



L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique : de la structure au magnétisme

Houmed Mohamed Garad

► To cite this version:

Houmed Mohamed Garad. L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique : de la structure au magnétisme. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENY016 . tel-00721760

HAL Id: tel-00721760

<https://theses.hal.science/tel-00721760>

Submitted on 30 Jul 2012

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Houmed M. GARAD

Thèse dirigée par **Bernard DIENY** et
Codirigée par **Farid FETTAR**

Préparée au sein du l'institut Néel, CNRS/UJF
Dans l'École Doctorale de Physique

L'anisotropie magnétique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique: De la structure au magnétisme

Thèse soutenue publiquement le **03 avril 2012**, devant le jury composé de :

M. Andreas STIERLE

Prof., Universität Siegen, (*Rapporteur*)

M. Jean François BOBO

Directeur de Recherche CNRS, CEMES Toulouse (*Rapporteur*)

M. Alain SCHUHL

Prof., Université Joseph-Fourier, Institut Néel Grenoble (Président)

M. Bernard DIENY

Ingénieur CEA, Spintec, CEA Grenoble, (directeur de thèse)

M. Frédéric PETROFF

Directeur de recherches, Unité mixte CNRS/Thales, Palaiseau (examinateur)

M. Luc ORTEGA

Ingénieur de recherches CNRS, LPS, Orsay (examinateur)

M. Farid FETTAR

Chargé de recherche CNRS Institut Néel, Grenoble (Co-directeur de thèse)



DEDICACE

A la mémoire de mon grand père et de ma
mère !!

REMERCIEMENT

Ces travaux de thèse ont été faits en étroite collaboration entre le laboratoire Spintec et l'Institut Néel. Les matériaux étudiés ont été élaborés à SPINTEC et toutes les études physiques et structurales, présentées dans ce manuscrit, ont été effectuées à l'institut Néel.

Je tiens d'abord à remercier **Jean François BOBO** et **Andreas STIERLE** d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et **Alain SCHUHL** d'en avoir assuré la présidence.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur **Frederic PETROFF**, Directeur de Recherche à l'unité mixte, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et avoir participé à l'évaluation de ce travail.

Je tiens à témoigner ma très sincère reconnaissance à Monsieur **Bernard DIENY**, directeur de thèse et directeur de laboratoire Spintec, d'avoir permis que cette thèse se fasse en collaboration entre les deux laboratoires (IN/Spintec) et surtout en alternance entre l'enseignement à l'université de Djibouti et la présence au laboratoire. Je remercie tout particulièrement Monsieur **Farid FETTAR**, Co-directeur de thèse, d'avoir dirigé ce travail. Je ne saurais que trop le remercier pour la grande attention qu'il a accordée à ma thèse. Sa passion pour la recherche et sa rigueur scientifique ont largement contribué à l'accomplissement de ce travail. Je souhaiterais également le remercier pour ses qualités humaines et sa disponibilité. Je tiens à le remercier, pour avoir su me motiver quand il le fallait, et m'avoir donné l'opportunité de commencer, et surtout mener à terme ces travaux de thèse. Et ça n'a pas été tous les jours facile! Je tiens à le remercier également pour sa sympathie et son écoute, ce qui fait que nos relations, au fil du temps, allaient plus loin que la simple interaction directeur de thèse / doctorant... Je témoigne donc toute ma gratitude et toute mon amitié à la famille FETTAR.

Ma reconnaissance va également à Monsieur **Luc ORTEGA**, pour sa gentillesse, sa disponibilité malgré ses nombreuses charges ainsi que pour les discussions constructives que nous avons pu avoir. Il a su me faire part avec une grande attention de ses conseils et de ses vastes connaissances scientifiques, en particulier dans les domaines de la cristallographie et des méthodes de caractérisations structurales. En outre, il m'a initié à la

technique de la réflectivité aux rayons X, de la diffraction et aux techniques de rayonnement synchrotron.

Je voudrais également remercier les responsables de lignes synchrotron pour leur disponibilité et le support technique qu'ils nous ont apportés : ERKO (KMC2, BESSY II), **Olivier PROUX** (FAME-BM30, ESRF), **Olivier MATHON** et **Sakura PASCA-RELLI** (BM23, ESRF)

J'exprime ma gratitude à **Jacques MARCUS** pour son aide très précieuse pour la réalisation des expériences de transport à basse température. J'ai pu profiter de son expertise dans la réalisation des contacts de haute qualité sur les échantillons.

Je souhaiterais exprimer ma profonde reconnaissance à **Yves JOLY** pour son aide dans les dépouillements des résultats de l'absorption X, et surtout les XANES, et de m'avoir fait partager son expertise, de m'avoir formé et accompagner dans l'utilisation de calcul par FDMNES avec confiance et générosité. Je tiens également à remercier **Aline RAMOS** pour son aide pour l'initiation aux expériences d'absorption X et pour l'analyse des résultats. Merci à toute l'équipe SIN pour leur soutien.

Je voudrais remercier chaleureusement mes amis, car j'ai rencontré des gens formidables à Grenoble et au laboratoire, en particulier « ceux du bureau F-401 » grâce auxquels la vie quotidienne était joviale : Simon J., Julien L., Pierre B., Oana B., Audrey D., Alexandra P., Vincent K., Marcio S., Issam L.

Je tiens à remercier toutes les équipes, chercheurs, ingénieurs, techniciens, étudiants et administratifs, pour n'oublier personne, du département Matière Condensée - Matériaux et Fonctions pour tous les moments passés ensemble. Salutations à notre équipe de foot du mardi et jeudi, également à l'équipe MCMF champion en titre du tournoi CNRS!

J'ai réalisé cette thèse dans le cadre d'un contrat de formation par la Recherche financé par la mission de **Service de Coopération et d'Action Culturelle (SCAC)**. Et c'est dans une situation d'alternance entre l'enseignement à l'université de Djibouti et le séjour de recherche au sein de l'institut Néel. Je remercie énormément les personnels de cette administration, notamment **Christian ROCH**, **Maha Mohamed** et **Marie-andree CIBERT-RIGAUD** qui m'ont facilité les démarches à chaque déplacement vers la France.

Je voudrais exprimer ma profonde amitié aux collègues (**Ahmed-Yassin A.**, **Abdoulkader I.**...) de la faculté de sciences à l'université de Djibouti et à ma doyenne **Madina D.** pour sa disponibilité et pour sa compréhension. Et merci pour tous les moments agréables que nous avons partagés.

Je tiens à apporter une immense reconnaissance à mon ami **Ibrahim Abdo**, pour tous les moments passés ensemble à Grenoble pendant la durée de cette thèse. Merci l'ami.

J'aimerais tout particulièrement remercier Madame **Brooke Harris Garad**, ma femme, pour les soutiens pendant cet épreuve, pour son amour, patience et pour l'immense enrichissement que ma vie a connu grâce à elle. Enfin, j'exprime tous mes remerciements et

mon affection à ma famille pour leur précieux soutien tout au long de ma thèse. Enfin, je tiens à remercier au plus profond de mon cœur mes parents, mes frères et sœurs auxquels je dédie totalement ce travail. Qu'ils trouvent dans cette thèse l'aboutissement de leur soutien durant toutes mes années d'études.

Merci.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	10
Bibliographie	13
I Généralités et état de l'art	15
1 Introduction	15
2 Types de média à enregistrement magnétique	15
2.1 Introduction	15
2.2 Enregistrement planaire : longitudinal	16
2.3 Enregistrement perpendiculaire ou transversal	17
3 L'origine de l'anisotropie magnétique	18
3.1 Introduction	18
3.2 L'anisotropie dipolaire	18
3.3 L'anisotropie magnétocristalline	19
3.4 L'anisotropie magnétoélastique	19
3.5 L'énergie Zeeman	21
3.6 Les contributions de volume et de surface	21
4 Détermination expérimentale de l'énergie d'anisotropie.	22
4.1 Détermination par la méthode d'aire	23
4.2 Détermination par la méthode d'extrapolation de la pente	25
4.3 Détermination par un modèle analytique	25
5 Exemples de systèmes multicouches à axe d'anisotropie perpendiculaire	28
5.1 Différents types de multicouches de nanostructures à axe perpendiculaire	28
5.2 Origine de la PMA dans les multicouches Co/X	29
5.3 Différents types d'alliage à axe perpendiculaire	30
6 Choix de l'oxydation comme levier d'anisotropie	32
6.1 Origine de l'anisotropie dans l'interface FM / Oxyde	32
6.2 Revers ou atout de l'interface FM / Oxyde	33
6.3 Oxyde de Cobalt	35
6.3.1 Structure type CoO	36
6.3.2 Structure type Co ₃ O ₄	37

6.3.3	Structure type Co_2O_3	39
7	Effet de structure sur l'anisotropie	39
8	Objectif de la thèse : Les nanostructures étudiées	40
8.1	Multicouches Pt/Co/ AlO_x à oxydation et recuit variables	40
8.2	Multicouches Ta/Pt(X)/Co/MgO/Ta à épaisseur X et recuit variables	41
Bibliographie		42
II Techniques expérimentales		46
1	Introduction	46
2	Expériences de réflectivité spéculaire	47
2.1	Introduction	47
2.2	Diffractomètre du laboratoire : Bruker AXS D8	47
2.3	Alignement de l'échantillon	47
2.4	Modèles d'ajustements	48
3	Absorption des rayons X	49
3.1	Introduction	49
3.2	Principe	50
3.3	Formalisme de l'EXAFS	52
3.4	XANES	55
3.5	Description expérimentale	56
4	XMCD : Dichroïsme magnétique circulaire	57
4.1	Introduction	57
4.2	Principe	57
4.3	Règles de somme	59
4.4	Description expérimentale	61
5	Les propriétés magnétiques	64
5.1	le Squid	64
5.2	L'effet Hall Extraordinaire	65
5.2.1	Principe	65
5.2.2	Les mécanismes d'effet Hall extraordinaire	66
Bibliographie		68
III Principe de la réflectivité des rayons X		71
1	Introduction	71
2	Les fondamentaux	71
2.1	Indice de réfraction	71
2.2	Angle critique de réflexion	73
2.3	Détermination des longueurs de diffusion, de la densité électronique et de l'angle critique.	74
3	Calcul de la réflectivité	74
3.1	Introduction	74
3.2	Coefficient de réflexion de Fresnel	74
3.3	Le coefficient de transmission	79
3.4	La profondeur de pénétration	79
4	Réflectivité d'une multicouche	81
4.1	Théorie dynamique de la réflectivité	81

4.1.1	Réflexion par un milieu unique homogène :	84
4.1.2	Cas d'une couche unique homogène sur un substrat : . . .	84
4.2	Théorie cinématique de la réflectivité	85
4.3	Approche par le formalisme de Parratt	87
4.4	Formulation de la réflectivité par l'approximation de Born	88
5	Détermination de l'épaisseur d'une couche mince	90
6	Influence de la rugosité aux interfaces	91
7	Expériences de réflectivité	95
8	Conclusion	97

Bibliographie

98

IV Caractéristiques structurales expliquant l'anisotropie magnétique et le transport dans des tricouches Pt/Co/AlO_x à oxydation et recuit variables

1	Introduction	100
2	Problématique des structures : Ce qu'apportent les analyses structurales aux propriétés physiques	103
3	Approche structurale par réflectivité spéculaire des rayons X (XRR)	103
3.1	Présentation des structures	103
3.2	Mesure et ajustements : Pertinence de la technique XRR	104
3.3	Résultat de la réflectivité	105
3.4	Évolution d'interface avec l'oxydation	107
3.5	Évolution de la rugosité à l'interface	108
3.6	Évolution de la densité	109
4	Absorption X par EXAFS et XANES au seuil K du Co	110
4.1	EXAFS	110
4.1.1	Analyse des spectres d'absorption $\chi(E)$	110
4.1.2	Analyse de la transformée de Fourier	112
4.2	XANES	114
4.3	Étude du signal en fonction de la polarisation	116
5	Approche locale couplée structure/magnétisme : XMCD	118
5.1	Introduction	118
5.2	Absorption XAS	118
5.3	Caractérisations XMCD	121
5.3.1	Signal XMCD sous champ magnétique variable	123
5.3.2	Étude de moments orbitaux (m_L) et de moments de spin (m_S)	123
6	Synthèse des mesures structurales (XRR, EXAFS, XAS et XMCD)	127
7	Propriétés magnétiques des tricouches	130
7.1	Rappel à température ambiante	130
7.2	SQUID / EHE versus champ magnétique à température fixée (4-300)K	131
7.2.1	Cycles d'hystérésis en champ magnétique perpendiculaire .	131
7.2.2	Champ coercitif $H_C(T)$ versus la température	135
7.2.3	EHE en champ magnétique planaire	137
8	Étude de la résistivité longitudinale et Hall	140
8.1	Résistivité longitudinale versus température	140
8.2	Résistivité d'EHE versus température	141

9	Description topologique et morphologique par réflectivité X spéculaire . . .	146
9.1	Évolution des franges de Kiessig	146
9.2	Évolution de l'interface avec le recuit	148
9.3	Bilan de mesures XRR sur Pt/Co/AlO _x à température de recuit variable	153
10	EXAFS / XANES des tricouches Pt/Co/AlO _x recuites	154
10.1	EXAFS	154
10.1.1	Effet thermique sur les échantillons à bas temps d'oxydation	154
10.1.2	Effet thermique sur les échantillons à hauts temps d'oxydation	154
10.2	XANES	157
11	Effet du recuit sur les propriétés magnétiques SQUID et EHE	160
11.0.1	Cycles d'hystérésis M(H) en champ magnétique perpendiculaire	160
11.0.2	Études de champ coercitif avec la température	160
11.0.3	Mesure EHE en champ magnétique planaire	165

Bibliographie

171

V	Études Combinées : Structures - Magnétisme des Systèmes Ta_{30Å}/Pt_{xÅ}/Co_{5Å}/MgO_{20Å}/Ta_{15Å}	176
1	Introduction	176
2	Problématique des structures	179
3	Étude des propriétés magnétiques	179
3.1	Étude des structures Pt _{xÅ} /Co _{5Å} /MgO _{20Å}	179
3.1.1	Étude d'aimantation à différentes températures	179
3.1.2	Étude du champ coercitif H _C , d'anisotropie H _A , de susceptibilité χ et de rémanence M _r versus X _{Pt} à 5 K et 300 K	181
3.2	Comparaison des structures Pt _{100Å} /Co/MgO et Pt _{100Å} /Co/Ta : rôle de l'oxyde	182
4	Étude structurales par XRR	185
4.1	Présentation du modèle d'ajustements	185
4.2	Évolution d'interface, épaisseur et densité	186
4.3	Évolution de la rugosité d'interface avec l'épaisseur de platine . . .	188
5	Études structurales à l'ordre local par la spectroscopie d'absorption X : EXAFS et XANES	188
5.1	EXAFS	188
5.1.1	Étude des spectres de $\chi(E)$ et $\chi(k)$	188
5.1.2	Étude de la transformée de Fourier (TF)	190
5.2	XANES	192
6	Origine de l'anisotropie magnétique	193
7	Étude de la structure X _{Pt} =5Å recuite	200
7.1	Propriétés magnétiques	200
7.2	Structure X _{Pt} =5Å par réflectivité X XRR	201
7.3	Structure X _{Pt} =5Å par spectroscopie X EXAFS	202
7.4	Bilan X _{Pt} =5Å	203
8	Étude de la structure X _{Pt} =50Å recuite	203

8.1	Propriétés magnétiques	203
8.2	Structure $X_{Pt}=50\text{\AA}$ par réflectivité X XRR	204
8.3	Structure $X_{Pt}=50\text{\AA}$ par spectroscopie X EXAFS	205
8.4	Bilan $X_{Pt}=50\text{\AA}$	206
9	Étude de la structure $X_{Pt}=100\text{\AA}$ recuite	207
9.1	Propriétés magnétiques	207
9.2	Structure $X_{Pt}=100\text{\AA}$ par réflectivité X XRR	208
9.3	Structure $X_{Pt}=100\text{\AA}$ par spectroscopie X EXAFS	209
9.4	Bilan $X_{Pt}=100\text{\AA}$	209
10	Synthèse des études de spectroscopie d'absorption : TF	210
11	Synthèse des études de spectroscopie d'absorption : XANES	212
12	Synthèse des études magnétiques par SQUID/ EHE	213
Bibliographie		223
Conclusion générale		226

CHAPITRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La nécessité de miniaturisation des dispositifs technologiques et l'engouement pour la nanoscience sont essentiellement motivés par des propriétés physiques induites par la faible dimensionnalité des nanomatériaux [BH05]. En effet les longueurs caractéristiques des propriétés physiques (transport et magnétisme) sont de l'ordre de grandeur des longueurs d'échelle de ces nanocomposés (comme l'épaisseur ou la surface de tailles nanométriques). Citons comme longueur caractéristique la largeur de paroi magnétique ou la longueur de diffusion dépendante du spin de l'électron importante dans les mécanismes de magnéto-transport. D'un point de vue technologique, les films minces contenant des ferromagnétiques (c.-à-d. Fe, Co, Ni, CoFeB etc...) constituent un bon modèle pour étudier ces propriétés magnétiques à une dimension réduite [BH05]. Comme relevé pour la première fois par Néel, la réduction de la coordination des atomes ferromagnétiques peut produire une anisotropie de surface significative [Nee54], contribuant à l'énergie totale du système.

Comme structure plus récente combinant ferromagnétiques et non magnétiques, les jonctions tunnel magnétiques constituent un cas d'école à la fois riche d'enseignements d'un point de vue fondamental et appliqué. Ces jonctions sont formées par un isolant (oxyde) ultra mince typiquement Al_2O_3 matériau pionnier dans ce domaine [MKWM95, TML03] ou MgO matériau plus prometteur [BCP⁺01, PKP⁺04, YNF⁺04] en sandwich entre deux électrodes ferromagnétiques. Ces empilements métal/oxyde/métal [Jul75] sont aujourd'hui largement étudiés et utilisés dans le domaine de la spintronique. Leurs applications industrielles, dans les têtes de lecture magnétiques [Mao07] ou dans les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM) [ZWL⁺07], concentrent une forte activité de recherche. Un des points clés à améliorer, dans ce genre de systèmes, est le transport tunnel venant de la densité de spin dépendant des états électroniques en surface (au vu des épaisseurs sub-nanométriques) et en volume de l'empilement complet, comme développé par exemple dans la référence [TML03]. En effet, les propriétés physiques de ces systèmes sont conditionnées par la maîtrise de formation de ces oxydes.

Au contact de matériaux magnétiques, une telle barrière peut être élaborée par le dépôt d'un élément pur (Al, Mg), suivi d'une oxydation naturelle ou plasma. L'oxyde peut aussi être déposé directement à partir d'un alliage stœchiométrique. Les propriétés physiques de ces systèmes dépendent nécessairement de leur qualité structurale (cristallisé, amorphe, rugueux, inter-diffusion, défauts...). Une attention particulière doit être portée sur la qualité de la barrière et de ses deux interfaces (supérieure et inférieure)

barrière/ferromagnétiques. En raison du choix de très faibles épaisseurs, certains défauts naturels provenant du dépôt [SNJM98] peuvent émaner, notamment localisés au niveau des interfaces. D'autres imperfections sont causées par les conditions d'oxydation [JM98, TP99]. L'optimisation du processus d'oxydation, contrôlée par les paramètres de dépôt (température de dépôt, pression de dépôt, ...), conduit à éviter d'oxyder les couches magnétique adjacentes [SKK98, NHV⁺98]. Ainsi, la composition chimique exacte le long des différentes interfaces joue un rôle très important car il détermine le degré de polarisation (liée à l'amplitude de magnétorésistance tunnel entre basse résistance et forte résistance grâce à l'application d'un champ magnétique extérieur).

En outre, la maîtrise des orientations préférentielles des énergies magnétiques (anisotropie) dans ce genre de structures est un enjeu fondamental et technologique stimulant. Deux classes d'anisotropie magnétiques sont classiquement étudiées, soit parallèle soit perpendiculaire aux plans des couches. Les orientations uni-axiales de l'anisotropie suivant l'axe perpendiculaire est une technologie prometteur en raison de : (i) Énergie d'anisotropie bien supérieure à celle des matériaux possédant une anisotropie planaire ; (ii) Dispositifs plus stables et plus petits ; (iii) Aimantation perpendiculaire peu dépendante de la forme latérale du matériau. Ainsi, la présence de couches spécifiques et pour des épaisseurs préférentielles sont favorables à une anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA pour **P**erpendicular **M**agnetic **A**nisotropy). Pour avoir des jonctions tunnels à aimantation perpendiculaire (**PMTJ** pour **P**erpendicular **M**agnetic **T**unnel **J**unction), on utilise traditionnellement des interfaces Co/Pd [CMS85, DdJdB87], Co/Pt [NKS⁺98] et Co/Au [WWS⁺94].

Des études approfondies portant sur les caractéristiques structurales des jonctions tunnel, en relation avec le processus d'oxydation employé lors du dépôt, sont nécessaires pour une bonne compréhension des phénomènes physiques. Parmi les techniques utilisées qui permettent de sonder chimiquement ces matériaux, citons : La microscopie électronique transverse à haute résolution [PLMC⁺05], les mesures d'ellipsométrie différentielles, les mesures de spectroscopie par photoélectrons X [FKS⁺06], par impédance ac [HH05], par photoconductance [KVB⁺03], ou encore par absorption des rayons X [TvdLL⁺06]. Bien entendu, en parallèle sont menées des investigations magnétiques et de magnéto-transport [OGC⁺01]. Toutes ces techniques ont néanmoins certains inconvénients : (1) étude limitée aux couches supérieures, les couches enterrées ne sont pas ou peu étudiées, (2) nécessité d'un environnement sous vide élevé, (3) destruction induite de l'échantillon, (4) difficulté à parvenir à une résolution sub-nanométrique pour les couches très minces (quelques angströms) (5) détermination de l'épaisseur des couches, mais sans information supplémentaire concernant d'autres paramètres importants comme la rugosité ou la densité du film. Dans ce contexte, ce travail de thèse couple deux outils, la réflectivité spéculaire aux rayons X (XRR) et la spectroscopie par absorption des rayons X utilisant le rayonnement synchrotron (EXAFS). Ces deux techniques complémentaires améliorent sensiblement la compréhension des processus d'oxydation et de recuit thermique de nanostructures magnétiques. Plus précisément, 3 paramètres de dépôt ont été sélectionnés dans une 1/2 jonction tunnel : Apport de l'oxygène dans Pt/Co/AlO_x ; Variation d'épaisseur d'une couche buffer de Pt dans Ta/Pt/Co/MgO/Ta ; Et recuit thermique pour ces deux structures. Ainsi dans ces travaux de thèse, on s'intéressera aux études de demi-jonctions tunnel (Pt/Co/AlO_x et Pt/Co/MgO). Nos prospections se porteront particulièrement sur les analyses de changements qui s'opèrent aux interfaces entre le Co et les couches adjacentes (Pt et oxyde), en raison de ces effets extrinsèques (oxydation, recuit thermique et

variation d'épaisseur). Un leitmotiv de cette thèse est le recours à de nombreuses caractérisations structurales pour bien comprendre les résultats physiques, à la fois magnétiques (anisotropie planaire versus perpendiculaire et couplage ferro/ antiferromagnétique), et de transport (résistivité HALL et longitudinal) pour une température de mesure dans la gamme (5-300) K et un champ magnétique dans la gamme (0-70) kOe.

Ainsi le plan suivi dans ce manuscrit est :

► **Le chapitre 1** présente le contexte général de thèse tout en rappelant la bibliographie et notamment les avancées de ces dernières années. Je rappellerai les différentes propriétés fondamentales dont on aura besoin pour les études des nos structures. Je mettra également en place les objectifs de nos travaux ainsi que les structures sur lesquelles se sont portées nos études. Je présenterai un modèle analytique pour déterminer un champ et constantes d'anisotropie à partir d'Effet Hall Extraordinaire en champ magnétique planaire.

► **Le chapitre 2** présente les techniques expérimentales que l'on a utilisées pendant ces travaux de thèse pour mener à bien les expériences, les études théoriques ainsi que les analyses. Citons brièvement ces techniques : XRR, EXAFS, XAS, XMCD, EHE, RÉSISTIVITÉ, et SQUID.

► **Le chapitre 3** développe la technique de réflectivité X que j'ai abondamment utilisée pour ajuster les courbes de mesures expérimentales. Cette méthode a été systématiquement utilisée au laboratoire (Institut Néel) pour l'ensemble de nos séries d'échantillons. Dans ce chapitre, on reviendra sur les rappels théoriques ainsi que sur les différentes approximations utilisées pour les ajustements de data.

► **Le chapitre 4** est consacré aux études de $\text{Pt}_{30\text{\AA}}/\text{Co}_{6\text{\AA}}/\text{AlOx}_{20\text{\AA}}$ qui sont oxydées par plasma à différents temps d'oxydation T_{Ox} dans la gamme [(15-60) s]. Il y a deux sous-parties consacrées aux tricouches brutes de dépôt et recuites ex-situ à une température T_{Ann} dans la gamme [(20-450)°C].

► **le chapitre 5** est voué à l'investigation de $\text{Ta}_{30\text{\AA}}/\text{Pt}_{X\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{20\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$ avec X_{Pt} l'épaisseur de Platine comprise dans la gamme [(5-50-100)Å].

► Finalement on présentera la **conclusion générale** et les **perspectives** à la fin de ce manuscrit.

Comme nous le constaterons par la suite, ces 3 paramètres temp d'oxydation (T_{Ox}), température de recuit (T_{Ann}), et l'épaisseur de la couche de platine (X_{Pt}) auront un rôle central sur la structure, le magnétisme, et le transport de jonctions tunnel magnétiques. Et le recours aux caractérisations couplées à des modèles numériques autant que possible aideront à caractériser les mécanismes sous-jacents au magnétisme et au transport de telles nanostructures magnétiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [BCP⁺01] M. Bowen, V. Cros, F. Petroff, A. Fert, C. Martinez Boubeta, J. L. Costa-Kramer, J. V. Anguita, A. Cebollada, F. Briones, J. M. de Teresa, L. Morel-lon, M. R. Ibarra, F. Guell, F. Peiro, and A. Cornet. *Applied Physics Letters*, 79 :1655, 2001.
- [BH05] J.A.C. Bland and B. Heinrich, editors. *Ultrathin Magnetic Structures I : An Introduction to the Electronic, Magnetic and Structural Properties*. Springer, 2005.
- [CMS85] P. F. Carcia, A. D. Meinhaldt, and A. Suna. *Applied Physics Letters*, 47 :178, 1985.
- [DdJdB87] H.J.G. Draaisma, W.J.M. de Jonge, and F.J.A. den Broeder. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 66(3) :351, 1987.
- [FKS⁺06] C. G. C. H. M. Fabrie, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, B. Koopmans, and W. J. M. De Jonge. *Journal of applied physics*, 99(8) :08T303, 2006.
- [HH05] J. C. A. Huang and C. Y. Hsu. *Journal of applied physics*, 98(6) :064901, 2005.
- [JM98] R. Jansen and J. S. Moodera. *Journal of applied physics*, 83(11) :6682, 1998.
- [Jul75] M. Julliere. *Physical Letters A*, 54(3) :225, 1975.
- [KVB⁺03] P. H. P. Koller, F. W. M. Vanhelmont, H. Boeve, R. Coehoorn, and W. J. M. de Jonge. *Journal of Applied Physics*, 93 :8549, 2003.
- [Mao07] S. Mao. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7 :1, 2007.
- [MKWM95] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey. *Physical Reviews Letters*, 74 :3273, 1995.
- [Nee54] L. Neel. *Journal de Physique et Le Radium*, 15(4) :225, 1954.
- [NHV⁺98] J. Nassar, M. Hehn, A. Vaures, F. Petroff, and A. Fert. *Applied Physics Letters*, 73(5) :698, 1998.
- [NKS⁺98] N. Nakajima, T. Koide, T. Shidara, H. Miyauchi, H. Fukutani, A. Fujimori, K. Iio, T. Katayama, M. Nyvlt, and Y. Suzuki. *Physical Review Letters*, 81(23) :5229, 1998.

- [OGC⁺01] W. Oepts, M. F. Gillies, R. Coehoorn, R. J. M. van de Veerdonk, and W. J. M. de Jonge. *Journal of Applied Physics*, 89(12) :8038, 2001.
- [PKP⁺04] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang. *Nature Materials*, 3 :862, 2004.
- [PLMC⁺05] A. K. Petford-Long, Y. Q. Ma, A. Cerezo, D. J. Larson, E. W. Singleton, and B. W. Karr. *Journal of Applied Physics*, 98 :124904, 2005.
- [SKK98] M. Sato, H. Kikuchi, and K. Kobayashi. *Journal of applied physics*, 83 :6691, 1998.
- [SNJM98] C. H. Shang, J. Nowak, R. Jansen, and J. S. Moodera. *Physical Review B*, 58(6) :R2917, 1998.
- [TML03] E. Y Tsymbal, O. Mryasov, and P. LeClair. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(4) :R109, 2003.
- [TP99] E. Yu. Tsymbal and D. G. Pettifor. *Journal of Applied Physics*, 85 :5801, 1999.
- [TvdLL⁺06] N. D. Telling, G. van der Laan, S. Ladak, R. J. Hicken, and E. Arenholz. *Journal of Applied Physics*, 99 :08E505, 2006.
- [WWS⁺94] D. Weller, Y. Wu, J. Stohr, M. G. Samant, B. D. Hermsmeier, and C. Chappert. *Physical Review B*, 49(18) :12888, 1994.
- [YNF⁺04] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando. *Nature Materials*, 3 :868, 2004.
- [ZWL⁺07] Y. Zheng, Y. Wu, K. Li, J. Qiu, G. Han, Z. Guo, P. Luo, L. An, Z. Liu, L. Wang, S. G. Tan, B. Zong, and B. Liu. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7(1) :117, 2007.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS ET ÉTAT DE L'ART

1 Introduction

Les matériaux à base de cobalt (Co) ont suscité un regain d'intérêt de la communauté scientifique depuis le développement de la fabrication de structures artificielles en couches minces telles les multicouches ou les couches d'alliage, car ces structures sont envisagées pour l'enregistrement magnéto-optique. Parmi tous les systèmes étudiés, Co-Pt reste l'un des plus prometteurs car il est susceptible de développer de fortes énergies d'anisotropie magnétocristalline du fait du couplage spin-orbite très élevé. C'est donc à l'étude de quelques aspects du système Co-Pt qu'est consacré ce travail. En effet, Par le choix d'un élément et de son épaisseur, il est possible de donner une orientation préférentiel de l'anisotropie dans une structure. L'intérêt le plus remarquable ces dernières années est qu'il est aussi possible à partir d'une orientation planaire de passer à une direction perpendiculaire de l'anisotropie. C'est suivant cette dernière orientation sur laquelle est portée ces dernières années pour l'intérêt technologique/fondamental certains, et particulièrement dans l'application de stockage de données.

2 Types de média à enregistrement magnétique

2.1 Introduction

Jusqu'à il y a peu de temps, les média à haute performance étaient dominés par les matériaux nanostructurés magnétiques à *enregistrement longitudinal*. De nos jours, les têtes de lecture à **magnéto**résistances **g**éantes (**GMR**) et **magnéto**résistances **t**unnel (**TMR**) sont essentielles à la haute performance des disques durs actuels. La GMR repose sur l'établissement de variation de résistivité sous l'impulsion d'un champ magnétique extérieur contrôlant les aimantations de la nanostructure. Depuis plus d'une décennie, les haute capacités de disque utilisées sont à enregistrement *magnétique perpendiculaire*, où l'aimantation dans les bits est perpendiculaire à la surface du disque. Pour augmenter la densité surfacique, l'enregistrement perpendiculaire a été proposé comme une alternative à l'enregistrement classique longitudinale [Nod01]. Un avantage fondamental de l'enregistrement perpendiculaire sur l'enregistrement longitudinal est la stabilité magné-

tostatique de bit-modèle pour la haute densité surfacique. Il convient d'examiner ces deux des technologies qui ont permis cette augmentation remarquable de densité de stockage et le passage d'une technologie à l'autre.

2.2 Enregistrement planaire : longitudinal

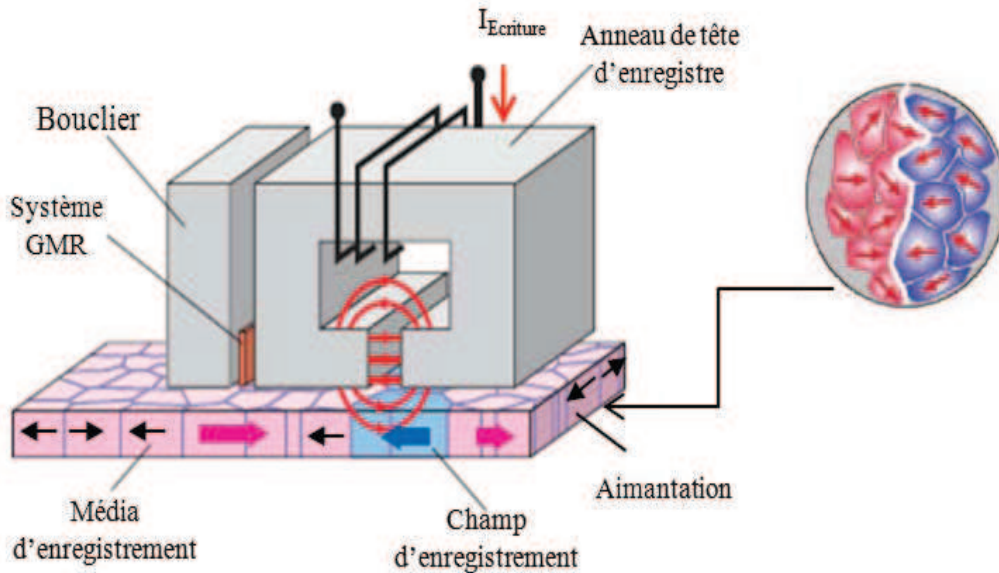


Figure I.1 – Principe de l'enregistrement magnétique horizontal : Une tête d'enregistrement de type annulaire est utilisée. Le champ magnétique induit est appliqué dans la direction parallèle à la surface de la couche magnétique, la direction d'aimantation est également horizontale. Le champ magnétique des aimants adjacents se chevauchent, de sorte que le signal est affaibli.

La [figure I.1](#) donne le schéma de principe de l'enregistrement magnétique planaire. Pour de tels média, un fort rapport signal sur bruit nécessaire à la haute densité d'enregistrement est déterminé par la moyenne des contributions statistiquement à partir d'un grand nombre de grains magnétiques interagissant faiblement entre eux. Le système granulaire à base d'agrégats magnétiques limite des corrélations magnétiques et permet aux informations d'être écrites sur une échelle plus fine que ce qui est possible dans un film magnétique homogène. La mise à l'échelle de supports magnétiques consiste à réduire le diamètre des grains pour maintenir un grand nombre de grains par bit, et à diminuer l'épaisseur de couches des média magnétique. Ce qui conduit à maximiser le rapport M_r/t avec M_r l'aimantation rémanente et t l'épaisseur de couches (fort champ démagnétisant). Grâce à la technologie de lithographie et de gravure (pour les dimensions latérales), il a été possible de poursuivre sur cette voie. Toutefois, en 1997, Charap et al [CLH97] prédisent théoriquement par des simulations Monte Carlo une limite de cette méthode d'enregistrement à 200 Gigabits/cm². Cette limite est principalement due à l'instabilité résultant de la réduction de la dimension du média. En effet, si le volume V de grains diminue, l'énergie magnétique par particule $K_U V$ sera comparable à l'énergie thermique $k_B T$ (k_B est la constante de Boltzmann, T la température et K_U la constante d'anisotropie). Pour maintenir la stabilité, il faut que $K_U V > 55 k_B T$ (sur 10 ans). Toute diminution de V doit être compensé par K_U . Cependant, l'augmentation de K_U est limitée par le champ d'écriture, au besoin en forçant le champ coercitif du média $\sim K_U/M_S$, avec M_S

l'aimantation à saturation de ce même média. La combinaison de condition d'un fort rapport signal sur bruit, de limitation du champ d'écriture, et d'activation thermique des particules font référence à un pan particulier du magnétisme, communément appelé le *superparamagnétisme* [WM99, CLH97].

Il nous faut nous tourner vers d'autres techniques d'enregistrement (perpendiculaire / transversal). Parallèlement, le choix de matériaux avec des propriétés magnétiques appropriées est important pour la fabrication d'enregistrement de média magnétiques à haute densité.

2.3 Enregistrement perpendiculaire ou transversal

Cette méthode d'enregistrement a été envisagée pour la première fois par S. Iwasaki et al en 1975 [IT75] sur un alliage CoCr à anisotropie perpendiculaire en l'associant à une sous-couche magnétique à aimantation douce (voir la [figure I.2](#)). Dans la même période, la même équipe [INO79, IN78] a persévéré dans le sens de la compréhension et de l'amélioration de cette technologie. Depuis moins d'une décennie, plusieurs équipes de par le monde ont intensifié ce thème de recherche de média à enregistrement perpendiculaire. La raison principale de l'intérêt actuel provient de la nécessité de trouver une technologie alternative pour contourner la limite superparamagnétique rencontrée pour l'enregistrement longitudinal. Cette technologie (voir [figure I.2](#)) a été commercialisée pour la première en 2005 en raison de : (i) capacités élevées ; (ii) fiabilité améliorée et robustesse ; (iii) perspectives très prometteuses en terme de croissance (fortes capacités et performance).

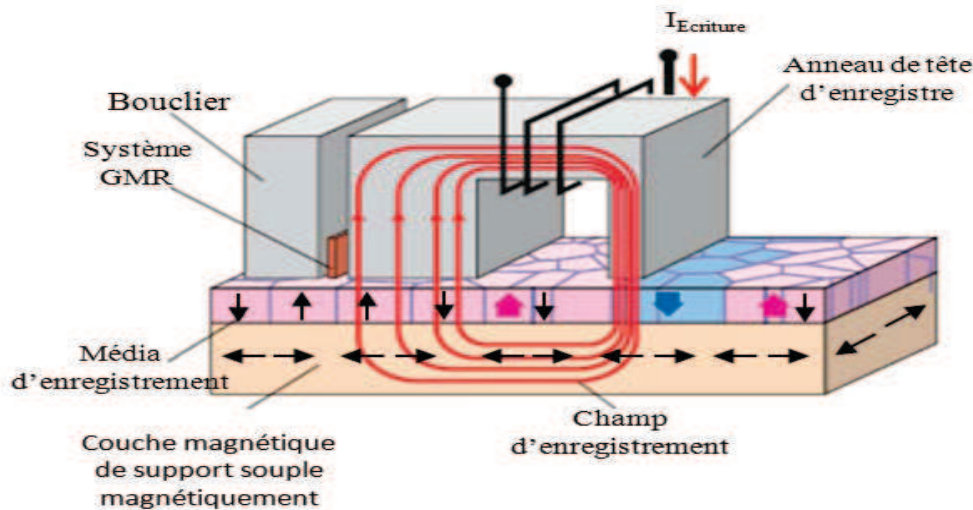


Figure I.2 – Principe de l'enregistrement perpendiculaire : En utilisant une structure bicouche avec une couche de revêtement magnétique doux au milieu, l'intensité du champ dans la direction perpendiculaire a été renforcée. Les signaux sont intensifiés avec les aimants adjacents.

