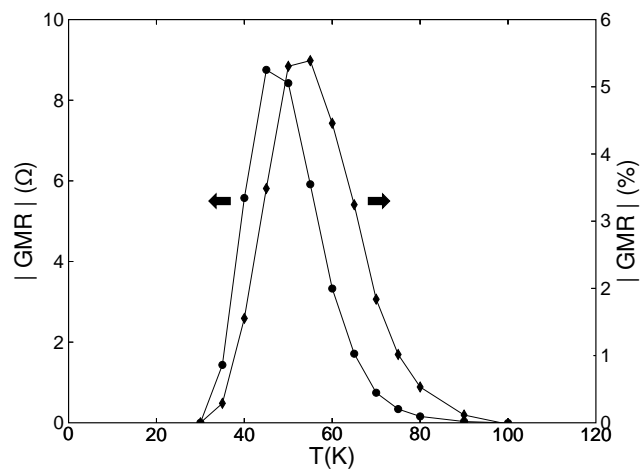


FIG. 7.8 – Amplitude absolue et relative de la GMR dans une jonction $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Fe_3O_4

Conclusion et perspectives

Plusieurs résultats originaux ont été obtenus dans cette thèse. Dans cette conclusion, je détaillerai les perspectives ouvertes par chacun des effets mis en évidence dans des multicouches impliquant Fe_3O_4 (chap. 6 et 7), avant de revenir sur le problème fondamental de la polarisation de spin de Fe_3O_4 en film, et plus généralement des propriétés de transport de ces films (chap. 5).

Nous avons étudié en profondeur un effet de découplage magnétique observé dans les bicouches d'oxydes. Grâce à l'étude réalisée au préalable de l'épitaxie de Fe_3O_4 sur SrTiO_3 , nous avons pu caractériser l'interface entre une perovskite et une spinelle, ce qui permet d'expliquer le découplage par l'influence des dislocations interfaciales. Comme l'accommodation des contraintes par des lignes de dislocation est un phénomène courant pour de grands désaccords de maille, on peut prédire que le même type de découplage se produira dans un grand nombre de bicouches d'oxydes, dès lors que les deux électrodes ne sont pas de même structure cristallographique. Ainsi, Il s'agit d'un effet extrêmement général. Il existe donc un potentiel de simplification des structures magnétiques multicouches dès lors qu'on a deux électrodes oxydes de structures cristallographiques différentes, ce qui est un cas relativement courant.

Nous avons montré en outre que ce type de découplage rend possible un effet magnétorésistif conséquent à l'interface. Dans le cas particulier de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ et Fe_3O_4 , le taux de GMR obtenu est respectable, si l'on tient compte du fait que cette bicouche a encore un gros potentiel d'optimisation. Le principal défaut de cette structure est la forte dépendance thermique de la GMR. Il pourrait néanmoins s'agir d'un problème lié aux électrodes plutôt que d'un problème intrinsèquement lié à la structure (perte de polarisation de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ à haute température, forte résistivité de Fe_3O_4 à basse température).

Il faut noter incidemment que cette étude représente une des rares mesures de résistivité de Fe_3O_4 épitaxial à très basse température. En effet, l'utilisation de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ comme électrode arrière permet une mesure perpendiculaire au plan des couches, tout en conservant une épitaxie sur un

substrat “classique”.

L’effet de GMR spéculaire est intéressant sur le plan fondamental, car il constitue l’approximation opposée à celle que l’on a ordinairement en GMR : ordinairement, le taux de réflexion spéculaire est négligeable, et la GMR est lié à la répartition entre électrons transmis et diffusés. Dans la GMR spéculaire, au contraire, c’est le taux de transmission que l’on peut négliger. Il semble que pour Fe_3O_4 , cette dernière approximation reste valable même au-dessus de la transition de Verwey, où la couche est conductrice, du fait du faible libre parcours moyen. Sur le plan de l’optimisation de la structure, cependant, il est à craindre que l’effet soit limité de façon intrinsèque, parce que les électrons s dominant le transport dans l’espaceur sont peu couplés avec le magnétisme de Fe_3O_4 .

Nous avons également mis en évidence une nouvelle composante de magnétorésistance anisotrope, dont nous avons montré qu’elle ne peut être attribuée à une seule couche magnétique, mais qu’il s’agit d’un effet d’interface. Le modèle que nous proposons pour cette anisotropie de magnétorésistance spéculaire mérite d’être validé plus directement à l’aide d’une structure adéquate.

Les mesures magnétorésistives ont permis de montrer que nos films de Fe_3O_4 possèdent une polarisation de spin. L’étude du chapitre 7 montre que le signe de la polarisation est négatif comme attendu, tandis que celle du chapitre 6 montre que la polarisation n’est pas totalement perdue à l’interface. Toutefois, du fait que l’un et l’autre effets sont faibles, on ne peut pas exclure une perte partielle de polarisation. La faiblesse des effets magnétorésistifs avec Fe_3O_4 a été constatée aussi par Pierre Sénor et Alexandre Bataille dans leurs thèses respectives. Ce déficit apparent de polarisation n’est qu’une parmi de nombreuses questions que posent les propriétés des films de Fe_3O_4 : déficit d’aimantation des films par rapport au massif, transition de Verwey du second ordre, variation des propriétés de transport du fait de l’épaisseur . . . Ces différences entre les propriétés des couches minces et celles des monocristaux, observées par toutes les équipes, mais qui ont été laissées de côté dans un premier temps, sont l’objet d’une attention soutenue depuis ces dernières années.