Par ailleurs, les média à base d'oxydes perpendiculaires (discuté à la section 6) ont également dépassé les média actuels d'enregistrement longitudinal en termes de performances. Plusieurs questions dévolues à la sous-couche douce ont également été solutionnées par l'utilisation de sous-couches soit directement antiferromagnétiques, soit couplée à un corps antiferromagnétique (mécanisme de couplage d'échange). Des améliorations significatives ont également été obtenues dans l'architecture de la tête. On reviendra plus en détail sur les propriétés fondamentales de couplage qui régissent ces technologies (section 6.2).

3 L'origine de l'anisotropie magnétique

3.1 Introduction

L'anisotropie est une propriété fondamentale des matériaux magnétiques [Pea79, Cul72]. C'est la dépendance de l'énergie interne ou la densité d'énergie libre par rapport à l'orientation spontanée de l'aimantation, qui crée une direction *facile* ou *difficile* de l'aimantation. L'aimantation totale d'un système préfère s'aligner le long d'un axe préférentiel coutant le moins d'énergie. L'anisotropie magnétique résulte typiquement de deux types d'interaction :

- Le couplage spin-orbite et le champ cristallin qui couple l'aimantation au réseau cristallin, qui est à l'origine de l'anisotropie intrinsèque (magnéto-cristalline) et magnéto-élastique.
- L'interaction dipolaire entre moments magnétiques, dont la portée est nettement plus grande, qui est à l'origine de l'anisotropie dipolaire (de forme, de surface ou d'interface).

Dans les sections suivantes, nous allons brièvement expliciter les différentes contributions à l'anisotropie magnétique : *anisotropie magnétocristalline*, *anisotropie de forme*, *anisotropie de contrainte* et *anisotropie de surface*. Dans un premier temps je rappellerai l'origine de chacune de ces anisotropies. Dans un second temps, j'introduirai une description phénoménologique de l'apport du volume et de la surface à l'anisotropie totale du système. Ceci est généralement utilisé dans le cas des nanostructures magnétiques (multicouches, agrégats ...).

3.2 L'anisotropie dipolaire

Dans les couches minces, la source d'anisotropie la plus importante est l'anisotropie d'interaction dipolaire qui prend en compte les effets de bords. En effet, les lignes de champ magnétique créées par l'aimantation intrinsèque (notée $\vec{M}$) d'un matériau sont orientées du pôle nord vers le pôle sud. Ceci génère un champ que l'on nomme *champ démagnétisant* $\vec{H}_d$ car il s'oppose à l'aimantation de ce même matériau. Pour un objet de dimension réduite (paraboloïde, ellipsoïde ...), l'expression de ce champ s'écrit :

$$\vec{H}_d = -N \cdot \vec{M} \quad (\text{I.1})$$

Où N est le coefficient (tenseur) dépendant de la forme de l'objet. Pour les couches minces, tous les tenseurs ($N_x=N_y=0$) sont égaux à zéro sauf la composante hors du plan : $N_z=N^\perp=1$. Le travail magnétique ou l'énergie du champ démagnétisant dans un ellipsoïde s'exprime par [Far98] :

$$E_{an}^{forme} = \frac{1}{2} \int \vec{H}_d \cdot \vec{M} dV = \frac{\mu_0}{2V} \int H_d \cdot M dV \quad (\text{I.2})$$

L'expression de l'énergie de l'anisotropie par unité de volume donne :

$$E_{an}^{forme} = \frac{1}{2} \mu_0 M_S^2 \cos^2 \theta = -2\pi M_S^2 \cos^2 \theta \quad (\text{I.3})$$

Ici, l'angle θ désigne l'angle par rapport à la normale de l'échantillon. Cette expression montre que la direction favorisée est la direction parallèle au plan de l'échantillon, car l'énergie E^{forme} est minimale lorsque $\theta = \pi/2$. L'épaisseur ne rentre pas en compte dans cette source d'anisotropie, seule la composante de volume y contribue.

3.3 L'anisotropie magnétocristalline

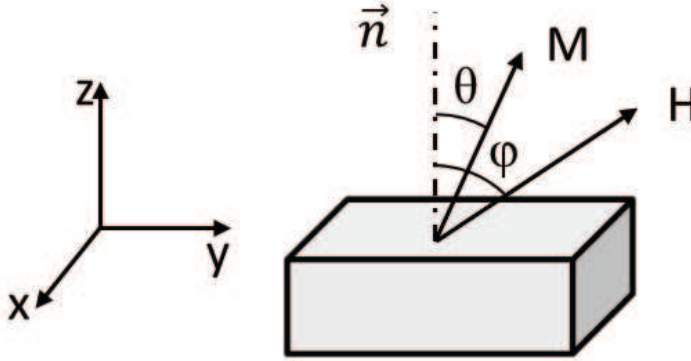


Figure I.3 – Définition des angles θ et ϕ pour respectivement l'aimantation M et le champ magnétique H par rapport à la normale n de l'échantillon. Généralement lors de mesures, H est soit dans le plan ($\phi = \pi/2$) soit hors du plan ($\phi = 0$) des couches.

L'anisotropie magnétocristalline dépend de l'orientation de l'aimantation $\vec{M}$ par rapport aux axes cristallographiques. L'interaction spin-orbite est à l'origine de ce type d'énergie. Elle décrit la dépendance interne de l'énergie par rapport à la direction de l'aimantation spontanée. Dans un cristal, cette anisotropie prendra une direction préférentielle orientée suivant un des axes cristallographiques que l'on nommera anisotropie uniaxiale. Par exemple, le cobalt hexagonal présente une anisotropie uniaxiale selon laquelle l'énergie interne est stable. Cette orientation est suivant l'axe $\vec{c}$ à température ambiante. Pour une symétrie uniaxiale l'expression s'écrit :

$$E_{mc} = K_u \cos^2 \theta \quad (\text{I.4})$$

Avec K_u la constante d'anisotropie uniaxiale du premier ordre, et θ l'angle entre la normale $\vec{c}$ et l'aimantation $\vec{M}$, voir Fig. I.3. Il existe un second terme à l'équation. I.4 qui s'avère être de second ordre, par conséquent négligeable devant le terme du premier ordre. Dans la convention de l'équation précédente et du schéma de la figure I.3, $K_u > 0$ correspond à l'axe facile et l'énergie est minimale dans cette direction ($\theta = 0$). Le tableau I.1 regroupe les principales caractéristiques magnétiques du Co présentant deux structures différentes, une forme hexagonale compacte hcp et une autre cubique à faces centrées c.f.c. L'anisotropie diffère très fortement suivant les deux configurations. A priori, la phase cobalt c.f.c est thermodynamiquement instable à température ambiante et une forme hexagonale sera privilégiée. En fait, la forme structurale dépend très fortement de l'épaisseur, et une transition de hcp à c.f.c. a lieu pour une épaisseur décroissante de Co pour des valeurs nanométriques [WFTC⁺06].

3.4 L'anisotropie magnétoélastique

L'énergie d'anisotropie magnétoélastique résulte des contraintes dues à la déformation des mailles. Le moment magnétique étant fortement lié aux orbitales atomiques, toute

I.3 L'origine de l'anisotropie magnétique

Phase du Co	a (Å)	c/a	T _C (K)	M _S (emu/cm ³)	μ (μ _B)	K ₁ (10 ² KJ/m ³) (10 ⁶ erg/cm ³)	K ₂ (10 ² KJ/m ³) (10 ⁶ erg/cm ³)
Co hcp	2.51	1.62	1360	1390	1.72	440 4.40	130 1.3
Co cfc	3.54	–	1388	1370	1.75	-52 -0.52	13 0.13

Tableau I.1 – Grandeurs caractéristiques du Cobalt à température ambiante et pour deux structures cristallines différentes, hexagonale (hcp) et cubique (c.f.c.) : a et c, paramètres de maille ; T_C, température de Curie ; M_S, aimantation à saturation à 300 K ; μ, moment par atome ; K₁ et K₂, constantes d'anisotropie du premier et du second ordre.

déformation du réseau cristallin sous l'action d'une contrainte extérieure induit une modification des propriétés magnétiques. Cette déformation peut même altérer la direction d'aimantation du matériau. Dans le cas de films minces, il existe souvent une différence entre le paramètre de maille du film et celui du substrat, ce qui peut induire des contraintes élastiques à l'interface. Celles-ci dépendent non seulement de la différence de paramètre de maille mais aussi de l'épaisseur déposée. En effet, les contraintes peuvent relaxer au-delà d'une certaine épaisseur [JBdBdV96]. L'énergie par unité de volume associée à cet effet s'exprime par :

$$E_{me} = K_{me} \cos^2 \theta \quad (\text{I.5})$$

Avec $K_{me} = \frac{3}{2} \lambda E_A \sigma$, σ correspondant au désaccord de maille par rapport à la valeur du massif, λ la constante de magnétostriction qui peut être soit positive ou négative, E_A le module d'Young relatif au dépôt. En considérant le cas d'un film mince l'expression I.5 devient proportionnelle à $1/t$ avec t l'épaisseur de la couche considérée. La nouvelle énergie magnétoélastique, dépendant de l'épaisseur de la couche, s'exprime alors par [CB88] :

$$E_{me} = \frac{3}{2} \lambda E_A t_c \eta / t \quad (\text{I.6})$$

η est le désaccord de maille entre les deux éléments adjacents, t_c est l'épaisseur critique au delà de laquelle le désaccord de maille est énergétiquement favorisé. En fait, les contraintes dans les films peuvent être induites par diverses sources. Parmi ces dernières se trouvent les différences de coefficients de dilatation thermique, les déformations intrinsèques provoquées par la nature du processus de dépôt, et enfin les paramètres de maille modifiés dus aux couples de couches adjacentes considérés. Pour des épaisseurs faibles (~ 30 - 50 Å), bien que les constantes magnétoélastiques soient grandes, l'énergie d'anisotropie magnétoélastique est très faible par rapport aux autres contributions. Nous la supposons négligeable dans la suite du manuscrit.

3.5 L'énergie Zeeman

L'énergie Zeeman décrit l'interaction entre les moments magnétiques (reliés à $\vec{M}$) et le champ magnétique externe $\vec{H}$, en fonction de leur orientation respective. Cette énergie s'écrit simplement :

$$E_z = -\vec{H} \cdot \vec{M} = -H \cdot M_s \cos(M, H) \quad (\text{I.7})$$

3.6 Les contributions de volume et de surface

Parmi toutes les sources d'anisotropie, la source naturelle d'anisotropie est l'anisotropie de forme de l'objet considéré. Un objet allongé verticalement (horizontalement) aura tendance à garder son aimantation suivant l'axe vertical (horizontal). L'anisotropie magnétique est fortement liée à la symétrie cristalline et la forme des échantillons. Une expression générale (qui prend en compte toutes les contributions citées ci haut) de l'énergie d'anisotropie, dans le cas d'une orientation donnée de l'aimantation $\vec{M}$ définie par rapport aux axes du cristal, est une fonction complexe. Et son expression sera d'autant plus complexe que la symétrie globale du système sera basse. Cette expression peut s'écrire de la manière suivante :

$$E = -K \cos^2 \theta \quad (\text{I.8})$$

Dans cette expression, E correspond à l'énergie dépendant de l'angle θ (angle entre $\vec{M}$ et $\vec{n}$, voir Fig. I.3). Ici, K est la constante d'anisotropie caractérisant la force de l'anisotropie du premier ordre. Ce terme K est la constante d'anisotropie par unité de volume, incluant toutes les contributions, et est appelé anisotropie effective K_{eff} .

Dans les couches minces, l'abaissement du symétrie à une interface modifie fortement cette contribution K_{eff} par rapport au volume. Ce qui donne une anisotropie d'interface comme l'avait prédit Néel en 1954 [Nee54]. Ceci pousse à distinguer deux contributions distinctes dans les cas de couches et multicouches, une première contribution de surface ou interface K_s (J/m²) et une seconde de volume ou massif K_v (J/m³) [DdBdJ87]. La somme de ces deux contributions donne K_{eff} :

$$K = K_{eff} = K_v + 2K_s/t \quad (\text{I.9})$$

Dans cette expression t correspond à l'épaisseur de la couche ferromagnétique et le facteur 2 représente les deux côtés de la couche, en les supposant identiques car en sandwich avec le même élément [voir atomes en rouges sur Fig.I.4(a)]. K_s est l'anisotropie de surface ou interface provenant de ces atomes localisés aux deux interfaces. Cette expression est utilisée fréquemment expérimentalement pour déterminer K_v et K_s . En effet, en traçant la fonction $K \cdot t$ versus t, on obtient une fonction affine comme illustré sur la figure I.4(b) : La pente négative correspondant à K_v , ce qui indique que $K_v < 0$, et l'ordonnée à l'origine fournit $2K_s$. Ainsi, la direction de l'anisotropie dépendra de l'épaisseur de la couche ferromagnétique. Lorsque l'épaisseur augmente, $K \cdot t < 0$, l'aimantation est dans le plan de la couche. Par contre, la diminution de l'épaisseur conduit à $K \cdot t > 0$, l'aimantation

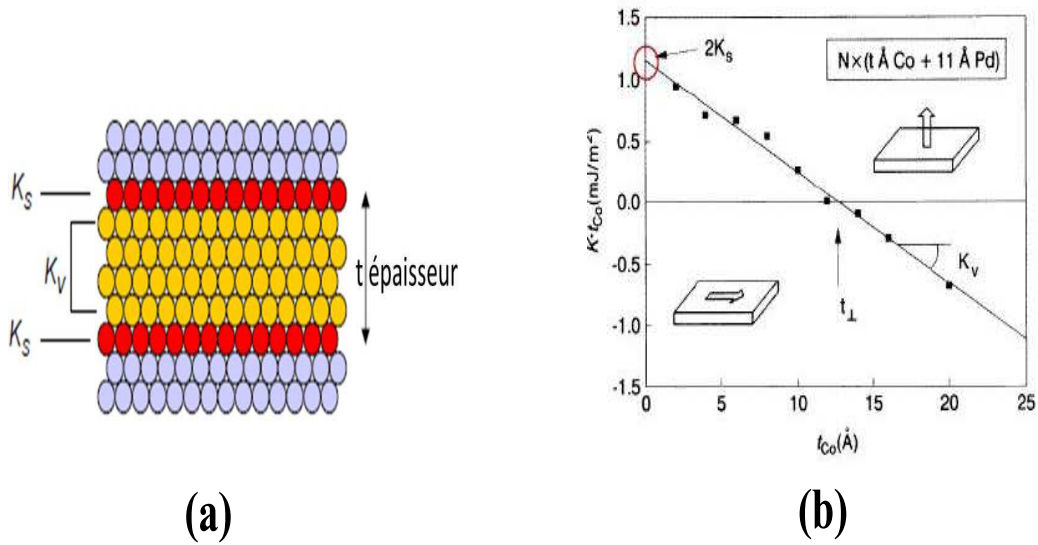


Figure I.4 – (a) Contributions des constantes d'anisotropie de volume (K_v) et de surface et d'interface (K_s) à la constante d'anisotropie totale K dans le cas des couches minces. L'épaisseur t désigne l'épaisseur de la couche magnétique. (b) Variation du produit $K \cdot t_{Co}$ en fonction de l'épaisseur de cobalt t_{Co} d'une multicouche $[Co(t_{Co})/Pd(11 \text{ Å})]_N$. L'ordonnée à l'origine donne $2K_s$ et la pente donne la contribution de volume K_v . Données tirées de den Broeder al [dBHB91].

est alors hors du plan des couches. Ceci est illustré sur la figure I.4(b) où $\vec{M}$ est dessiné par rapport au plan de la multicouche. Ainsi, dans les matériaux massifs, les énergies magnétocristalline et magnétostatique sont les principales sources d'anisotropie. Ce qui amène bien souvent $K \cdot t < 0$ et un axe de facile aimantation planaire. Et dans le cas de particules fines ou de couches minces, d'autres types d'anisotropies vont prendre le dessus telles que l'anisotropie de forme et l'anisotropie de surface [DDE97]. Et les faibles valeurs d'épaisseur de couches magnétiques peuvent induire une forte anisotropie perpendiculaire (grâce au terme K_s/t prépondérant devant $-K_v$).

4 Détermination expérimentale de l'énergie d'anisotropie.

L'anisotropie magnétique est un paramètre très important dans le cadre de la caractérisation des matériaux utilisés dans les applications industrielles, tels que supports d'enregistrement magnétiques. Plusieurs méthodes existent pour mesurer et extraire l'anisotropie de nanostructures magnétiques. Les méthodes par magnétométrie de laboratoire permettent à partir des cycles d'hystérésis de remonter à ces paramètres fondamentaux de champ d'anisotropie et de constante d'anisotropie. Citons les magnétomètres classiques de type SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), VSM (Vibrating Sample Magnetometer), VSM-SQUID (couplant les deux techniques précédentes) ou AGFM (Alternating Gradient Force Magnetometer) qui fournissent des cycles d'hystérésis suivant 2 configurations facile et difficile d'aimantation. En effectuant la différence de travail (voir Eq. I.12 plus bas de la section 4.1 suivante) entre ces deux configurations, la constante

effective d'anisotropie est estimée. Par ailleurs, des méthodes dérivées par VVSM (Vector Vibrating Sample Magnetometer) [SC06] ou de magnétomètre de couple [RDdAM12], via des mesures angulaires, permettent également de parvenir aux constantes d'anisotropie (ainsi que sa variation angulaire). Enfin, des méthodes indirectes de résonance ferromagnétique (FMR, FerroMagnetic Resonance) permettent également de remonter à la constante d'anisotropie [ZZW⁺11]. Pour notre part, nous nous sommes plutôt focaliser sur des mesures d'Effet Hall Extraordinaire (EHE) en fonction du champ magnétique couplées à un modèle analytique que nous présenterons à la section 4.3 (voir Eq. I.19 plus bas).

4.1 Détermination par la méthode d'aire

L'anisotropie magnétique est déterminée par des mesures effectuées sous champ magnétique selon différentes directions de l'échantillon. De plus, l'aimantation tend à se positionner suivant certaines directions privilégiées grâce à la connaissance précise de l'anisotropie $E_a(\theta, \varphi)$, où θ et φ sont les coordonnées de la [figure I.3](#). En effet, l'expression générale de cette énergie magnétique E_a dans un échantillon en fonction du champ magnétique H appliqué s'écrit :

$$E_a(\varphi, \theta) = (-K_i + \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2) \cos^2 \theta - \mu_0 M_s H \cos(M, H) \quad (\text{I.10})$$

Cette expression rassemble toutes les sources énergies énumérées à la section 3 précédente. K_i contient le terme du premier ordre de l'anisotropie intrinsèque sauf celle de l'anisotropie de forme, le second terme étant l'anisotropie dipolaire. Quand au dernier terme, il s'agit de la dépendance entre le champ magnétique et l'aimantation (énergie Zeeman). En effet, suivant la direction du champ magnétique appliqué selon l'axe facile ou difficile, le terme d'aimantation $M_s \cdot \cos(M, H)$ cherchera une minimisation (point d'équilibre). Le premier terme entre parenthèse de l'équation I.10 est la constante d'anisotropie uniaxiale effective notée (K_{eff}) et son expression est [CKLF92] :

$$K_{eff} = K_u - 2\pi M_s^2 + 2K_s/t \quad (\text{I.11})$$

dont le signe détermine le type d'aimantation préférentielle (axe facile) à l'équilibre avec un état d'anisotropie soit planaire soit hors du plan des couches :

► Si l'axe facile est hors du plan des couches, $\theta=0$. Ainsi, à l'équilibre, $\vec{M} // \vec{n}$ (normale de l'échantillon) $\Rightarrow K_{eff} > 0$. L'aimantation est perpendiculaire au plan de la couche et présente généralement une structure en monodomains, comme dessiné par exemple sur [Fig. I.5\(c\)](#) dans le cas de large domaines magnétiques. L'alternance de domaines aimantés plus petits up ($\uparrow$) et down ($\downarrow$) permet de minimiser l'énergie magnétostatique du système comme sur la [figure I.5\(b\)](#). Pour un champ appliqué supérieur au champ coercitif (champ de retournement), l'aimantation de chaque domaine est égale à l'aimantation à saturation M_s .

► Si l'axe facile est dans le plan des couches $\theta=\pi/2$. Ainsi, à l'équilibre, $\vec{M} \perp \vec{n} \Rightarrow K_{eff} < 0$. L'aimantation est dans le plan de la couche. Par contre, pour des couches d'épaisseur supérieure à quelques nanomètres, il se développe une structure en "rubans" dans lesquels

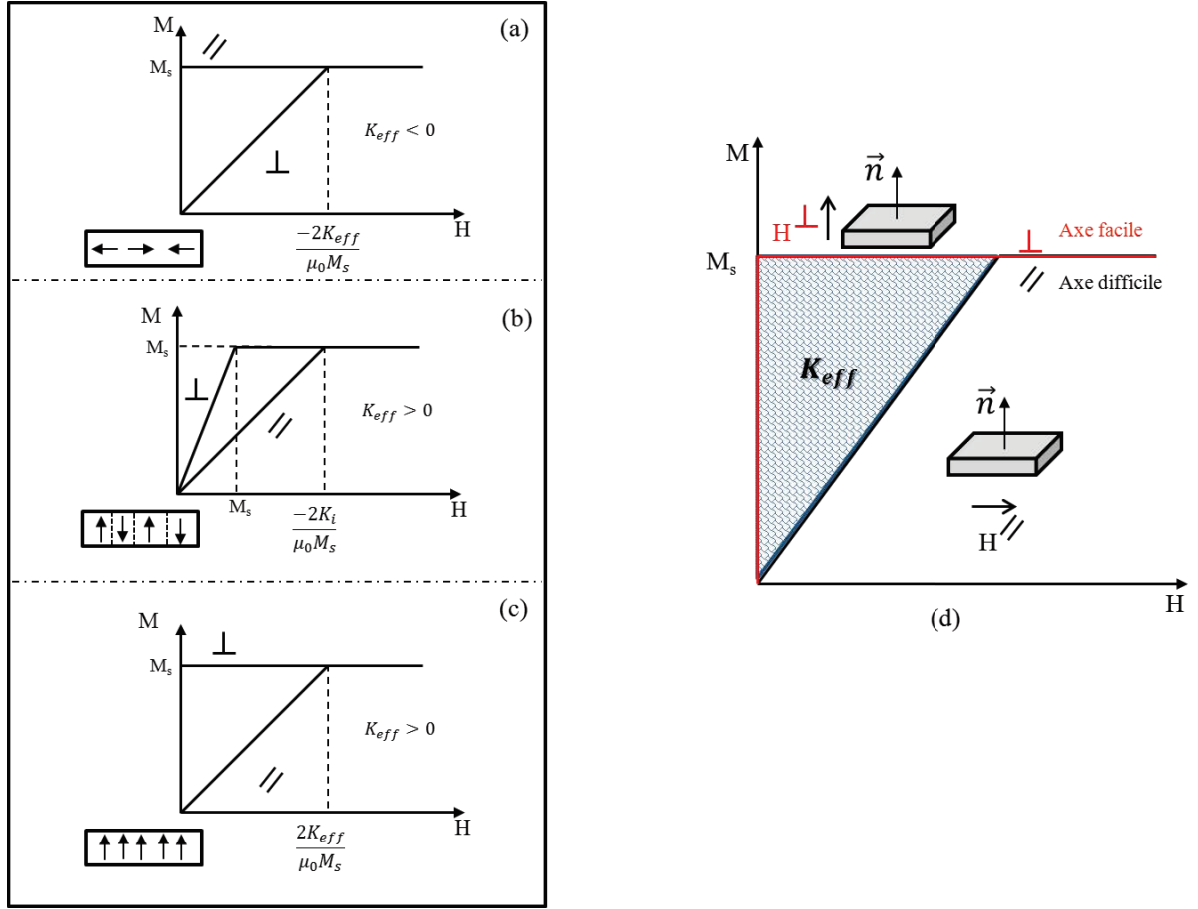


Figure I.5 – A gauche : Courbes d'aimantation M suivant le champ magnétique H dans le cas de couches magnétiques à aimantation spontanée. (a) : Aimantation planaire avec $K_{eff} < 0$. (b) et (c), $K_{eff} > 0$: Aimantation hors du plan avec domaines magnétiques de petites tailles et alternés $\uparrow$ et $\downarrow$ [(b)] et de plus grandes tailles [(c)]. Dans chaque cas le champ est appliqué dans la direction parallèle (//) ou perpendiculaire ($\perp$) aux plans de couches comme indiqués sur les graphes. L'expression du champ d'anisotropie, correspondant au champ de saturation de la situation difficile, est indiquée sur chacun de ces 3 graphes. A droite, (d) : Différence de travail (zone hachurée) pour amener à saturation l'aimantation de la couche pour une direction de champ magnétique perpendiculaire ($\perp$, ici axe facile) et planaire (//, axe difficile). La zone hachurée donne accès à K_{eff} via l'équation I.12.

l'aimantation pointe alternativement vers une face puis l'autre. Cette structure ressemble à la structure en domaines des matériaux à forte anisotropie perpendiculaire, mais les parois y sont plus larges.

En résumé, l'énergie d'anisotropie magnétique peut être déterminée à partir de la mesure d'un cycle en fonction du champ dans deux configurations, dans le plan (//) et hors du plan ($\perp$) des couches. Ainsi de la minimisation de l'énergie d'anisotropie totale (Eq. I.10), il existe un état d'équilibre. Cet état est donné par les 2 mesures en axe facile et en axe difficile pour les deux configurations de champ magnétique. Or, on peut estimer le travail nécessaire pour aimanter la couche mince à partir de l'état désaimanté ($H=0$) jusqu'à son aimantation à saturation (M_s) qui n'est autre que la constante effective K_{eff} :

$$W_m = \int_{axe\ facile} M dH - \int_{axe\ difficile} M dH = \int_{H=0}^{H=H_s} \Delta M dH = K_{eff} \quad (I.12)$$

Le travail nécessaire à l'aimantation de la couche est l'aire comprise entre la courbe d'aimantation $M(H)$ en situation difficile et l'axe des ordonnées $M=M_s$ [Fig. I.5(d)]. Dans le cas où l'anisotropie est uniaxiale, l'énergie d'anisotropie ou plus exactement la constante d'anisotropie K_{eff} se déduit donc de l'aire entre ces deux mesures (facile et difficile aimantation). Dans le cas de couches à anisotropie perpendiculaire, K_{eff} est estimé à partir de la différences d'aires entre celle mesurée en perpendiculaire (aire plus petite) et celle en planaire (aire plus grande) [voir Fig. I.4(d)]. Une fois estimé K_{eff} , on peut remonter au champ d'anisotropie H_A . Comme montré sur le graphe de la figure I.4(c), H_A est obtenu grâce au champ de saturation de la mesure en axe difficile (champ planaire), il s'exprime par $H_A=2K_{eff}/\mu_0 M_s$ (uniquement au premier ordre).

4.2 Détermination par la méthode d'extrapolation de la pente

Cette méthode est souvent utilisée pour des mesures par Effet Hall Extraordinaire (EHE) en configuration de champ magnétique planaire. On enregistre initialement $EHE_z(H) \sim M_z$ en champ magnétique perpendiculaire afin d'initialiser l'aimantation perpendiculaire du système (aimantation rémanente). On obtient par exemple la figure I.6(a) pour une tricouche Pt/Co/AlO_x brute de dépôt et pour une temps d'oxydation de 55 s de la couche d'aluminium [axe facile $\perp$ et mesure à $T=25$ K]. Puis on oriente le champ magnétique quasiment dans le plan des couches et on mesure à nouveau $EHE_z(H) \sim M_z$ (axe difficile $\parallel$, voir figure I.6(b)). Le champ sort légèrement du plan des couches (à $1-3^\circ$ près) afin d'obtenir une rotation cohérente de l'aimantation du matériau. On privilégie alors un retournement de l'aimantation du côté où pointe le champ magnétique [PJM⁺92]. Pour la figure I.6(b), les data sont normalisées par rapport à la valeur maximale (la lettre m de m_z désigne la composante positive de l'aimantation dans le plan des couches, avec $0 < m_z < 1$). Comme le champ d'anisotropie correspond au champ de saturation de la mesure en axe de difficile aimantation, il nous faut estimer m_x (dans le plan des couches) plutôt que m_z . Ainsi, on calcule $m_x = [1 - m_z^2]^{0.5}$ où m_x désigne la composante de l'aimantation dans le plan des couches. On obtient alors la figure I.6(d). Si l'on regarde de près la figure I.5(c) et cette figure I.6(d), on peut en première approximation linéaire extrapoler le champ d'anisotropie en prolongeant le régime $m_x \sim H$ jusqu'à l'axe vertical $m_x=1$ (la saturation), et ainsi extraire le champ d'anisotropie H_A . On trouve $H_A=19.8$ kOe par cette méthode d'extrapolation de la pente. Cette pente a des limites : (i) pour un régime non linéaire de m_x suivant H ; (ii) Une saturation en champ magnétique non atteinte; (iii) On ne tient pas compte de la contribution des hauts champs magnétiques (sous-estimation de H_A); (iv) On n'a pas accès aux 2 constantes d'anisotropie du premier et du second ordre; (v) On ne contrôle pas l'effet de cette désorientation angulaire.

4.3 Détermination par un modèle analytique

Dans la littérature, la minimisation de l'équation I.10 est effectuée au moyen d'un programme de simulations informatiques et seul le résultat des fits est donné dans les articles comme la référence [PJM⁺92]. Pour notre part, nous avons développé une méthode analytique exacte qui nous a permis de faire des ajustements de mesures EHE en champ magnétique planaire tout au long de nos travaux. Cette méthode présente une originalité par rapport aux méthodes usuelles (méthode d'extrapolation linéaire). C'est une méthode alternative pour extraire du cycle d'hystérésis le champ d'anisotropie H_A , mais également

les constantes d'anisotropie du premier K_1 et du second ordre K_2 . On tient également compte de toute la gamme de champs magnétiques et de la désorientation angulaire. L'énergie du système est en fait donnée par la somme des différentes sources d'anisotropie magnétique, et se généralise à partir de l'équation I.10 :

$$E_{Totale}(\theta, \phi) = -\mu M_S H \cos(\theta - \phi) + (K_1 - \frac{1}{2}\mu_0 M_S^2) \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (I.13)$$

Où K_1 et K_2 sont respectivement les constantes d'anisotropie du premier et du second ordre. Pour rappel, $\theta = (\vec{n}, \vec{M})$ et $\phi = (\vec{n}, \vec{H})$ avec $\vec{n}$ la normale au plan (voir Fig. I.3).

A l'équilibre, l'énergie totale est réduite au minimum, ce qui nous donne le couple nul à cette position soit $T = \frac{\delta E}{\delta \theta} = 0$. Ainsi :

$$-(K_1 + K_2) \sin 2\theta + (K_2/2) \sin 4\theta = \mu_0 M_S H \sin(\theta - \phi) \quad (I.14)$$

L'expression de gauche est le couple exercé sur l'aimantation $\vec{M}$ par le cristal, et celle de droite est le couple exercé sur $\vec{M}$ par le champ magnétique appliqué $\vec{H}$. Sans que l'on néglige aucun des termes, après quelques calculs il découle :

$$-\mu_0 M_S H \sin(\theta - \phi) = -2(K_1 + K_2)m_x \cdot m_z + 2K_2 m_x \cdot m_z (1 - 2m_x^2) \quad (I.15)$$

Nous précisons à nouveau que m_x et m_z désignent les composantes d'aimantation **normalisées** respectivement planaire et perpendiculaire. L'idée centrale est que l'on tire une expression du champ magnétique **H en fonction de m_x** :

$$\mu_0 H = \frac{-2(K_1 + K_2)m_x + 2K_2 m_x (1 - 2m_x^2)}{M_S (\sin \theta \cos \phi - \cos \theta \sin \phi)} \quad (I.16)$$

A nouveau, en remplaçant l'angle θ via les relations : $m_x = \sin(\theta) \cdot M_S$ et $m_z = \cos(\theta) \cdot M_S$

$$\mu_0 H = \frac{-2(K_1 + K_2)m_x + 2K_2 m_x (1 - 2m_x^2)}{M_S (m_x \cos \phi - m_z \sin \phi)} \quad (I.17)$$

Ou encore en ne faisant qu'apparaître que du $\sin \phi$ et du m_x :

$$\mu_0 H = \frac{-2(K_1 + K_2)m_x + 2K_2 m_x (1 - 2m_x^2)}{M_S [m_x \frac{\sqrt{1 - \sin^2 \phi}}{\sqrt{1 - m_x^2}} - \sin \phi]} \quad (I.18)$$

Dans cette dernière équation, on pose $A = 2(K_1 + K_2)/M_S$, $B = 2K_2/M_S$ et $C = \sin \phi$. Dans la configuration planaire, en pratique on doit avoir $\phi \sim \pi/2$, ce qui conduit à $\sin(\phi) \sim 1$. Ainsi on obtient finalement une expression analytique exacte du champ magnétique appliqué H en fonction de m_x avec 3 paramètres d'ajustements (en fait 2 car l'angle ϕ est proche de $\pi/2$) :

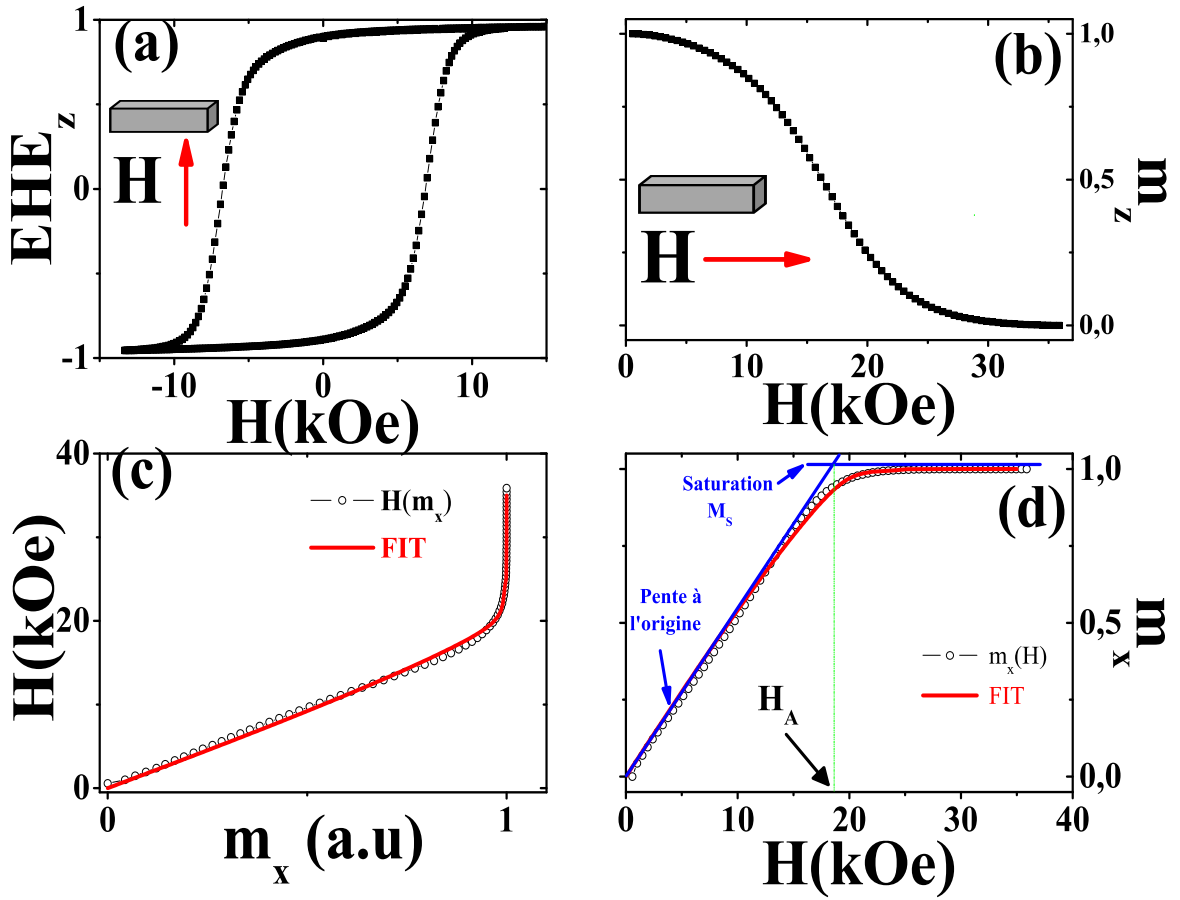


Figure I.6 – Cycles d’aimantation obtenu par Effet Hall Extraordinaire EHE en champ magnétique H perpendiculaire (a) puis en champ magnétique planaire (b). Ici, m_z désigne la composante d’aimantation alignée suivant la perpendiculaire aux plans des couches. Il s’agit de mesures à $T=25$ K d’une tricoche Pt/Co/ AlO_x brute de dépôt et oxydée pour un temps d’oxydation de 55 s. (c) et (d) : $H(m_x)$ et $m_x(H)$ où m_x représente la composante d’aimantation alignée parallèlement aux plans des couches. On a bien sûr $m_x^2 + m_z^2 = 1$. Un modèle analytique permet d’estimer le champ d’anisotropie H_A , voir Eq. I.19 ($H_A=21.5$ kOe par le fit en trait continu). Une méthode d’extrapolation linéaire est également indiquée, conduisant à un champ $H_A=19.8$ kOe.

$$H(m_x) = \frac{[(Am_x) - (Bm_x(1 - 2m_x^2))]}{C - m_x \frac{\sqrt{1-C}}{\sqrt{1-m_x^2}}} \quad (\text{I.19})$$

Ainsi ce modèle nous permettra d’extraire le champ d’anisotropie qui n’est autre que le premier paramètre d’ajustement A . Et des valeurs du second paramètre d’ajustement B combiné avec A , on déduit les deux constantes d’anisotropie K_1 et K_2 . En représentant la fonction champ magnétique H en fonction de m_x toujours pour la tricoche Pt/Co/ AlO_x oxydée à 55 s de temps d’oxydation de la couche d’aluminium et brute de dépôt, ce modèle a été appliqué. Les données figurent par des points alors que l’ajustement apparaît en trait continu sur la [figure I.6\(c\)](#). En inversant alors H et m_x , on trace m_x versus H avec le fit, c’est ce qui apparaît sur [Fig. I.6\(d\)](#). Cet ajustement est de bonne qualité. Nous estimons alors $H_A=21.5$ kOe par ce modèle. Cette valeur est relativement proche de celle déterminée par la méthode d’extrapolation linéaire (19.8 kOe, moins de 8% d’écart). En outre on extrait de

cet ajustement $K_1 = 1.3 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$ et $K_2 = 8.7 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$. On remarque les fortes valeurs de K_1 et H_A à cette température de 25 K, on reviendra sur ce point dans le [chapitre IV](#). On utilisera dans la suite de ce travail cette méthode analytique d'ajustement. Et pour valider notre modèle, on a systématiquement vérifié la valeur du champ d'anisotropie par la méthode d'extrapolation linéaire.