Au chapitre 5, nous avons rouvert la discussion concernant les propriétés structurales des couches minces de Fe_3O_4 , ainsi que la valeur de test de la transition de Verwey. En nous basant sur toutes les données disponibles, nous avons énuméré différentes hypothèses quant à un possible écart à la stoechiométrie ou une possible hétérogénéité des films. L’influence de la contrainte d’épitaxie a également été discutée. La question reste ouverte de savoir s’il existe un jeu de paramètres pertinents qui permet d’expliquer de façon globale les divergences des couches minces par rapport aux monocris-

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

taux, indépendamment des détails de chaque technique de préparation. Nous avons là un programme d'étude intéressant à la frontière du magnétisme, du transport et de la science des matériaux.

Bibliographie

- Abe, K., Miyamoto, Y., and Chikazumi, S. (1976). Magnetocrystalline anisotropy of low temperature phase of magnetite. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 41(6) :1894–1902.
- Alexandrov, A. S. and Ranninger, J. (1992). Polaronic effects in the photoemission spectra of strongly coupled electron-phonon systems. *Phys. Rev. B*, 45(22) :13109–13112.
- Anderson, P. W. (1950). Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. *Phys. Rev.*, 79(2) :350–356.
- Anderson, P. W. (1956). Ordering and antiferromagnetism in ferrites. *Phys. Rev.*, 102(4) :1008–1014.
- Anderson, P. W. (1958). Absence of diffusion in certain random lattices. *Phys. Rev.*, 109(5) :1492–1505.
- Anderson, P. W. (1959). New approach to the theory of superexchange interactions. *Phys. Rev.*, 115(1) :2–13.
- Aragón, R., Buttrey, D. J., Shepherd, W., and Honig, J. M. (1985). Influence of nonstoichiometry on the Verwey transition. *Phys. Rev. B*, 31(1) :430–436.
- Aragón, R. and Honig, J. M. (1988). Mean-field model of the Verwey transition in magnetite. *Phys. Rev. B*, 37(1) :209–218.
- Aragón R. (1992). Cubic magnetic anisotropy of nonstoichiometric magnetite. *Phys. Rev. B*, 46(9) :5334–5338.
- Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Nguyen Van Dau, F., and Petroff, F. (1988). Giant magnetoresistance of (001)Fe / (001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61(21) :2472–2475.
- Bataille, A. (2006). communication privée.

- Bataille, A. M., Tagliaferri, A., Gota, S., de Nadaï, C., Moussy, J.-B., Guittet, M.-J., Bouzehouane, K., Petroff, F., Gautier-Soyer, M., and Brookes, N. B. (2006). Negative spin polarization of the $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ interface measured by spin-resolved photoemission. *Phys. Rev. B*, 73(17) :172201–1–172201–4.
- Bataille, A. M., Tagliaferri, A., Mattana, R., Bouzehouane, K., Seneor, P., Gota, S., Guittet, M.-J., Moussy, J.-B., de Nadaï, C., Brookes, N. B., Petroff, F., and Gautier-Soyer, M. (2005). Polarisation en spin de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: photoémission résolue en spin et transport tunnel. In *Contributions au colloque Louis Néel 2005*.
- Bate, G. (1975). *Magnetic oxides*, chapter 12 : Oxides for magnetic recording. Wiley-Interscience.
- Bickford, L. R. (1950). Ferromagnetic resonance absorption in magnetite single crystals. *Phys Rev.*, 78(4) :449–457.
- Bickford, L. R., Pappis, J., and Stull, J. L. (1955). Magnetostriction and permeability of magnetite and cobalt-substituted magnetite. *Phys. Rev.*, 99(4) :1210–1214.
- Bowen, M., Bibes, M., Barthélémy, A., Contour, J.-P., Anane, A., Lemaître, Y., and Fert, A. (2003). Nearly total spin polarization in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ from tunneling experiments. *Appl. Phys. Lett.*, 82(2) :233–235.
- Bruno, P. (1989). *Anisotropie magnétique et hystérésis du cobalt à l'échelle du plan atomique : théorie et expérience*. PhD thesis, Université de Paris-Sud.
- Camphausen, D. L., Coey, J. M. D., and Chakraverty, B. K. (1972). One-electron energy levels in Fe_3O_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 29(10) :657–660.
- Carvello, B. and Ranno, L. (2004). Transport properties of the $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ interface. *J. Magn. Magn. Mater.*, 272-276 :1926–1927.
- Chen, C. T., Idzerda, Y. U., Lin, H.-J., Smith, N. V., Meigs, G., Chaban, E., Ho, G. H., Pellegrin, E., and Sette, F. (1995). Experimental confirmation of the X-ray Magnetic Circular Dichroism sum rules for iron and cobalt. *Phys. Rev. Lett.*, 75(1) :152–155.
- Chern, G., Berry, S. D., Lind, D. M., Mathias, H., and Testardi, L. R. (1992). Electrical-transport properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ superlattices. *Phys. Rev. B*, 45(7) :3644 – 3651.