5 Exemples de systèmes multicouches à axe d'anisotropie perpendiculaire

5.1 Différents types de multicouches de nanostructures à axe perpendiculaire

L'anisotropie perpendiculaire magnétique (PMA pour Perpendicular Magnetic Anisotropy) a été mise en évidence par l'équipe de Gradman en 1968 [\[GM68\]](#) sur quelques monocouches de NiFe(111) sur Cu(111). Une décennie plus tard cette même propriété est observée sur les multicouches Co/Pd par Carcia et al [\[CMA85\]](#). L'un de aspects les plus intéressants et intrigants pour ce genre de multicouches est la réduction de symétries à l'interface, contribuant à l'anisotropie totale [\[Nee63\]](#) (voir [figure I.4](#) en raison des faibles épaisseurs sub-nanométriques des couches magnétiques). Par la suite, et surtout dans les années 80-90, les intérêts se sont portés sur les structures à bases de multicouches métalliques. Ces travaux se sont concentrés sur les multicouches associant métal magnétique et non magnétique dans le but d'obtenir la plus forte PMA (fort champ d'anisotropie pour une aimantation spontanément perpendiculaire). Ces différents travaux ont mis en évidence un nombre limité de combinaisons métal magnétique/non magnétique induisant une forte PMA, et cela pour des orientations cristallographiques particulières. Citons comme exemples Co/Pt(111) ou Co/Pd(111).

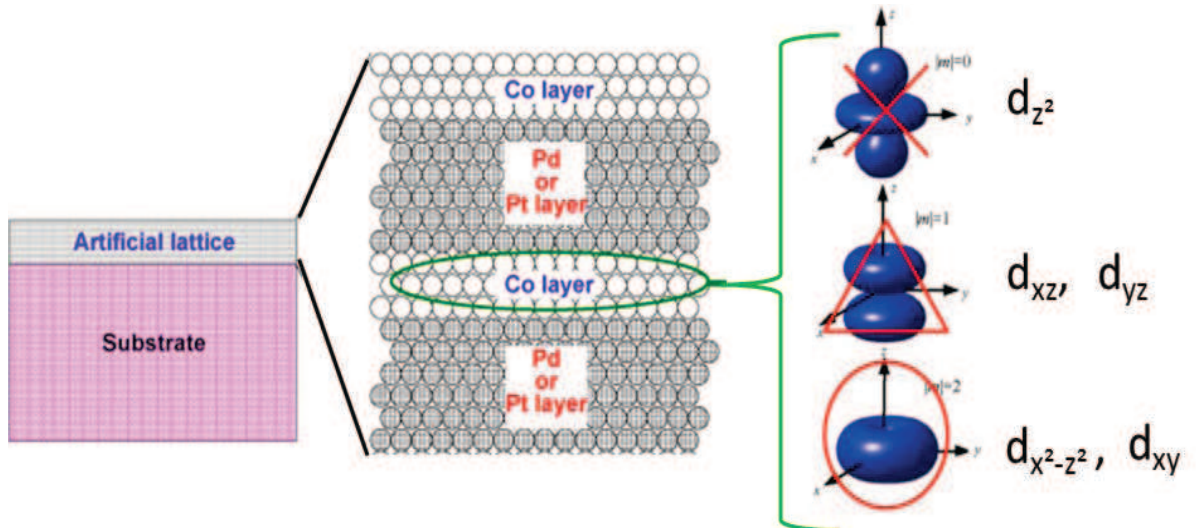


Figure I.7 – A gauche : Vue agrandie à l'interface Co/Pt ou Co/Pd et forme de liaison chimique. A droite : symétrie de la fonction d'onde, des électrons 3d du Co et leur contribution à l'anisotropie magnétique perpendiculaire. Pour cela, voir Fig. I.8 montrant une forte PMA pour les états $m=2$ ($3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$).

Dans le même axe de recherches, plusieurs autres multicouches à base de Cobalt ont vu le jour : Co/Pt [Car88], Co/Au [dBKvdMH88], Co/Ru [STM91] ou encore Co/Ir [dBBH91]. Ce phénomène a été pointé phénoménologiquement. L'origine interfaciale est attribué principalement à la source d'anisotropie magnétocristalline [DKS90, DKdB92]. Il faut garder à l'esprit que cette anisotropie magnétocristalline est due aux couplages spin-orbite (voir section 3.3). La PMA rapportée dans le cas de multicouches Co/X (X=Pt, Pd et Au) provient de l'utilisation d'une couche de métal lourd (ayant une forte couplage spin-orbite) présente à l'interface avec le Co. Dans la section 5.2 suivante, nous développerons ce point précis. Selon cette observation, la présence de métaux lourds à l'interface MM/MN est essentielle pour obtenir une PMA de qualité. Le platine constituera notre choix.

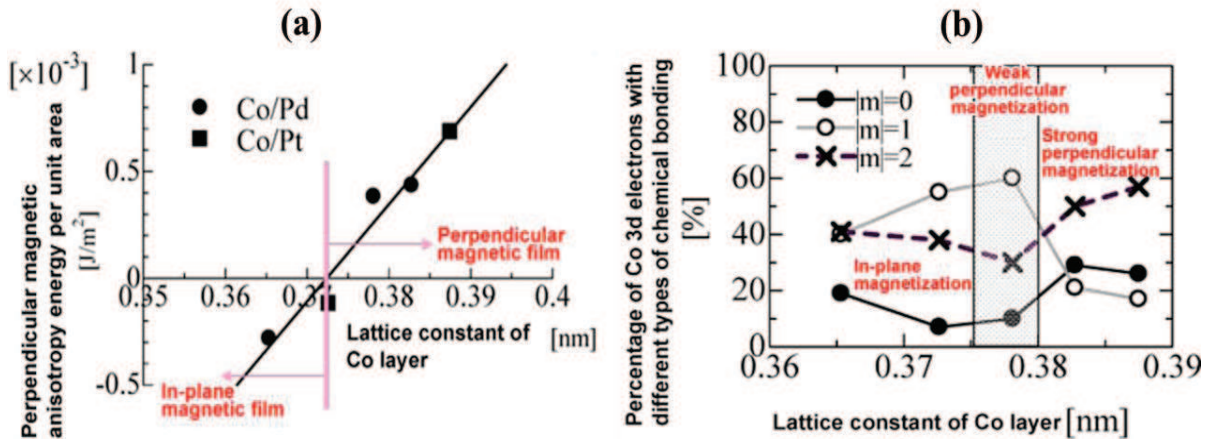


Figure I.8 – (a) : Évolution de l'énergie d'anisotropie de la structure bicouche $\text{Co}_{8\text{\AA}}/\text{Pt}_{x\text{\AA}}$ ou $\text{Co}_{8\text{\AA}}/\text{Pd}_{x\text{\AA}}$ avec $x=(8-40)$ Å, en fonction du paramètre de maille dans une réseau cfc [OIS+10]. (b) : Pour les mêmes structures, rapports d'occupations des états $|m|=0, 1$, et 2 de spin dans les électrons 3d du Co en fonction du paramètre de maille. Pour un gamme de paramètre de maille donnée, $(0.37-0.39)\text{\AA}$, une forte PMA est espérée pour les états $m=2$, $3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$.

5.2 Origine de la PMA dans les multicouches Co/X

Même si l'origine de la PMA dans les multicouches [CMA85, GM68] semble être globalement comprise, il reste quelques zones d'ombres. La combinaison du métal magnétique (Co) avec un métal lourd tels que Pt, Pd et Au montre une très forte anisotropie perpendiculaire (évoqué à la figure I.7). C'est pour cela que des études intensives et accrues se sont portées sur ce type de structures en menant de pair la compréhension fondamentale des mécanismes microscopiques et macroscopiques expliquant la PMA. En effet, les études théoriques ont mis en évidence l'interaction (hybridation) interfaciale entre les couches magnétique et non-magnétique, et une très forte PMA lorsque le métal non-magnétique est *en dessous* de la couche magnétique. L'anisotropie magnétique est portée principalement par le couplage spin-orbite. Le moment magnétique orbital m_{ORB} joue habituellement un rôle minime dans le cas de matériaux de transition de types 3d. Mais en fait, il joue un rôle crucial dans l'origine de la PMA. Dans le cas d'interfaces de type Co/X (avec $X=\text{Pt}, \text{Pd}$), une connexion très forte a été mise en évidence entre l'hybridation $5d-3d$ localisée à l'interface Co/X. En conséquence, le moment orbital m_{ORB} revêt une importance majeure

dans l'établissement de la PMA. Les travaux de Bruno [Bru89] ont mis à la lumière une relation qui relie l'énergie d'anisotropie au moment orbital. Ainsi l'énergie d'anisotropie induite par le couplage **Spin-Orbite** dans un système uniaxial s'exprime par :

$$\Delta E(n) = -\frac{G}{H} \frac{\xi}{4\mu_0} (m_{ORB}^\perp - m_{ORB}^\parallel) \quad (\text{I.20})$$

Où G/H dépend du détail de la structure de bande (0.2 pour Co [WSN⁺95]) et ξ est la constante de couplage spin-orbite égale à 0.05 eV. Les études des analyses théoriques de décomposition des orbitales 3d de chaque nombre quantique ($|m|=0, 1, 2$) [OIS⁺10] ont montré que les différents états ne contribuent pas de la même manière à la PMA. C'est ce qui ressort des figures I.8(a) et I.8(b). Ainsi l'état $|m|=1$ ($3d_{xz}, 3d_{yz}$) contribue à la PMA lorsque l'anisotropie passe de planaire à perpendiculaire. En revanche, l'état $|m|=2$ ($3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}$) permet de remonter les valeurs de moments orbitaux (Eq. I.20), et contribue fortement à rehausser la PMA [KHY96] (voir figure I.8).

En conclusion, la PMA à l'interface Co/X (avec X=Pt,Pd) est due à l'effet combiné d'hybridation 3d-5d et de couplage spin-orbite :

- Dans la couche de Co, cela se traduit par un dédoublement des orbitales de planaire à hors du plan. Ce qui favorise le passage d'orbitales de basse énergie vers des orbitales hors du plan.
- Dans la couche de Pt, le moment magnétique à l'interface de Pt s'aligne avec le moment magnétique Co. Et il est possible de mesurer un moment localisé à l'interface au niveau de la couche de platine.

5.3 Différents types d'alliage à axe perpendiculaire

Il n'est pas question dans ce paragraphe de faire une bibliographie exhaustive sur ce thème. Dans un premier temps, avons mis le doigt sur le rôle très important de l'anisotropie magnétique des interfaces Co-Pt (ou Co-Pd). L'objectif ici est de pointer également l'influence du développement relativement récent de l'anisotropie magnétique perpendiculaire. Les alliages de types binaires M_xP_{1-x} où $M=(\text{Fe},\text{Co})$ et $P=(\text{Pt},\text{Pd})$ [STTH04, WMF⁺00, KHO⁺95, SOMT07] présentent d'intéressantes propriétés magnétiques qui en font deux des candidats sérieux pour de futurs média d'enregistrement. Ces types d'alliage, composés d'un métal 3d ferromagnétique et paramagnétique 5d, ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur grande stabilité chimique et grande anisotropie magnétique. Tous ces alliages chimiquement ordonnés présentent des structures d'équilibre différentes. Ces structures sont fonction de la stoechiométrie de composition et des conditions de préparation. En général, les propriétés magnétiques d'un alliage ordonné sont intrinsèquement liées à son degré d'ordre.

Ainsi trois types de phase existent (globalement) : **L1₀**, **L1₂** et **A1**. La phase **L1₂** est cubique à faces centrées (cfc) avec une stoechiométrie $M_{25}P_{75}$ (ou $M_{75}P_{25}$), où les atomes minoritaires occupent les coins du cube tandis que les atomes majoritaires occupent les faces du cube (voir Fig. I.9). La structure la plus populaire dans la technologie d'enregistrement est la phase équiaatomique **L1₀**. Cette dernière structure est quadratique à faces centrées (fct), où la symétrie cubique est rompue en raison de la superposition des plans alternés de chaque espèce chimique le long de l'axe tétragonal (axe c). La phase cubique à faces centrées **A1** (également équiaatomique) est une structure chimiquement désordonnée

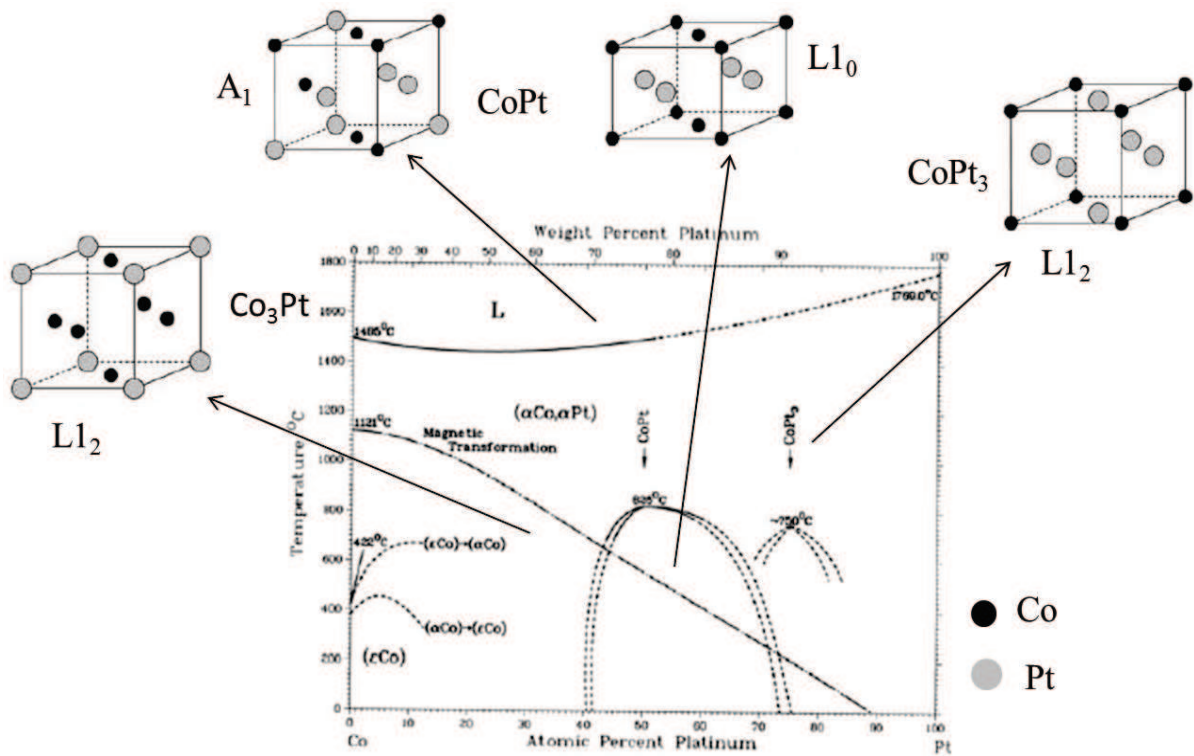


Figure I.9 – Diagramme d'équilibre de phase de l'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ [Mas90] et les différentes structures cristallographiques possibles.

dans laquelle les atomes de l'un ou l'autre des éléments occupent aléatoirement les sites du réseau (voir Fig. I.9).

La phase L1_0 fut découverte pour l'alliage Co-Pt par Jellinghaus [Jel36] en 1936, sans qu'il ait pourtant pu la mettre en évidence. Par la suite, les travaux de R. Hultgren et al. [HJ41], J. B. Newkirk et al. [NGMS50] et d'autres [KSNA99] ont confirmé l'existence de cette phase pour d'autres alliages comme FePd, FePt, ou encore MnAl. Il est clair que l'anisotropie uniaxiale élevée trouve son origine dans le fort couplage **spin-orbite** des atomes de Pt. L'hybridation importante des bandes d du platine avec les bandes d fortement polarisées du cobalt est à l'origine de cette forte anisotropie.

En revenant à l'alliage de CoPt, la phase cristalline de l'alliage binaire entre le Co et Pt peut être globalement de 3 types, i.e. $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ avec $x=0.25, 0.5$ et 0.75 . La phase cubique L1_2 est de stœchiométrie $x=0.25$ et 0.75 , et la phase quadratique L1_0 possède une composition $x=0.5$. Toutefois d'autres compositions peuvent également exister comme $x=0.2, 0.3 \dots 0.9$. Dans ce cas deux types de phases peuvent coexister. Il a été rapporté que l'hybridation entre les orbitales Co $3d$ et Pt $5d$ est améliorée lors de fabrication de l'alliage. Ceci entraîne une perte des électrons de niveau d de Pt et un gain d'électrons au niveau d de Co. L'hybridation renforcée dans l'alliage amène à un transfert de charge net du Co vers le site du Pt conformément aux prédictions basées sur l'électronégativité [LRWL03].

Ces alliages peuvent résulter soit directement de l'élaboration chimique ou de dépôt de deux éléments en couche (i.e Co et Pt) suivi de recuit thermique. Afin de bien comprendre nos travaux de thèse, et comme développé ci dessous (voir section 8), on étudiera dans nos structures des alliages de type cobalt-platine et cobalt-oxygène induits par des processus

d'oxydation plasma et/ou de recuit thermique ex-situ.

6 Choix de l'oxydation comme levier d'anisotropie

6.1 Origine de l'anisotropie dans l'interface FM / Oxyde

Dans l'idée d'associer les propriétés de **jonctions tunnels magnétiques** (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction) associant ferromagnétique et isolant, et **anisotropie magnétique perpendiculaire**, il a été mis en évidence une PMA pour des interfaces ferromagnétiques/oxydes au sein du laboratoire Spintec dans le cas de plusieurs système de couple ferromagnétiques/isolants. Les travaux précurseurs sur les structures Pt/CoFe/AlO_x [MRA⁺02] puis sur Pt/Co/AlO_x [RAD⁺03] ont permis de contrôler l'orientation préférentielle de l'anisotropie (planaire versus perpendiculaire) en fonction de paramètres de dépôt. Toutefois, dans le but d'avoir une interface ferromagnétique/oxyde de qualité et dans l'optique de préserver les couches (chimie, épaisseur, rugosité, densité), le choix de la nature des couches et du procédé d'oxydation s'avèrent primordial. En fait, dans le cas de MTJ à anisotropie perpendiculaire (notées PMTJ pour Perpendicular Magnetic Tunnel Junction), les propriétés magnétiques de l'électrode inférieure sont très sensibles à la sous-oxydation ou sur-oxydation de la barrière tunnel. Ainsi il est important de bien connaître chimiquement ce que l'on dépose. En effet, la plupart des oxydes de métaux magnétiques ne sont pas de « bons » isolants (chute de la polarisation et de la magnéto-résistance tunnel). Et leurs atomes portent des moments magnétiques susceptibles d'interagir avec les spins des électrons, en particulier au voisinage de leurs température d'ordre magnétique où les fluctuations critiques sont importantes.

L'alumine (AlO_x) [MKWM95] oxyde pionnier et l'oxyde de magnésium (MgO) [BCP⁺01] oxyde pus prometteur sont souvent choisis comme barrière artificielle. Ainsi, deux types d'oxydation sont possibles pour obtenir cette barrière :

- formation de barrières par dépôt de métal suivi d'une oxydation. Cette oxydation peut être thermique (naturelle), ou assistée par un plasma.
- dépôt d'oxyde directement à partir d'une cible stœchiométrique.

De façon surprenante, et c'est malgré la faiblesse du couplage spin-orbite, la contribution interfaciale métal/oxyde [MRA⁺02, RAD⁺03] génère une large PMA jusqu'à être comparable à celle observée dans les interfaces Co/Pt et Co/Pd [JBdBdV96]. En effet, la faiblesse de couplage spin-orbite à l'interface Co/MO_x est due à l'insuffisance de ce même couplage porté par l'oxygène. Dans ce type d'interface, la PMA est due à l'interaction entre les orbitales O-p_z de l'oxyde et celles 3d du métal de transition (Co). En fait, les liaisons entre les bandes 3d-Co et 2p-O modifient profondément la structure de bande de l'oxyde et du Co. Des études théoriques faites sur ce genre d'interfaces montrent qu'il faut considérer différents cas d'état d'oxydation. Ainsi, en raisonnant sur une interface Co/AlO_x :

- Lorsque l'interface Co/AlO_x est sous oxydée, la terminaison d'interface est composée de liaisons Co-Al-O : Un transfert de charge se produit entre Co et O à travers Al et réduit le moment magnétique de Co [OTP00].
- Lorsque la barrière AlO_x est oxydée de façon optimale, la terminaison d'interface est Co-O-Al : L'hybridation entre les bandes 3d-Co et 2p-O modifie fortement la structure de bande du Co et de l'oxygène. En conséquence, l'oxygène se comporte

comme un isolant magnétique [BTOvS05].

Ainsi, l'origine de la PMA dépendra directement du taux d'oxygène à l'interface Co/MO_x. Des calculs *ab initio* récents sur l'interface Co/MgO et Fe/MgO [YCD⁺11] mettent en évidence la très grande variation de PMA avec les états d'oxydation le long de l'interface de la barrière Co/MO_x. Par conséquent, l'origine de la PMA est attribuée à un chevauchement entre les orbitales O-p_z et d_{z²} des métaux de transition hybridés avec les orbitales d_{xz(yz)} à plus fort couplage spin-orbite. Ainsi, il est démontré que la qualité de la PMA s'affaiblit pour des états sur-oxydés ou sous-oxydés. Par contre dans le cas d'interface idéale, la PMA est de très bonne qualité. Finalement la PMA à l'interface Ferro/oxyde peut aussi provenir de la combinaison de la formation de liaisons Co-O résultant de mélange de niveaux d_{xz}, d_{yz}, d_{z²} et p_z. En particulier il peut y avoir mélange des orbitales m=1 (d_{xz} et d_{yz}) avec les orbitales m=0 (d_{z²}).

Certains défauts occasionnés par les procédés de dépôt de couche ou d'oxydation peuvent altérer les propriétés recherchées de PMA. Ainsi pour homogénéiser la barrière d'oxyde, un processus de recuit thermique permettra de modifier en améliorant éventuellement les interfaces (et en volume) par une diffusion et une homogénéisation des couches. Mais dans les cas de sur-oxydation, il peut subsister néanmoins une oxydation de la couche ferromagnétique.

6.2 Revers ou atout de l'interface FM / Oxyde

L'oxydation de la couche ferromagnétique n'est pas à exclure dans certaines conditions d'oxydations surtout dans le cas d'une sur-oxydation. Dans le cas de choix d'interface ferromagnétique de type Co (que l'on étudiera exclusivement dans ce travail), cette sur-oxydation occasionnera une formation d'oxyde de Co. La nature de cet oxyde est soit CoO soit Co₃O₄. Ainsi la formation de cet oxyde "non isolant" (voir section 6.3) change totalement la nature des effets physiques à l'interface Co/CoO et/ou Co/Co₃O₄, en supposant une oxydation d'une partie de la couche ferromagnétique. L'oxyde de cobalt est de nature antiferromagnétique (ou AFM). L'interface Ferromagnétique / antiferromagnétique (FM/AFM) génère dès lors un couplage appelé communément **couplage d'échange** (Exchange Bias ou EB). Le couplage d'échange (EB) a été rapporté pour la première fois par Meiklejohn et Bean en 1956 [MB57] pour des particules de Co recouvertes par une fine couche d'oxyde. Depuis, ce phénomène est devenu une partie intégrante du magnétisme moderne, avec des implications dans la recherche fondamentale et appliquée [NS99, BT99]. En effet, l'EB se manifeste par un décalage du cycle d'hystérésis H_{EB} (voir Fig. I.10) vers les champs négatifs ou positifs suivant le signe du champ appliqué lors du refroidissement (champ noté H_{FC}). En fait H_{EB} et H_{FC} sont de signes opposés. L'origine d'EB est due au couplage entre les spins FM et AFM à l'interface entre ces 2 entités magnétiques. Les matériaux AFM, présentant un fort couplage d'échange d'anisotropie (constante d'anisotropie AFM importante), sont importants pour les applications de dispositifs vanne de spin (spin-valve). Il s'agit d'une alternance de 2 couches FM séparées par une couche non magnétique dont une des deux couches FM est piégée par un AFM [DSP⁺91].

Le phénomène à la base de ces matériaux (FM/AFM) est décrit sur la figure I.10. Pour une température donnée T au dessus de la température de Néel (T_N) d'ordre de l'AFM et en dessous de la température de Curie (T_C) de la couche de FM, les spins d'AFM sont désordonnés alors que ceux de FM sont ordonnés (voir Fig. I.10, état 1). Un champ magnétique magnétique H_{FC} est appliqué, tout en abaissant la température, afin

de saturer la couche FM dans une direction parallèle (ou perpendiculaire) à la surface la couche. A l'aide de ce champ de refroidissement H_{FC} , pour $T < T_N$, les spins d'AFM tournent suivant l'interface parallèlement aux spins FM : Etat 2 sur la Fig. I.10. Ce qui donne la situation d'énergie stable de couplage à l'interface. Si une partie des spins AFM à l'interface sont non compensés ou si il y a une certaine spin obliques (ni orienté verticalement ou horizontalement) car non alignés, une anisotropie unidirectionnelle est créée. Lorsque le champ magnétique appliqué est inversé (situation 3), les spin d'AFM exerce un couple microscopique sur les spins FM, ce qui tend à les maintenir dans leur direction d'origine. Il faut alors dépenser un champ coercitif H_{C1} (avec $H_{C1} < 0$) important pour aboutir à la position 4 de Fig. I.10. Le champ nécessaire H_{C2} (avec $H_{C2} > 0$), pour inverser l'aimantation et revenir à la situation de départ, n'est pas très élevé en raison du couplage magnétique (état 5) favorable au retournement, de sorte que $-H_{C1} > H_{C2}$. Le cycle d'hystérésis magnétique est décalée vers les champs négatifs d'une quantité $H_{EB} = (H_{C1} + H_{C2})/2$, en raison d'une énergie interfaciale supplémentaire ($\Delta\sigma$ voir équation I.21), qui doit être surmontée (position 5). La même couche FM, sans être couplée à une couche AFM, aurait un cycle symétrique autour de l'axe vertical ($H_{C1} = -H_{C2}$ et $H_{EB} = 0$).

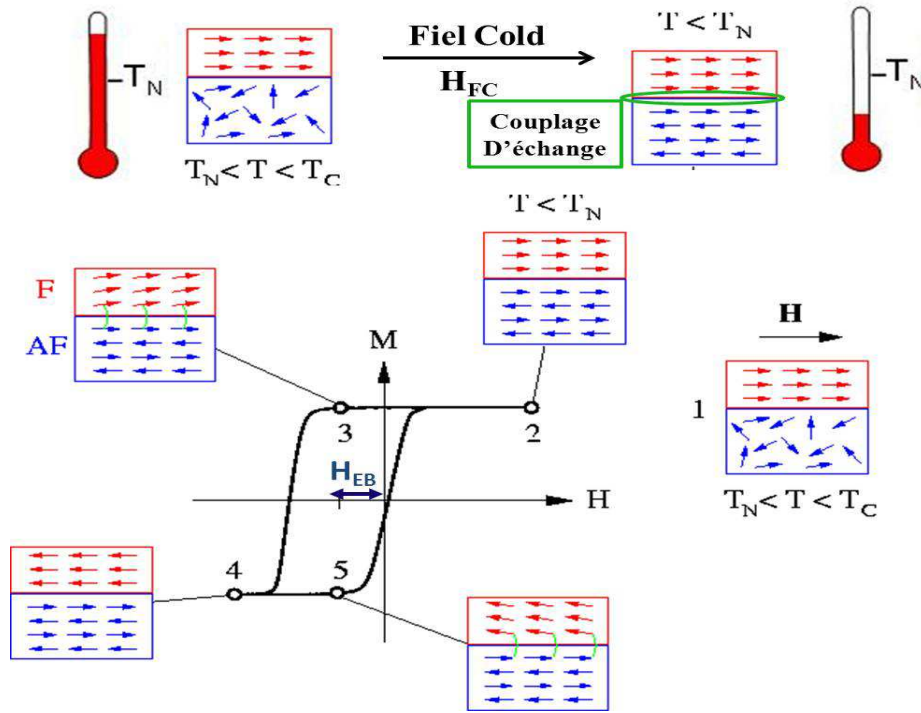


Figure I.10 – Diagramme explicatif du mécanisme de couplage d'échange dans le cas d'une anisotropie planaire pour un système FM / AFM. Du fait de l'existence d'un couplage FERRO à l'interface entre FM et AFM, cela coûte moins d'énergie de retourner l'aimantation pour un champ magnétique croissant que décroissant. D'où le décalage de cycle et l'augmentation du champ coercitif.

Ainsi, l'expression phénoménologique du champ d'échange dû au couplage FM/AFM est simplement donnée par :

$$H_{EB} = \frac{\Delta\sigma}{M_S^{FM} \times t^{FM}} \quad (\text{I.21})$$

où M_S^{FM} et t^{FM} , $\Delta\sigma$ sont respectivement la densité de moment magnétique, l'épaisseur de la couche FM et énergie interfaciale supplémentaire. Bien que cette description de couplage d'échange est généralement admise, les interactions microscopiques interfaciales qui contribuent à l'énergie interfaciale sont plus controversées, car l'amplitude calculée pour H_{EB} est bien plus grande que les valeurs expérimentales. Néanmoins, il est connu que le couplage est corrélé à l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) de la couche AFM. L'expression qui se rapporte au champ H_{EB} est :

$$H_{EB} \propto \sqrt{A_{AFM} \times K_{AFM}} \quad (I.22)$$

Où A_{AFM} et K_{AFM} sont, respectivement, la constante d'échange et l'anisotropie magnétocristalline de la couche AFM [Mal87].

Toutefois, l'interaction à l'interface FM/AFM ne produit pas toujours un champ de décalage (H_{EB}) alors que le champ coercitif H_C peut être exacerbé. Il faut en effet une épaisseur suffisante de la couche de FM et AFM [LML+02, TSLM02] pour qu'il y ait ce décalage. Il peut également exister un couplage localisé (LAFM-Localized antiferromagnetic phases) [YJYYK04] aux interfaces FM/AFM, dû aux effets d'interface (rugosité, interdiffusion). Cela s'explique par le modèle théorique qui a été rapporté par Malozemoff, qui prend en considération le fait que l'interface AFM / FM peut ne pas être parfaite. Par conséquent les interactions d'échange aléatoires existent entre les spins AFM et FM [Mal88a, Mal88b]. En outre, ce dernier modèle mentionné note l'absence de **champ d'échange** (H_{EB}) et l'augmentation **notoire du champ coercitif** (H_C) de la couche FM. Ce qui est potentiellement le signe d'un couplage d'échange entre FM/AFM et de l'existence de défauts à l'interface [JFP+02, LNJS00]. Nous verrons que l'on pourra s'appuyer sur de telles phases locales antiferromagnétiques dans le cas de tricoches Pt/Co/AlO_x.

L'interprétation et la compréhension de phénomène lié à l'anisotropie nécessite la connaissance de la composition chimique profonde le long de la barrière. Le contrôle à l'échelle atomique et la caractérisation de la structure d'interface et de la morphologie sont donc essentielles pour la compréhension fondamentale de l'interaction magnétique à l'interface FM/MO_x. On va dès lors avoir recours aux techniques de caractérisations structurales poussées dans le chapitre suivant. Néanmoins, avant cela, donnons quelques informations sur les oxydes de Cobalt dans la section suivante.

6.3 Oxyde de Cobalt

Comme rappelé précédemment et eu égard aux structures Pt/Co/AlO_x et Pt/Co/MgO_x (voir description section 8 de ce même chapitre) que l'on a étudiées, la nature de la distribution de l'oxyde à l'interface FM/MO_x dépend directement du processus d'oxydation (air ou naturel, plasma, implantation ionique) et de la quantité d'oxyde introduite à l'interface FM/MO_x. En outre, un recuit est réalisé afin d'homogénéiser l'interface FM/MO_x. Ainsi, il ne faut pas occulter l'oxydation de la couche ferromagnétique, surtout dans le cas de sur-oxydation ou lors du recuit thermique, ce qui peut favoriser l'interdiffusion d'atomes d'oxygène. Dans notre travail, du fait du recuit et des deux types d'oxydation (cible MgO et oxydation plasma pour AlO_x), l'oxydation de la couche ferromagnétique (Co) est à prendre en compte (on le mettra en évidence dans le [chapitre IV et V](#)). L'oxyde de Co [HY82] peut exister sous trois forme : CoO (II), Co₂O₃ (II) et Co₃O₄ (II, III) (voir [diagramme de phase I.12](#)).

6.3.1 Structure type CoO

CoO (monoxyde de cobalt) a un comportement antiferromagnétique avec une température Néel (T_N) de 290K. Toutefois la valeur de T_N dans les structures en film varie légèrement suivant l'épaisseur de l'oxyde CoO [IBE⁺98]. Sa structure cristallographique est de type cfc (structure type NaCl) (voir figure I.11(a)) et se présente comme une interpénétration de réseaux de Co^{+2} et O^{-2} . Le paramètre de maille de cette structure de CoO est de 4.260 Å [CR55]. Chaque ion Co^{+2} est situé dans une position **octaédrique** entourées par six ions O^{-2} et vice versa (voir la figure I.11). Les intégrales de saut entre les orbitales Co 3d et 2p d'O sont grandes, mais la faible consommation d'énergie des orbitales d'oxygène signifie qu'il y a peu d'hybridation entre les orbitales Co et O [SWS08]. La configuration électronique du CoO est $\text{Co } 3d^7 \text{O } 2p^6$. Dans l'état fondamental, la bande O 2p est complètement occupée alors que la bande Co 3d n'est que partiellement occupée. Selon la théorie des bandes, on s'attend à des propriétés métalliques de CoO même si la bande de valence n'est que partiellement occupée. La nature métallique de CoO est également prédite par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [KSH⁺06]. Cependant, des expériences ont révélé que CoO est un isolant avec une bande interdite de 2.5 eV [vEWE⁺91]. Cet écart a été attribué à la forte interaction électron-électron dans la bande 3d qui affecte fortement la structure électronique de CoO. Ainsi, les transitions de la bande de valence vers la bande de conduction doivent avoir un caractère d-d. Cependant, Shen et al. [SAL⁺90] ont montré expérimentalement que cette transition a un caractère p-d. Ainsi, la bande O 2p semble jouer un rôle important et doit être pris en compte lorsque la structure de la bande de valence est analysée.

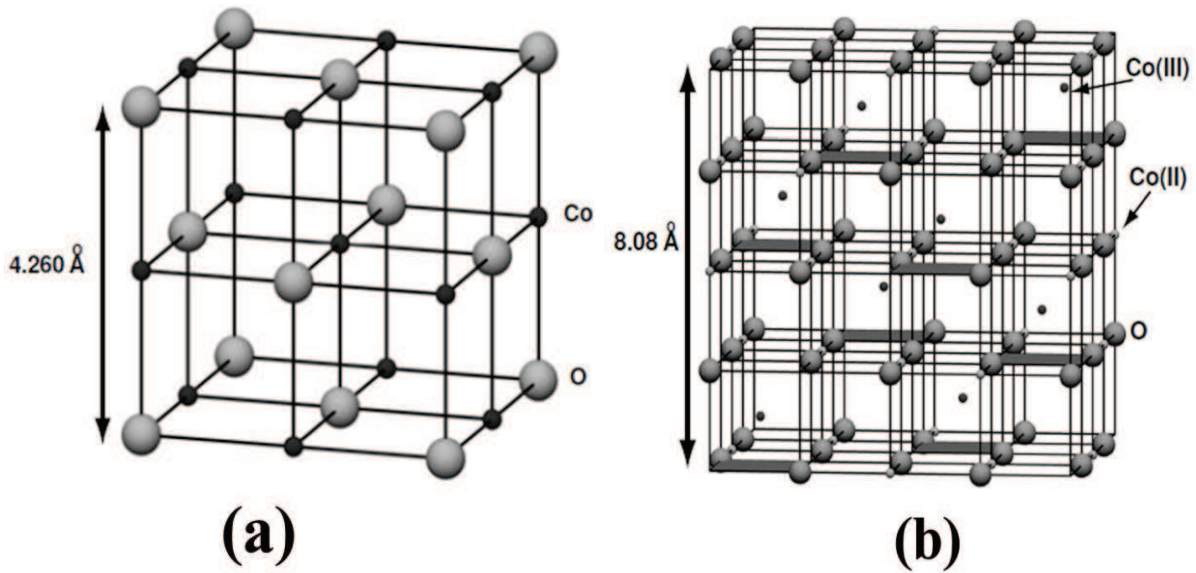


Figure I.11 – (a) Cellule de CoO, où les atomes O et Co sont cubique face centré (fcc). Chaque ion a 6 premiers voisins de nature différentes à une distance de $(1/2)a_0 = 2.130 \text{ Å}$, ainsi 12 ions de même nature dans une distance $(\sqrt{2}/2)a_0$ comme second voisin et 8 ions de nature différente à la distance $(\sqrt{3}/2)a_0$. (b) Cellule Co_3O_4 à structure spinelle. Dans une cellule, il y a 32 O^{-2} , 8 Co^{+2} et 16 Co^{+3} .

6.3.2 Structure type Co_3O_4

En fait l'oxyde CoO stœchiométrique de $\text{Co}:\text{O}=1:1$ n'est pas une phase binaire facilement atteignable dans un état de pression partielle (voir [figure I.12](#)). Dans les conditions de PA et RT, la thermodynamique favorise l'oxyde Co_3O_4 (tricobalt tetraoxide), qui cristallise dans la structure spinelle cubique de la même manière que Fe_3O_4 [[Gor54](#)]. Le paramètre de maille est de $8.080\text{\AA}$ et le groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (type Al_2MgO_4) [[LP90](#)]. Malgré la stœchiométrie simple de $\text{Co}:\text{O}=3:4$, Co_3O_4 , cette structure spinelle est beaucoup plus compliquée que le CoO . Contrairement à CoO , cette structure Co_3O_4 possède deux sortes d'ions : Co^{+2} (II) en forme **tétraédrique** et Co^{+3} (III) en forme **octaédrique**. Ces deux ions existent en rapport 1:2 ($\text{Co}^{+2} \text{Co}_2^{+3} \text{O}_4^{-2}$). Ainsi la distance interatomique Co-O est de $1.929\text{\AA}$ et $1.916\text{\AA}$ dans les états tétraédrique et octaédrique [[LP90](#)] respectivement, alors qu'il est de $2.130\text{\AA}$ dans CoO . Dans une cellule Co_3O_4 , il y a 32 O^{2-} , 8 Co^{+2} (site 8a) et 16 Co^{+3} (16d), ce qui donne une cellule de 56 atomes [[LP90](#)] (voir Fig. I.11(b)). Comme illustré sur la [figure I.13](#), le moment magnétique porté par l'ion de Co dépend de l'état d'oxydation. De façon imagée, le champ cristallin des sites 8a et 16d entraîne une séparation en deux groupes d'orbitales d donnant 5 états de dégénérescence atomique (voir [figure I.12](#)) favorisant 3 électrons d non appariés en Co^{+2} et tous les électrons d appariés pour Co^{+3} . Par conséquent les ions Co^{+3} sont non magnétiques ($S=0$), alors que les ions Co^{+2} sont porteurs de moment magnétique ($S=3/2$). La position tétraédrique est occupée par Co^{+2} alors que Co^{+3} est dans un état octaédrique [[Rot64](#)]

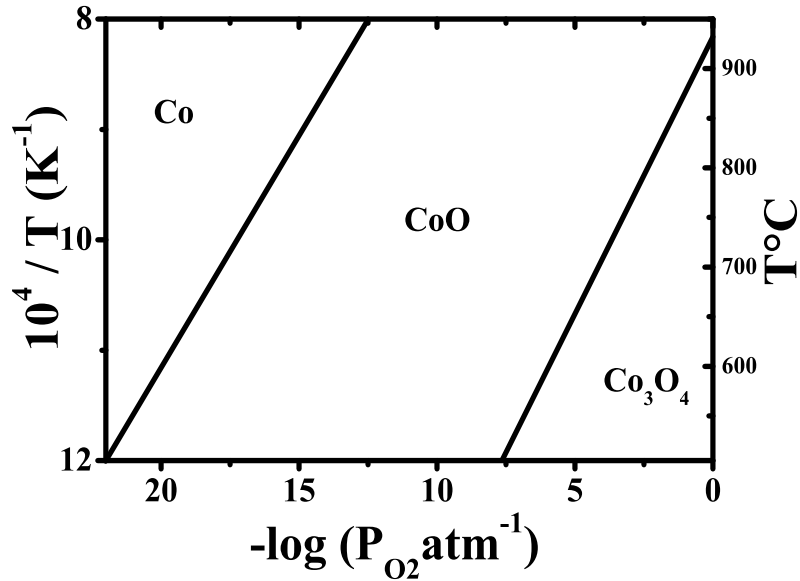


Figure I.12 – Diagramme binaire de phase de stabilité $\text{Co-CoO-Co}_3\text{O}_4$ [[HY82](#)]. Noté l'absence de l'oxyde Co_2O_3 dont l'existence est très difficile à mettre en évidence (voir [section 6.3.3](#)).

A température ambiante, le comportement de Co_3O_4 est de type **paramagnétique classique**. En revanche, en dessous d'une température d'ordre (Néel) égale à $T_N = 40\text{K}$ [[Rot64](#)], elle présente un caractère **antiferromagnétique**, principalement dû au léger couplage entre les ions voisins Co^{+2} . Par contre, il n'y aura aucune interaction antiferromagnétique entre l'état tétraédrique (Co^{+2}) et octaédrique (Co^{+3}) [[GJVQ+10](#)].

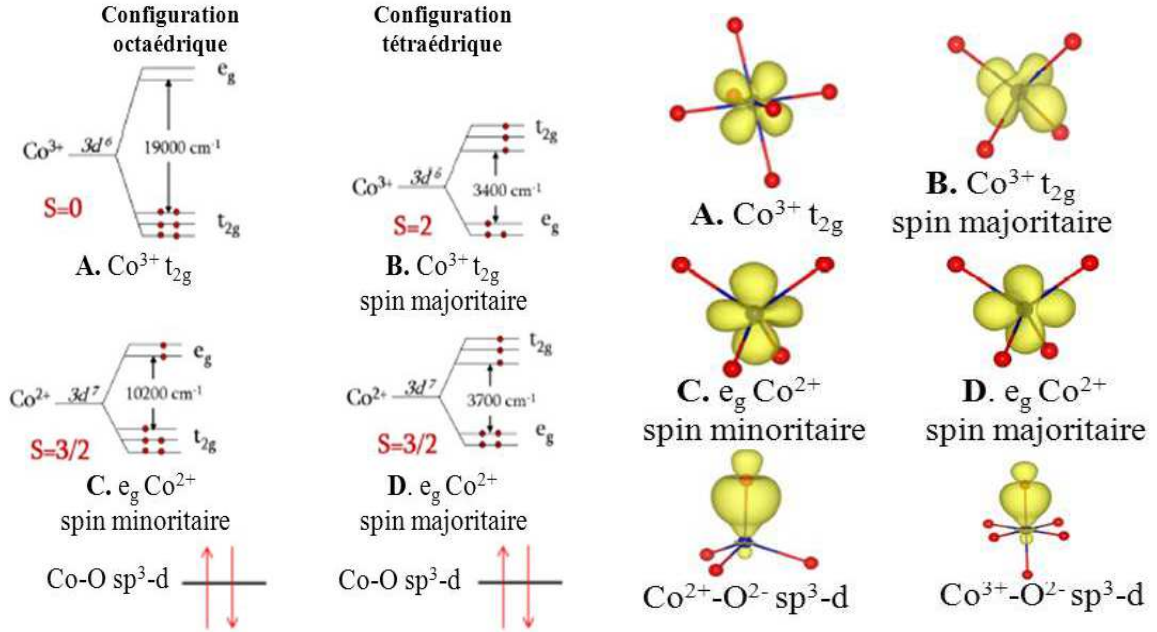


Figure I.13 – Diagramme de partition d'énergie de niveau 3d du Co²⁺ et Co³⁺ dans un environnement de champ cristallin octaédrique et tétraédrique [GJVQ⁺10].

Il peut toutefois y avoir une réaction de réduction. Ainsi on peut passer d'une structure à l'autre (Co³⁺ → Co²⁺). Cependant, une réduction massive peut rendre la structure cristallographique instable et peut entraîner une transformation en CoO. Cette transformation (Co₃O₄ → CoO) est associée à un changement important d'entropie ($\sim 47 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) [O'N85] ainsi qu'à des modifications structurales de Co₃O₄. Ce qui donne une augmentation très rapide du volume de la maille accompagnée de l'augmentation de distance interatomique de $d_{\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}} = 1.921 \text{ \AA}$ à $d_{\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}} = 1.934 \text{ \AA}$. Les évolutions thermodynamiques et structurales avec la température ont été interprétées par O'Neill [O'N85] comme étant dues à une transition du second ordre de l'état de spin : lorsque la température augmente, le cobalt passe d'une configuration de bas spin Co³⁺ à une configuration de haut spin Co²⁺. En effet le rayon ionique plus importante de Co³⁺ ($r = 0.61 \text{ \AA}$) par rapport à Co²⁺ ($r = 0.55 \text{ \AA}$) [LP90] est en accord avec l'augmentation du volume de la maille noté ci dessus. A cela s'ajoute une évolution de la distribution cationique avec la température : d'une spinelle normale à température ambiante Co²⁺ [Co³⁺]₂ O₄²⁻, la structure évolue vers une structure spinelle désordonnée Co_{1-x}²⁺ Co_x³⁺ [Co_x²⁺ Co_{2-2n-x}²⁺ Co_{2n}³⁺] O₄²⁻ lorsque la température augmente. Les ions Co²⁺ occupent alors aléatoirement les sites tétraédriques et octaédriques.

En revenant à la description électronique, on peut en gros décrire 6 différents états (voir Fig. I.13), il s'agit notamment d'état *d* de symétrie t_{2g} localisé sur les ions Co³⁺ et Co²⁺, e_g pour les spin majoritaires et minoritaires des ions Co²⁺. Ainsi, il en sort un caractère de liaisons de forme sp³d entre Co³⁺ et O²⁻, également entre Co²⁺ et O²⁻ [WSC09].

Comme le montre la figure I.13, la théorie du champ cristallin prédit un double occu-

pation des orbitales e_g pour les ions Co^{2+} (figure I.13 C. et D.). Les orbitales de Co^{2+} , e_g , sont divisées en différents spin-orbitales due à l'interaction d'échange entre e_g et les états séparés t_g . De plus, d'après la théorie du champ cristallin, les orbitales $\text{Co}^{2+} e_g$ sont plus élevées en énergie que les orbitales $\text{Co}^{2+} t_{2g}$. Par exemple la minorité spin-orbitales, l'énergie supérieure peut être attribuée à l'absence d'interaction d'échange avec les orbitales t_{2g} . Ainsi, la principale contribution de moment atomique de Co^{2+} vient des trois orbitales isolés t_{2g} occupés. Par conséquent, les propriétés magnétiques de cet oxyde Co_3O_4 sont dues aux moments magnétiques des ions Co^{+2} . La détermination expérimentale donne un valeur de $\mu_{\text{Co}^{+2}} = 3.26 \mu_B$, ou la partie décimale est attribuée au couplage spin-orbit [Rot64]. La relation entre les moments magnétiques atomiques est négligeable dans Co_3O_4 , du fait de sa faible température de Néel $\sim 40\text{K}$, et n'a pas un impact conséquent sur les propriétés magnétiques à la température ambiante.

En outre, cette structure Co_3O_4 a la particularité de présenter non seulement un paramagnétisme mais également un caractère semiconducteur (coefficient Seebeck négatif). Sa conductivité à basse température est de type p et intrinsèque à haute température [KY81], avec un gap mesuré de 1.6 eV [SMGL06, KP03] pour un film nanocristallisé.

6.3.3 Structure type Co_2O_3

Ce type d'oxyde est très métastable, son existence dans l'état solide n'est pas encore vérifiée de façon claire. Dans la littérature, Co_2O_3 est supposé être dans un état structural hexagonal hcp [ZZX⁺91] avec des paramètres de maille $a=4.640 \text{ \AA}$ et $c=5.750 \text{ \AA}$. Brundle et al. [BCR76] ont étudié l'interaction de l'oxygène et l'air avec des surfaces propres de cobalt, par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et n'ont pas pu mettre en évidence l'existence d'un tel alliage Co_2O_3 .

7 Effet de structure sur l'anisotropie

Un aperçu de l'origine des différentes sources d'anisotropie magnétique a été donné dans les sections précédentes (voir section 3). Avec la réduction de dimensions (très faibles épaisseurs), on a vu le rôle que l'interface jouait dans la définition de l'anisotropie magnétique. Toute modification de l'interface, si minime soit elle, affectera directement l'anisotropie locale. C'est tout l'intérêt de suivre, de sonder, et de comprendre l'évolution interfaciale de couches ultraminces. De plus, une intervention *externe* et locale peut exister comme l'*oxydation* ou le *recuit*. Ce qui va provoquer une modification de l'anisotropie. Les propriétés magnétiques dépendent très fortement des structures locales des atomes (voir tableau I.1).

Ainsi le rôle de l'interface, la structure cristallographique et la contrainte de dépôt dans les composés ferromagnétiques en couches ou multicouches sont spécialement sondées toujours dans l'objectif de corréler les propriétés magnétiques et structurales. La composition chimique le long de l'interface entre deux métaux, et surtout lorsque cette interface évolue du fait de l'oxydation du recuit, doit être caractérisée. Notamment, on a vu que suivant les états d'oxydation, la PMA évolue rapidement [YCD⁺11]. La forme des liaisons chimiques détermine la distribution de densité de charge des électrons associés à la liaison chimique. Parallèlement, ces états d'oxydation vont affecter les jonctions tunnel, car le changement de la barrière influe sur le degré de polarisation des électrons tunnel.

Et donc les valeurs de magnétorésistance tunnel peuvent être comparées à la qualité de la PMA au regard des états d'oxydation.

Pour des matériaux artificiels à dimensions réduites élaborés, il est conseillé d'avoir de interfaces idéales (peu rugueuses), soit en pratique des rugosités de couches relativement négligeables devant les épaisseurs. Du fait justement des conditions de dépôt (vitesse, puissance, diffusion, ...), la rugosité et/ou l'interdiffusion peuvent être importantes, ce qui altère les propriétés magnétiques. Plusieurs aspects des conditions de croissance et la structure du film influent sur la PMA dans les multicouches magnétiques : (i) La rugosité ; (2) l'interdiffusion ; (3) la contrainte. Toutefois cette rugosité doit être comparée aux épaisseurs de couches. Si les couches sont assez épaisses (dizaines de nanomètre), l'effet de la rugosité sur les propriétés magnétiques sera minime. Et pour quelques Å d'épaisseur, l'effet de la rugosité jouera un rôle assez conséquent. Par exemple, comme effet bénéfique à la PMA, l'interface rugueuse peut induire une aimantation perpendiculaire, et l'augmentation de l'anisotropie magnétique perpendiculaire. Ce qui se comprend par une distribution des domaines non planaires du fait de cette forte rugosité (effet de vagues pour une multicouche Co/Pt dans la référence [HLY01]).

8 Objectif de la thèse : Les nanostructures étudiées

8.1 Multicouches Pt/Co/AlO_x à oxydation et recuit variables

Dans cette structure, l'intérêt s'est porté sur les effets d'oxydation et de recuit thermique dans la réorientation d'aimantation (planaire à perpendiculaire). Les propriétés magnétiques sont connues à température ambiante [RMD⁺09], le domaine des basses températures est inexploré à ce jour dans ces systèmes. Nous verrons alors que l'effet Hall de à basse température permet de remonter à l'effet de de la température et notamment les couplages ferro/antiferro prend place en raison d'oxydes de Co couplant les domaines magnétiques dans le Co. Il sera également possible par cette même méthode de mesurer la résistivité longitudinale et Hall. La structure initiale en tricouches est Pt_{30 Å}/Co_{6 Å}/Al_{16 Å} déposée sur une plaquette de silicium oxydé thermiquement par pulvérisation cathodique (DC et/ou RF) à l'aide d'un bâti de pulvérisation conventionnel (bâti ACTEMIUM). A partir d'une pression de base de 8.10⁻⁸ mbar, ces couches sont déposées avec une pression de dépôt proche de 3.10⁻³ mbar. On donne le courant cible (mA), la tension de polarisation (V) et la vitesse de dépôt (Å/s) pour les 2 éléments suivants : Pt(DC), (100-360-0.86) ; Co(DC), (100-300-0.38). Puis ces échantillons ont été transférés sous vide dans une chambre de traitement ad-hoc et oxydés en utilisant un plasma RF (Radio Fréquence) d'oxygène avec une pression partielle de 3×10⁻³ mbar et une puissance de 10 W, pendant une durée d'oxydation **T_{Ox} variant entre 15 s et 60 s** (pas de 5 s). Pour les mêmes d'états d'oxydation les échantillons subiront un recuit ex-situ de 30 minutes dans une enceinte sous vide entre 150°C et 450°C. Précisément, **T_{Ann}=(150-200-250-300-350-400-450)°C**. Ainsi, on étudiera tout aussi bien le rôle de l'oxydation (via T_{Ox}) que l'effet des recuits thermiques (via T_{Ann}) dans ces structures dans les gammes (4-400) K et (0-70) kOe (voir chapitre IV) par de mesures structurales (XRR, EXAFS, XAS XMCD).

8.2 Multicouches Ta/Pt(X)/Co/MgO/Ta à épaisseur X et recuit variables

Dans cette structure, l'intérêt s'est focalisé sur l'effet de la **variation de l'épaisseur de la couche de platine (X_{Pt})**. La structure complète déposée sur un substrat de même nature que la structure précédente : Si/SiO₂/ Ta_{30Å}/ Pt _{$X_{\text{Å}}$} / Co_{5Å}/ MgO_{20Å}/ Ta_{15Å} avec **$X_{Pt} = (5-50-100) \text{Å}$** . Dans ces structures, la couche d'oxyde de MgO a été déposée à partir d'une cible MgO (alimentation RF) stœchiométrique avec une puissance de 150 W, une tension de polarisation de 110 V, et une vitesse de dépôt de 0.10 Å. Concernant la couche de Ta (alimentation DC), le courant vaut 350 mA, la tension de polarisation est de 280 V, et la vitesse de dépôt de 1.50 Å/s. De la même manière que pour les structures Pt/Co/AlO_x précédentes, il a mené un recuit thermique à différentes températures [**$T_{Ann} = (200-300-450)^\circ\text{C}$**] influençant les propriétés magnétiques. Pour un vide limite de 8.10^{-8} mbar, ces couches sont déposées à une pression de dépôt proche de 3.10^{-3} mbar.

Les changements éventuels aux interfaces et en volume seront sondés par des études structurales (méthode de laboratoire XRR et de rayonnement synchrotron EXAFS). Nous tenterons de comprendre pourquoi il existe une transition d'anisotropie de planaire à perpendiculaire lorsque X_{Pt} augmente de 5 à 50 Å (par des mesures SQUID, SQUID-VSM et EHE). Et pourquoi le profil d'anisotropie change drastiquement lorsque la température de mesure est abaissée de l'ambiante à 5 K et/ou la température de recuit augmente dans la gamme 200-450°C.

Dans ce chapitre, tout en rappelant les éléments théoriques nécessaires à une bonne compréhension des travaux exposés dans ce mémoire, j'ai présenté les rappels historiques et bibliographiques dans l'objectif de placer notre sujet dans un contexte fondamental et expérimental. Il a été mis en place les contours de l'objectif du sujet de travail de thèse. Dans le chapitre suivant, on reviendra sur les méthodes expérimentales qui nous ont permis de d'étudier nos structures.

BIBLIOGRAPHIE

- [BCP⁺01] M. Bowen, V. Cros, F. Petroff, A. Fert, C. Martinez Boubeta, J. L. Costa-Kramer, J. V. Anguita, A. Cebollada, F. Briones, J. M. de Teresa, L. Morrellon, M. R. Ibarra, F. Guell, F. Peiro, and A. Cornet. *Applied Physics Letters*, 79 :1655, 2001.
- [BCR76] C.R. Brundle, T.J. Chuang, and D.W. Rice. *Surface Science*, 60(2) :286, 1976.
- [Bru89] P. Bruno. *Physical Review B*, 39 :865, 1989.
- [BT99] A. E. Berkowitz and K. Takano. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3) :552, 1999.
- [BTOvS05] K. D. Belashchenko, E. Y. Tsymbal, I. I. Oleinik, and M. van Schilfgaarde. *Physical Review B*, 71 :224422, 2005.
- [Car88] P.F. Carcia. *Journal of Applied Physics*, 63 :5066, 1988.
- [CB88] C. Chappert and P. Bruno. *Journal of Applied Physics*, 64 :5738, 1988.
- [CKLF92] N.-H. Cho, K. M. Krishnan, C. A. Lucas, and R. F. C. Farrow. *Journal of Applied Physics*, 72 :5799, 1992.
- [CLH97] S.H. Charap, P.L. Lu, and Y. He. *IEEE Transactions on Magnetics*, 33 :978, 1997.
- [CMA85] P.F. Carcia, A. D. Meinhaldt, and A.Suna. *Applied Physics Letters*, 178(2) :3, 1985.
- [CR55] R. E. Carter and F.D. Richardson. *Journal of Metals*, 7 :336, 1955.
- [Cul72] B.D. Cullity. *Introduction To Magnetic Materials*. MA, 1972.
- [dBHB91] F.J.A. den Broeder, W. Hoving, and P.J.H. Bloemen. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 93 :562, 1991.
- [dBKvdMH88] F. J. A. den Broeder, D. Kuiper, A. P. van de Mosselaar, and W. Hoving. *Physical Review Letters*, 60 :2769, 1988.
- [DdBdJ87] H.J.G. Draaisma, F.J.A den Broeder, and W.J.M. de Jonge. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 66 :351, 1987.
- [DDE97] J.L. Dormann, D.Fiorani D, and E.Tronc. *Advances in Chemical Physics*, 98 :283, 1997.

- [DKdB92] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and F. J. A. den Broeder. *Physical Review Letters*, 68 :682–5, 1992.
- [DKS90] G.H.O. Daalderop, P.J. Kelly, and M F. H. Schuurmans. *Physical Review B*, 42 :7270–3, 1990.
- [DSP⁺91] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri. *Physical Review B*, 43 :1297, 1991.
- [Far98] M. Farle. *Rep. Prog. Phys.*, 61 :755, 1998.
- [GJVQ⁺10] M. A. Garcia, F. Jimenez-Villacorta, A. Quesada, J. de la venta, N. Carmona, I. Lorite, J. Llopis, and J. F. Fernandez. *Journal of Applied Physics*, 107 :043906, 2010.
- [GM68] U. Gradmann and J. Muller. *Physica Status Solidi*, 27 :313, 1968.
- [Gor54] E. W. Gorter. *Philips Research Reports*, 9 :295, 1954.
- [HJ41] R. Hultgren and R. I. Jaffee. *Journal of Applied Physics*, 12 :501, 1941.
- [HLY01] J. C. A. Huang, C. H. Lee, and K. L. Yu. *Journal of Applied Physics*, 89(11) :7059, 2001.
- [HY82] H. S. Hsu and G. J. Yurek. *Oxidation of Metals*, 17 :55, 1982.
- [IBE⁺98] Y. Ijiri, J. A. Borchers, R. W. Erwin, S.-H. Lee, P. J. van der Zaag, and R. M. Wolf. *Physical Review Letters*, 80(3) :608, 1998.
- [IN78] S. Iwasaki and Y. Nakamura. *IEEE Transactions on Magnetism*, 14 :436, 1978.
- [INO79] S. Iwasaki, Y. Nakamura, and K. Ouchi. *IEEE Transactions on Magnetism*, 15 :1456, 1979.
- [IT75] S. Iwasaki and K. Takemura. *IEEE Transactions on Magnetism*, 11 :1173, 1975.
- [JBdBdV96] M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. den Broeder, and J. J. de Vries. *Reports on Progress in Physics*, 59(11) :1409, 1996.
- [Jel36] W. Jellinghaus. *Z. tech. Physik*, 17 :33, 1936.
- [JFP⁺02] J. Juraszek, J. Fassbender, S. Poppe, T. Mewes, B. Hillebrands, D. Engel, A. Kronenberger, A. Ehresmann, and H. Schmoranz. *Journal of Applied Physics*, 91(10) :6896, 2002.
- [KHO⁺95] T. Klemmer, D. Hoydick, H. Okumura, B. Zhang, and W. A. Soffa. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 33 :1793, 1995.
- [KHY96] K. Kyuno, J.-G. Ha, and R. Yamamoto. *Physical Review B*, 54 :1092, 1996.
- [KP03] K. J. Kim and Y. R. Park. *Solid State Communications*, 127 :25, 2003.
- [KSH⁺06] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. A. Marianetti. *Reviews of Modern Physics*, 78 :865, 2006.
- [KSNA99] Arti Kashyap, K. B. Garg A. K. Solanki, T. Nautiyal, and S. Auluck. *Physical Review B*, 60 :2262, 1999.
- [KY81] K. Koumoto and H. Yanagida. *Journal Of the American Ceramic Society*, 64 :C–156, 1981.

- [LML⁺02] M. S. Lund, W. A. A. Macedo, Kai Liu, J. Nogues, Ivan K. Schuller, and C. Leighton. *Physical Review B*, 66 :054422, 2002.
- [LNJAS00] C. Leighton, J. Nogues, B. J. Jonsson-Akerman, and Ivan K. Schuller. *Physical Review Letters*, 84 :3466, 2000.
- [LP90] X. Liu and C.T. Prewitt. *Physics and Chemistry of Minerals*, 17 :168, 1990.
- [LRWL03] Y. S. Lee, J. Y. Rhee, C. N. Whang, and Y. P. Lee. *Physical Review B*, 68 :235111, 2003.
- [Mal87] A. P. Malozemoff. *Physical Review B*, 35(7) :3679, 1987.
- [Mal88a] A. P. Malozemoff. *Journal of Applied Physics*, 63 :3874, 1988.
- [Mal88b] A. P. Malozemoff. *Physical Review B*, 37 :7673, 1988.
- [Mas90] T. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metals, 1990.
- [MB57] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean. *Physical Review*, 105(3) :904, 1957.
- [MKWM95] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey. *Physical Review Letters*, 74 :3273, 1995.
- [MRA⁺02] S. Monso, B. Rodmacq, S. Auffret, G. Casali, F. Fetta, B. Gilles, B. Dieny, and P. Boyer. *Applied Physics Letters*, 80(22) :3, 2002.
- [Nee54] L. Neel. *Journal de Physique et le Radium*, 15 :225, 1954.
- [Nee63] L. Neel. *Comptes rendus de l'Academie des Sciences*, A122 :521, 1963.
- [NGMS50] J. B. Newkirk, A. H. Geisler, D. L. Martin, and R. Smoluchowski. *Transactions AIME*, 188 :1249, 1950.
- [Nod01] M. Noda. *IEEE Transactions on Magnetism*, 37 :75, 2001.
- [NS99] J. Nogues and I. K. Schuller. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 192(2) :203, 1999.
- [OIS⁺10] M. Ota, M. Itou, Y. Sakurai, A. Koizumi, and H. Sakurai. *Applied Physics Letters*, 96 :152505, 2010.
- [O'N85] H. S. C. O'Neill. *Physics and Chemistry of Minerals*, 12 :149, 1985.
- [OTP00] I. I. Oleinik, E. Yu. Tsymbal, and D. G. Pettifor. *Physical Review B*, 62 :3952, 2000.
- [Pea79] R. F. Pearson. *In Experimental Magnetism*. Wiley, Chichester 1979, Ch. 3., 1979.
- [PJM⁺92] S.T. Purcell, M.T. Johnson, N.W.E. McGee, W. B. Zeper, and W. Hoving. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 113 :257, 1992.
- [RAD⁺03] B. Rodmacq, S. Auffret, B. Dieny, S. Monso, and P. Boyer. *Journal of Applied Physics*, 93(10) :3, 2003.
- [RDdAM12] J. Rigue, D. Chrischon, A.M.H de Andrade, and M. Carara. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324 :1561, 2012.
- [RMD⁺09] B. Rodmacq, A. Manchon, C. Ducruet, S. Auffret, and B. Dieny. *Physical Review B*, 79(024423) :8, 2009.
- [Rot64] W. L. Roth. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25 :1, 1964.

- [SAL⁺90] Z.-X. Shen, J. W. Allen, P. A. P. Lindberg, D. S. Dessau, B. O. Wells, A. Borg, W. Ellis, J. S. Kang, S.-J. Oh, I. Lindau, and W. E. Spicer. *Physical Review B*, 42 :1828, 1990.
- [SC06] P. Stamenova and J. M. D. Coey. *Journal of Applied Physics*, 99 :08D912, 2006.
- [SMGL06] V. R. Shinde, S. B. Mahadik, T. P. Gujar, and C. D. Lokhande. *Applied Surface Science*, 252 :7487, 2006.
- [SOMT07] T. Shima, M. Okamura, S. Mitani, and K. Takanashi. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310 :2213, 2007.
- [STM91] M. Sakurai, T. Takahata T, and I. Moritani. *Journal of the Magnetism Society of Japan*, 15 :411, 1991.
- [STTH04] T. Shima, K. Takanashi, Y. K. Takahashi, and K. Hono. *Applied Physics Letters*, 85 :2571, 2004.
- [SWS08] R. Skomski, X. Wei, and D. J. Sellmyer. *Journal of Applied Physics*, 103 :07C908, 2008.
- [TSLM02] M. F. Toney, M. G. Samant, T. Lin, and D. Mauri. *Applied Physics Letters*, 81(24) :4565, 2002.
- [vEWE⁺91] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, and T. S. Turner. *Physical Review B*, 44(12) :6090, 1991.
- [WFTC⁺06] B. Warot-Fonrose, A. Traverse, L. Calmels, V. Serin, and E. Snoeck. *Micron*, 37 :478, 2006.
- [WM99] D. Weller and A. Moser. *IEEE Transactions on Magnetism*, 35 :4423, 1999.
- [WMF⁺00] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. Best, W. Lee, M. Toney, M. Schwickert, J. Thiele, and M. Doerner. *IEEE Transactions on Magnetism*, 36 :10, 2000.
- [WSC09] X. Wu, A. Selloni, and R. Car. *Physical Review B*, 79 :85102, 2009.
- [WSN⁺95] D. Weller, J. Stohr, R. Nakajima, A. Carl, M. G. Samant, C. Chappert, R. Megy, P. Beauvillain, P. Veillet, and G. A. Held. *Physical Review Letters*, 75(20) :3752, 1995.
- [YCD⁺11] H. X. Yang, M. Chshiev, B. Dieny, J. H. Lee, A. Manchon, and K. H. Shin. *Physical Review B*, 84 :054401, 2011.
- [YJYYK04] K. S. Yoon, Chae Ok Kim J. Y. Yang, Won Jun Choi, and Jin Pyo Hong Hyun Jung Kim. *Physical Review B*, 69(1) :012407, 2004.
- [ZZW⁺11] W. Zhang, J. Z. Zhang, P. K. J. Wong, Z. C. Huang, L. Sun, J. L. Liao, Y. Zhai, Y. B. Xu, and G. van der Laan. *Physical Review B*, 84 :104451, 2011.
- [ZZX⁺91] Y. Zhang, B. Zhou, L. Xiao, S. Shi, and Z. Meng. *Organic Reaction Mechanisms*, 1989 :62, 1991.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1 Introduction

Ce chapitre décrit les différentes techniques de mesures utilisées pour les études structurales (chimiques, morphologiques...) et physiques (magnétiques et de transport) de nos matériaux multicouches. En effet durant cette thèse, d'une part j'ai été amené à combiner les méthodes de mesures disponibles au sein du laboratoire (diffractomètre X, différents magnétomètres SQUID, effet Hall extraordinaire EHE et résistivité longitudinale). Et d'autre part, j'ai eu recours au rayonnement synchrotron pour une compréhension plus détaillée des caractéristiques structurales, via des mesures d'absorption X que j'ai effectuées : ligne BM30B (ligne FAME, **F**rench **A**bsorption spectropy beamline in **M**aterial and **E**nvironmental science, Grenoble) et BM23 de l'ESRF, et la ligne KMC2 de BESSY II (Berlin). Des mesures complémentaires par dichroïsme magnétiques ont été également réalisées : ligne BACH (**B**eamline for **A**dvanced di**CH**roism) à ELLETRA (Trieste, Italie) et la ligne SIM (**S**urfaces / **I**nterfaces : **M**icroscopy) à SLS (Villigen, Suisse). Ces dernières mesures ont été effectuées par Pietro Gambardella et Alexando Barla du groupe "Atomic Manipulation and Spectroscopy Group" de Barcelone. Nous abordons en premier lieu les moyens d'investigation structuraux puis les outils physiques. Une dernière section abordera les matériaux proprement dits provenant du laboratoire Spintec (UMR 8191, Grenoble) en détaillant leur préparation (échantillons déposés par pulvérisation cathodique magnétron par Stéphane Auffret).

Dans ce travail de thèse, on s'intéressera principalement à l'état d'oxydation de l'élément cobalt et de la couche d'oxyde (section I.8). En particulier, cette couche de Co est au contact de couches d'oxyde, soit AlO_x (voir chapitre IV) soit MgO (voir chapitre V), et également à l'interface de la couche sous-jacente (platine). Nous mettrons en jeu plusieurs leviers d'oxydation :

- L'apport de la quantité d'oxygène à une couche métallique d'aluminium (conduisant à AlO_x) ou à l'élaboration de l'oxyde à partir d'une cible composite (de type MgO).
- Recuits ex-situ permettant la migration des espèces induisant de possibles alliages (AlO_x , MgO ou encore CoPt).

Les détails caractéristiques de ces empilements sont donnés dans le chapitre précédent (voir chapitre I section 8).

2 Expériences de réflectivité spéculaire

2.1 Introduction

La réflectivité des rayons X (XRR) compte parmi les méthodes les plus classiques de caractérisation de couches minces. C'est une technique non destructive et rapide avec une résolution de l'ordre de l'Angström. Elle sonde sur une grande surface la variation de la densité d'électrons d'empilements de films complexes dans la gamme μm - nm d'épaisseur. Cette technique est également utilisée dans les différents laboratoires, en complément avec l'ellipsométrie, pour calibrer l'épaisseur de couches de nanostructures lors de dépôt. Les études par cette technique ont couvert, une grosse partie de la réalisation de l'expérience, les analyses et les ajustements à partir d'un modèle théorique.

2.2 Diffractomètre du laboratoire : Bruker AXS D8

Toutes les mesures de réflectivité des rayons X, faites dans cette étude, ont été effectuées avec un diffractomètre de Bruker AXS : D8 Discover (<http://www.bruker-axs.de>). Dans cet appareillage les rayons X sont émis par un tube au cuivre à 40 kV et 40 mA. Le faisceau divergent et polychromatique traverse une multicouche en forme parabolique à incidence rasant, appelé miroir de Göebel. La [figure II.1](#) représente la photo du dispositif expérimentale (diffractomètre) avec lequel on a fait nos différentes mesures. Le faisceau est limité en hauteur par un collimateur et afin de réduire au maximum l'empreinte longitudinale du faisceau lors des mesures à faible incidence. Différentes fentes sont disposées sur le chemin du faisceau jusqu'à l'arrivée au détecteur en passant par l'échantillon. Une fente de $50\mu\text{m}$ a été positionnée, juste après le collimateur et très proche de l'échantillon. En outre du fait de la dimension de nos échantillons ($3 \times 26\text{mm}$) deux feuilles de Plomb sont disposées de chaque côté de l'échantillon pour prévenir tout débordement de la taille du faisceau au delà de l'échantillon posé sur le porte - échantillon en aluminium. Avant de taper l'échantillon, le faisceau passe par un système automatisé de 4 absorbeurs avec des facteurs d'absorption 1, 8.4, 75 et 6219 que l'on peut choisir au besoin.

Pour obtenir les courbes de réflectivité, le diffractomètre a été utilisé exclusivement dans le mode de fonctionnement ($\theta : 2\theta$) : l'échantillon tourne d'un angle θ pendant que le détecteur tourne d'un angle 2θ pour se placer en position spéculaire. Le faisceau réfléchi est récolté et analysé à l'aide d'un détecteur à scintillation NaI. Une fente est également positionnée devant le détecteur de manière à optimiser le contraste entre les franges d'interférences recueillies sur les spectres expérimentaux.

2.3 Alignement de l'échantillon

La qualité des mesures de réflectivité dépend de façon importante de la précision de cet alignement. Dans un premier temps, il faut s'assurer que le détecteur et le faisceau incident sont alignés lorsque θ est nul (faisceau direct I_0). L'échantillon est alors monté sur son support (porte-échantillon) et déplacé, à l'aide d'une translation horizontale (et/ou verticale), jusqu'à ce qu'il coupe partiellement le faisceau. En s'alignant le support-échantillon, sort progressivement du faisceau. Par itérations successives, en utilisant la translation horizontale et le berceau θ , le plan de l'échantillon est aligné parallèlement au faisceau tout en divisant le nombre total de coups par seconde par 2 ($I_0/2$). Maintenant,

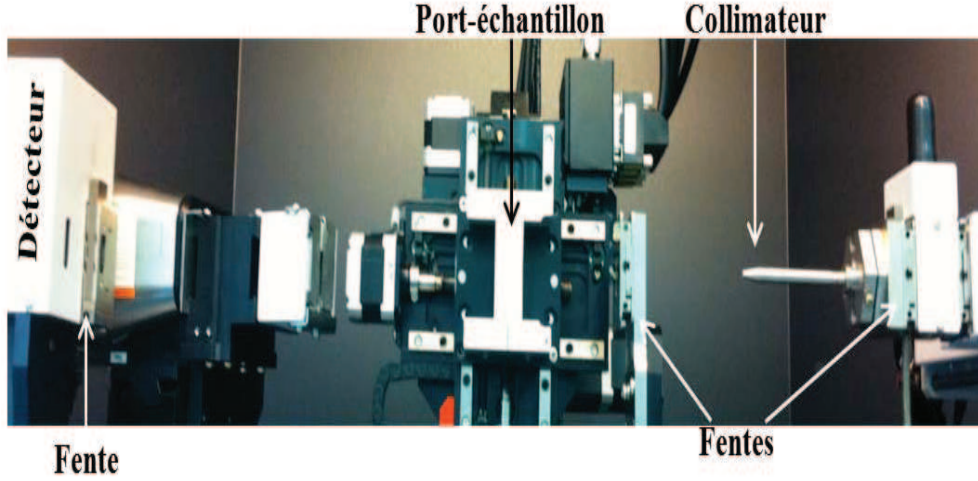


Figure II.1 – Photographie de l’installation expérimentale aux réflectivité de rayons X du diffractomètre D8 du laboratoire.

que l’on s’est assuré de l’arrivée de faisceau sur l’échantillon, une rocking curve (ω scan) doit être faite pour s’assurer du parallélisme du faisceau avec le porte-échantillon. Si un léger décalage de maximum de la gaussienne est observée par rapport à 0, un second alignement sera effectué en reprenant la procédure ; une fois tous ces réglages effectués, l’acquisition des courbes de réflectivité peut enfin commencer.

2.4 Modèles d’ajustements

Il faut garder à l’esprit qu’avant toute analyse des données expérimentales de la réflectivité aux rayons X (XRR), il est important d’identifier les éventuelles erreurs (artefacts) provenant de la configuration de mesures ou défauts éventuelles de mesures. Il faut également tenir compte de différents paramètres dont la forme de signal peut dépendre. En outre, il est possible dans un modèle de diffractomètre virtuel de tenir compte de la distance séparant chaque élément optique ainsi que la grandeur de ces paramètres : fente, échantillon, source, détecteur..., disposé sur le chemin de faisceau. Dans un premier temps, à partir des informations récoltées lors de dépôt (épaisseur), on crée un modèle couche par couche. Il est aussi possible de définir la zone sur laquelle on limite les ajustements. Pour effectuer les ajustements, les courbes expérimentales sont comparées à des simulations théoriques et la minimisation est effectuée par la méthode des moindres carrés. La qualité de l’ajustement est dénotée par le nombre χ^2 .

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M \left(\frac{R(q_z)^{Theo} - R(q_z)^{Exp}}{poids} \right)^2 \quad (\text{II.1})$$

M est le nombre de points expérimentaux, $R(q_z)^{Theo}$ est la réflectivité calculée, $R(q_z)^{Mes}$ est la réflectivité mesurée pour le vecteur d’onde q_z . Une base de données est également accessible pour un certain nombre d’éléments. Elle est complétée au fur et à mesure par les utilisateurs selon leurs besoins. L’analyse de la réflectivité fournit une méthode d’étude de

propriétés de surface qui nécessite le suivi de la variation de la densité électronique et du changement de l'état couche par couche. De ce fait, c'est un choix adéquat pour les études d'interfaces évoluant par une oxydation ou un changement thermique (recuit). Par cette méthode (et avec des méthodes complémentaires d'XAS) associée à des études physiques, la réflectivité nous a permis de récolter des informations nécessaires sur les changements d'interfaces (rugosité, inter diffusion) et son impact direct sur les propriétés physiques fondamentales. Je reviendrai, plus en détails dans le [chapitre III](#) sur la description et les modèles théoriques comprenant notamment les différentes approximations qu'il faut (faire) pour mener à bien les ajustements. Les études théoriques ont été menées, par les moyens d'ajustements par le biais de LEPTOS [[LEP04](#), [Uly06](#)]. Cette méthode d'analyse est très peu utilisée dans les multicouches de types jonctions tunnels.