BIBLIOGRAPHIE

- De Teresa, J. M., Barthélémy, A., Fert, A., Contour, J. P., Lyonnet, R., Montaigne, F., Seneor, P., and Vaurès, A. (1999). Inverse tunnel magneto-resistance in Co / SrTiO₃ / La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ : new ideas on spin polarized tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 82(21) :4288–4291.
- Dedkov, Y. S., Rüdiger, U., and Güntherodt, G. (2002). Evidence for the half-metallic state of Fe₃O₄ by spin-resolved photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 65(6) :064417.
- Delille, F., Dieny, B., Ranno, L., Carvello, B., Moussy, J.-B., and Gautier-Soyer, M. (2006). To be published.
- Dieny, B. (2000). *Magnétisme*, chapter 20 : Couches minces et multicouches magnétiques, pages 286–288. EDP Sciences.
- Dieny, B., Li, M., Liao, S. H., Horng, C., and Ju, K. (2000). Effect of interfacial specular electron reflection on the anisotropic magnetoresistance of magnetic thin films. *J. Appl. Phys.*, 88(7) :4140–4145.
- Dieny, B., Speriosu, V. S., Parkin, S. S. P., Gurney, B. A., Wilhoit, D. R., and Mauri, D. (1991). Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic multilayers. *Phys. Rev. B*, 43(1) :1297–1300.
- Dowben, P. A. and Skomski, R. (2003). Finite-temperature spin polarization in half-metallic ferromagnets. *J. Appl. Phys.*, 93(10) :7948–7950.
- Eerenstein, W., Hibma, T., and Celotto, S. (2004). Mechanism for superparamagnetic behavior in epitaxial Fe₃O₄ films. *Phys. Rev. B*, 70(18) :184404.
- Eerenstein, W., Palstra, T. T. M., Hibma, T., and Celotto, S. (2003). Diffusive motion of antiphase domain boundaries in Fe₃O₄ films. *Phys. Rev. B*, 68(1) :014428.
- Eerenstein, W., Palstra, T. T. M., Saxena, S. S., and Hibma, T. (2002). Spin-polarized transport across sharp antiferromagnetic boundaries. *Phys. Rev. Lett.*, 88(24) :247204.
- Egelhoff, W. F., Gan, L., Etedgui, H., Kadmon, Y., Powell, C. J., Chen, P. J., Shapiro, A. J., McMichael, R. D., Mallett, J. J., Moffat, T. P., Stiles, M. D., and Svedberg, E. B. (2004). Artifacts in ballistic magnetoresistance measurements. *J. Appl. Phys.*, 95(11) :7554–7559.
- Elliott, R. J. (1954). Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors. *Phys. Rev.*, 96(2) :266–279.

- Favre-Nicolin, E., Ranno, L., Dubourdieu, C., and Rosina, M. (2001). Spin dependent tunneling in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices. *Thin Solid Films*, 400 :165 – 168.
- Frank, F. C. and van der Merwe, J. H. (1949). *Proc. Roy. Soc. (London)*, A198(205).
- Gabureac, M., Viret, M., Ott, F., and Fermon, C. (2004). Magnetoresistance in nanocontacts induced by magnetostrictive effects. *Phys. Rev. B*, 69 :100401(R).
- Garcia, N., Muñoz, M., and Zhao, Y.-W. (1999). Magnetoresistance in excess of 200% in Ballistic Ni Nanocontacts at Room Temperature and 100 Oe. *Phys. Rev. Lett.*, 82(14) :2923–2926.
- Gignoux, D. (2000). *Magnétisme*, chapter 7 : Magnétisme dans le modèle des électrons localisés. EDP Sciences.
- Glasser, M. L. and Milford, F. J. (1963). Spin wave spectra of magnetite. *Phys. Rev.*, 130(5) :1783–1789.
- Gleich, W., Regenfus, G., and Sizmann, R. (1971). Spin-polarization of field-emitted electrons from monocrystalline nickel. *Phys. Rev. Lett.*, 27(16) :1066–1069.
- Goodenough, J. B. (1963). *Magnetism and the chemical bond*. Interscience Publishers.
- Goodenough, J. B. and Loeb, A. L. (1955). Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels. *Phys. Rev.*, 98(2) :391–408.
- Gota, S., Guiot, E., Henriot, M., and Gautier-Soyer, M. (2000). Structural properties of epitaxial nanometric iron oxide layers on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) : an in situ RHEED study during growth. *Surf. Sci.*, 454–456 :796–801.
- Gurney, B. A., Speriosu, V. S., Nozieres, J. P., Lefakis, H., Wilhoit, D. R., and Need, O. U. (1993). Direct measurement of spin dependent conduction-electron mean free paths in ferromagnetic metals. *Phys. Rev. Lett.*, 71(24) :4023–4026.
- Hall, L. H. (1969). *Group theory and symmetry in chemistry*. McGraw-Hill.