3 Absorption des rayons X

3.1 Introduction

La technique d'analyse de spectrométrie d'absorption des rayons X (XAFS : **X**-rays **A**bsorption **F**ine **S**tructure en anglais) se réfère à la façon dont les rayons X sont absorbés par un atome à des énergies de part et d'autre du seuil d'énergie de liaison de cet atome. Plus précisément, la technique XAFS indique la modulation de la probabilité d'un atome d'absorber par des rayons X en raison de l'état (chimique et physique) de l'atome absorbant. Le spectre XAFS est particulièrement sensible aux liaisons atomiques, aux distances inter-atomiques, et notamment à la chimie de coordination (comme le nombre de coordination). En raison de ces dépendances, la sonde XAFS est une méthode qui détermine la structure chimique et électronique [[KP88](#)] à une échelle atomique pour une espèce chimique donnée indépendamment structurée d'un point de vue cristallographique. Ainsi, cela s'avère particulièrement adapté pour nos multicouches magnétiques polycristallines élaborées par pulvérisation cathodique. En effet, des méthodes d'analyse structurales non destructives, telle que la diffraction de rayons X, appliquées à de tels empilements polycristallins s'avèrent délicates à exploiter en raison d'un rapport signal/bruit trop important. Cette technique XAFS utilise principalement le rayonnement synchrotron appliqué à une large gamme de milieu : solide, liquide, gaz ; et également pour des éléments se trouvant en profondeur du matériau, tels que des interfaces enterrées. Ainsi, cet outil est couramment utilisé pour un spectre large de domaines scientifiques. Citons par exemple la biologie, les sciences de l'environnement, la catalyse ou encore, dans le cadre de cette thèse, les nanomatériaux.

Le spectre XAS est classiquement divisé en deux régimes en fonction de l'énergie appliquée [voir [figures Fig.II.2 \(a\) et Fig.II.2\(b\)](#)] :

- Absorption des rayons X à proximité de seuil que l'on nomme **XANES** (**X**-ray **A**bsorption **N**ear-**E**dge **S**pectroscopy) pour des énergies jusqu'à quelques dizaines d'eV après le seuil selon les espèces chimiques (typiquement 40-80 eV).
- Structure fine qui apparaît dans le spectre de d'absorption X jusqu'à typiquement 1000 eV après le seuil, région nommée **EXAFS** (**E**xtended **X**-ray **A**bsorption **F**ine-structure **S**pectroscopy, (typiquement 1000-1500 eV)).

Bien que les deux mécanismes aient la même origine physique, cette distinction est commode pour l'interprétation. La mesure XANES est fortement sensible à la chimie de

coordination de l'atome d'absorbeur comme par exemple à l'état d'oxydation de couches métalliques (comme le Co et Al utilisés dans les jonctions tunnel). Citons par exemple les coordinations octaédrique et tétraédrique pour l'oxyde de Co (CoO ou Co₃O₄) qui seront discutées plus loin dans ce mémoire de thèse (voir [dans le chapitre IV](#)).

Ainsi, cet outil XAS est une technique d'analyse à l'échelle locale (distance sub-nanométrique) des liaisons atomiques et électroniques [SSL71]. De ce fait, la technique XAS se révèle complémentaire à la méthode de réflectivité aux rayons X utilisée dans ce travail de thèse. Et nous nous attarderons aux comparaisons des résultats obtenus par ces deux techniques pour nos multicouches métal/oxyde ([voir le chapitre IV et V](#)).

3.2 Principe

Le signal XAFS se déduit de la mesure du coefficient d'absorption des rayons X. Ce coefficient d'absorption noté $\mu(E)$ dépend de l'énergie des rayons X incidents et s'exprime via les intensités mesurées des faisceaux incidents et transmis (loi de Beer-Lambert). En fait $\mu(E)$ présente des discontinuités appelées seuils d'absorption (voir le saut apparaissant sur [Fig. II.2](#)). Ces seuils sont liés à des transitions électroniques et sont donc caractéristiques d'un élément donné. Les seuils (K, LI, LII,III...) correspondent aux transitions d'un niveau de cœur (1s, 2s, 2p...) vers un état vide situé juste au-dessus du niveau de Fermi. Selon la règle d'or de Fermi, le coefficient d'absorption $\mu(E)$ est donnée par la relation suivante :

$$\mu(E) \propto |\langle i|H|f \rangle|^2 \quad (\text{II.2})$$

Ici $\langle i|$ représente la fonction d'onde de l'atome dans l'état initial (rayons X incident, électron de cœur, et pas de photo-électron), et $|f\rangle$ celle dans l'état final (plus de rayons X, trou de cœur et photo-électron induit). H désigne un terme d'hamiltonien d'interaction rayonnement-matière. Le niveau de cœur est très étroitement lié à l'atome absorbant. En conséquence, l'état initial ne sera pas altéré par la présence de l'atome voisin. Par contre, l'état final sera touché par l'atome voisin, du fait des interférences des ondes électroniques entre atome absorbant et atome voisin. Dans la suite du calcul de $\mu(E)$, on se place dans l'approximation dipolaire électrique (H se simplifie en une expression simple). De plus, on considère un composé isotrope, ce qui implique que les facteurs angulaires ne sont pas pris en compte. Enfin, on suppose une diffusion simple. Seuls sont pris en compte les trajets aller et retour de l'électron de l'atome central vers chacun de ses voisins. Dès lors $|f\rangle$ se décompose en deux termes, une partie $|f_0\rangle$ décrivant l'atome central isolé, et une seconde partie $|\Delta f\rangle$ décrivant la perturbation liée à la rétro diffusion par l'atome voisin :

$$|f\rangle = |f_0\rangle + |\Delta f\rangle, \quad (\text{II.3})$$

En tenant compte de l'équation 1.2, au premier ordre l'équation 1.1 se réduit à :

$$\mu(E) \propto |\langle i|H|f_0\rangle|^2 \left[1 + \langle i|H|\Delta f\rangle \frac{\langle f_0|H|i\rangle}{|\langle i|H|f_0\rangle|^2} + C.C \right] \quad (\text{II.4})$$

Où C.C. signifie l'expression complexe conjugué du terme précédent dans la parenthèse. Cette expression apparaît comme relation simple entre $\mu(E)$ et $\chi(E)$:

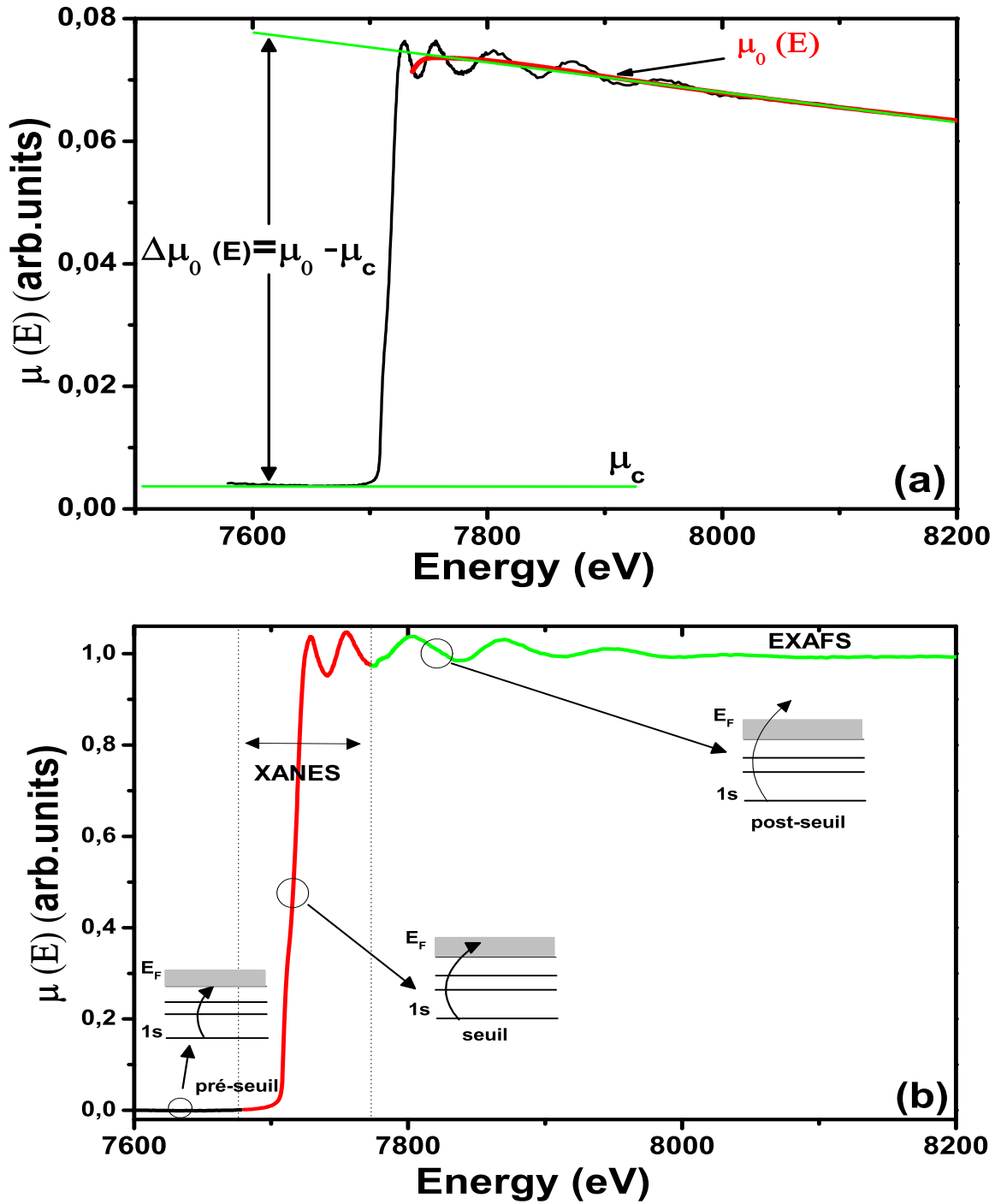


Figure II.2 – Signal XAFS en fluorescence au seuil K_{α} du Cobalt. (a) Le spectre brut (en noir) et les différentes paramètres de normalisation [$\mu_0(E)$, μ_c , $\Delta\mu_0(E)$]. La partie pré-seuil et post-seuil sont affichés en vert respectivement par une droite horizontale et oblique. (b) Ce graphe met en évidence les deux régions EXAFS et XANES, la courbe étant normalisée via l'équation 1.9. Notez en particulier les régions pré-seuil, seuil et post-seuil avec les transitions énergétiques associées.

$$\mu(E) = \mu(E) [1 + \chi(E)] \quad (\text{II.5})$$

Il découle alors un terme $\mu_0(E) = |\langle i|H|f_0\rangle|^2$ correspondant à "l'absorption d'atome

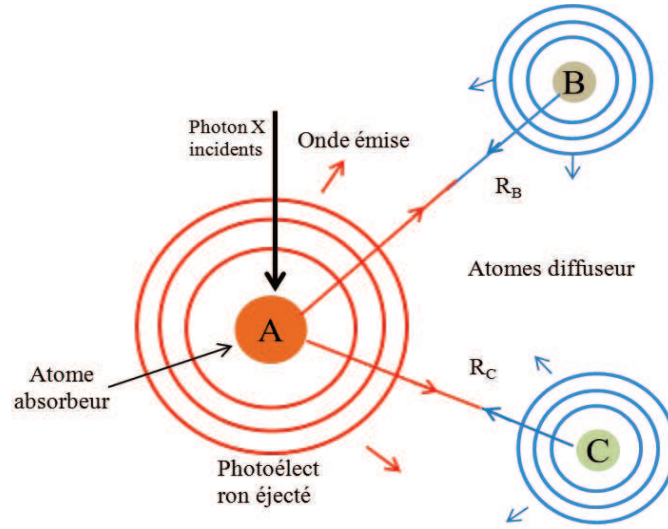


Figure II.3 – Phénomène d’interférence de l’onde photoélectronique dans l’état final (rétrodiffusion élastique par les atomes voisins). **A** correspond à l’atome absorbeur, **B** et **C** correspondent aux voisins éventuellement de nature différente donc de distance inter-atomique différente. Cette différence de distance se reflète directement sur les oscillations EXAFS. Les photo-électrons diffusés par les atomes voisins reviennent vers l’atome absorbeur, l’amplitude de ce signal est modulé. Ce signal (coefficient d’absorption $\mu(E)$) sera caractéristique des atomes voisins.

nu" ("bare- atome"), terme ne dépendant que de l’atome absorbeur. Tout se passe comme si cet atome n’avait aucun atome voisin. Et nous constatons également que la structure fine $\chi(E)$ est proportionnelle à :

$$\chi(E) \propto \langle i | H | \Delta f \rangle \quad (\text{II.6})$$

En ne considérant que des chemins de diffusions simplifiés (atome absorbeur et rétro-diffuseur voisins), $\chi(E)$ se réécrit simplement en une expression intégrale :

$$\chi(E) \approx \int_0^\infty dr \sigma(r) e^{ikr} \Phi(r) = \Phi_{diff}(0) \quad (\text{II.7})$$

Ici, σ correspond à la section efficace d’absorption directement proportionnelle à la probabilité de transition. Et Φ traduit le déphasage total (contenant atome absorbeur et rétro-diffusés) de l’onde photo-électrique. Le terme XAFS χ est dû à l’oscillation de la fonction d’onde du photo-électron de l’atome absorbeur causée par la diffusion des atomes voisins (Fig.II.3). Dans l’approximation $\chi \sim \Phi_{diffu}$, il est possible de schématiser par un modèle simple l’absorption χ d’un photoélectron, et se résume à trois processus successifs, départ depuis l’atome absorbeur, rétro diffusion de l’atome voisin et finalement retour vers l’atome absorbeur (voir Fig II.3).

3.3 Formalisme de l’EXAFS

L’absorption de la lumière par les atomes est donnée par le coefficient d’absorption $\mu(E)$ variable avec l’énergie E du photon incident. Lorsque cette énergie $E = h\nu$ est légèrement supérieure à l’énergie de liaison d’un électron de cœur, celui-ci peut être excité

vers un état du continuum : C'est l'effet photoélectrique. Dans le cas d'un atome isolé, le coefficient d'absorption décroît de façon monotone après le seuil d'absorption [Fig. II.2(a)]. Dans la matière condensée, le coefficient d'absorption présente des oscillations qui peuvent s'étendre sur plusieurs centaines d'électron-volt au delà d'un seuil d'absorption. Ces oscillations proviennent essentiellement du phénomène d'interférence occasionné par la superposition de l'onde électronique sortante, émise par l'atome absorbeur, et de la fraction de cette même onde rétro diffusée par les atomes voisins. C'est ce que l'on a détaillé dans la partie 3.2 précédente. Le XAFS peut être mesuré dans deux configurations différentes, soit en transmission ou en fluorescence. Pour nos mesures, nous avons opté pour la fluorescence plus adaptée aux couches minces. La dépendance énergétique du coefficient d'absorption $\mu(E)$, peut être donnée soit en émission :

$$\mu(E) = \log(I/I_0) \quad (\text{II.8})$$

soit en fluorescence :

$$\mu(E) \propto I_f/I_0 \quad (\text{II.9})$$

où I_f est l'intensité émergent dans la configuration de fluorescence associée aux processus d'absorption. En revenant à la [figure II.2](#) sur laquelle est illustré un spectre de XAFS caractéristique de nos échantillons, le saut de la courbe $\mu(E)$ correspond au seuil 1s du cobalt (7709 eV) comme on l'observe sur cette figure. Certaines approximations importantes et les limites nous permettent d'interpréter les spectres XAFS d'une manière plus quantitative. En particulier, on peut considérer que le signal n'est dû qu'au phénomène d'interférence entre l'onde électronique sortante et les ondes rétro diffusées par les couronnes d'atomes environnantes, comme détaillé dans le paragraphe précédent (3.5). Cette simplification n'est pas valable lorsqu'on se rapproche du seuil, c'est-à-dire quand le photo-électron n'a plus une grande énergie cinétique. Car des phénomènes de diffusion multiples apparaissent, et le modèle de diffusion simple n'est plus valable. Cependant cette approche est particulièrement utile car elle donne facilement des informations sur le nombre d'atomes par couche et leurs distances par rapport à l'atome absorbeur.

En conséquence, le signal EXAFS est caractéristique de l'environnement atomique de l'élément sondé (exclusivement cobalt dans ce manuscrit). L'amplitude et la fréquence des oscillations dépendent de la distance entre l'atome excité et les atomes voisins, de la nature de ces voisins, et des fluctuations de leurs positions respectives au cours du temps. L'équation caractéristique d'EXAFS s'écrit :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (\text{II.10})$$

Le signal peut être défini pour tout autre seuil, mais dans notre cas, nous nous sommes limités au seuil K du cobalt. Ici, $\mu_0(E)$ décrit le coefficient d'absorption atomique de l'atome absorbeur totalement isolé (c'est à dire sans aucun voisin). Et $\Delta\mu_0(E)$ correspond au saut de mesure d'absorption $\mu(E)$ au niveau du seuil (différence entre le pré-seuil et l'après-seuil). $\mu_0(E)$ et $\Delta\mu_0(E)$ sont représentés sur la [figure II.2](#). Afin de relier la structure fine $\mu(E)$ aux paramètres structuraux, on raisonne en terme d'ondes (de vecteur d'onde

k) et de photo-électrons créés dans le processus d'absorption. En outre, nous définissons E_0 l'énergie au seuil d'absorption K. Le module du vecteur d'onde k du photoélectron est défini par :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (\text{II.11})$$

Dans cette expression, m est la masse de l'électron. Ainsi l'équation initiale II.7 de l'EXAFS se généralise en :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_{i=1} \frac{N_i F_i(k)}{k R_i^2} e^{-2R_i/\lambda(k)} e^{-2k^2 \sigma_i^2} \sin(2k R_i + \phi_i(k)) \quad (\text{II.12})$$

Ici, l'indice i désigne le $i^{\text{ème}}$ voisin de l'atome central considéré, N_i la coordinence ou le nombre de ses voisins, et R_i leur distance depuis cet atome central. $F_i(k)$ et $\phi_i(k)$ représentent respectivement l'amplitude et la phase de la fonction de rétrodiffusion caractéristique du $i^{\text{ème}}$ voisin.

Le terme S_0^2 décroît de 1 à 0.7 pour $k < 7 \text{ \AA}^{-1}$, puis est à peu près constant pour $k > 7 \text{ \AA}^{-1}$. Il varie suivant les matériaux, mais est égal en moyenne à 0.75 [Teo85]. Les deux termes en exponentiel correspondent à des termes de décroissance du spectre EXAFS. Le premier terme ($e^{-2R_i/\lambda(k)}$) est un facteur d'amortissement des oscillations EXAFS dû à la durée de vie finie du photoélectron et du trou. Dans le cas de couches ferromagnétiques 3d classiques (comme Fe et Co), il dépend essentiellement du libre parcours moyen électronique (trajet aller-retour sans perturbation inélastique, 5 à 20 $\text{\AA}$ dans la gamme d'énergie choisie ici). Le second facteur ($e^{-2k^2 \sigma_i^2}$) désigne un facteur de Debye-Waller mettant en évidence le désordre thermique ou cristallographique de liaisons inter-atomiques.

En premier lieu, cette technique est bien adaptée pour l'étude de l'ordre local car le signal EXAFS est vite amorti. Ce qui conduit à des oscillations EXAFS essentiellement déterminées par les premiers voisins. En second lieu, sa spécificité chimique (dû au choix du seuil d'absorption) est un second atout précieux, intéressant pour une muticouche contenant plusieurs éléments. Enfin, la sensibilité à la polarisation du champ électrique de l'EXAFS est une troisième spécificité pertinente : les liaisons dans le plan et hors plan des couches peuvent dès lors être sondées par EXAFS.

Bien que délicat à mettre en place, du fait de la difficulté de trouver l'unicité de la solution par des ajustements d'oscillations EXAFS, le formalisme du signal nous permet néanmoins de déterminer les paramètres caractéristiques d'espèces chimiques et physiques entourant l'atome absorbeur. Les grandeurs accessibles par EXAFS sont les suivantes :

- La nature des atomes voisins et les distances R entre voisins avec une précision de $2 \times 10^{-2} \text{ \AA}$.
- Le nombre N de voisins de chaque espèce.
- le facteur de Debye-Waller.

En pratique, les paramètres électroniques (amplitude, phase et libre parcours moyen) sont fixés à l'aide de calculs théoriques ou de résultats expérimentaux. Ces phases et amplitudes sont en fait référencées pour un couple atome central-atome diffuseur que l'on prend le plus proche possible du couple réel de la nanostructure étudiée.

Ainsi, le nombre total de paramètres étant réduit, seuls les paramètres expérimentaux sont variables (en ayant bien sûr des contraintes fortes sur N). Dans ce manuscrit de thèse ne figurent pas d'ajustements d'oscillations EXAFS. Seuls une étude qualitative EXAFS est donnée, avec cependant des traitements quantitatifs de données XANES, comme développé ci-après.

3.4 XANES

Le spectre XANES, situé à proximité du seuil d'absorption, est très riche en informations chimiques et structurales. L'étude quantitative du spectre XANES s'avère délicate car théorique et complexe. Néanmoins, certaines caractéristiques de la forme spectrale peuvent être analysées afin de déterminer la valence de l'atome et la symétrie de son voisinage. La forme du seuil et la résonance du pré-pic sont caractéristiques de la symétrie locale des sites atomiques. Ce qui est utilisé pour l'identification de la structure locale du matériau sondé [WLMM84]. En particulier, pour nos multicouches, il existe une évolution notable sur quelques eV du spectre en raison de l'état d'oxydation (ici du Co). En effet, Les énergies de liaison des orbitales de valence (données par les position de l'énergie du seuil) et les fonctionnalités de pré-seuil sont en corrélation avec l'état de valence de l'atome absorbeur. Par exemple, plus l'état d'oxydation est marqué, plus le seuil d'absorption est décalé vers les énergies supérieures (pour des énergies aussi faibles que quelques dixièmes d'eV) [WLMM84]. Les hauteurs et les positions de pré-seuil sont également utilisées, et affinent expérimentalement les états d'oxydation et de coordination chimique. Seve et al ont extrait la quantité de Co oxide dans une jonction tunnel CoFe/Al₂O₃/CoFe à partir de la forme du pré-pic [SZS⁺01]. Une autre approche qualitative des spectres XANES consiste à considérer un spectre XANES comme des combinaisons linéaires de spectres connus de "composés modèles" afin par exemple d'estimer des ratios d'états de valence et de phases pour les spectres considérés. Nous utiliserons cette approche via la coexistence de Co et de CoO (ou Co₃O₄) plus loin dans ce manuscrit de thèse (voir chapitre V).

De façon plus quantitative, la formulation mathématique du spectre XANES est décrite en termes de **chimie de coordination** (régularités, coordination par exemple octaédrique ou tétraédrique dans le cas du Co pour nos études), d'**orbitale moléculaires**, de **structure de bande**(densité des états électroniques disponibles), et enfin de **diffusion multiple**. Cette approche de descriptions de l'état de valence, basée sur les caractéristiques du seuil d'absorption, est une marque caractéristique des études XANES. Au premier abord, ces mesures XANES se révèlent moins faciles à exploiter quantitativement que des mesures EXAFS. Car ces dernières peuvent être dépouillées grâce à des outils informatiques largement disponibles dans la communauté scientifique, comme par exemple le code FEFF [eRA90]. Les calculs précis et exacts de toutes les caractéristiques spectrales XANES sont encore difficiles et fastidieux. Au second abord, le recours à un programme de simulation XANES disponible au sein de l'équipe où j'ai réalisé ma thèse a été profitable [Jol01] afin d'analyser quantitativement les spectres XANES. Il s'agit du programme nommé FDMNES calculant les spectres de diverses spectroscopies reliées à l'absorption réelle ou virtuelle du rayonnement X dans la matière. Il évalue les sections efficaces d'absorption des photons autour des seuils d'absorption selon toutes les conditions de polarisation rectiligne ou circulaire. FDMNES permet aussi de comparer ces spectres simulés à des spectres expérimentaux à l'aide de critères objectifs. De tels calculs peuvent aider à expliquer les liaisons orbitales et/ou des caractéristiques structurelles donnant

lieu à certaines caractéristiques spectrales. Dans le cadre de cette thèse, on comparera les calculs XANES via le code FDMNES et données expérimentales pour les tricouches Pt/Co/ AlO_x ([Chapitre IV](#)) et multicouches Ta/Pt/Co/MgO/Ta ([Chapitre V](#)) brutes de dépôt et recuites.

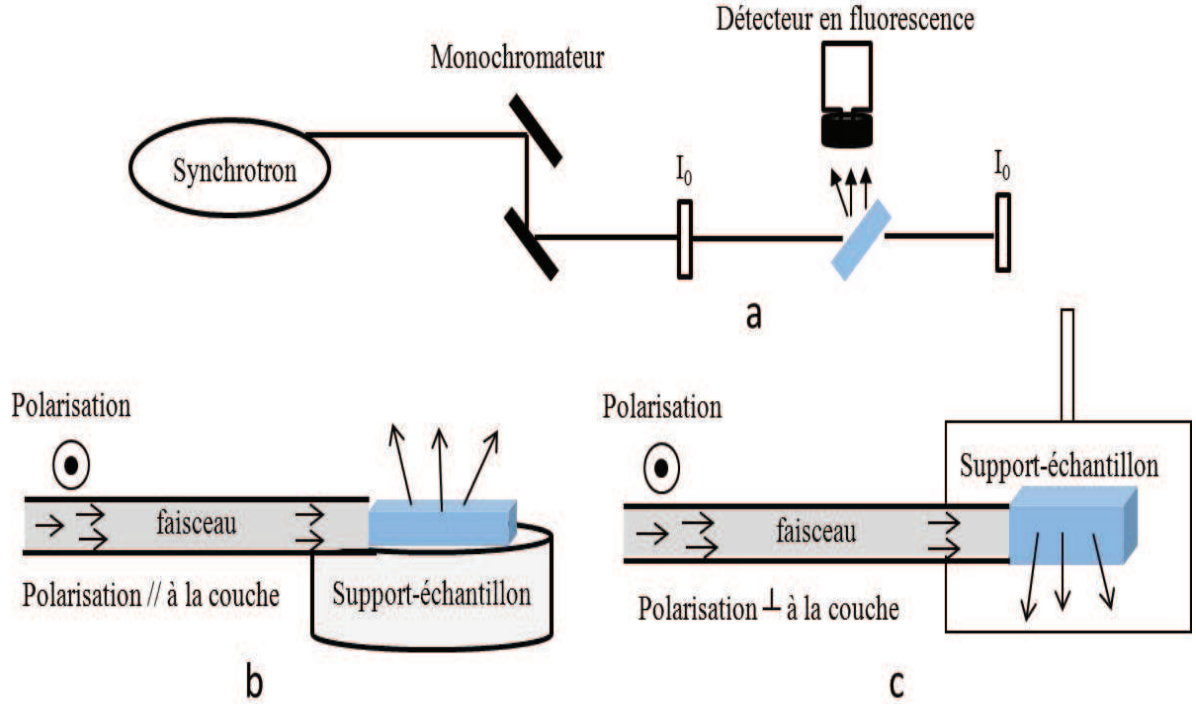


Figure II.4 – (a) : Schéma de la détection linéaire polarisée XAS en mode fluorescence avec orientation de l'échantillon à 45° par rapport au faisceau incident. Schéma général du dispositif expérimental suivant deux géométries de mesure : dans le plan de couches [(b)] ; et hors du plan de couches [(c)]. Les vecteurs d'onde k et polarisation ϵ sont fixes, seule la multicouche est tournée de 90° entre (b) et (c).

3.5 Description expérimentale

Toutes les mesures d'absorption présentées dans ce manuscrit ont été faites en mode fluorescence. En effet, nos échantillons en couches minces (épaisseur $\approx 1000 \text{ \AA}$) déposées sur un substrat épais de Si (épaisseur $\approx 0.4 \text{ mm}$) ne sont pas adaptés en détection en transmission. La mesure expérimentale d'un spectre EXAFS à l'aide du rayonnement de fluorescence X consiste à sélectionner en énergie les raies d'émission X K_α à l'aide de détecteurs semi-conducteurs solides (à l'ESRF/BM30B, FAME, Canberra 30-éléments) refroidis à 77K. Pour Co, $K_\alpha(\text{Co})=6920 \text{ eV}$. Pour ces détecteurs solides Ge, le pouvoir de résolution est faible ($\Delta E/E=2 \text{ à } 4.10^{-2}$). Après réglage des seuils de détection, le rapport de l'intensité de fluorescence sur l'intensité incidente est proportionnel à l'absorption de l'élément sondé (voir équation II.9) à condition que celui-ci soit en concentration suffisamment faible (sur le volume sondé par les photons X incidents) [KP88]. A défaut, la relation n'est plus linéaire et des corrections doivent être envisagées [TAB⁺92]. Cette condition de faible concentration est en fait validée en raison de la faible épaisseur de la couche de Co.

Les deux configurations de mesures en mode fluorescence sont schématisées sur les figures II.4 du bas. Ici les vecteurs d'onde k et polarisation ϵ sont fixes comme indiqué sur le schéma, et seule la multicouche est tournée de 90° entre ces deux figures II.4(b) et II.4(c). Comme on peut le constater avec l'orientation du vecteur polarisation ϵ qui indique les directions atomiques sondées, la figure de gauche [figure II.4(b) avec epsilon parallèle aux plans des couches] sonde les directions planaires, alors que la figure de droite [figure II.4(c) avec ϵ perpendiculaire aux plans des couches] sonde les directions perpendiculaires.

4 XMCD : Dichroïsme magnétique circulaire

4.1 Introduction

Un second type de spectroscopie complémentaire a été utilisé lors de cette thèse. Il s'agit d'une spectroscopie d'absorption X (XAS), employant également le rayonnement synchrotron, et qui exploite les propriétés de polarisation de rayons X. Ainsi, le rayonnement incident, d'énergie variable, peut être polarisé circulairement ou linéaire. On se limitera ici à décrire simplement le dichroïsme circulaire. Le premier spectre de dichroïsme magnétique circulaire dans le domaine des rayons X a été mise en évidence par Erskine et Stern en 1975 [JE75]. Le dichroïsme circulaire magnétique (XMCD : **X**-ray **C**ircular **M**agnetic **D**ichroism) est un exemple de technique "d'absorption différentielle" : La mesure de la différence d'absorption entre deux états d'hélicité (de polarisation) distinctes. En effet, celle-ci consiste généralement à faire une mesure d'un échantillon sous deux états de polarisation, droite et gauche, pour en extraire la différence. On est alors sensible à des détails particuliers de la structure électronique du matériau. On peut ainsi accéder au moment magnétique porté par les atomes, en changeant l'hélicité du faisceau X incident et en changeant la direction d'aimantation de l'échantillon [Sto95, Sto99].

4.2 Principe

Le principe de base du XMCD est expliqué par un modèle simple à deux étapes [Sto99]. Les propriétés magnétiques des métaux de transition sont principalement dues à leurs électrons du niveau d. Ici commence à se profiler l'intérêt de la méthode car les électrons 3d sont les électrons responsables du magnétisme dans les métaux ferromagnétiques tels que Co. C'est tout l'intérêt d'exciter les électrons de niveau de cœur, c'est à dire en utilisant la transition de dipôle $p \rightarrow d$ (niveaux d'absorption $L_{2,3}$). En pratique le canal de transition $p \rightarrow d$ domine le processus $p \rightarrow s$ par un facteur 20. L'évaluation des éléments de la matrice de transition (entre les états p et d) donne une polarisation de spin des électrons excités en raison du couplage spin-orbite [Fan69]. L'interaction spin-orbite sépare le niveau 2p en deux sous niveaux $2p_{J=3/2}$ et $2p_{J=1/2}$, et de la même manière pour le niveau 3d en $3d_{J=5/2}$ et $3d_{J=3/2}$. Ici $\vec{J}$ désigne l'opérateur de moment cinétique total vectoriel, qui n'est autre que la somme vectorielle de l'opérateur de moment cinétique orbital (noté $\vec{L}$) et de l'opérateur de spin (moment cinétique intrinsèque noté $\vec{S}$), soit $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Pour la bande p, $l=1$, ce qui conduit à $J=1/2$ ou $3/2$, et pour la bande d, $J=3/2$ ou $5/2$.

En se plaçant à la bonne énergie selon le type de matériau étudié, l'électron de cœur $2p_{3/2}$ (plutôt que $2p_{1/2}$) est excité par le faisceau de rayons X d'hélicité gauche [voir Fig. II.5(b)], et peut alors transiter vers un niveau 3d. Ceci est possible si des règles de

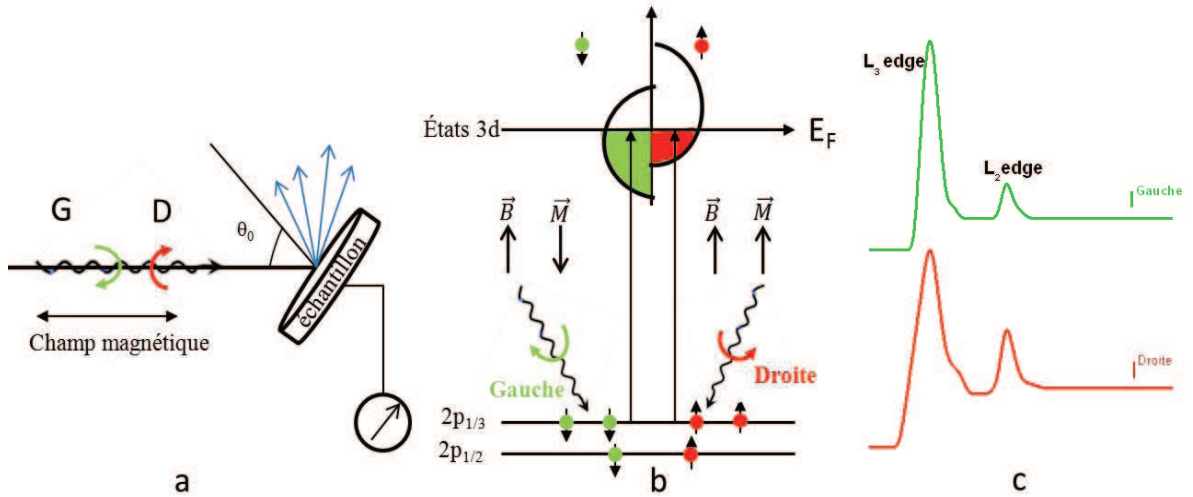


Figure II.5 – Principes de la spectroscopie XMCD illustré par le cas de l’absorption du niveau L de métaux de transition à bandes d. **(a)** : Dispositif expérimental selon la polarisation de faisceau droite (rouge) ou gauche (en vert), avec mode de détection par rendement total d’électrons ou TEY (Total Electron Yield). θ_o est l’angle entre la normale à l’échantillon $\vec{c}$ et le vecteur d’onde $\vec{k}$ du faisceau X incident, $\vec{\epsilon}$ étant la polarisation. Le champ magnétique $\vec{H}$ est aligné suivant $\vec{k}$. **(b)** : Modèle à deux étapes pour le XMCD : Dans un premier temps, les électrons du niveau 2p sont excités avec une polarisation dépendante du niveau d’énergie L_3 ou L_2 ainsi que de la polarisation des photons incidents. Par la suite, la bande d agit comme un détecteur de spin, dépendant du nombre d’états libres pour chaque état de polarisation en spin. **(c)** Exemple de spectre d’absorption pour deux types de polarisation. Le spectre d’absorption est mesuré pour les configurations de polarisation : droite (○) et gauche(○). Le signal XMCD est la différence entre les 2 spectres.

sélection des nombres quantiques M, S, J et L sont respectés : $\Delta M = -1$, $\Delta S = 0$, $\Delta J = +/ -1$ et $\Delta L = +/ -1$ (ici M est compris entre -J et J). Voilà pourquoi il peut exister des transitions électroniques entre bandes s et p pour le Co. Concernant le Co, la bande 3d est divisée en deux états de spin-up ($\uparrow$) et de spin-down ($\downarrow$) [voir Fig.II.5(b)]. Comme représenté sur cette figure, pour l’hélicité gauche, les transitions sont possibles pour des électrons possédant en majeure partie des électrons $\downarrow$ vers la bande d’électrons majoritaires (spins $\downarrow$). Ainsi la règle de sélection $\Delta S = 0$ est vérifiée. Or, pour cette bande $\downarrow$, il existe moins d’états disponibles par rapport à ceux de la bande d’électrons minoritaires (spins $\uparrow$). Ainsi, sous l’effet cette fois-ci d’un photon incident d’hélicité droite, les transitions sont possibles pour $\Delta m = +1$, et les électrons majoritairement de spins $\uparrow$ transitent vers la bande $\uparrow$ qui présentent plus d’états disponibles. Ce qui conduit à une section efficace d’absorption marquée pour les transitions avec polarisation droite ($\Delta m = +1$) et plus faible pour les transitions avec polarisation gauche ($\Delta m = -1$), comme indiqué sur Fig. II.5(c). On obtient au final en combinant les mesures d’absorption pour les deux hélicités, du dichroïsme.

Ainsi, l’interaction de radiation polarisée circulairement (gauche ou droite) avec l’électron conduit à l’excitation des électrons polarisés en spin par transfert du moment angulaire (droite ou gauche) à l’électron. Ce transfert peut se faire vers le moment angulaire de l’électron et/ou vers le moment de spin. Ce niveau de cœur peut donc être considéré et localisé comme une "source" d’électrons polarisés en spin. Bien entendu, l’état de la polarisation de spin dépend du niveau dans lequel on se trouve et de la polarisation du photon incident. Il a été démontré que la polarisation circulaire gauche, du niveau de bande L_2 , excite 25 % spin up ($\uparrow$) et 75% spin down ($\downarrow$) des électrons. Par contre, la

polarisation droite, sur ce même niveau produira l'effet opposé. En outre, l'excitation de niveau L_3 par la polarisation gauche (droite) conduira à 62,5% (37,5%) de spin up et à 37,5% (62,5%) de spin down des électrons de cœur, respectivement. Ce qui est cohérent avec les spectres XAS figurant sur la Fig. II.5(c).

4.3 Règles de somme

Le XMCD est une conséquence directe de la dépendance de la section efficace d'absorption de l'état magnétique. Il est défini comme la différence $\Delta\mu(E) = \mu^+(E) - \mu^-(E)$, entre les coefficients d'absorption polarisé circulairement droite μ^+ et gauche μ^- . Comme rappelé ci dessus, la polarisation circulaire droite μ^+ (ou gauche μ^-) excite plus les états électroniques de spins $\uparrow$ ($\downarrow$) des niveaux $2p_{3/2}$. Pour un effet maximal dichroïque, l'aimantation doit être alignée parallèlement au vecteur d'onde $\vec{k}$ des photons incidents. S'il y a un angle θ entre les deux, le signal XMCD sera réduit du facteur $\cos\theta$. Ainsi, on obtient une paire de spectres d'absorption $\mu^+(E)$ et $\mu^-(E)$ pour l'orientation parallèle et antiparallèle des spins, et pour une aimantation de l'échantillon alignée par $\vec{H}$. Le signal de XAS isotrope, est alors donnée par :

$$\mu(E) = \frac{1}{2}(\mu^+(E) + \mu^-(E)) \quad (\text{II.13})$$

et l'expression de XMCD vaut la différence entre les deux absorptions μ^+ et μ^- :

$$\Delta\mu(E) = \mu^+(E) - \mu^-(E) \quad (\text{II.14})$$

La contribution de la lumière polarisée linéairement μ^0 à l'XAS isotrope peut être négligée pour les systèmes étudiés dans ce travail parce que le dichroïsme linéaire des métaux est de plusieurs ordres de grandeur plus faible que le dichroïsme circulaire [SGT⁺98]. Les spectres contiennent les contributions de transitions de dipôle $2p \rightarrow 2d$ (pic de résonance). Les moments de spin et orbitaux sont liés aux domaines de l'intégration de XMCD et XAS isotrope par la règle de somme intégrale. Dans sa forme générale telle que développée par Thole et Carra [TCSvdL92] la règle de somme orbitale s'écrit :

$$m_O = \frac{\int_{L_{2,3}}(\mu^+ - \mu^-)dE}{\int_{L_{2,3}}(\mu^+ + \mu^0 + \mu^-)dE} = \frac{1}{2} \frac{l(l+1) + 2 - c(c+1)}{l(l+1)(4l+2-n)} \langle L_z \rangle \quad (\text{II.15})$$

où m_O est le moment orbital. Et la règle de somme dans le cas de spin [CTAW93] :

$$\begin{aligned} m_S + m_T = & \frac{\int_{L_3}(\mu^+ - \mu^-)dE - [(c+1)/c] \int_{L_2}(\mu^+ - \mu^-)dE}{\int_{L_3+L_2}(\mu^+ + \mu^- + \mu^0)dE} = \\ & \frac{l(l+1) + 2 - c(c+1)}{3c(4l+2-n)} \langle S_z \rangle \\ & + \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6lc(l+1)(4l+2-n)} \langle T_z \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

Les règles de somme ont été à l'origine d'un fort développement de la sonde XMCD, qui est devenue une technique de référence pour l'étude des propriétés magnétiques de films minces magnétiques. Thole et Carra [TCSvdL92] font plusieurs hypothèses pour leurs règles. Dans l'équation II.15 et II.16, c correspond au moment orbital de l'électron de cœur (l'état initial), l est le moment orbital de l'électron de valence (état final) et n est le nombre d'électrons dans la bande de valence (on définit l'expression $n_h=4l+2-n$). Pour les métaux 3d, $c=1$ (états p) and $l=2$ (états d). Et $\langle S_z \rangle$, $\langle L_z \rangle$, $\langle T_z \rangle$ sont les valeurs moyennes, respectivement, de l'opérateur de spin, d'orbitales, et de dipôle magnétique dans l'état fondamental. Finalement l'équation II.15(moment orbital) et II.16 (moment de spin effectif) deviennent :

$$m_o = \frac{1}{2} \frac{\langle L_z \rangle}{n_h} \quad (\text{II.17})$$

et

$$m_s + m_T = \frac{2}{3} \frac{\langle S_z \rangle}{n_h} + \frac{7}{3} \frac{\langle T_z \rangle}{n_h} \quad (\text{II.18})$$

Le 'moment de spin' extrait des règles de somme est un moment de spin effectif ($m_s^{eff}=m_s+m_T$) [CTAW93] qui inclue le moment de spin magnétique m_s plus la contribution de moment magnétique de dipôle m_T . Les opérateurs moyens de spin, d'orbitales et de dipôle magnétique peuvent aussi être définis en intégrant le signal XAS et XMCD.

La règle de somme orbital donne

$$\langle S_z \rangle = \frac{1}{2} \frac{n_h}{P_c \cos \theta} \frac{\int_{L_3} \Delta\mu(E) dE - 2 \int_{L_2} \Delta\mu(E) dE}{\int_{L_3} \mu(E) dE + \int_{L_2} \mu(E) dE} - \frac{7}{2} \langle T_z \rangle \quad (\text{II.19})$$

et la règle de somme de spin devient :

$$\langle L_z \rangle = \frac{2}{3} \frac{n_h}{P_c \cos \theta} \frac{\int_{L_3} \Delta\mu(E) dE + \int_{L_2} \Delta\mu(E) dE}{\int_{L_3} \mu(E) dE + \int_{L_2} \mu(E) dE} \quad (\text{II.20})$$

Le facteur $1/P_c \cos \theta$ prend en compte le niveau de signal XMCD et le de degré de polarisation P_c du faisceau incident et θ correspond à l'angle entre le faisceau et l'aimantation de l'échantillon. Ainsi, l'aimantation M de l'échantillon est obtenue grâce au moment de spin , au moment orbital, et la densité d'atome n

$$M = n(m_s + m_o) = -n(2 \langle T_z \rangle + \langle L_z \rangle) \mu_B \quad (\text{II.21})$$

Avec la mise en place des règles de somme XMCD, non seulement le moment de spin ou moment magnétique total, mais aussi le moment magnétique orbital est devenu facilement accessible pour l'expérience. Bien que relativement petit, dans les solides, le moment orbital est liée à d'intéressantes propriétés physiques. Il avait d'abord été discuté par Bruno en 1989 que l'anisotropie magnétocristalline, qui est la variation de l'énergie totale avec l'angle de l'aimantation dans un réseau cristallin, est liée à l'anisotropie du moment magnétique orbital [Bru89].

4.4 Description expérimentale

Les expériences de XMCD ont été réalisées sur les lignes respectivement à ELLETRA et SLS (comme on l’a décrit dans la partie 1 du même chapitre). Il est techniquement difficile de mesurer directement l’absorption du rayonnement incident par l’échantillon, en particulier pour des photons de faible énergie ($<5\text{keV}$) qui n’ont qu’une très faible longueur de pénétration. On mesure indirectement l’absorption soit avec un détecteur de fluorescence, soit par mesure du courant résultant de l’éjection de photoélectrons par l’échantillon (mode TEY ou Total Electron Yield). Nous avons utilisé le mode TEY et on se place au seuil $L_{3,2}$ du Co $L_2 : 793.1\text{ eV}$ et $L_3 : 777.7\text{ eV}$. Seules 4 trisouches Pt/Co/ AlO_x brutes de dépôt ont été mesurées par XMCD ([Chapitre IV section 5](#)). Le paramètre structural variable est le temps d’oxydation T_{Ox} : 15s, 25s, 40s, 55s. Comme on le verra par la suite ces multicouches correspondent à une transition d’anisotropie planaire (à faible T_{Ox}) à perpendiculaire (à plus fort T_{Ox}).

Nos expériences présentées et analysées dans ce manuscrit ont été menées à bien sur deux lignes synchrotron : la ligne BACH (**B**eamline for **A**dvanced **d**i**C**Hroism, Trieste, Italie) pour un échantillon oxydé à $T_{Ox}=15\text{s}$, et la ligne SIM (**S**urfaces/**I**nterfaces : **M**icroscopy, SLS, Suisse) pour 3 trisouches oxydées à $T_{Ox}=(15\text{s}, 25\text{s}, 55\text{s})$. Historiquement, les premières mesures de XAS et XMCD ont été réalisées sur la ligne APE (**A**dvanced **P**hotoelectric **E**ffect **E**xperiment) au synchrotron ELETTRA (Trieste, Italie) dans le cadre de la thèse d’Aurélien Manchon sur ces empilements [[MLD⁺08](#), [Man07](#)]. Malheureusement, il n’a pas été possible d’appliquer un champ magnétique hors du plan, seule la mesure a été faite à la rémanence et pour un faisceau perpendiculairement aux plans des couches (une seule géométrie). Enfin, la ligne utilisée n’était pas en principe dédiée à des mesures quantitatives de XMCD, mais plus à des mesures de photoémission (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)[[MPV⁺08](#)]. Néanmoins, des résultats partiels qualitatifs ont indiqué l’influence du processus d’oxydation sur la couche de Co. Il nous faut plus quantifier les analyses XAS et XMCD de ces trisouches brutes de dépôt par de nouvelles mesures sur une ligne synchrotron plus adaptée, comme la ligne SIM en Suisse.

Le géométrie de mesure est présentée schématiquement sur la [figure II.6](#), pour les configurations de mesures XAS et XMCD que nous avons adoptées. Sur cette même figure est schématisée l’orientation de l’échantillon par rapport au faisceau de mesure et au champ magnétique (voir [figure II.6](#)). Le champ magnétique $\vec{H}$ est toujours dans la même direction que le vecteur d’onde du faisceau $\vec{k}$. θ correspond à l’angle compris entre $(\vec{c}, \vec{k})$, avec $\vec{c}$ la normale à la surface de l’échantillon et ϵ la polarisation du faisceau incident. On a choisi deux angles : $\theta=0^\circ$ et $\theta=70^\circ$. Lorsque $\theta=0^\circ$, la polarisation est dans le plan des couches (ce sont alors les liaisons planaires autour du Co qui sont sondées) alors que le champ magnétique est perpendiculaire au plan de couches (seul le moment magnétique perpendiculaire est sondé). Par contre, lorsque $\theta=70^\circ$, la polarisation est hors du plan de couches (ce sont alors les liaisons hors du plan autour de Co qui sont sondées), alors que le champ est à 20° du plan de couches (le moment magnétique analysé est plutôt planaire). Car la direction de la polarisation ($\vec{\epsilon}$) permet de sonder les liaisons chimiques dans la direction choisie, tandis que la direction de vecteur d’onde ($\vec{k}$) colinéaire au champ magnétique ($\vec{H}$) permet d’analyser l’aimantation.

Toutes les mesures ont été faites à température ambiante. Des mesures typiques de spectroscopie d’absorption X faites aux seuils $L_{2,3}$ du Co sur nos structures sont montrées sur la [figure II.7\(a\)](#). Il s’agit de la trisouche oxydée à 40s. Cette figure montre les spectres

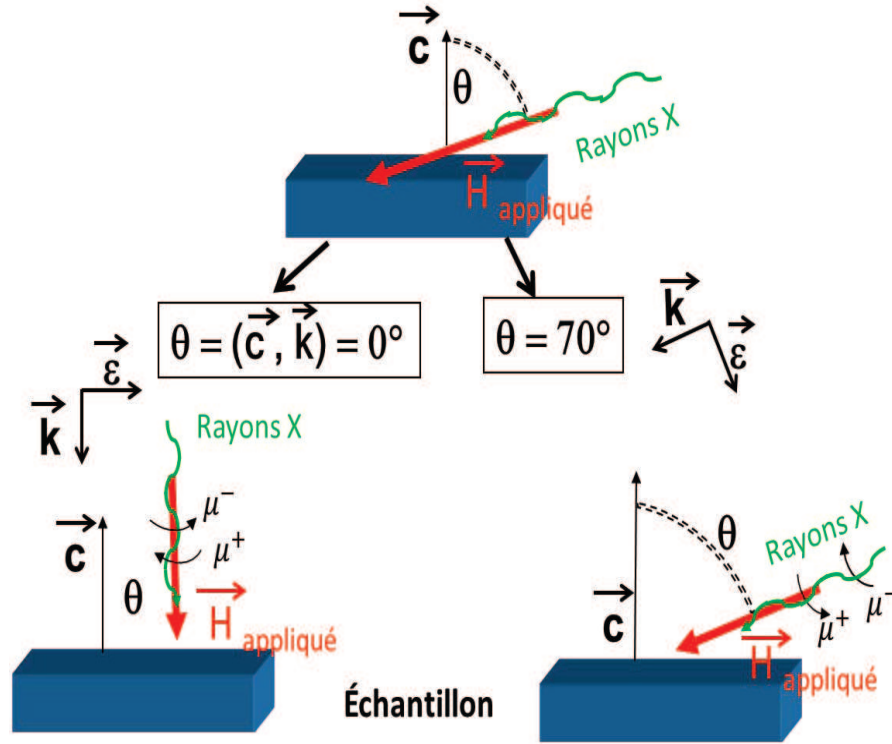


Figure II.6 – Schéma expérimental d'absorption XAS et XMCD dans les deux géométries de mesures. Le champ magnétique $\vec{H}$ est toujours dans la même direction que le vecteur d'onde du faisceau $\vec{k}$. θ correspond à l'angle compris entre $(\vec{c}, \vec{k})$, avec $\vec{c}$ la normale à la surface de l'échantillon et ϵ la polarisation du faisceau incident. On a choisi deux angles : $\theta=0^\circ$ et $\theta=70^\circ$.

pour deux états de polarisation circulaire droite et gauche, respectivement μ^+ et μ^- à partir duquel est obtenu le signal XMCD [Fig. II.7(b) de gauche]. La figure II.7(c) de gauche indique les signaux XAS brut et corrigé ainsi que la correction utilisée. Et les figures II.7(b) droite et II.7(c) droite représentent respectivement les intégrales des signaux XAS corrigé et XMCD. Comme détaillé dans le chapitre 4, ces résultats fourniront des renseignements précieux sur la structure (présence de Co et oxydes de Co), ainsi que sur les moments orbitaux et de spin (grâce aux intégrales des signaux XAS et XMCD conduisant aux valeurs p, q et r apparaissant sur ces figures). En exploitant la mesure XMCD de cette tricouche oxydée à $T_{Ox}=40$ s, il ressort que $r=3.53$, $p=-0.69$, et $q=-0.32$ (voir figure II.7 pour les représentations de p, q et r). Ce qui conduit à $m_L=0.28 \mu_B$ et $m_S=0.89 \mu_B$. Ici, nous avons pris une valeur de $n_h=2.49$ (soit $n_{3d}=7.51$) correspondant à la valeur du Co massif qui est largement utilisée dans la littérature tant expérimentales [CIL+95], [NPF00] que théoriques (via de calcul de structures de bande [GDP02]). En fait, le moment total $m^{Total}=m_L+m_S$ ($1.17 \mu_B$) est plus faible que le moment du massif ($1.73 \mu_B$). Ce résultat sera justifié par la présence d'oxyde de Co abaissant le moment magnétique porté par le Co.

Exemple de calculs de moments orbitaux (m_L) et moments de spin (m_S) extraits de l'expérience :

Nous obtenons alors les expressions des moments m_L et m_S :

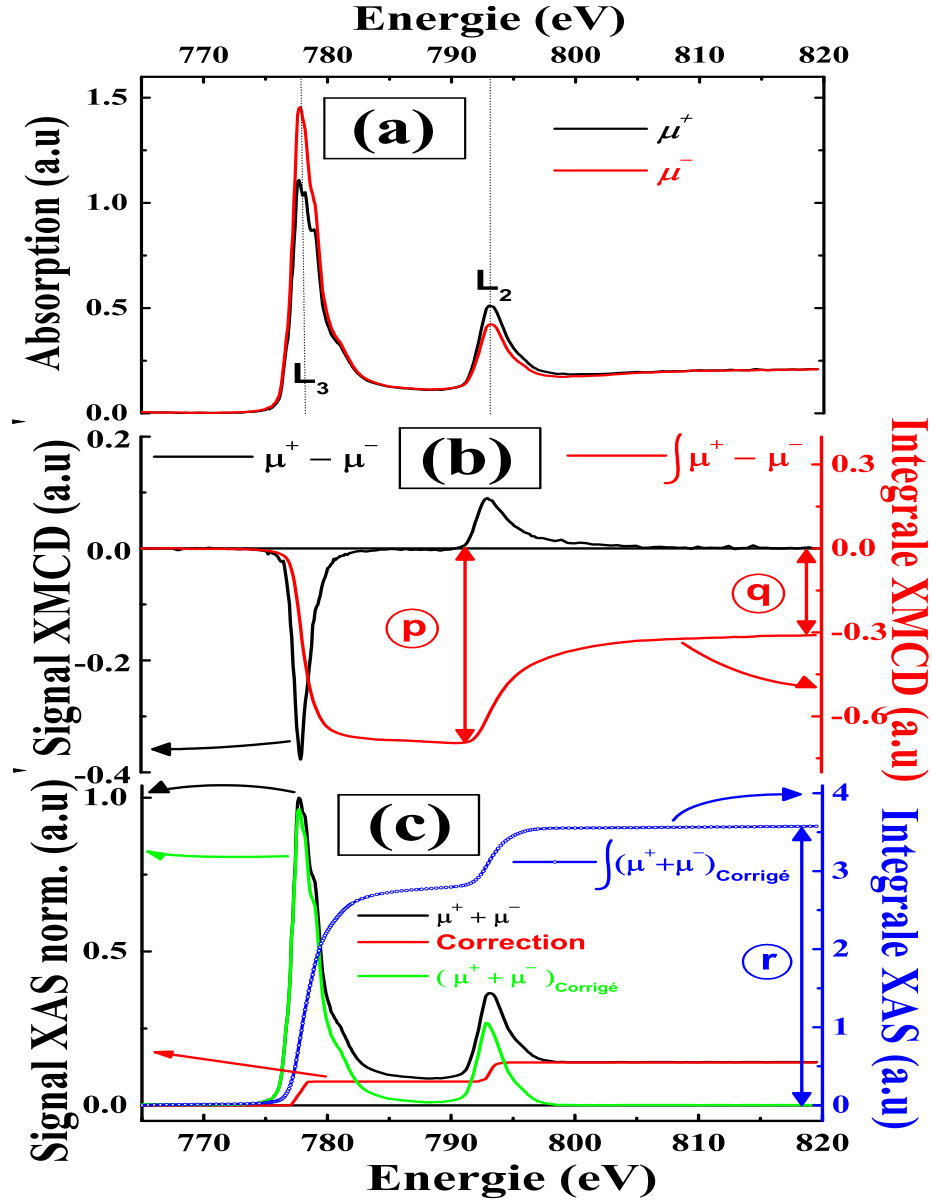


Figure II.7 – Exemples de spectres XAS et XMCD mesurés aux seuils $L_{2,3}$ du Co pour l'échantillon brut de dépôt et oxydé à 40 s : (a) Signal brut obtenu pour la polarisation circulaire droite (μ^+) et gauche (μ^-) en mode réflexion (détection par rendements total d'électrons ou TEY) ; (b) A gauche : signal XMCD ($\mu^+ - \mu^-$) (—) obtenu à partir de deux signaux tracés sur (a) et à droite son intégrale (—) ; (c) A gauche : Spectres XAS ($\mu^+ + \mu^-$) brut (normalisé) et corrigé en sommant les signaux de deux polarisations ; fonction 'marche' (Correction) qui correspond à la contribution des états s, p que l'on soustrait au spectre d'absorption brut afin d'obtenir le spectre corrigé ; A droite : l'intégrale (—) du signal XAS corrigé [W.K04]. Les notations p , q et r sont les résultats des intégrales et seront utilisées par la suite dans l'analyse de la règle de sommes (voir section 5.3.2 du chapitre 4).

$$m_L = -\frac{4 \int_{L_{3,2}} (\mu^- - \mu^+) dE}{3 \int_{L_{3,2}} (\mu^- + \mu^+) dE} \times (10 - n_{3d}) = -\frac{4q}{3r} \times n_h \quad (\text{II.22})$$

et

$$m_S^{eff} = \frac{m_S + m_T}{n_h} = -\frac{6 \int_{L_3} (\mu^- - \mu^+) dE - 4 \int_{L_{2,3}} (\mu^- - \mu^+) dE}{4 \int_{L_{3,2}} (\mu^- + \mu^+) dE} \times (10 - n_{3d})$$

$$= -\frac{6p - 4q}{r} \times n_h \quad (\text{II.23})$$

Ici $r = \int_{L_{2,3}} (\mu^- + \mu^+) dE$; $q = \int_{L_{2,3}} (\mu^- - \mu^+) dE$ et $p = \int_{L_3} (\mu^- - \mu^+) dE$ [CIL⁺95]. L'expression $(10 - n_{3d}) = n_h$ est le nombre de trous 3d au dessus de niveau de Fermi et n_{3d} représente le nombre d'électrons de conduction par atome.

5 Les propriétés magnétiques

La caractérisation des propriétés magnétiques des nos échantillons a été effectuée par des mesures macroscopiques sur les échantillons de la série Si/ SiO₂/ Pt/ Co/ AlO_x oxydé à différent temps d'oxydation. La plupart des mesures ont été réalisées au magnétomètre SQUID (mesure longue), et l'effet Hall extraordinaire (rapide). Ces mesures qui se sont faites dans une enceinte cryogénique a permis de mener les études à basse températures.

5.1 le Squid

Pour étudier les propriétés magnétiques de nos échantillons, on a utilisé un magnétomètre SQUID Quantum Design (“**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice”). C'est le dispositif le plus sensible disponible pour mesurer l'aimantation. Ce genre de magnétomètre SQUID est utilisée pour caractériser les matériaux à aimantation très faible. Le système est conçu pour mesurer le moment magnétique d'un échantillon, à partir duquel l'aimantation et la susceptibilité magnétique peut être obtenue. Par conséquent, les magnétomètres SQUID sont des instruments polyvalents qui effectuent la mesure à la fois, en mode DC et AC de moment magnétique. Les mesures magnétiques à basses températures ont été effectuées au laboratoire en mode DC d'un magnétomètre SQUID. Le magnétomètre SQUID, basé sur un détecteur supraconducteur, est un détecteur de champ magnétique très sensible qui s'impose depuis sa découverte, comme le magnétomètre le plus sensible actuellement disponible. Il s'agit d'un anneau supraconducteur avec une ou deux zones isolantes de faibles épaisseurs. Le principe de fonctionnement repose sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (l'effet Josephson) soumis à un champ magnétique à travers ces jonctions isolantes. L'amplitude de ce courant est une fonction périodique du flux magnétique dans la jonction.

La [figure II.8](#) illustre schématiquement le principe de la mesure de la variation de flux à travers un système de bobines. Ce signal est proportionnel au moment magnétique d'un échantillon qui est aimanté par le champ magnétique produit par un aimant supraconducteur. L'échantillon est monté sur une paille en plastique et fixé sur la charge de l'échantillon qui est amené dans la position dans l'assemblage SQUID dans le Dewar qui quant a un réservoir d'hélium. L'hélium liquide est utilisé pour le refroidissement à la fois de l'électro-aimant supraconducteur et de la chambre de l'échantillon. Le système électronique contrôle le mouvement de l'échantillon, le champ magnétique et la température. Le moment magnétique d'un échantillon est déterminé à partir des tensions mesurées SQUID. Cette technique (plusieurs heures sont nécessaires pour l'acquisition d'un seul et

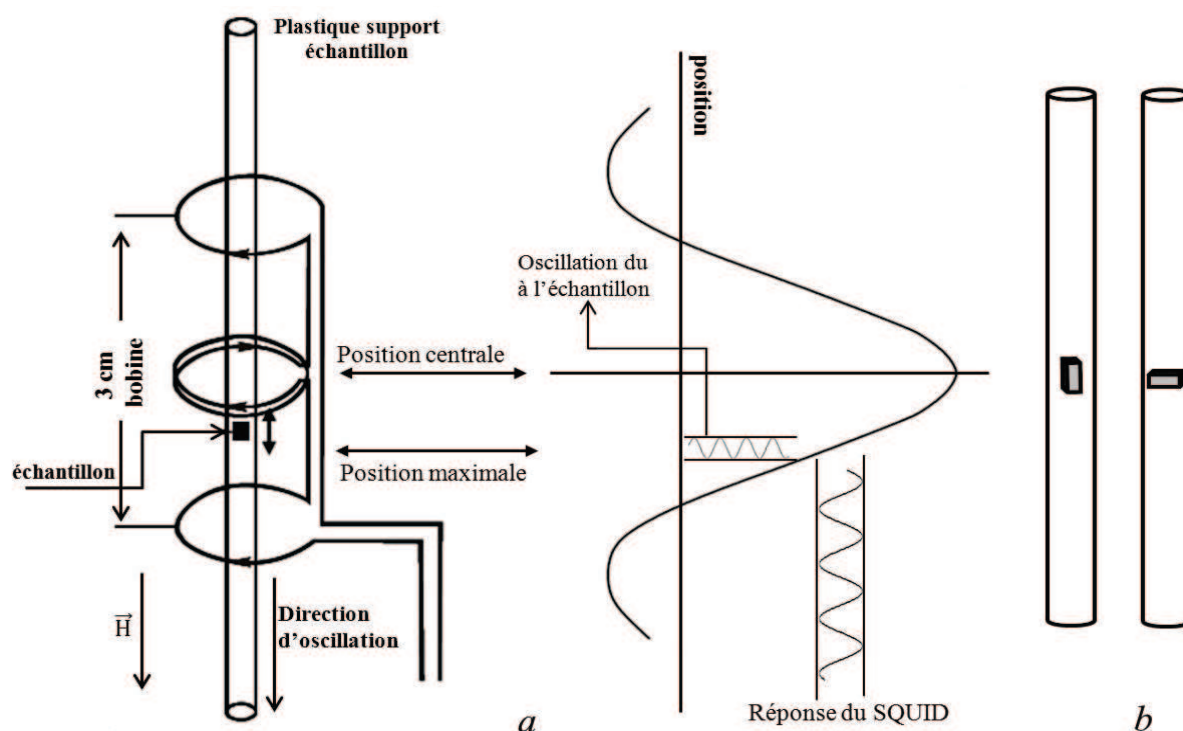


Figure II.8 – Schéma illustrant le magnétomètre SQUID vibrant (a) bobine supraconductrice de détection qui est couplée inductivement à l'échantillon (b) Deux positions de l'échantillon planaire et perpendiculaire par rapport aux champs générés par la bobine supraconductrice.

unique cycle) possède une bonne sensibilité : $\sim 10^{-8}$ emu. Elle permet donc de mesurer des échantillons possédant une faible aimantation avec un rapport signal/bruit acceptable. Les magnétomètres à SQUID ne mesurent pas en réalité un champ magnétique mais plutôt sa variation. L'inconvénient majeur du SQUID est sa lenteur de mesure, à chaque variation de champ magnétique appliqué. Le signal final exploité, est nettoyé en enlevant la partie diamagnétique dû au plastique (porte échantillon) et au substrat de silicium de nos échantillons.

5.2 L'effet Hall Extraordinaire

On a également utilisé une méthode qui associe l'étude de propriétés magnétiques et de transport (effet Hall). Cette méthode permet rapidement grâce à un cryostat d'effectuer de mesures en température. Dans cette même enceinte, il nous a été possible de faire des mesures sous champ ou sans champ magnétique, tout en étudiant l'effet de la température. Ces études en fonction de la température ont été effectuées sous deux configurations, en géométrie de croix de Hall (voir [figure II.9](#) à droite)) et en géométrie longitudinale (voir [figure II.9](#) à droite). Dans ces deux cas le courant est appliquée dans le plan de couches, suivant la direction $x'x$ (voir [figure II.9](#)).

5.2.1 Principe

La configuration de mesure présentée dans la [Figure II.9](#), où le champ est appliqué à la plaque d'un conducteur magnétique. Dans ce cas, en raison de l'influence d'un champ

magnétique très fort internes et les centres de diffusion magnétique à l'intérieur du matériau magnétique, un effet Hall nouveau apparaît qu'on appelle l'effet Hall extraordinaire (EHE), il est très différent de effet Hall ordinaire (EHO) dans l'ampleur ainsi que dans le mécanisme. Comme la plupart des matériaux ferromagnétiques sont des métaux, EHE est toujours présente mais a généralement une amplitude plus faible que EHE. L'effet Hall extraordinaire suit une loi phénoménologique suivant [PR53] :

$$\rho_{x,y} = (V_{xy}/I_{xx})t = R_0\mu_0 H + R_{EHE}\mu_0 M_z \quad (\text{II.24})$$

Cette relation est la somme de deux termes, la première correspond à l'effet Hall ordinaire (EHO) proportionnelle au champ appliqué (*n'apparaît qu'en présence de champ extérieur*) et la seconde représente l'effet Hall extraordinaire (EHE) due à l'aimantation spontanée [PR53] (présente même en absence du champ externe dans un matériau magnétique). L'étude expérimentale montre que cette quantité (ρ_{xy}) dépend énormément de H et est qualitativement différent que l'on soit en présence d'un conducteur ferromagnétique ou non magnétique. Où R_0 et R_{EHE} sont, respectivement, le coefficient de la résistance ordinaire (relatif à la densité de charges) et résistance d'effet Hall extraordinaire (relatif aux matériaux étudiés). De plus, H est le champ appliquée, μ_0 la susceptibilité magnétique du vide et M_z qui peut aussi s'écrire $M_\perp$ correspond à la composante magnétique, suivant l'axe z (voir figure II.9), de la couche mesurée. t correspond à l'épaisseur de la couche ferromagnétique. La quantité ρ_{xy} , varie très fortement avec H ainsi on remonte très au cycle d'hystérésis caractéristique du matériau mesuré.

Dans notre étude le seul élément magnétique présent est le Cobalt (Co). La résistivité sera mesurée en fonction de la température entre 4.2K et 350K. Le support de l'échantillon est plongé dans une enceinte remplie d'hélium liquide (cryostat). La résistivité à la saturation est proportionnelle à l'aimantation M_z pour les éléments 3d Fe, Co, Ni comme rapporté par Kundt [Kun93]. Pour éviter toutes erreurs de mesures, les contacts ont été faits proprement grâce à un masque. Les contacts à quatre points sont illustrés sur la figure II.9 et le courant est introduit dans le plan de couches (I_{xx}).

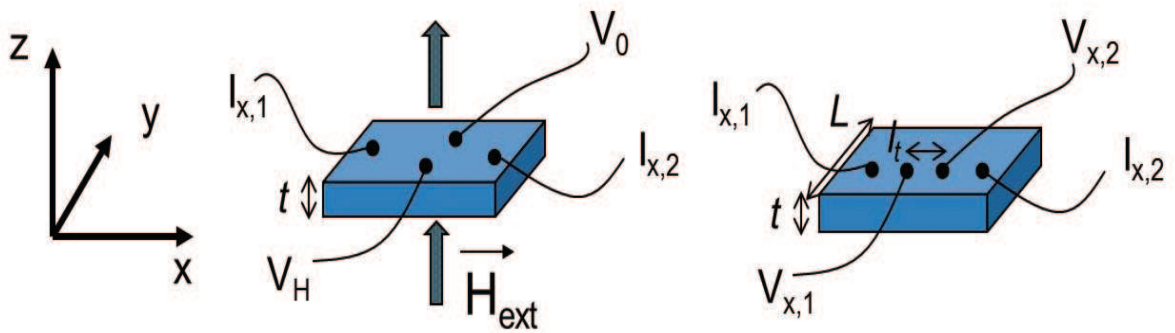


Figure II.9 – Géométrie de mesure d' Effet Hall extraordinaire (a). t correspond à l'épaisseur d'une couche magnétique, dans notre cas il correspond à la couche de Co. (b) configuration de mesures dans la géométrie de résistivité longitudinale.

5.2.2 Les mécanismes d'effet Hall extraordinaire

Pour revenir plus en détails sur deux types de phénomènes qui ont été proposés et qui est l'origine microscopiques de l'EHE [BB80]. Les mécanismes extrinsèques de l'effet

extraordinaire prédisent un autre type de phénomène et montrent une relation qui relie les deux types de résistivités (longitudinal et effet Hall) : $\rho_{EHE}^{skew} \propto \rho_{xx}$ pour la diffusion oblique (skew scattering) [Smi55] et le saut de diffusion (side - jump scattering) $\rho_{EHE}^{Side-Jump} \propto \rho_{xx}^2$ [Ber70]. Le mécanisme 'skew scattering', à l'origine de désordre, tend à dominer l'EHE dans un conducteur ferromagnétique. Avec ρ_{EHE} correspond au second terme de l'équation 1.21, indépendant du champ externe ($H=0$). Le terme ρ_{xx} est la résistivité longitudinale et a été déjà évoqué en 1954 par Luttinger [Lut58]. Le deuxième mécanisme extrinsèque 'side - jump' est quant à lui d'origine quantique et correspond à la diffusion de la trajectoire de charges latéralement (y) [Ber70]. Les deux mécanismes, d'origine différentes dépendent toutes les deux de la résistivité longitudinale et la relation qui les réunit s'écrit :

$$\rho_{EHE} = a\rho_{xx} + b\rho_{xx}^2 \quad (\text{II.25})$$

a et b sont de coefficient dépendant de la température. Ces deux mécanismes contribuent à l'EHE et vont dominer chacun dans deux régimes distincts : - pour ρ_{xx} (à basse température ou dans un métal pur)) seul 'skew scattering' contribuera ($\rho_{EHE}^{skew} = \rho_{xx}$) - alors que le 'side-jump' prendra la relève pour un ρ_{xx} grand ($\rho_{EHE}^{Side-Jump} = \rho_{xx}^2$) (haute température $T \gg T_{Debye}$, matériaux désordonnés ou composé très concentré) [Lyo73, Kon62]. Ces deux mécanismes peuvent aussi, être représentés par une loi de puissance :

$$\rho_{EHE} = c\rho_{xx}^n \quad (\text{II.26})$$

Dans ce cas, $n=1$ correspond à 'skew scattering', $n=2$ à 'side-jump' et $1 < n < 2$ représente le régime intermédiaire unissant la contribution des deux mécanismes [OSN06]. on tachera de trouver cette dépendance dans les séries des échantillons sur lesquelles on a fait ces mesures par cette méthode.

Dans le chapitre suivant, je reviendrai plus en détail sur les techniques de réflectivité X, technique qui a fait l'objet d'ajustement théorique et de traitements qualitatifs et quantitatifs pour toutes ces structures.

BIBLIOGRAPHIE

- [BB80] L. Berger and G. Bermann. *The Hall Effect and Its Applications*. Number 55. Plenum Press, New York, 1980.
- [Ber70] L. Berger. *Physica Review B*, 2 :4559, 1970.
- [Bru89] P. Bruno. Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers. *Physical Review B*, 39 :865–868, 1989.
- [CIL⁺95] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt. *Physical Review Letters*, 152-155 :152, 1995.
- [CTAW93] Paolo Carra, B. T. Thole, Massimo Altarelli, and Xindong Wang. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Physical Review Letters*, 70 :694 – 697, 1993.
- [eRA90] J.J. Rehr et R.C. Albers. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory : Application to x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*, 41 :8139, 1990.
- [Fan69] U. Fano. Spin orientation of photoelectrons ejected by circularly polarized light. *Physica Review*, 178 :131–136, 1969.
- [GDP02] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Physical Review B*, 66 :174429, 2002.
- [JE75] J.L.Erskine and E.A.Stern. Calculation of the m_{2,3} magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel. *Physical Review B*, 12 :5016, 1975.
- [Jol01] Y. Joly. X-ray absorption near edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Physical Review B*, 63 :125120, 2001.
- [Kon62] J. Kondo. *Prog. Theor. Phys*, 27 :772, 1962.
- [KP88] D.C. Koningsberger and R. Prins. *X-ray Absorption : Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES in chemical Analysis* 92. New York, ISBN 0-471-87547-3, 1988.
- [Kun93] A. Kundt. *Wied. Ann*, 49 :257., 1893.

- [LEP04] DIFFRAC PLUS LEPTOS. Analytical software for xrd and xrr. *Bruker Advanced X-Ray Solutions*, 2004.
- [Lut58] J. M. Luttinger. *Physica Review*, 112 :739, 1958.
- [Lyo73] S.K. Lyo. *Physical Review B*, 8 :1185., 1973.
- [Man07] A. Manchon. *Magnetoresistance et transfert de spin dans les jonctions tunnel magnetiques*. PhD thesis, Universite Joseph Fourier, 2007.
- [MLD⁺08] A. Manchon, L. Lombard, C. Ducruet, S. Auffret, B. Rodmacq, B. Dieny, S. Pizzini, J. Vogel, V. Uhler, M. Hochstrasser, and G. Panaccione. X-ray analysis of oxygen-induced perpendicular magnetic anisotropy in pt/co/alox trilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(13) :4, 2008.
- [MPV⁺08] A. Manchon, S. Pizzini, J. Vogel, V. Uhler, L. Lombard, C. Ducruet, S. Auffret, B. Rodmacq, B. Dieny, M. Hochstrasser, and G. Panaccione. X-ray analysis of the magnetic influence of oxygen in pt/co/alox trilayers. *Journal of Applied Physics*, 103 :07A912, 2008.
- [NPF00] A. Ney, P. Pouloupoulos, M. Farle, and K. Baberschke. Absolute determination of co magnetic moments : Ultrahigh-vacuum high-tc squid magnetometry. *Physical Review B*, 62 :11336, 2000.
- [OSN06] S. Onoda, N. Sugimoto, and N. Nagaosa. *Physical Review Letters*, 97 :126602, 2006.
- [PR53] E. M. Pugh and N. Rostoker. *Revs. Mod. Phys*, 25 :151, 1953.
- [SGT⁺98] M. M. Schwickert, G. Y. Guo, M. A. Tomaz, W. L. O’Brien, and G. R. Harp. X-ray magnetic linear dichroism in absorption at the l edge of metallic co, fe, cr, and v. *Physical Review B*, 58 :R4289, 1998.
- [Smi55] J. Smit. *Physica*, 21 :877, 1955.
- [SSL71] D. E. Sayers, E. A. Stern, and F. W. Lytle. *Physical Review Letters*, 27 :1204, 1971.
- [Sto95] J. Stohr. X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 75 :253–272, 1995.
- [Sto99] J. Stohr. Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with x-ray magnetic circular dichroism (xmcd) spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200 :470, 1999.
- [SZS⁺01] L. Seve, W. Zhu, B. Sinkovic, J. W. Freeland, I. Coulthard, W. J. Antel jr., and S. S. P. Parkin. Observation of change in the oxidation state at ferromagnet / insulator interface upon thermal annealing. *Europhysics Letters*, 55 :439–444, 2001.
- [TAB⁺92] L. Troger, D. Arvanitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm, and E. Zschech. Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*, 46 :3283, 1992.
- [TCSvdL92] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Physical Review Letters*, 68 :1943, 1992.
- [Teo85] B. K. Teo. *Basic principles and data analysis*. Springer Verlag, 1985.

- [Uly06] A. Ulyanenko. Novel methods and universal software for hrxrd, xrr and gisaxs data interpretation. *Applied Surface Science*, 253(106 -111) :6, 2006.
- [W.K04] W.Kuch. *Physica Scripta*, T109 :85, 2004.
- [WLMM84] J. Wongand, F. W. Lytle, R. P. Messmer, and D. H. Maylotte. K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. *Physical Review B*, 30 :5596–5610, 1984.

CHAPITRE III

PRINCIPE DE LA RÉFLECTIVITÉ DES RAYONS X

1 Introduction

Dans ce chapitre, je rappelle les bases de la réflectivité des rayons X utilisée dans ces travaux de thèse pour caractériser la morphologie de nos échantillons. Les théories de la diffraction des rayons X par un cristal sont basées sur leur nature ondulatoire et les décrivent par un champ électromagnétique sinusoïdal, de longueur d'onde comparable aux distances inter-réticulaires du cristal, se déplaçant à la vitesse de la lumière mais l'intensité de la diffraction est décrite de façon différente selon le type d'observation qui est faite. Pour la diffusion aux petits angles ou *la réflectivité*, l'observation est faite à proximité de l'objet et de l'axe optique et permet d'adopter le formalisme simple de l'optique.

Je fais le tour d'horizon de la méthode (technique), en partant de la base théorique (fondements), tout en rappelant les différents formalismes et les approximations jusqu'à la description expérimentale.