BIBLIOGRAPHIE

- Hibma, T., Voogt, F. C., Niesen, L., van der Heijden, P. A. A., de Jonge, W. J. M., Donkers; J. J. T. M., and van der Zaag, P. J. (1999). Anti-phase domains and magnetism in epitaxial magnetite layers. *J. Appl. Phys.*, 85(8) :5291–5293.
- Hu, G., Chopdekar, R., and Suzuki, Y. (2003). Observation of inverse magnetoresistance in epitaxial magnetite/manganite junctions. *J. Appl. Phys.*, 93(10) :7516–7518.
- Hwang, H. Y., Cheong, S.-W., Radaelli, P. G., Marezio, M., and Batlogg, B. (1995). Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :914–917.
- Ihle, D. and Lorenz, B. (1986). Small-polaron conduction and short-range order in Fe₃O₄. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 19 :5239–5251.
- Iida, S., Mizushima, K., Mizoguchi, M., Umemura, S., and Yoshida, J. (1978). Electronic structure of magnetite at low temperature. *J. Appl. Phys.*, 49(3) :1455–1457.
- JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1999). logiciel PCPDF-WIN version 2.02.
- Jonker, G. H. and Van Santen, J. H. (1950). Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 16(3) :337–349.
- Julliere, M. (1975). Tunneling between ferromagnetic films. *Phys. Lett. A*, 54(3) :225–226.
- Kale, S., Bhagat, S. M., Loeffland, S. E., Scabarozzi, T., Ogale, S. B., Orozco, A., Rhinde, S. R., Venkatesan, T., Hannover, B., Mercey, B., and Prellier, W. (2001). Film thickness and temperature dependence of the magnetic properties of pulsed-laser-deposited Fe₃O₄ films on different substrates. *Phys. Rev. B.*, 64(20) :205413.
- Kalev, L. A. and Niesen, L. (2003). Nuclear resonance scattering study on the spin orientation in an epitaxial layer of Fe₃O₄ on MgO(100). *Phys. Rev. B*, 67(22) :224403.
- Keffer, F. and Oguchi, T. (1959). Theory of superexchange. *Phys. Rev.*, 115(6) :1428–1434.
- Kittel, C. (1948). On the theory of ferromagnetic resonance absorption. *Phys. Rev.*, 73(2) :155–161.

- Kittel, C. (1949). On the gyromagnetic ratio and spectroscopic splitting factor of ferromagnetic substances. *Phys. Rev.*, 76(6) :743–748.
- Kubo, K. and Ohata, N. (1972). A quantum theory of double exchange. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 33(1) :21–32.
- Lacroix, C. and Cyrot, M. (2000). *Magnétisme*, chapter 9 : Les interactions d'échange. EDP Sciences.
- Lenge, N., Kronmüller, H., and Walz, F. (1984). The relation between electrical conductivity mechanisms and magnetic after-effects in single crystal magnetite. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 53(4) :1406 – 1414.
- Loos, J. and Novák, P. (2002). Double exchange and superexchange in a ferrimagnetic half-metal. *Phys. Rev. B*, 66(13) :132403.
- Lüders, U., Sánchez, F., and Fontcuberta, J. (2004). Self-organized structures in $\text{CoCr}_2\text{O}_4(001)$ thin films : Tunable growth from pyramidal clusters to a $\{111\}$ fully faceted surface. *Phys. Rev. B*, 70(4) :045403.
- MacDonald, A. H., Jungwirth, T., and Kasner, M. (1998). Temperature dependance of itinerant electron junction magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.*, 81(3) :705–708.
- Matsui, M., Todo, S., and Chikazumi, S. (1977). Specific heat and electrical conductivity of low temperature phase of magnetite. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 42(5) :1517–1524.
- Mazin, I. I. (1999). How to define and calculate the degree of spin polarization in ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 83(7) :1427–1430.
- Miles, P. A., Westphal, W. B., and von Hippel, A. (1957). Dielectric spectroscopy of ferromagnetic semiconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 29(3) :279–307.
- Mishra, R. K. and Thomas, G. (1977). Surface energy of spinel. *J. Appl. Phys.*, 48(11) :4576–4580.
- Mizoguchi, M. (1978). NMR study of the low temperature phase of Fe_3O_4 . II. Electron ordering analysis. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 44(5) :1512–1520.
- Monsma, D. J. and Parkin, S. S. P. (2000). Spin polarization of tunneling current from ferromagnet/ Al_2O_3 interfaces using copper-doped aluminum superconducting films. *Appl. Phys. Lett.*, 77(5) :720–722.

BIBLIOGRAPHIE

- Moran, T. J. and Lüthi, B. (1969). Elastic and magnetoelastic effects in magnetite. *Phys. Rev.*, 187(2) :710–714.
- Moussy, J.-B., Gota, S., Bataille, A., Guittet, M.-J., and Gautier-Soyer, M. (2004). Thickness dependence of anomalous magnetic behavior in epitaxial $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ thin films : effect of the density of antiphase boundaries. *Phys. Rev. B*, 70(17) :174448.
- Muan, A. (1958). Phase equilibria at high temperatures in oxide systems involving changes in oxidation states. *Am. J. Sci.*, 256 :171.
- Néel, L. (1949). Preuves expérimentales du ferromagnétisme et de l'antiferromagnétisme. *Annales de l'Institut Fourier*, 1 :163–183.
- Oleinik, I. I., Tsymbal, E. Y., and Pettifor, D. G. (2000). Structural and electronic properties of Co / Al_2O_3 / Co magnetic tunnel junction from first principles. *Phys. Rev. B*, 62(6) :3952–3959.
- Parkin, S. S. P. (1993). Origin of enhanced magnetoresistance of magnetic multilayers : spin dependant scattering from magnetic interface states. *Phys. Rev. Lett.*, 71(10) :1641–1644.
- Parkin, S. S. P., Kaiser, C., Panchula, A., Rice, P. M., Hughes, B., Samant, M., and Yang, S.-H. (2004). Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers. *Nature Mat.*, 3 :862–867.
- Pénicaud, M., Siberchicot, B., Sommers, C. B., and Kübler, J. (1992). Calculated electronic band structure and magnetic moments of ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 103 :212–220.
- Peuzin, J. C. (2000). *Magnétisme*, chapter 17 : Les matériaux doux pour l'électronique haute fréquence. EDP Sciences.
- Ranno, L., Llobet, A., Tiron, R., and Favre-Nicolin, E. (2002). Strain induced magnetic anisotropy in epitaxial manganite films. *Appl. Surf. Sci.*, 188(1-2) :170–175.
- Rozenberg, G. K., Hearne, G. R., Pasternak, M. P., Metacalf, P. A., and Honig, J. M. (1996). Nature of the Verwey transition in magnetite (Fe_3O_4) to pressures of 16 GPa. *Phys. Rev. B*, 53(10) :6482–6487.
- Schrupp, D., Sing, M., Tsunekawa, M., Fujiwara, H., Kasai, S., Sekiyama, A., Suga, S., Muro, T., Brabers, V. A. M., and Claessen, R. (2005). High-energy photoemission on Fe_3O_4 : Small polaron physics and the Verwey transition. *Europhys. Lett.*, 70(6) :789–795.

- Seneor, P., Fert, A., Maurice, J.-L., Montaigne, F., Petroff, F., and Vaurès, A. (1999). Large magnetoresistance in tunnel junctions with an iron oxide electrode. *Appl. Phys. Lett.*, 74(26) :4017–4019.
- Shepherd, J. P., Aragón, R., Koenitzer, J. W., and Honig, J. M. (1985). Changes in nature of the Verwey transition in nonstoichiometric magnetite (Fe_3O_4). *Phys. Rev. B*, 32(3) :1818–1819.
- Sicot, M., Andrieu, S., Turban, P., Fagot-Revurat, Y., Cercellier, H., Tagliaferri, A., Denadai, C., Brookes, N. B., Bertran, F., and Fortuna, F. (2004). Polarization of [001] Fe covered by MgO analyzed by spin-resolved X-ray photoemission. *IEEE Trans. Magnet.*, 40(4) :2305–2307.
- Sicot, M., Tiusan, C., Andrieu, S., Montaigne, F., Bellouard, C., Hehn, M., Schuhl, A., Bertran, F., Fortuna, F., Tagliaferri, A., and Brookes, N. (2005). Effet de filtrage dans les jonctions tunnel épitaxiées. In *Contributions au colloque Louis Néel 2005*.
- Siratori, K., Todo, S., and Kimura, S. (1988). An attempt of direct separation of ordinary and extraordinary terms of Hall effect in a ferromagnet, Fe_3O_4 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 57(6) :2093–2104.
- Soulen, R. J., Byers, J. M., Osofsky, M. S., Nadgorny, B., Ambrose, T., Broussard, P., Cheng, S. F., Tanaka, C. T., Nowack, J., Moodera, J. S., Barry, A., and Coey, M. D. (1998). Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact. *Science*, 282 :85.
- Strijkers, G. J., Kohlhepp, J. T., van der Heijden, P. A. A., Swagten, H. J. M., de Jonge, W. J. M., and Gaines, J. M. (1999). Magnetization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ multilayers studied with Mössbauer spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 85(8) :5294–5296.
- Sugita, Y., Kawawake, Y., Satomi, M., and Sakakima, H. (1998). Giant magnetoresistance of dual spin-valves using antiferromagnetic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a pinning layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37(11) :5984–5985.
- Tedrow, P. M. and Meservey, R. (1971). Spin-dependant tunneling into ferromagnetic nickel. *Phys. Rev. Lett.*, 26(4) :192–195.
- Tedrow, P. M. and Meservey, R. (1973). Spin polarisation of electrons tunneling from films of Fe, Co, Ni, and Gd. *Phys. Rev. B*, 7(1) :318–326.
- Tomioka, Y., Asamitsu, A., Moritomo, Y., Kuwahara, H., and Tokura, Y. (1995). Collapse of a charge-ordered state under a magnetic field in $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 74(25) :5108–5111.

BIBLIOGRAPHIE

- Valet, T. and Fert, A. (1993). Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers. *Phys. Rev. B*, 48(10) :7099–7113.
- van Dijken, S., Fain, X., Watts, S. M., and Coey, J. M. D. (2004). Negative magnetoresistance in $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Fe}$ spin valves. *Phys. Rev. B*, 70 :052409.
- van Son, P. C., van Kempen, H., and Wyder, P. (1987). Boundary resistance of the ferromagnetic-nonferromagnetic metal interface. *Phys. Rev. Lett.*, 58(21) :2271–2273.
- Voogt, F. C., Fujii, T., Smulders, P. J. M., Niesen, L., James, M. A., and Hibma, T. (1999). NO₂-assisted molecular-beam epitaxy of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films on $\text{MgO}(100)$. *Phys. Rev. B*, 60(15) :11193–11206.
- Voogt, F. C., Palstra, T. T. M., Niesen, L., Rogojanu, O. C., James, M. A., and Hibma, T. (1998). Superparamagnetic behavior of structural domains in epitaxial ultrathin magnetite films. *Phys. Rev. B*, 57(14) :R8107–R8110.
- Walz, F. (2002). The Verwey transition – a topical review. *J. Phys. Condens. Matter.*, 14 :R285 – R340.
- Williams, H. J., Bozorth, R. M., and Goertz, M. (1953). Mechanism of transition in magnetite at low temperatures. *Phys. Rev.*, 91(5) :1107–1115.
- Wright, J. P., Attfield, J. P., and Radaelli, P. G. (2001). Long range charge ordering in magnetite below the Verwey transition. *Phys. Rev. Lett.*, 87(26) :266401.
- Yamashita, J. and Kondo, J. (1958). Superexchange interaction. *Phys. Rev.*, 109(3) :730–741.
- Yanase, A. and Hamada, N. (1999). Electronic structure in high temperature phase of Fe_3O_4 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 68(5) :1607–1613.
- Yanase, A. and Siratori, K. (1984). Band structure in the high temperature phase of Fe_3O_4 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 53(1) :312–317.
- Zeiger, H. J. and Pratt, G. W. (1973). *Magnetic interactions in solids*. Clarendon Press.
- Zener, C. (1951). Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.*, 82(3) :403–405.