2 Les fondamentaux

2.1 Indice de réfraction

Une onde électromagnétique plane est décrite par un champ électrique $E(\mathbf{r})=E_0 \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, qui pénètre dans un milieu caractérisé par une indice de réfraction $n(r)$, se propageant selon l'équation d'Helmholtz [HGD93].

$$\Delta_r E(r) + k_j^2 E(r) = 0, \quad (\text{III.1})$$

où $k_j=2\pi/\lambda$ est le module du vecteur d'onde dans un milieu j . λ représente la longueur d'onde (des rayons X). En considérant, que l'interaction rayonnement - matière est une oscillation harmonique avec une fréquence de résonance ω_j et pour N atomes par unité de volume, l'expression de l'indice s'écrit :

$$n(r) = 1 + N \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_{j=1}^N \frac{f_j(w)}{w_j^2 - w^2 - 2iw\eta_j}, \quad (\text{III.2})$$

Le facteur de diffusion atomique f_j est un nombre complexe, dont l'expression totale s'écrit $f_j(E) = f_j^0 + f_j'(E) + if_j''(E)$. Les termes de diffusion f_j' et f_j'' correspondent à la correction de dispersion et d'absorption respectivement dépendant de l'énergie de rayonnement E . Ces facteurs de diffusion sont tabulés pour tous les éléments, dans différentes bases de données, par exemple dans les énergies comprises entre de 30 eV et 30 keV par Henke et al [HGD93]. En outre f_j^0 est égal au numéro atomique de l'élément. ω est la fréquence de l'onde incidente, e la charge de l'électron, m la masse de l'électron et η_j est le facteur d'amortissement. La fréquence de résonance est négligeable devant la fréquence d'oscillation ($\omega \gg \omega_j$) pour les rayons X. En substituant N et ω par leurs expressions, l'équation III.2 devient :

$$n(r) = 1 - \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 \sum_{j=1}^N \frac{N_A \rho_j}{M_j} f_j(w), \quad (\text{III.3})$$

Dans le domaine des ondes électromagnétiques correspondant aux rayons X que nous utilisons au laboratoire, l'indice de réfraction est un nombre complexe qui est légèrement inférieur à l'unité. ρ_j correspond à la masse volumique, N_A est la constante d'Avogadro, M_j masse molaire de l'élément. L'équation III.3 peut être écrite sous la forme suivante :

$$n(r) = 1 - \delta(r) \pm i\beta(r), \quad (\text{III.4})$$

Où δ et β représente la dispersion et l'absorption, respectivement et s'expriment :

$$\delta(r) = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_{j=1}^N \frac{N_A \rho_j}{M_j} (f_j^0(E) + f_j'(E)), \quad (\text{III.5})$$

$$\beta(r) = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_{j=1}^N \frac{N_A \rho_j}{M_j} (f_j''(E)). \quad (\text{III.6})$$

Pour mieux montrer la dépendance qui existe entre ces expressions et la densité atomique et électronique, les équations d'absorption et de dispersion s'écrivent :

$$\delta(r) = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_{j=1}^N n_{at}(Z_j + f_j'), \quad (\text{III.7})$$

$$\beta(r) = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_{j=1}^N n_{at}(f_j''). \quad (\text{III.8})$$

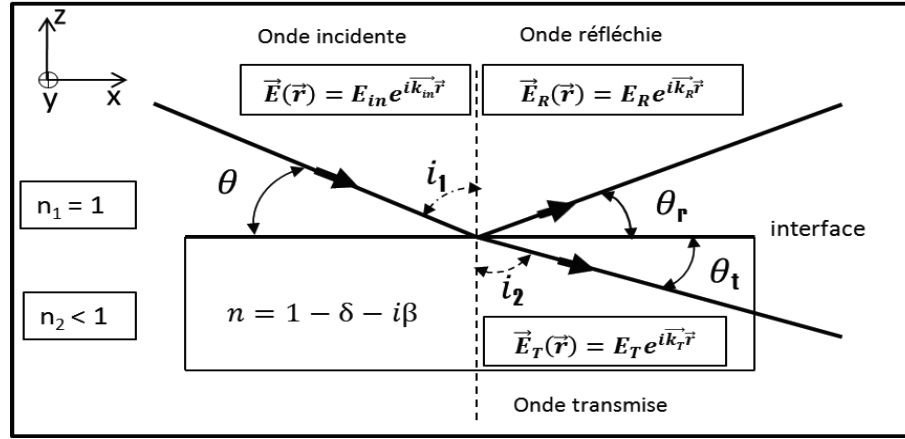


Figure III.1 – Schéma du diagramme montrant : le faisceau incident, réfléchi et transmis.

La densité électronique est donnée par $\rho_e = Z.n_{at}$ où Z est le numéro atomique. La densité atomique ou la concentration atomique peut s'écrire de la façon suivante $n_{at} = \sum_{j=1}^N \frac{N_A}{M_j} \cdot \rho_j$. Pour un élément pur, cette expression est donnée par $n_{at} = \frac{N_A}{M} \cdot \rho$. Il est visible que la densité du matériau peut être déterminée par les valeurs de δ et β .

On définit la variable $\varrho(r) = r_0 \rho_e(r)$ correspondant à la densité de la longueur de diffusion, terme le plus souvent utilisé en réflectivité de neutrons. Cette quantité est définie pour chaque noyau et indique sa capacité à diffuser les rayons X. $r_0 = e^2 / 4\pi\epsilon_0 c^2 = 2.814 \times 10^{-5} \text{Å}$, est le rayon classique de l'électron, $\varrho(r)$ correspond à la densité de l'électron et $Z = \sum_j Z_j$ est le nombre total des électrons dans une cellule unitaire. En négligeant $f_j'(E)$ et en approximant $f_j^0(E)$ par $f_j^0(E) \approx Z_j$, finalement l'expression résultante est :

$$n(r) = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} \varrho(r) + i \frac{\lambda}{4\pi} \mu(r), \quad (\text{III.9})$$

avec $\mu(r)$ le coefficient linéaire d'absorption. La dispersion δ est un nombre positif d'ordre de grandeur 10^{-6} pour les rayons X [Yan93]. L'absorption β est typiquement un ou deux ordres de grandeur inférieur à la dispersion (voir Tableau III.1). Ces deux grandeurs sont toutes les deux dépendantes de la densité d'électron $\varrho(r)$.

2.2 Angle critique de réflexion

Pour les rayons X, l'indice de réfraction d'un matériau est légèrement inférieur à l'unité, en passant de l'air ($n=1$) vers un milieu matériel ($n < 1$), il est possible que le faisceau soit totalement réfléchi si l'angle incident (l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident, θ_i sur la figure III.1) est suffisamment petit. Cela signifie qu'en dessous d'un angle critique θ_c , il y a réflexion totale. Ainsi, toute la radiation incidente est réfléchie (avec des pertes minimales dû à l'absorption). En appliquant la loi de Snell-Descartes et dans le cas d'approximation de petits angles, l'angle critique peut être exprimé par :

$$\cos(\theta_c) = n = 1 - \delta(r) \quad (\text{III.10})$$

avec n très proche de l'unité cela implique θ_C très petit. Avec l'approximation de Taylor de la fonction Cosinus l'angle critique θ_c est donné par :

$$\theta_c^2 = 2\delta = \frac{r_0\lambda^2}{\pi}n_e \quad (\text{III.11})$$

Le carré de l'angle critique est proportionnel à la densité électronique moyenne. Comme l'ordre de grandeur de δ est de 10^{-5} , la valeur de l'angle critique est faible (de l'ordre du dixième de degré). Pour l'angle incident $\theta \leq \theta_c$, la radiation ne pénètre pas en profondeur dans le milieu.

2.3 Détermination des longueurs de diffusion, de la densité électronique et de l'angle critique.

Dans le cas de matériaux purs, la connaissance de q_c et ρ caractérise complètement le matériau. Dans le cas d'un solide du type A_xB_y (alliage où x et y représente les coefficients de stœchiométrie) par exemple, il suffit de considérer une cellule unité si la densité ρ n'est pas donnée. Le volume de la cellule unité permet de calculer une densité ρ par unité de volume.

Le Tableau III.1 donne les valeurs des longueurs de diffusion, de densité atomique, d'indice optique ($n = 1 - \delta$) et le vecteur d'onde critique de quelques matériaux usuels que l'on a étudié dans le cadre de cette thèse. Il est utile de rappeler que ces différents calculs ne dépendent nullement de l'état cristallin, et peuvent être calculés pour les éléments amorphes, liquides et polymères.

3 Calcul de la réflectivité

3.1 Introduction

Dans cette partie, nous allons établir l'expression de la réflectivité d'un faisceau X monochromatique, en fonction de l'angle d'incidence θ ou en fonction du module de vecteur d'onde de transfert q ($= 4\pi \sin \theta / \lambda$). Le calcul de la réflectivité aux rayons X est valable dans l'hypothèse de la continuité de la densité électronique (c.-à-d. milieu homogène). Dans cette approximation, la réflexion sera traitée comme dans le cas de l'optique classique, et l'amplitude de la réflexion est obtenue en tenant compte de la condition de continuité à l'interface, c'est à dire de la continuité du champ électrique et magnétique à cette interface, entraînant les relations de Fresnel.

3.2 Coefficient de réflexion de Fresnel

L'expression du champ électrique dans un milieu homogène découle des équations de Maxwell qui, combinées à l'équation de propagation de l'onde, sont connus comme la solution de l'équation de Helmholtz (equation III.1). Lorsque l'onde électromagnétique plane pénètre dans une couche d'indice de réfraction n avec un angle d'incidence θ_i , cette onde se séparera en deux parties : onde réfléchie et transmise (voir Fig III.1). L'intensité réfléchie, qui est le carré du module de coefficient de réflexion est la quantité mesurée. L'expression de ce champ qui est une de solution de l'équation de Helmholtz est :

Matériau	Structure	ρ	ρ_e	δ	β	q_c	ϱ
		g/cm^3	$e/\text{\AA}^{-3}$	10^6	10^7	$\text{\AA}^{-1}$	$10^5 \text{\AA}^{-2}$
Si	Cubique, diamant Z=8, a=5.43\AA	2.33	0.711	7.59	1.76	0.03116	2.0
Pt	cfc Z=4, a=3.92\AA	21.44	4.87	51.94	48.91	0.083	13.73
Co	hcp Z=4, a=4.05\AA	8.7	2.19	23.34	62.83	0.056	6.2
Al	cfc Z=4, a=5.43\AA	2.70	0.95	10.1	1.58	0.037	2.67
Au	cfc, Z=2, a=4.078\AA	19.38	4.42	47.18	46.08	0.079	12.47
<i>SiO₂</i>	Cubique Z=24, a=7.12\AA	2.21	0.67	7.18	1.17	0.031	1.9
<i>Al₂O_x</i>	Cubique Z=7, a=3.95\AA	3.85	0.70	7.51	0.98	0.031	1.98
<i>CoO</i>	Cubique Z=8, a=4.26\AA	6.44	1.69	18	20.1	0.05	4.76
<i>CoPt</i>	Cubique Z=4, a=3.835\AA	14.95	3.48	37.12	39.92	0.07	9.8
<i>Co₃Pt</i>	Cubique Z=4, a=3.668\AA	12.5	2.91	31.1	33.4	0.064	8.2
<i>CoPt₃</i>	Cubique Z=4, a=3.899\AA	18.04	4.2	44.8	48.2	0.076	11.84

Tableau III.1 – Quelques exemples de données utilisées dans l'analyse de la réflectivité. Le tableau contient les valeurs nominales de la densité électronique ρ_e et massique ρ , la dispersion δ , l'absorption β , le vecteur d'onde critique q_c et la densité de la longueur de diffusion ϱ . Tous ces calculs ont été faits avec $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. La formule pour calculer le vecteur d'onde de transfert est $q_c(\text{\AA}^{-1}) = 0.0375 \sqrt{\rho_e(e^{-1}/\text{\AA}^3)}$ et réciproquement $\rho_e = 711 q_c^2$. Dans ce tableau Z correspond au nombre d'atomes par cellule, et a est le paramètre de maille.

$$E_j = A_j e^{i(\omega t - k_j \cdot r)} \quad (\text{III.12})$$

Avec ici, comme indiqué sur la [figure III.1](#), j correspond respectivement, in (le faisceau incident), r (réfléchi) et t (transmis) : $k_0 = |k_{in}| = |k_r| = 2\pi/\lambda = |k_t|/n$. En suivant les orientations des axes de la [figure III.1](#), il est plus simple de réécrire les composantes des vecteurs d'onde [figure III.1](#) :

$$\begin{cases} k_{in} = k_0(\sin i_1 e_x - \cos i_1 e_z) \\ k_r = k_0(\sin i_1 e_x + \cos i_1 e_z) \\ k_t = k_0 n(\sin i_2 e_x - \cos i_2 e_z) \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

A l'extérieur du milieu ou dans l'air, le champ résultant est la somme des champs incident et réfléchi. Les solutions générales de l'équation de Helmholtz (eq 1.1) au dessus et en dessous de la surface sont :

$$\psi_z = e^{i(\omega t + k_0 \cos i_1 \cdot z)} + r e^{i(\omega t - k_0 \cos i_1 \cdot z)} \quad \text{et} \quad Y_z = t e^{i(\omega t + n k_0 \cos i_2)} \quad (\text{III.14})$$

$$\psi_x = e^{i(\omega t - k_0 \sin i_1 \cdot x)} + r e^{i(\omega t - k_0 \sin i_1 \cdot x)} \quad \text{et} \quad Y_x = t e^{i(\omega t - n k_0 \sin i_2)} \quad (\text{III.15})$$

La composante tangentielle du champ électrique doit être continue à l'interface ($z=0$) (voir [Figure III.1](#)). En supposant que le milieu est suffisamment épais, le faisceau est complètement absorbé. En combinant l'équation III.12, III.13 et III.14, il en découle la relation :

$$\begin{aligned} A_{in} + A_r &= A_t \\ (A_{in} - A_r) \cos i_1 &= n A_t \cos i_2 \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

En écrivant le coefficient de la réflexion $r = A_r / A_{in}$ et de transmission $t = A_{tr} / A_{in}$ l'équation 15 devient :

$$\begin{aligned} 1 + r &= t \\ 1 - r &= n t \frac{\cos i_1}{\cos i_2} \end{aligned} \quad (\text{III.17})$$

En tenant compte de deux états de polarisation s- et p-, l'équation de Fresnel de réflexion et de transmission $r_{s,p}$ et $t_{s,p}$. Les expressions de $r_{s,p}$ et $t_{s,p}$ s'écrivent :

$$r_s = \frac{\cos i_1 - n \cos i_2}{\cos i_1 + n \cos i_2}, \quad r_p = \frac{n \cos i_1 + \cos i_2}{n \cos i_1 + \cos i_2} \quad (\text{III.18})$$

$$t_s = \frac{2 \cos i_1}{\cos i_1 + n \cos i_2}, \quad t_p = \frac{2 \cos i_1}{n \cos i_1 + \cos i_2} \quad (\text{III.19})$$

Ces équations sont connues comme les équations Fresnel [Fre23, Bru65]. Il est pratique d'utiliser l'angle d'incidence θ_i (voir [figure III.1](#)) des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon ce qui donne les expressions suivantes pour les équations de Fresnel :

$$r_s = \frac{\sin \theta - n \sin \theta_t}{\sin \theta + n \sin \theta_t}, \quad r_p = \frac{n \sin \theta + \sin \theta_t}{n \sin \theta - \sin \theta_t} \quad (\text{III.20})$$

$$t_s = \frac{2 \sin \theta}{\sin \theta + n \sin \theta_t}, \quad t_p = \frac{2 \sin \theta}{n \sin \theta + \sin \theta_t} \quad (\text{III.21})$$

En combinant avec l'équation III.13 et III.19, on peut exprimer également ces équations en fonction des vecteurs d'onde :

$$r_s = \frac{k_{in,z} - k_{t,z}}{k_{in,z} + k_{t,z}}, \quad r_p = \frac{n^2 k_{in,z} - k_{t,z}}{n^2 k_{in,z} + k_{t,z}} \quad (\text{III.22})$$

$$t_s = \frac{2k_{in,z}}{k_{in,z} + k_{t,z}}, \quad t_p = \frac{2k_{in,z}}{n^2 k_{in,z} + k_{t,z}} \quad (\text{III.23})$$

Avec $k_{in,z} = k_0 \sin \theta$ et $k_{t,z} = k \sin \theta_t = k \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}$ sont les composantes suivant l'axe z de vecteur d'onde incident et transmis. L'indice de réfraction n du matériau utilisé étant très proche de 1 pour les rayons X, les deux états de polarisation sont identiques ($r_s \approx r_p$) et seule la formule de la polarisation s- sera utilisée pour la suite de l'étude. Finalement le coefficient de réflexion en fonction de θ découlant de l'équation III.18 :

$$r(\theta) = \frac{\sin \theta - n \sin \theta_t}{\sin \theta + n \sin \theta_t} \quad (\text{III.24})$$

Et en appliquant la loi de Snell-Descartes :

$$r(\theta) = \frac{\sin \theta - \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}} \quad (\text{III.25})$$

Dans l'approximation de petits angles (jusqu'à 8°) l'équation générale devient :

$$r(\theta) = \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}} \quad (\text{III.26})$$

La réflectivité, qui est le carré du module du coefficient, de réflexion est donnée par :

$$R(\theta) = rr^* = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}} \right| \quad (\text{III.27})$$

La réflectivité peut être exprimée également en fonction du vecteur d'onde de transfert :

$$R(q_z) = \left| \frac{q_z^2 - \sqrt{q_z^2 - q_c^2}}{q_z^2 + \sqrt{q_z^2 - q_c^2}} \right|^2 \quad (\text{III.28})$$

Finalement, dans le cas où on tient compte de l'absorption de l'indice de réfraction l'expression générale de la réflectivité est :

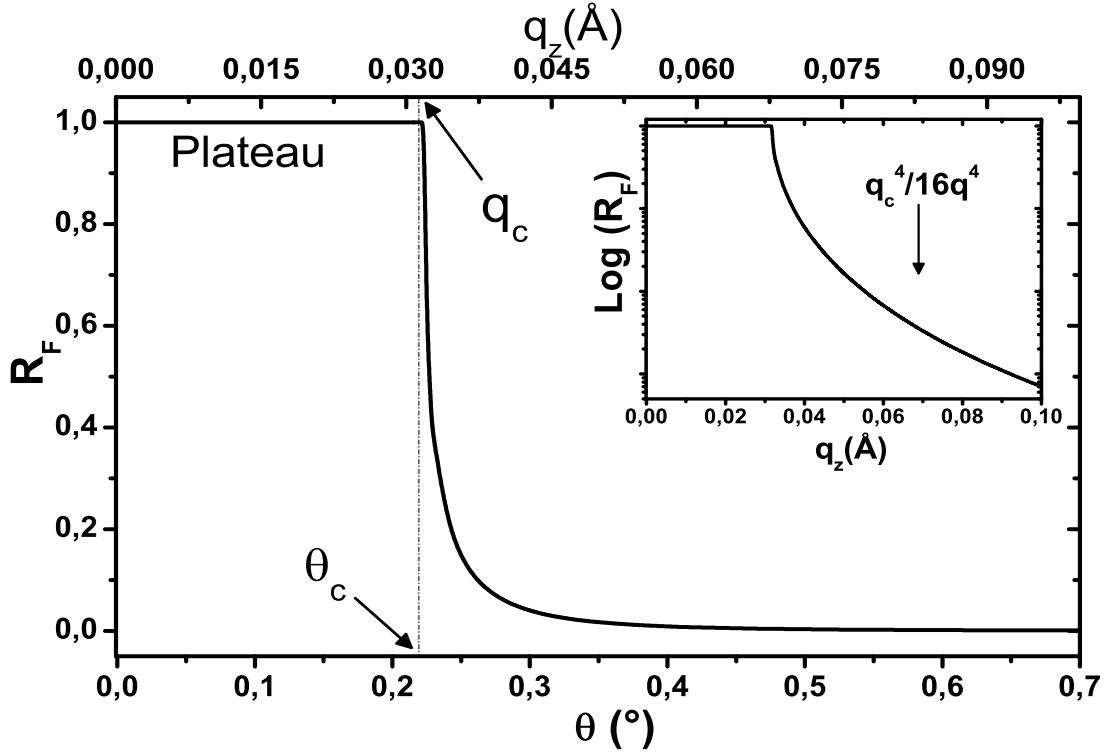


Figure III.2 – Réflectivité de Fresnel sur une surface parfaitement plane. La fonction est calculée avec en utilisant l'équation III.27 et une longueur d'onde $\lambda=1.5418$ Å.

$$R(\theta) = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}} \right|^2 \quad \text{et} \quad R(q_z) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2 - \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2 - \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}} \right|^2 \quad (\text{III.29})$$

où $q_z = 2k_0 \sin \theta$ est la composante z du vecteur d'onde q et $q_c = 2k_0 \sin \theta_c$ est le vecteur d'onde critique. Il faut noter que $R(q_z) = |r(q_z)|^2$ correspond à la réflectivité et à la réflexion de Fresnel $r_{j,j+1}$ à l'interface entre j et $j+1$ couches successives de l'échantillon. Avec $q_c = \sqrt{16\pi\rho} = \sqrt{16\pi r_0\rho}$. Lorsque $q \gg q_c$, l'équation précédente est réduite à :

$$R \approx \left(\frac{q_c}{2q_z} \right)^4 \approx \frac{\pi^2}{q^4} \cdot \varrho^2 = \frac{\pi^2}{q^4} r_0^2 \rho_e^2 \quad (\text{III.30})$$

Ce qui est la formule de la réflectivité utilisée dans l'approximation de Born [BW89].

Le profil de la courbe de réflectivité présente trois différents régimes :

- Un plateau dit de réflexion totale pour $q < q_c$
- Une chute brutale à partir de $q = q_c$
- Une loi de puissance en q^{-4} à partir de $q > 3q_c$

Il est important de noter que la valeur de q_c peut être déterminée expérimentalement, et c'est à partir de cette grandeur que l'on accède à la valeur de densité électronique du milieu, l'expression qui relie la densité et le vecteur d'onde critique est : $q_c = 3.75 \times 10^{-2} \sqrt{\rho_e}$ où ρ_e est la densité électronique et son unité s'exprime en $e^-/\text{\AA}^3$.

3.3 Le coefficient de transmission

De la même manière que l'on avait calculé le coefficient de réflexion de Fresnel, l'amplitude du coefficient de transmission peut être exprimée à partir de l'équation III.16 :

$$T(\theta) = \left| \frac{2\theta}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}} \right|^2 \quad \text{et} \quad T(q_z) = \left| \frac{2q_z}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2 - \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}} \right|^2 \quad (\text{III.31})$$

Le maximum de l'intensité transmise est localisé à $\theta = \theta_c$ (comme pour le coefficient de réflexion de Fresnel). L'intensité transmise est presque nulle pour les petits angles de réflexion. Cette intensité augmente très fortement à l'angle critique et finalement pour redescendre et rester constante ($\sim$ de l'unité) dans le régime de grands angles. Le maximum de coefficient de transmission est aussi atteint à l'interface. La [figure III.2](#) illustre la courbe de la réflectivité d'une couche de Silicium. L'absorption joue un rôle clef dans la détermination de la forme de la courbe dans la région très proche de l'angle critique ($q=q_c$). L'équation III.28 montre clairement que le calcul de la réflectivité nécessite seulement la densité électronique et l'absorption du milieu. Certains éléments absorbent plus que d'autres donc suivant l'élément que l'on aura en surface l'intensité diminuera plus ou moins vite avec l'angle d'incidence.

3.4 La profondeur de pénétration

L'absorption du faisceau incident dans le milieu dépend de la densité de l'élément qui le compose donc de l'indice de réfraction de ce même milieu. L'indice de réfraction pour les rayons X, est défini dans l'équation III.4. L'amplitude de champ électrique polarisé selon la direction de l'axe y et dans la propagation à l'intérieur du milieu est donné par :

$$E = E_0 e^{i(\omega_t - k_0 n \cos \theta_t x + k_0 n \sin \theta_t z)} \quad (\text{III.32})$$

Comme $n \sin \theta_t = \cos \theta$ (loi de Snell-Descartes) et $n \sin \theta_t \approx \theta_t$, cette équation peut être ré-écrite sous la forme :

$$E = E_0 e^{i(\omega_t - k_0 n \cos \theta_t x)} e^{ik_0 n \sin \theta_t z} \quad (\text{III.33})$$

L'absorption est gouvernée par la partie réelle de $e^{ik_0 n \theta_t z}$, avec

$$n\theta_t = (1 - \delta - i\beta) \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta} = A + iB \quad (\text{III.34})$$

Les coefficient A et B peuvent être déduits à partir de l'équation ci dessus et l'expression de B est :

$$B(\theta) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(\theta^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\theta^2 - 2\delta)} \quad (\text{III.35})$$

S'ensuit l'expression du champ électrique :

$$E = E_0 e^{i(\omega_t - k_0 \cos \theta x + k_0 A z)} e^{-k_0 B(\theta) z} \quad (\text{III.36})$$

En prenant le module de l'expression standard de la loi d'absorption :

$$I(z) \propto EE^* = I_0 e^{-2k_0 B(\theta)z}. \quad (\text{III.37})$$

Le coefficient d'absorption est ainsi donné :

$$\mu(\theta) = -2k_0 B(\theta) = \frac{-4\pi B(\theta)}{\lambda}, \quad (\text{III.38})$$

Et la profondeur de pénétration, profondeur où l'intensité de l'onde transmise est atténué de $1/e$ par rapport à l'intensité incidente, est donnée par :

$$z_{1/e}(\theta) = \frac{1}{\mu(\theta)} = \frac{-\lambda}{4\pi B(\theta)} \quad (\text{III.39})$$

Finalement $Z_{1/e}$ s'écrit :

$$Z_{1/e} = \frac{\lambda}{2\pi} [\sqrt{(\theta^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\theta^2 - 2\delta)]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.40})$$

Il faut noter que la profondeur de pénétration dépend du terme d'absorption β , qui dépend lui même de la longueur d'onde. La valeur β peut être calculée pour chaque élément dont on connaît l'arrangement atomique moyen. C'est cette propriété qui est exploitée dans l'étude de diffraction de surface, où seulement les premiers atomes de la couche sont analysés. La profondeur de pénétration croît brutalement à partir de l'angle critique et se stabilise lorsque $\theta \gg \theta_c$. En s'intéressant de plus près aux valeurs particulières de cette expression (eq III.27), on remarque la présence de 3 régimes, comme il est mentionné sur la [figure III.2](#).

$$\text{Pour } \theta < \theta_c \Rightarrow Z_{1/e}(\theta \rightarrow 0^0) = \frac{\lambda}{2\pi\theta_c} = f(n_e) \neq f(\lambda) \quad (\text{III.41})$$

$$\text{Pour } \theta \geq \theta_c \Rightarrow Z_{1/e}(\theta = \theta_c) = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\beta}} \quad (\text{III.42})$$

$$\text{Pour } \theta \gg \theta_c \Rightarrow Z_{1/e} = \frac{\lambda}{2\pi\beta} \quad (\text{III.43})$$

Lorsque θ est plus petit que l'angle critique ($\theta \rightarrow 0$), la variation de la profondeur de pénétration reste assez petite et sur cette zone le terme de *la dispersion* est dominant (eq III.28). La profondeur de pénétration augmente brutalement à l'angle critique. Cette quantité continue à croître lentement, lorsque θ est plus grand que l'angle critique, ce qui correspond à la domination de *l'absorption* (eq III.30). La [figure III.3](#) montre la variation de profondeur de pénétration de quelques exemples : silicium, platine, or et aluminium.

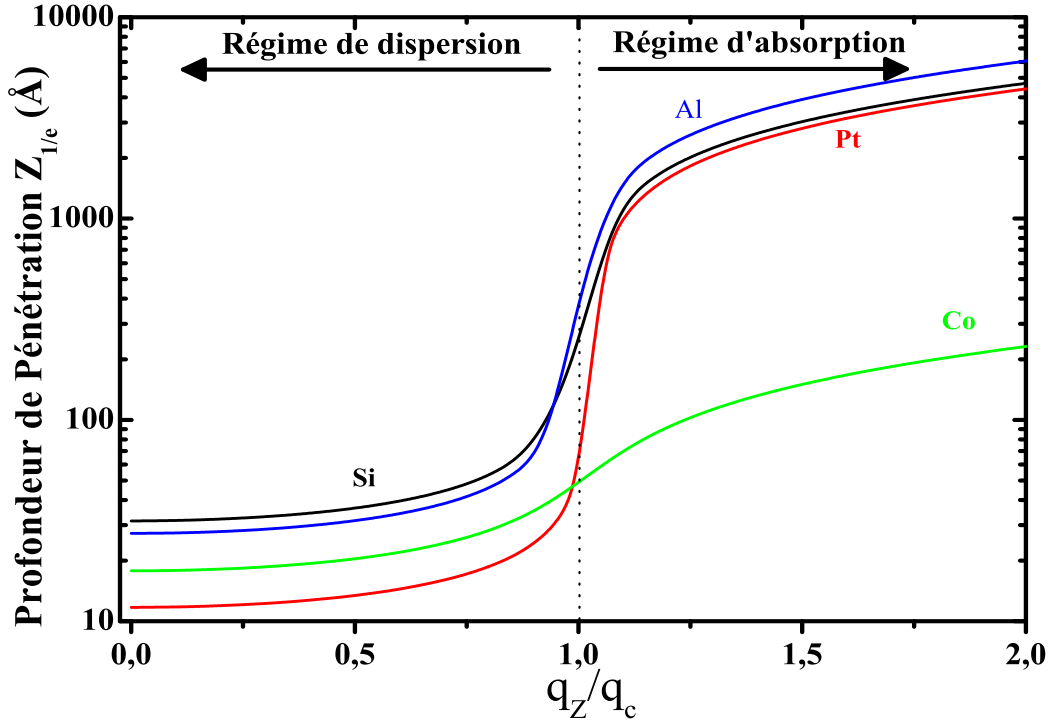


Figure III.3 – Évolution de la profondeur de pénétration dans les éléments de Si, Pt, Al et Au irradiés par une tube K_α de Cu en fonction de vecteur d'onde de transfert.

4 Réflectivité d'une multicouche

4.1 Théorie dynamique de la réflectivité

On a vu précédemment le cas de la réflexion sur un dioptré simple. Dans la plupart des cas la réflectivité des rayons X (XRR) est utilisée pour étudier de surface superposées (multicouches) à densité ou indice optique différents. L'onde traversant le milieu matériel va être, à la fois, transmise et réfléchi et cela à chaque interface. En partant de l'équation III.12, l'expression du champ électrique dans les trois directions des ondes possibles est :

$$\begin{cases} E_{in}(x, z) = A_{in} e^{i(\omega t - k_0 \cos \theta x + k_0 \sin \theta z)} \\ E_r(x, z) = A_r e^{i(\omega t - k_0 \sin \theta x - k_0 \sin \theta z)} \\ E_t(x, z) = A_t e^{i(\omega t - k_0 \cos \theta x + k_0 \cos \theta z)} \end{cases} \quad (\text{III.44})$$

Considérons pour commencer l'onde voyageant dans un milieu j et qui est la solution de l'équation de Helmholtz (III.1) :

$$E_j(x, z) = (A_{in} e^{ik_{z,j}z} + A_r e^{-ik_{z,j}z}) e^{i(\omega t - k_{x,j}x)} \quad (\text{III.45})$$

A_{in} et A_r correspondent aux amplitudes des ondes incidentes et réfléchies (se propageant respectivement vers les z positifs et négatifs). En rappelant que le vecteur d'onde k_j dans le milieu j est relié au vecteur d'onde incident k_0 par :

$$\begin{aligned} k_{x,j} &= k_j \cos i_j = k_j \sin \theta_j \\ k_{z,j} &= -k_j \cos i_j = -k_j \sin \theta_j = \sqrt{k_j^2 - k_{x,j}^2} \end{aligned} \quad (\text{III.46})$$

La quantité $k_{x,j}$ est conservée dans chaque interface. En s'intéressant à la propagation de l'onde traversant (voir [Figure III.1](#)) l'interface entre deux milieux homogènes j et $j+1$ à une profondeur z_j :

$$\begin{cases} \psi_j(k_{z,j}, Z_j) = A_j \exp(ik_{z,j}Z_j) + B_j \exp(-ik_{z,j}Z_j) \\ \psi_{j+1}(k_{z,j+1}, Z_j) = A_{j+1} \exp(ik_{z,j+1}Z_j) + B_{j+1} \exp(-ik_{z,j+1}Z_j) \end{cases} \quad (\text{III.47})$$

A et B dans cette équation correspondent aux amplitudes des ondes incidentes et réfléchies, respectivement. D'une part la condition de continuité du champ électrique et de sa dérivée au niveau de l'interface, d'autre part la conservation de l'onde $k_{x,j}$ à une profondeur Z_{j+1} et à l'interface $j, j+1$ nous donnent :

$$\begin{cases} \psi_j(k_{z,j}, Z_j) = \psi_{j+1}(k_{z,j+1}, Z_j) \\ \psi'_j(k_{z,j}, Z_j) = \psi'_{j+1}(k_{z,j+1}, Z_j) \end{cases} \quad (\text{III.48})$$

La combinaison de ces deux équations peut être écrite sous forme matricielle de telle sorte que l'amplitude du champ électrique dans le milieu $j, j+1$ à une profondeur Z_{j+1} doit satisfaire :

$$\begin{pmatrix} A_j \\ B_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{k_{z,j}+k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} e^{i(k_{z,j+1}-k_{z,j})d} & \frac{k_{z,j}-k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} e^{-i(k_{z,j+1}+k_{z,j})d} \\ \frac{k_{z,j}-k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} e^{i(k_{z,j+1}+k_{z,j})d} & \frac{k_{z,j}+k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} e^{-i(k_{z,j+1}-k_{z,j})d} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_{j+1} \\ B_{j+1} \end{pmatrix} \quad (\text{III.49})$$

d est l'épaisseur entre les deux interfaces Z_j et Z_{j+1} . On définit la matrice M_j de telle sorte qu'elle relie les amplitudes A et B de deux milieux j et $j+1$:

$$\begin{pmatrix} A_j \\ B_j \end{pmatrix} = M_j \cdot \begin{pmatrix} A_{j+1} \\ B_{j+1} \end{pmatrix} \quad (\text{III.50})$$

Cette matrice M_j correspond à la matrice de transfert et elle est le produit de F_j par la matrice de réfraction $R_{j,j+1}$. La matrice qui transforme l'amplitude électrique d'un milieu j vers $j+1$ est appelée la matrice de réfraction $R_{j,j+1}$. L'expression de cette matrice de réfraction est :

$$R_{j,j+1} = \begin{pmatrix} \frac{k_{z,j}+k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} & \frac{k_{z,j}-k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} \\ \frac{k_{z,j}-k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} & \frac{k_{z,j}+k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} \end{pmatrix} \quad (\text{III.51})$$

La matrice de réfraction est totalement déterminée par l'angle incident et par les paramètres δ et β de chaque couche. L'expression de la composante Z de vecteur d'onde normal $k_{z,j}$ s'exprime en fonction de cette même composante suivante x qui se conserve dans chaque milieu comme il est rappelé dans la partie précédente (III.46). L'expression de cette quantité dans chaque couche est $k_{z,j} = \sqrt{k_j^2 - k_{x,j}^2} = -\sqrt{k_0^2 n_j^2 - k_0^2 \cos^2 \theta} = -k_0 \sqrt{\theta^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j}$. Et la matrice de translation s'écrit :

$$F_j = \begin{pmatrix} e^{i(k_{z,j+1}-k_{z,j})d} & 0 \\ 0 & e^{i(k_{z,j+1}-k_{z,j})d} \end{pmatrix} \quad (\text{III.52})$$

L'amplitude de champ électrique de la couche supérieure ($Z=0$) est obtenue en multipliant tous les matrices de réfraction et de translation pour chaque couche jusqu'au substrat. Les amplitudes des ondes allant du vide jusqu'au substrat sont reliées par :

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = M_N \cdot M_{N-1} \cdots M_0 \cdot \begin{pmatrix} A_{N+1} \\ B_{N+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_{N+1} \\ B_{N+1} \end{pmatrix} \quad (\text{III.53})$$

A_0 est l'amplitude de l'onde incidente, que l'on fixe à 1 ; B_0 est l'amplitude de l'onde réfléchie r ; B_{N+1} est l'amplitude de l'onde transmise t ; et A_{N+1} est nul car il n'y a pas d'onde venant de $z = -\infty$. On obtient ainsi l'équation matricielle suivante qui permet d'obtenir les coefficients des ondes réfléchie et transmise sur un milieu multicouche :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = \prod_{i=0}^N M_i \begin{pmatrix} 0 \\ t \end{pmatrix} \quad (\text{III.54})$$

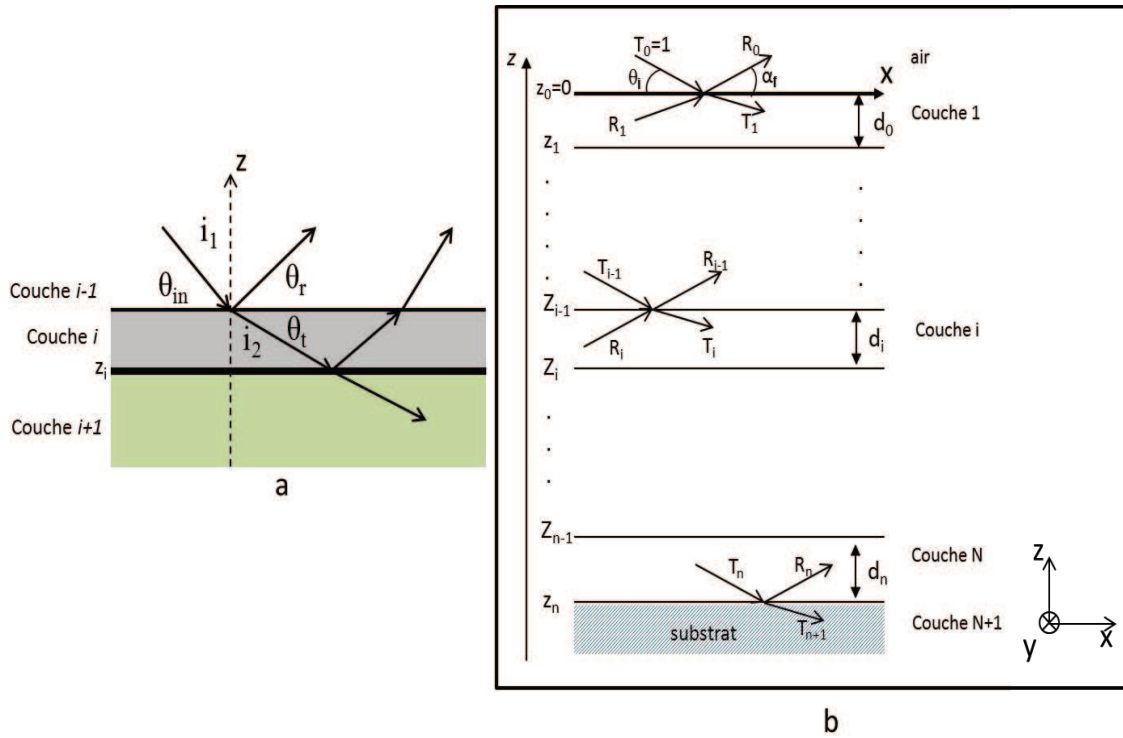


Figure III.4 – **a)** Exemple d'un trajet de rayons X entre deux milieux j et $j+1$, de densité différente. z_j correspond à l'interface entre les deux milieux et à la profondeur à partir de l'interface, z_0 , couche - air. **b)** Représentation schématisée des ondes entrantes et sortantes dans les différentes strates du multicouche. L'amplitude de l'onde incidente est égale à l'unité $T_0 = 1$, l'amplitude de l'onde réfléchie par la première surface est R_0 . Aucune onde ne sera réfléchie au contact du substrat.