- Zhang, Z. and Satpathy, S. (1991). Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. *Phys. Rev. B*, 44(24) :13319–13331.
- Ziese, M. and Blythe, H. J. (2000). Magnetoresistance of magnetite. *J. Phys. : Condens. Matter*, 12 :13–28.

Table des figures

1.1	Réseau cubique cfc d'oxygène et sites cationiques	11
1.2	Représentation de la structure spinelle en couches normales à une arête du cube	12
1.3	Disposition des sites B occupés en réseau de tétraèdres	13
1.4	Environnement d'un groupe de sites B	14
1.5	Remplissage de la couche 3d des ions fer selon les règles de Hund	15
1.6	Forme des orbitales E_g et T_{2g}	16
1.7	Levée de dégénérescence des niveaux 3d d'un cation de métal de transition par un champ cristallin cubique (tétraèdre ou octaèdre d'anions)	17
1.8	Mécanisme du superéchange, dans le cas d'orbitales à demi-pleines de spin majoritaire sur les deux cations. La délocalisation des électrons par le passage de la configuration 1 à la configuration 2 permet le gain d'énergie	18
1.9	Mécanisme du double échange dans le cas d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (électron itinérant de spin minoritaire)	19
2.1	Levée de dégénérescence des niveaux $3d$ par un champ cristallin cubique avec une distortion trigonale	22
2.2	Modèle à un électron de la structure de bande de Fe_3O_4 , d'après [Camphausen et al., 1972]; les énergies sont en eV	23
2.3	Environnement d'un ion oxygène dans Fe_3O_4	24
2.4	Couplages d'échange dans Fe_3O_4 , dans le modèle ionique	25
2.5	Conductivité en fonction de la température d'un monocristal de Fe_3O_4 , d'après [Miles et al., 1957]	27
2.6	Anisotropie de Fe_3O_4 : évolution en température de la constante K_1 , d'après [Bickford, 1950]	31
2.7	Anisotropie de Fe_3O_4 : modélisation de l'évolution en température de la constante K_1 par une composante monotone et une composante qui diverge à la transition de Verwey, proposée par [Aragón R., 1992]	32

3.1	Calcul des courants d'électrons j_{\pm} et des potentiels chimiques μ_{\pm} pour chaque direction de spin dans la zone d'accumulation de spin. Les courants sont reliés aux potentiels par la loi d'Ohm. Les potentiels sont en retour liés aux courants par la présence d'un courant total constant, et la conservation des électrons d'une direction de spin aux processus de spin-flip près	36
3.2	Densités d'états électroniques dans un matériau ferromagnétique. Les états participant au transport (donc à la polarisation en spin) sont situés dans une bande large de l'ordre de $k_B T$ autour du niveau de Fermi	37
3.3	Schéma des densités d'états dans le cobalt, le nickel ou le permalloy	40
3.4	Structure d'une jonction tunnel	41
3.5	Modèle de transport tunnel à deux canaux	43
3.6	Structure à magnétorésistance géante. La structure est connectée en mode courant dans le plan (<i>cip</i>).	44
3.7	Mécanisme de la GMR : modèle à deux canaux	45
3.8	Modèle de la GMR <i>cpp</i> dans le cas de couches peu épaisses devant la longueur de diffusion de spin (typiquement le cas d'une multicouche constituée d'un grand nombre de couches très fines). On a alors deux canaux de conduction, et on peut définir les résistances de volume et d'interface pour chaque canal. β et γ sont les anisotropies de résistivité du matériau ferromagnétique et de l'interface respectivement. $t_{F(N)}$ est l'épaisseur de la couche ferromagnétique (non magnétique), $\rho_F(1 - \beta^2)$ et ρ_N sont les résistivités des matériaux ferromagnétique et non magnétique et $r_b(1 - \gamma^2)$ est la résistance surfacique d'interface.	47
3.9	Illustration de l'accumulation de spin dans le cas d'une interface entre une couche ferromagnétique (par exemple Co) et une couche non magnétique (Cu), lorsqu'un potentiel V est appliqué de part et d'autre de la structure. β et γ sont respectivement les coefficients de diffusion dépendants du spin volumique et interfacial. La différence de potentiel ΔV liée à l'accumulation de spin peut être réduite si l'espaceur est polarisé en spin par effet de proximité, ce qui permet d'expliquer la GMR <i>cpp</i> dans le cas d'électrodes épaisses	48
3.10	Schéma de la structure électronique d'un demi-métal	49
4.1	Schéma d'une enceinte de dépôt laser pulsé	54

TABLE DES FIGURES

4.2	Représentation de la structure perovskite. En vert, l'anion oxygène, en bleu foncé, le cation du site octaédrique, en bleu clair, le cation du site cuboctaédrique	56
4.3	Interface entre une perovskite et une spinelle épitaxiée, dans le cas idéal où on ne tient pas compte de la différence de paramètre de maille	57
4.4	Diagramme binaire fer / oxygène, d'après [Muan, 1958]; seules les phases thermodynamiquement stables sont représentées . .	58
4.5	Schéma d'un diffractomètre X θ - 2θ . L'angle θ donnant un pic de diffraction dépend de la distance entre les plans (00x) du matériau	59
4.6	Spectre de diffraction X d'un film de 130 nm de Fe_3O_4 déposé sur SrTiO_3 . Les rayons X sont émis par une anode de cuivre ($K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$)	60
4.7	Spectre de diffraction X d'un film de 250 nm de Fe_3O_4 déposé sur SrTiO_3 . Les rayons X sont émis par une électrode de fer ($K_{\alpha 1} = 1.93604 \text{ \AA}$)	60
4.8	Images en microscopie à force atomique (AFM) de films de Fe_3O_4 de 130 nm, et histogramme des cotes, (a) pour un film déposé dans les conditions optimisées : 350°C et 5.10^{-4} Pa d' O_2 , (b) pour un film déposé à 350°C sous le vide maximal de la chambre : 5.10^{-5} Pa	62
4.9	Spectre de diffraction X (zoom sur le pic 004) pour des films de 130 nm de Fe_3O_4 déposés sur SrTiO_3 , sous vide maximal, sous une faible pression d' O_2 et sous une faible pression de N_2 . Les rayons X sont émis par une anode de cuivre ($K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$)	63
4.10	Image AFM et histogramme des cotes pour un film de 130 nm de Fe_3O_4 déposé à 450°C	65
4.11	Image TEM en coupe transverse de l'interface entre SrTiO_3 (en bas) et Fe_3O_4 (en haut). Le résultat d'un filtrage de l'image dans l'espace de Fourier suivant la direction [1-10] est surimposé (en jaune et bleu), afin de mettre en évidence les dislocations.	67
4.12	Image TEM de l'interface entre SrTiO_3 et Fe_3O_4 (même coupe que figure 4.11, vue plus large). Un traitement numérique a été effectué pour calculer la vitesse de variation $\frac{\partial\phi}{\partial x}$ de la phase de l'empilement de plans atomiques. Ceci permet de mettre en évidence l'interface, ainsi que les zones de contrainte autour des dislocations	68

5.1	Schéma d'un magnétomètre permettant de mesurer un moment magnétique sous un champ de quelques T de 2 K à 300 K	70
5.2	Magnétisme d'un substrat de SrTiO ₃ à différentes températures. (a) : pente de la courbe $\mathcal{M}(H)$, et réponse diamagnétique théorique (en rouge); (b) : courbe $\mathcal{M}(H)$ résiduelle, une fois la pente soustraite (non-linéarité du SQUID, impuretés ferromagnétiques)	71
5.3	Moment magnétique en fonction du champ appliqué pour un film de Fe ₃ O ₄ de 200 nm, avec le champ appliqué selon les deux directions particulières du plan, à 10 K et à 300 K	72
5.4	Moment magnétique à 3 T, mesuré avec le champ selon [100], entre 10 et 300 K	73
5.5	Champ de saturation pour un champ appliqué perpendiculaire au plan du film. L'aimantation de Fe ₃ O ₄ massif à basse température est 510 kA.m ⁻¹ , soit 4.1 μ_B par formule	74
5.6	Schéma d'un banc de mesure par résonance ferromagnétique	78
5.7	Résonance ferromagnétique à 300 K : signal intégré (proportionnel au taux d'absorption des micro-ondes) en fonction du champ statique appliqué, et décomposition en pics de résonance lorentziens	78
5.8	Evolution du champ coercitif d'un film de 200 nm de Fe ₃ O ₄ entre 10 K à 300 K pour les axes [100] (carrés) et [110] (losanges)	82
5.9	Apparition d'une paroi d'antiphase dans un film spinelle déposé sur un substrat oxyde cubique (SrTiO ₃). Il est à noter que ce schéma illustre seulement 2 types de domaines d'antiphase sur les 8 qui sont possibles	83
5.10	Configuration permettant un couplage antiferromagnétique de part et d'autre d'une paroi d'antiphase, proposée par [Voogt et al., 1998]; la nature du substrat (ici MgO) n'a pas d'influence	84
5.11	Schémas d'une paroi de Bloch et d'une paroi d'antiphase (cette dernière sous champ dirigé vers la droite)	86
5.12	Modélisation de l'approche à saturation d'un film de 200 nm de Fe ₃ O ₄ par une loi en $\frac{1}{H^n}$ (le signal du substrat a préalablement été soustrait)	87
5.13	Modélisation de l'approche à saturation par la loi $\mathcal{M} = \mathcal{M}_S(1 - \frac{b}{\sqrt{H}})$	87
5.14	Résistivité de films de 50 et de 200 nm de Fe ₃ O ₄ , en fonction de la température. On observe la transition de Verwey autour de 120 K	88
5.15	Résistance d'un film de 50 nm de Fe ₃ O ₄ en fonction du champ appliqué à 300 K	89

TABLE DES FIGURES

5.16	Variation de la pente de magnétorésistance négative à haut champ avec la température	90
6.1	Comparaison entre la diffusion et la réflexion spéculaire à l'interface entre un matériau magnétique comme Fe_3O_4 et un espaceur non magnétique	96
6.2	Jonction GMR entre Fe_3O_4 (électrode spéculaire) et une électrode métallique. L'asymétrie de diffusion dans le métal est celle observée expérimentalement (sous réserve que notre interprétation de Fe_3O_4 soit valable). Elle est opposée à celle attendue pour le permalloy.	97
6.3	Vanne de spin comprenant une électrode de Fe_3O_4 et une électrode de permalloy	98
6.4	Résistance de la vanne de spin en fonction de la température pour les deux séries de mesures. Pour la deuxième série, la contribution métallique au modèle est augmentée de 12%, sans qu'aucun autre paramètre soit modifié.	99
6.5	Schéma des deux configurations de mesure utilisées : courant perpendiculaire et courant parallèle au champ appliqué	101
6.6	Résistance de la vanne de spin en fonction du champ appliqué dans le plan du film, courant parallèle au champ (cf schéma 6.5)	101
6.7	Résistance de la vanne de spin en fonction du champ appliqué dans le plan du film, courant perpendiculaire au champ (cf schéma 6.5)	102
6.8	Variation de la valeur absolue de la pente haut champ de la résistance de la couche de Fe_3O_4 . Les valeurs sont représentées en fonction de la température, pour un courant parallèle ou perpendiculaire au champ	103
6.9	Résistance de la vanne de spin en fonction du champ appliqué à 10 K : zoom de la courbe de gauche de la figure 6.6, autour du pic en champ faible	104
6.10	Amplitude de la GMR de la jonction	105
6.11	Jonction GMR entre Fe_3O_4 (électrode spéculaire) et une électrode métallique : deux explications proposées selon que les électrons d ou s sont responsables de l'effet observé	106
6.12	Anisotropie de magnétorésistance de la vanne de spin	107
6.13	Mécanisme proposé pour une GMR spéculaire anisotrope. Ici le taux de réflexion spéculaire dépend de la direction d'incidence de l'électron et de sa direction du spin, mais il ne dépend pas de la direction de l'aimantation de Fe_3O_4	109

7.1	Cycle d'hystérésis d'une bicouche $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 50 nm / Fe_3O_4 50 nm à 10 K	114
7.2	Cycle d'hystérésis et cycle mineur d'une bicouche $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 50 nm / Fe_3O_4 50 nm à 300 K ; le moment magnétique de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ est plus faible qu'à 10 K car on approche de sa température de Curie, d'où la forme de cycle différente	115
7.3	Mesure de transport 4 pointes sur une jonction $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Fe_3O_4 / Au	116
7.4	Résistance (tension constante 10 mV) et magnétorésistance haut champ (valeur absolue) d'une jonction $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ de $140 \times 140 \mu\text{m}$ en fonction de la température	117
7.5	Cycles de magnétorésistance $R(H)$, mesurés en courant constant 100 μA , à 5 K (a), 45 K (b) et 300 K (c). Le pic négatif pour les champs relativement faibles dans la courbe (b) est le pic de GMR, qui sera étudié plus loin	118
7.6	Résistivité de la couche de Fe_3O_4 dans la bicouche (perpendiculaire au plan) et résistivité (planaire) d'une piste de Fe_3O_4 , en échelle logarithmique.	119
7.7	Magnétorésistance d'une jonction $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Fe_3O_4 à 55 K	120
7.8	Amplitude absolue et relative de la GMR dans une jonction $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Fe_3O_4	121

résumé : La magnétite Fe_3O_4 , bien qu'elle soit le plus ancien matériau magnétique connu, est l'objet de problématiques pertinentes pour la physique d'aujourd'hui. Depuis le milieu des années 1990, ce matériau a été revisité dans le cadre du développement de l'électronique de spin. En effet, les calculs de bandes lui ont prédit un caractère demi-métallique qui, associé à sa haute température d'ordre magnétique (850 K), laisse espérer des effets magnéto-résistifs importants à température ambiante. Fe_3O_4 possède en outre des propriétés électriques originales : mécanisme de transport par saut, forte résistivité à basse température, transition métal-isolant. Nous avons étudié les propriétés de couches minces de Fe_3O_4 épitaxiées par ablation laser. Leur magnétisme présente des particularités liées à des hétérogénéités de composition ou aux défauts structuraux propres à ces couches (parois d'antiphase). Nous avons ensuite réalisé des structures multicouches mettant en évidence pour la première fois des effets magnéto-résistifs propres aux oxydes, notamment un effet de magnéto-résistance géante spéculaire et un effet de magnéto-résistance sans espaceur.

summary : Fe_3O_4 , or magnetite, the oldest known magnetic material, is still the subject of open questions relevant to today's physics. Since the 1990s, the development of spin electronics has led to revisiting this material. It has indeed been predicted to be a half metallic ferromagnet, which associated to its high magnetic order temperature (850 K), could produce large magnetoresistance effects at room temperature. Magnetite also has interesting electric properties, such as a hopping transport mechanism, a high resistivity at low temperature and a metal-insulator transition. We have studied epitaxial thin films of magnetite made by pulsed laser deposition. Their magnetism has unexpected features related to a heterogeneous composition or structural defects characteristic of such films (antiphase boundaries). We have then prepared multilayer structures, which show evidence of novel magnetoresistive effects specific to oxides, such as a specular giant magnetoresistance, and a spacerless magnetoresistance mechanism.