Le coefficient de réflexion qui est défini comme le rapport de champ électrique incident sur réfléchi par la surface du milieu. On peut écrire à partir de l'équation matricielle III.51 l'expression matricielle du coefficient de réflexion :

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}} \quad (\text{III.55})$$

De la même manière le coefficient de transmission est donné par

$$t = \frac{1}{M_{22}} \quad (\text{III.56})$$

Cette méthode de dérivation de coefficient de réflexion et de transmission est connue comme une technique **matricielle**. Ce méthode est valide pour toute sorte d'onde électromagnétique. De plus, les deux direction de polarisation s et p peuvent être pris en compte, comme dans le cas des équations III.18 et III.19, dans la matrice de réfraction.

4.1.1 Réflexion par une milieu unique homogène :

En partant de l'équation III.47, l'équation régissant le passage de l'interface air vers la couche (voir [Fig III.3](#)) devient simplement :

$$\begin{cases} \psi_0(0) = A_0 \exp(ik_{z,0}z = 0) + B_0 \exp(-ik_{z,j}z = 0) \\ \psi_1(0) = A_1 \exp(ik_{z,j}0) + B_1 \exp(-ik_{z,j}0) \end{cases} \quad (\text{III.57})$$

L'écriture matricielle nous donne $M=R_{0,1}$, dans ce cas d'une couche seulement une réflexion a lieu à l'interface air - couche. Ainsi l'équation devient :

$$r = \frac{M_{12}}{M_{11}} = \frac{k_{z,0} - k_{z,1}}{k_{z,0} + k_{z,1}} = r_{0,1} \quad (\text{III.58})$$

Tout en négligeant l'absorption l'équation III.56 s'écrit :

$$r = \frac{k_0 \theta + k_0 \sqrt{\theta^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j}}{k_0 \theta - k_0 \sqrt{\theta^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j}} = \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j}} \quad (\text{III.59})$$

Cette équation est identique à l'équation III.29 (section 3.2, voir aussi [figure III.2](#)) obtenue en utilisant la réflectivité de Fresnel. De la même manière, on peut exprimer le coefficient de transmission par :

$$t = \frac{1}{M_{22}} = \frac{2k_{z,0}}{k_{z,0} + k_{z,1}} \quad (\text{III.60})$$

4.1.2 Cas d'une couche unique homogène sur un substrat :

La matrice de transfert dans ce cas s'écrit :

$$\begin{cases} M = R_{0,1} \cdot F_1 \cdot R_{1,2} \\ M = \begin{pmatrix} \frac{k_{z,0}+k_{z,1}}{2k_{z,0}} & \frac{k_{z,0}-k_{z,1}}{2k_{z,0}} \\ \frac{k_{z,0}-k_{z,1}}{2k_{z,0}} & \frac{k_{z,0}+k_{z,1}}{2k_{z,0}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} e^{-ik_{z,1}d} & 0 \\ 0 & e^{+ik_{z,1}d} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{k_{z,j}+k_{z,2}}{2k_{z,1}} & \frac{k_{z,1}-k_{z,2}}{2k_{z,1}} \\ \frac{k_{z,1}-k_{z,2}}{2k_{z,1}} & \frac{k_{z,j}+k_{z,2}}{2k_{z,1}} \end{pmatrix} \end{cases} \quad (\text{III.61})$$

Ainsi le coefficient de réflexion s'écrit :

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}} = \frac{r_{0,1} + r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}d}}{1 + r_{0,1}r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}d}} \quad (\text{III.62})$$

Ici le terme $r_{0,1}$ correspond à l'équation III.58 et est similaire à l'équation de réflexion définie dans la section 3.2 (eq III.22). Le terme $r_{0,1}r_{1,2}$ dans cette équation, représente les réflexions multiples entre les deux couches successives. On peut de la même manière définir le coefficient de transmission :

$$t = \frac{1}{M_{22}} = \frac{t_{0,1}r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}d}}{1 + r_{0,1}r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}d}} \quad (\text{III.63})$$

Finalement, l'intensité réfléchie s'écrit (en tenant compte de l'absorption très petite) :

$$R = \frac{r_{0,1}^2 + r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2} \cos 2k_{z,1}d}{1 + r_{0,1}^2r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2} \cos 2k_{z,1}d} \quad (\text{III.64})$$

La présence de cosinus (cos) dans cette dernière équation (III.64) montre clairement que l'intensité réfléchie montre les oscillations dans l'espace réciproque dont la période sera égale à :

$$2k_{z,1}d \approx q_{z,1}d = 2p\pi \quad (\text{III.65})$$

où

$$q_{z,1} = \frac{2p\pi}{d} \quad (\text{III.66})$$

Ces oscillations (voir [figure III.5](#)) sont les résultats des interférences constructives ou destructives entre les ondes réfléchies à l'interface (entre la couche 1 et 2).

4.2 Théorie cinématique de la réflectivité

La théorie dynamique ou matricielle décrite dans la partie précédente est **convenable** mais ne montre pas clairement **la physique de diffusion** parce que les calculs numériques sont nécessaires. Parfois, l'une des théories peut être plus intéressante que l'autre dans l'approximation analytique. Différentes approximations ont été développées, la plus simple d'entre elles et la plus utilisée est l'approximation de Born [\[BW89\]](#) (voir section 4.4). Partant de l'expression du coefficient de réflexion calculé dans la partie précédente (eq III.62) pour une couche d'épaisseur d sur un substrat.

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}d}}{1 + r_{0,1}r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}d}} \quad (\text{III.67})$$

On rappelle que dans cette équation, le terme exponentiel correspond à la phase $\phi = -2ik_{z,1}z_j$ entre l'onde réfléchie par le substrat et la couche supérieure. Ce terme peut être réécrit soit en fonction k ou q . Dans cette approximation, le coefficient de réflexion r pour les N couches stratifiées donne

$$r = r_{0,1} + r_{1,2}e^{iq_{z,1}d_1} + r_{2,3}e^{i(q_{z,1}d_1 + q_{z,2}d_2)} + \dots + r_{j,j+1}e^{i\sum_{k=0}^j q_{z,k}d_k} + \dots \quad (\text{III.68})$$

Le rapport $r_{j,j+1}$ correspond au rapport de l'amplitude réfléchie sur l'onde incidente à l'interface $j, j+1$.

$$r_{j,j+1} = \frac{q_{z,j} - q_{z,j+1}}{q_{z,j} + q_{z,j+1}} \quad (\text{III.69})$$

Avec $q_{z,j}$ vecteur d'onde de transfert dans le milieu j :

$$q_{z,j} = (4\pi/\lambda) \sin \theta_j = \sqrt{q_z^2 - q_{c,j}^2} \quad (\text{III.70})$$

Ce qui donne finalement,

$$R(q_z) = \left| \sum_{j=0}^n r_{j,j+1} e^{iq_z z_j} \right|^2 \quad (\text{III.71})$$

Une approximation de l'équation III.68 consiste à négliger la réfraction et l'absorption du milieu dans le terme de phase :

$$r(q_z) = \sum_{j=0}^n r_{j,j+1} e^{iq_z \sum_{j=0}^n d_j} \quad (\text{III.72})$$

Dans ce cas, l'influence de cette approximation peut se voir dans la région juste après l'angle critique qui sera très affectée et particulièrement les positions de franges. En supposant que le vecteur d'onde q_z ne change pas d'une façon significative l'approximation donne :

$$r_{j,j+1} = \frac{q_{z,j}^2 - q_{z,j+1}^2}{(q_{z,j} - q_{z,j+1})^2} = \frac{q_{c,j+1}^2 - q_{c,j}^2}{4q_z^2} = \frac{4\pi r_e (\rho_{j+1} - \rho_j)}{q_z^2} \quad (\text{III.73})$$

Avec $q_{c,j} = \sqrt{16\pi r_0 \rho_j}$ l'expression du coefficient de réflexion s'écrit :

$$r = 4\pi r_0 \sum_{j=1}^n \frac{(\rho_{j,j+1} - \rho_j)}{q_z^2} e^{iq_z z_{j+1}} dz \quad (\text{III.74})$$

Finalement, si l'on considère que le milieu est composé de plusieurs couches, la somme peut être réécrite sous forme d'intégrale, et la coefficient de réflexion est de la forme :

$$r = \frac{4\pi r_0}{q_z^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta \rho(z)}{\delta z} e^{iq_z z} dz \quad (\text{III.75})$$

En remplaçant l'expression devant l'intégrale par l'expression $(4\pi r_0 \rho)^2 / q_z^4$ de la réflexion de Fresnel $R_F(q_z)$. Cette approximation donne la formule de l'intensité réfléchie [DG99, Vig97] :

$$R(q_z) = r \cdot r^* = \left(\frac{4\pi r_0}{q_z^2} \right)^2 \left| \frac{1}{\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta\rho(z)}{\delta z} e^{iq_z z} dz \right|^2 \quad (\text{III.76})$$

L'expression finale de l'intensité réfléchie s'écrit,

$$R(q_z) = \frac{(4\pi r_0 \rho_s)^2}{q_z^4} \left| \frac{1}{\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta\rho(z)}{\delta z} e^{iq_z z} dz \right|^2 = R_F(q_z) \left| \frac{1}{\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta\rho(z)}{\delta z} e^{iq_z z} dz \right|^2 \quad (\text{III.77})$$

La théorie cinématique découle de la théorie dynamique par les approximations :

1. Aucune réflexion multiple aux interfaces
2. Les effets de réfraction sont négligés
3. Le coefficient de réflexion à chaque interface est proportionnel à la différence de densité électronique.

Tous les calculs sont faits dans les deux parties précédentes dans l'hypothèse d'une surface et interface idéale. Dans un tel cas, la position latérale de points reflétant les interfaces est peu importante, puisque tous les points sont à la même profondeur de la surface. Seule l'intensité suivant la direction spéculaire est prise en compte (voir [figure III.8](#)). Cela veut dire que l'expression III.77 peut être re-considérée dans l'espace réciproque en la multipliant par δq_x et δq_z qui caractérise l'intensité spéculaire réfléchie.

$$R(q_z) = R_F(q_z) \left| \frac{1}{\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta\rho(z)}{dz} e^{iq_z z} dz \right|^2 \delta q_x \delta q_z \quad (\text{III.78})$$

Dans cette formule $R_F(q_z)$, correspond à la réflectivité de Fresnel d'une surface idéale (Eq III.28 et III.29) et $\frac{1}{\rho} \int \frac{\delta\rho(z)}{dz} e^{iq_z z} dz$ correspond à la transformée de Fourier de la densité de profil découlant de l'interface et le long du perpendiculaire (Q_z) à la surface avec $Q_x = Q_y = 0$.

4.3 Approche par le formalisme de Parratt

Si la surface de l'échantillon est plane, l'intensité réfléchie sera dirigée dans la direction symétrique du faisceau incident et ce c'est que l'on nommera la réflectivité spéculaire. La réflectivité des Rayons X a été décrite pour la première fois par Parratt [\[Par54\]](#) pour les multicouches. Il a montré que les applications récursives (voir [figure III.2](#)) pouvaient adéquatement s'expliquer par l'équation de Fresnel. Abeles [\[Abe50\]](#) a montré les liens entre les coefficients de transmission et de réflexion de deux couches consécutives via des matrices. Parratt [\[Par54\]](#) a développé un formalisme récursif qui aboutit aux mêmes résultats. Ce formalisme a été développé par L. G. Parratt pour le calcul de la réflectivité des milieux stratifiés et homogènes. Ce formalisme est basé sur la théorie de la dispersion. Il repose sur les conditions de continuité des composantes tangentielles du champ électrique aux interfaces entre différents milieux. Ce formalisme de diffusion pour une interface simple peut être étendu aux systèmes comprenant un nombre arbitraire de couches homogènes. Considérons N milieux stratifiés et homogènes, où N reste un petit nombre de milieux.

Pour des angles θ en incidence rasante, qui sont toujours faibles pour des mesures de réflectivité des rayons X, il est possible de simplifier les expressions des vecteurs d'ondes dans les différents milieux. Le rapport d'amplitudes $X_j = R_j/T_j$ d'intensité réfléchie et transmise par une couche j est donnée par la formule de récursion :

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = e^{2ik_{z,j}z_j} \frac{r_{j,j+1} + X_{j,j+1}e^{-2ik_{z,j}z_j}}{1 + r_{j,j+1}X_{j,j+1}e^{-2ik_{z,j}z_j}} \quad (\text{III.79})$$

En rappelant le coefficient de réflexion de Fresnel :

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} = \frac{q_{z,j} - q_{z,j+1}}{q_{z,j} + q_{z,j+1}} \quad (\text{III.80})$$

avec $k_{z,j} = k^2 \sqrt{n_j^2 - \cos^2 \theta_i}$ la composante z de vecteur d'onde dans la couche j avec n_j l'indice de réfraction. En rappelant que l'on ne considère pas la réflexion depuis le substrat, la récursion commence $R_{N+1} = X_{N+1} = 0$. Avec la normalisation de l'intensité réfléchie $T_0 = 0$ dans l'orientation spéculaire ($\theta_i = \theta_r$), dans la suite r est donné par l'expression,

$$r = |X_0|^2 = |R_0|^2 \quad (\text{III.81})$$

En connaissant $R_0 = T_0$, les amplitudes R_j et T_j sont données par une relation récursive :

$$R_{j,j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} T_j r_{j,j+1} \exp[-i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j] + R_j \exp[-i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j] \quad (\text{III.82})$$

$$T_{j,j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} T_j r_{j,j+1} \exp[i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j] + R_j \exp[i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j] \quad (\text{III.83})$$

Avec le coefficient de transmission de Fresnel $t_{j+1,j} = 1 - r_{j,j+1}$. La réflectivité dans le milieu $N + 1$ supposé infini (substrat), est nulle, c'est-à-dire que $R_{N+1} = 0$. D'où $R_N = r_{N,N+1}$. Il est alors possible de calculer la réflectivité totale du système lorsque les strates sont des milieux dont l'épaisseur, la densité électronique et l'absorption sont connues.

4.4 Formulation de la réflectivité par l'approximation de Born

Dans cette partie, on revient sur l'approximation utilisée dans tous les calculs précédents. Nous allons proposer une expression analytique simplifiée du coefficient de réflectivité $R(q_z)$. Ce calcul, basé sur l'approximation de Born, permet de mettre en évidence la loi de dépendance de la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence et de la densité électronique du milieu étudié. Cette approximation suppose que l'onde électromagnétique diffusée en un point par le système considéré n'est le résultat que d'une seule interaction

[CTDL77]. En effet cette approximation sera utilisée au delà du plateau du réflexion totale, dans cette zone proche de la diffusion de la section transversale est très large et la contribution de la réflexion multiple ne peut nullement être négligée. Dans le cas d'une expérience de réflectivité dans un milieu stratifié, cela revient à négliger les réflexions multiples au sein du système. La section efficace est donnée :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| r_0^2 \iint \rho(r) e^{i-\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \right|^2 \quad (\text{III.84})$$

Il est possible de récupérer de l'intégrale de la section efficace de diffusion :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \iint \rho(r) \rho(r') e^{-iq(r-r')} dr dr' \quad (\text{III.85})$$

Au cours d'une expérience de réflectivité, le vecteur de diffusion q est orthogonal à la surface du milieu diffuseur (voir [figure III.8](#)) et il faut intégrer (eq. III.84) sur la section droite du faisceau pour obtenir la section efficace de la diffusion. La réflectivité correspond à la section efficace rapportée au flux du faisceau : en négligeant le terme tout intégré, on obtient finalement dans l'approximation des petits angles ($\sin \theta \approx \theta$),

$$R(q_z) = \frac{1}{q_z^4} \left| \frac{1}{\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta\rho(z)}{\delta z} e^{iq_z z} dz \right|^2 \quad (\text{III.86})$$

Cette expression très simple montre plusieurs points :

- Le vecteur de diffusion étant orthogonal à la surface de l'échantillon, le coefficient de réflectivité n'est sensible qu'à la projection de la densité électronique selon la normale à la surface z . Aucune information directe ne peut être récoltée sur la distribution électronique dans les autres directions (x ; y).
- Le signal réfléchi décroît très rapidement avec l'angle d'incidence dès que celui-ci est supérieur à l'angle critique θ_c . Il est donc nécessaire de réaliser les expériences de réflectivité en incidence rasante, à des angles typiquement inférieurs à 12 à 16°.
- Dans l'expression de l'intensité réfléchie, le coefficient de réflectivité est lié au profil de densité électronique par une transformée de Fourier. Le signal est donc créé par les gradients de densité non-nuls liés aux différentes strates homogènes constituant le milieu étudié. Un fort gradient de densité électronique apparaît notamment aux interfaces. Dans le cas d'un film d'épaisseur d , comportant deux interfaces et dont on suppose la densité électronique constante, la décroissance du signal est modulée par des franges d'interférence, dites franges de Kiessig, dont l'interfrange est inversement proportionnel à l'épaisseur du film.
- L'amplitude du signal réfléchi est d'autant plus importante que la *différence de densité* entre les milieux en présence est élevée.

Ainsi, *l'approximation de Born* permet d'établir une expression simple du coefficient de réflectivité qui met en évidence l'origine physique des motifs présentés sur les spectres de réflectivité étudiés.

5 Détermination de l'épaisseur d'une couche mince

Comme il a été évoqué au paragraphe précédent, pour les angles d'incidence supérieurs à l'angle critique θ_c , ($\theta > \theta_c$) l'intensité de rayons X pénètre à l'intérieur du film mince. Une réflexion et une transmission se produiront sur la surface supérieure (air - couche) ainsi qu'à l'interface de deux milieux (couche - couche). L'intensité totale réfléchie décroît tout en oscillant. Ces oscillations sont caractéristiques des interférences constructives et destructives entre les différents faisceaux sortants de l'interface air/couche et ceux réfléchis sur l'interface couche/substrat. Ces franges d'interférences sont dues à la différence de marche entre les faisceaux émergents. On appelle ces oscillations *les franges de Kiessig* [Kie31]. Les positions angulaires des franges d'interférence de différents ordres sont fonction de l'épaisseur de la couche [WSP59, SBW66]. A partir des profils de réflectivité des rayons X, il est possible d'obtenir des informations quantitatives (voir [figure III.5](#)). La différence de marche entre les deux faisceaux dépend de l'énergie ou de la longueur d'onde des photons incidents, elle est égale à :

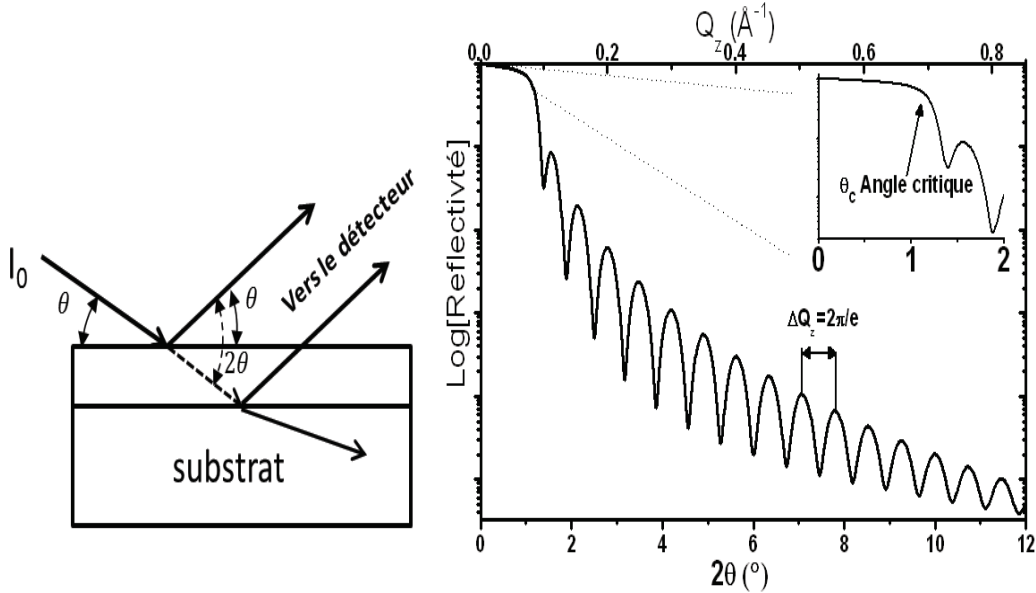


Figure III.5 – Profil de réflectivité d'une couche mince déposée sur un substrat : à gauche, schéma de principe de la mesure, à droite, profil théorique. Les oscillations ou franges de Kiessig fournissent directement l'information sur l'épaisseur de cette couche (à droite), indépendamment des autres paramètres relatifs à la couche. $Q_z = 4 \cdot \pi \sin \theta / \lambda$

$$\Delta(E) = 2d\sqrt{n^2(E) - \cos^2 \theta} \quad (\text{III.87})$$

Dû à la faible amplitude du coefficient de réflexion ($r_s \sim 1/\sin^2 \theta \Rightarrow R_s = |r_s|^2 \sim 1/\sin^4 \theta \approx 1/\theta^4$) à l'interface entre les couches adjacentes, les contributions de multiples réflexions peuvent être négligées. En utilisant, la relation de Bragg la $m^{\text{ème}}$ franges maximum de la différence de marche $\Delta = m\lambda$, est localisée de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 m\lambda &= \Delta = 2d \sin \theta \\
 &\approx 2d\sqrt{\theta_m^2 - \theta_c^2} \\
 &\approx 2d\sqrt{\theta_m^2 - 2\delta}
 \end{aligned} \tag{III.88}$$

$$\begin{aligned}
 \Leftrightarrow \theta_m &\approx m^2 \frac{\lambda^2}{4d^2} + 2\delta \\
 &\approx m^2 \frac{\lambda^2}{4d^2} + 2\theta_c^2
 \end{aligned} \tag{III.89}$$

Si le substrat est optiquement plus dense que la couche déposée, une différence de phase supplémentaire de π est occasionnée à l'interface couche/substrat et m est substitué par $m+1/2$. En utilisant l'équation III.30 et la différence angulaire entre 2 maxima (ou minima) des deux oscillations voisines, l'épaisseur peut être déterminée par :

$$\begin{aligned}
 d &\approx \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\theta_{m+1}^2 - \theta_c^2} - \sqrt{\theta_m^2 - \theta_c^2}} \\
 &\approx \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{1}{\theta_{m+1} - \theta_m}
 \end{aligned} \tag{III.90}$$

L'épaisseur peut être déterminée indépendamment des autres paramètres caractéristiques relatifs aux surfaces ou interfaces. Dans les cas favorables, elle peut être évaluée avec une précision de l'ordre d'un Angström (1 Å). Dans l'objectif de réduire le nombre de paramètres inconnues lors de fit, il est préférable de déterminer les épaisseurs par ces méthodes.

6 Influence de la rugosité aux interfaces

Dans les différentes sections précédentes, la réflectivité a été calculée dans l'approximation où les interfaces délimitant deux zones de densité électronique différente étaient parfaitement lisses. Cependant, toutes les surfaces réelles présentent des aspérités à l'échelle de la longueur d'onde des rayons X. C'est pourquoi, dans un modèle plus réaliste, il est nécessaire de considérer la rugosité des interfaces des systèmes étudiés (voir [figure III.6](#)). En supposant que les aspérités aux interfaces obéissent à une distribution aléatoire de hauteur (z), on définit la hauteur de ces celles ci par rapport à un plan moyen choisi tel que la valeur moyenne de $z(x,y)$ soit nulle. La variation de l'interface (ou rugosité) est représentée par une distribution Gaussienne ainsi la probabilité pour qu'une aspérité ait une hauteur z donnée est :

$$P(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_j^2}} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_j^2}\right) \tag{III.91}$$

Dans ce modèle statistique gaussien, la rugosité est définie par $\sigma = \langle z^2 \rangle$. Le principal effet de la rugosité interfaciale est d'arrondir les profils de densité électronique : la transition d'un milieu 1 à un milieu 2 ne se fait plus de manière discontinue. Cela se traduit par une modulation de l'indice de réfraction au niveau de l'interface :

$$n_j(z) = \iint n_j(x, y, z) dx dy \quad (\text{III.92})$$

La forme de l'interface à z_j remplacé par un ensemble d'interfaces qui est défini par la fonction de probabilité de distribution P_j variant avec ρ . L'indice de réfraction autour de l'interface entre les deux milieux d'indice n_j et n_{j+1} est donné par :

$$n_j(z) = n_j P_j(z) + n_{j+1} (1 - P_j(z)) \quad (\text{III.93})$$

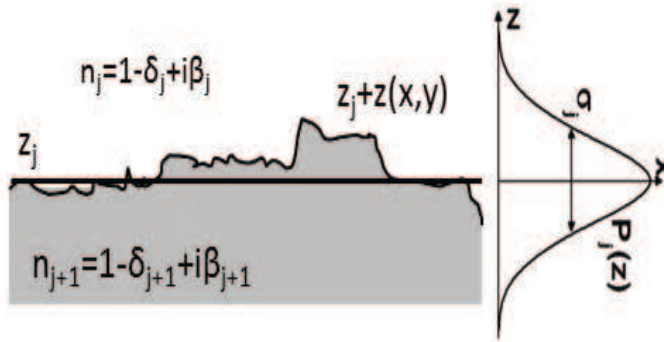


Figure III.6 – La rugosité d'interface avec z_j moyenne et les fluctuations $z(x, y)$. La probabilité de trouver la forme d'interface à $z_j + z$ est donnée par la distribution $P_j(z)$ avec la variance σ_j .

En traduisant cette modulation de l'indice en terme de densité électronique avec σ qui représente la rugosité r.m.s (root mean square). En réalité, les rugosités de surface et d'interface altèrent de façon significative l'intensité spéculaire réfléchiée et atténuent les franges de Kiessig (voir [figure III.7](#)). L'imperfection d'interfaces entraînent la fluctuation de la radiation et la réduction de l'intensité réfléchiée dû directement à la diffusion cohérent élastique (voir [figure III.8](#)). Ainsi, le calcul du profil de réflectivité nécessite une prise en compte de ces imperfections d'interfaces. La rugosité interfaciale peut être vue comme une surface moyenne plate avec des zones à hauteurs variables (voir [figure III.6](#)). L'approximation classique est de considérer cette rugosité comme une Gaussienne (éq III.88, III.89, III.90) à haute probabilité de distribution. Le facteur de Névot-Croce ou de Debye-Waller [[CN76](#), [NC80](#), [NPC88](#)] qui décrit la rugosité *rms* pour chaque interface peut facilement être introduit dans le formalisme dérivée du cas d'interface parfait (décrit dans les sections précédentes). Habituellement, ce paramètre est donné par une introduction d'un facteur Q_j supplémentaire dans l'expression de l'équation de Fresnel $R(q_z)$ pour une prise en compte de la rugosité. Ainsi trois types d'interfaces abrupt entre deux milieux séparés par un dioptre,

$$\begin{cases} Q_j = 1 \\ Q_j = e^{-2\sigma_j^2 k_j^2} \\ Q_j = e^{-2\sigma_j^2 k_j k_{j+1}} \end{cases} \quad (\text{III.94})$$

Le terme $Q_j = 1$ correspond à l'interface parfaite et l'expression finale (éq III.78) de la réflectivité trouvée ci dessus restera inchangée. Les deux expressions $e^{-2\sigma_j^2 k_j^2}$ et $e^{-2\sigma_j^2 k_j k_{j+1}}$ correspondent respectivement aux facteurs de **Debye -Waller** et de **Névot-Croce**. La forme de la courbe de la réflectivité chutera exponentiellement. En partant de l'expression de l'amplitude de réflexion calculée précédemment, nous présentons ici un modèle prenant

en compte ces pertes de signal et en l'injectant dans l'expression (éq III.77) calculée dans la partie précédente utilisant la méthode matricielle. Des évaluations numériques montrent que les deux expressions diffèrent de moins d'1% dans les géométries typiques de réflectivité (incidence rasante). Par rapport à une surface plate, l'intensité du signal de la réflectivité de la surface rugueuse devient :

$$r_{0,1}^{réel} = r_{0,1}^{parfait} Q_j \quad (\text{III.95})$$

Dans cette dernière équation (III.91), Q_j correspond à l'expression définie ci haut (éq III.95) et $r_{0,1}^{parfait}$ représente $R(q_z)$ de l'équation III.78. Lorsque la surface ou l'interface est irrégulière, on n'est plus dans le cas de la réflectivité spéculaire. Du fait de la rugosité l'intensité sera très fortement influencée par la rugosité [db94] et ne sera plus diffusée totalement dans la géométrie spéculaire $\theta_i = \theta_r$. Dans ce cas la réflectivité dépend, entre autre, de la valeur l'écart quadratique moyen (rms) appliquée à la surface rugueuse σ .

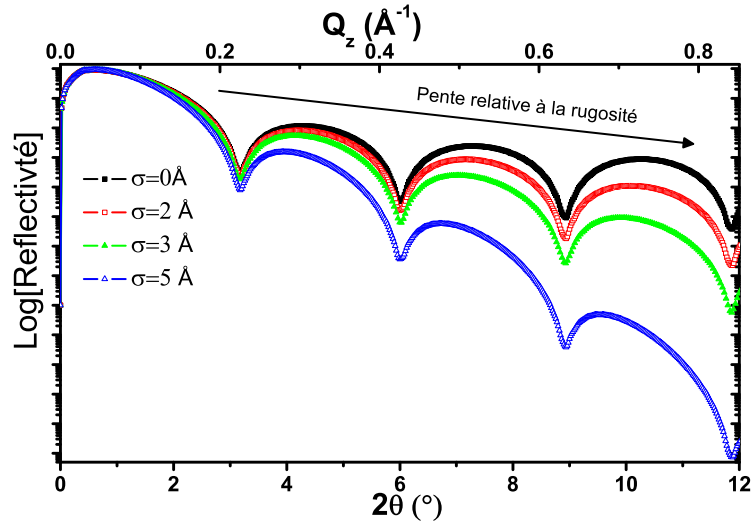


Figure III.7 – Effet de la rugosité sur la signal de la réflectivité : Calcul d'une couche unique de platine sur un substrat de Silicium. les courbes représentent, pour une même couche de platine, les résultats de calculs pour différentes valeurs de rugosités r.m.s.)

La figure III.7 montre les effets de rugosité sur la courbe de la réflectivité d'une couche de platine déposée sur une substrat de silicium. La rugosité σ , de la couche supérieure, varie d'une courbe à l'autre comme indiqué dans la légende. On remarque sur cette courbe que les rugosités provoquent une diminution du signal à grands q_z , ainsi qu'une atténuation de l'amplitude des franges.

La rugosité augmente la diffusion diffuse, comme montré sur la figure III.8 et c'est en partie pour cette raison que l'intensité spéculaire détectée chute très fortement au delà de l'angle critique (voir figure III.7). Par conséquent, on peut déduire la rugosité des films à partir de leurs courbes de réflectivité expérimentales. La rugosité a une importance capitale pour comprendre le comportement physique des couches minces. Cette dernière, en plus de réduire la réflectivité spéculaire et de créer une diffusion, change le magnétisme d'interface dans les matériaux magnétiques. Dans les couches minces la rugosité

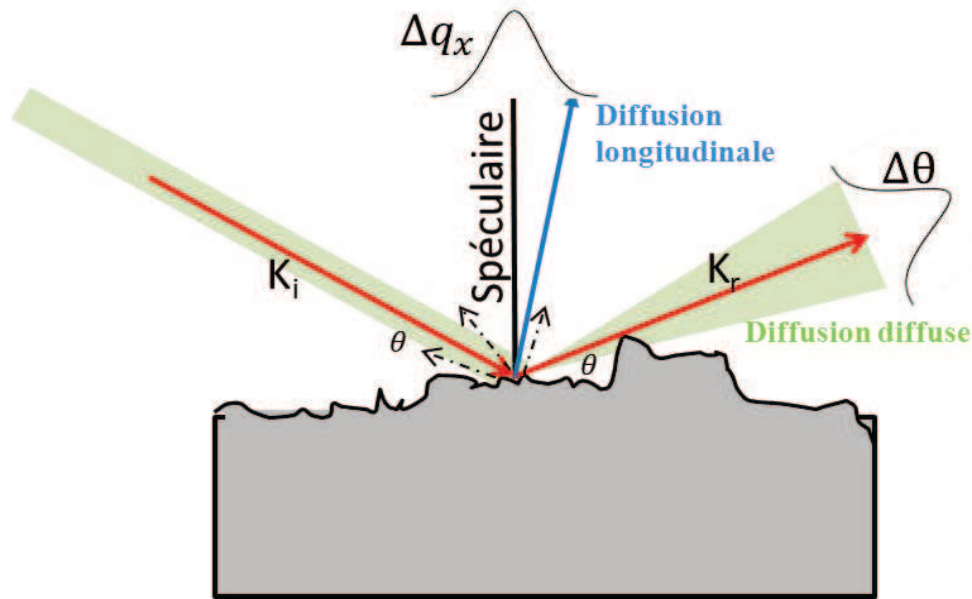


Figure III.8 – Effet de la rugosité des surfaces. Les flèches en pointillés correspondent à la perte de signal. L'étalement de faisceau incident et réfléchi montre l'imperfection ou la divergence de faisceau. Dans le cas d'une surface/interface la réflectivité spéculaire (orthogonale à la surface) sera maximale.

de substrat ou d'une couche enfouie influence très fortement la qualité de couches supérieures. Elle peut favoriser les défauts structuraux dans les couches minces. Relativement aux processus de dépôt la rugosité pourra se répercuter d'une couche à l'autre de cette manière.

Pour résumer la réflectivité permet de remonter aux informations suivantes : *épaisseur de la couche, rugosité d'interface, profil de la rugosité et densité électronique*. La rugosité est une part importante pour analyser et traiter la réflectivité spéculaire. Toutefois l'étude de XRR, ne permettra de différencier les défauts propres à la rugosité ou l'interdiffusion entre deux couches adjacentes (voir [figure III.9](#)).

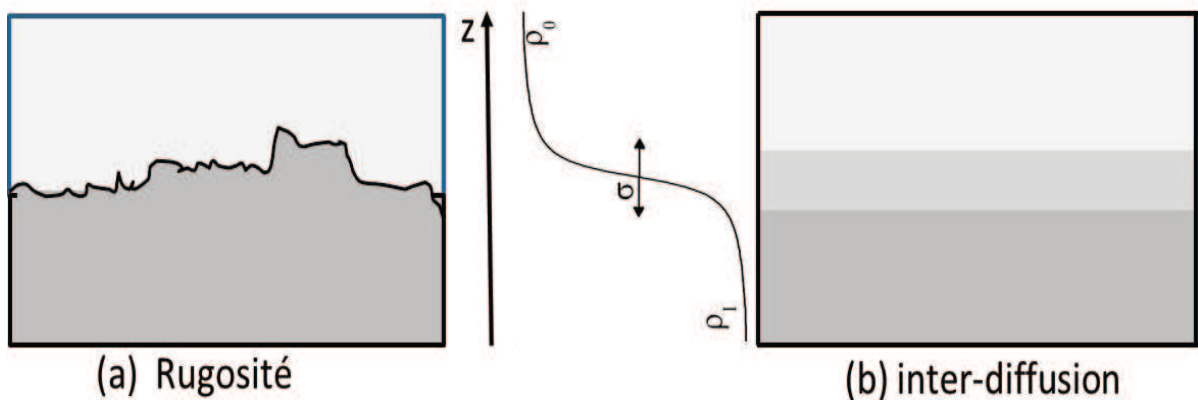


Figure III.9 – Deux interfaces possibles qui peuvent produire le même profil de réflectivité spéculaire. (a) Cas d'interface rugueuse, la diffusion hors spéculaire est observée; (b) cas d'interdiffusion.

L'analyse de données expérimentales peut se faire rapidement avec un modèle qui décrit chaque couche j associée à sa rugosité σ_j r.m.s, l'épaisseur de la couche d_j et la densité ρ_j . L'analyse des résultats peut aussi donner le profil $\rho(z)$ de densité du système étudié. Chaque surface et interface est traitée indépendamment, exprimé avec la condition $\sigma_j < d_j$ (la rugosité inférieure à l'épaisseur de la couche).

7 Expériences de réflectivité

L'échantillon est monté sur un goniomètre motorisé piloté par ordinateur. L'angle incident θ_i est défini par l'orientation de la surface et est appelé ω (voir [figure III.10](#)). Dans ce qui suit le mouvement de rotation de l'échantillon autour de son support et la position angulaire du détecteur par rapport à la surface de l'échantillon seront, respectivement, décrits par θ et θ_r (voir [figure III.10](#)). Les composantes q_x et q_z sont les vecteurs de transfert de tel sorte que $\mathbf{q} = \mathbf{k}_r - \mathbf{k}_i$ sont données en tenant compte des axes choisis (équation III.13) :

$$\begin{cases} q_x = k_0(\cos \theta_r - \cos \theta_i) \\ q_y = k_0 \cos \theta_i \sin \phi \\ q_z = k_0(\cos \theta_r + \cos \theta_i) \end{cases} \quad (\text{III.96})$$

En rappelant que $k_0 = 2\pi/\lambda$ et λ est la longueur d'onde du faisceau incident monochromatique ($K_{Cu\alpha 1}$). La réflexion spéculaire est caractérisée par $\theta_r = \theta_i$ l'expression $\phi = \theta_i + \theta_r$ correspond au terme de diffusion ([figure III.8](#))

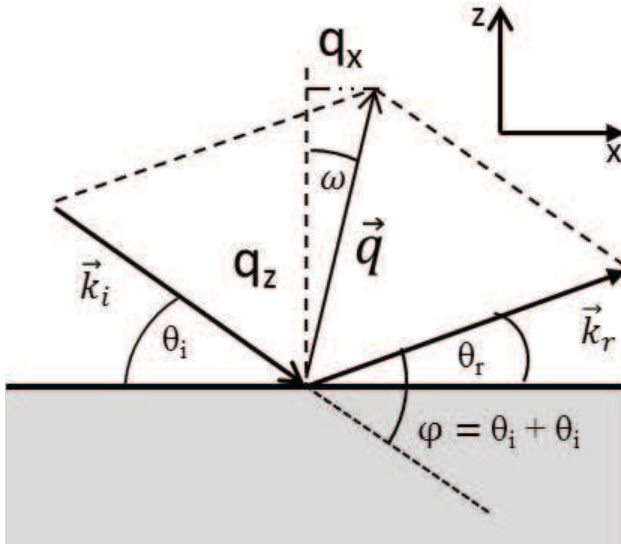


Figure III.10 – Géométrie de diffusion dans le plan : les vecteur d'onde incident et réfléchi est $\mathbf{k}_i$ et $\mathbf{k}_r$, avec les angles incidents et émergents θ_i et θ_r . l'angle $\theta_i + \theta_r$ correspond l'angle de diffusion. Le moment de transfert est définie par $\mathbf{q} = \mathbf{k}_r - \mathbf{k}_i = (q_x, q_z)$. Pour la réflectivité spéculaire $\theta_i = \theta_r$, correspondant au balayage en q_z avec $q_x = 0$.

La rotation ω (mouvement de rotation du porte-échantillon) et 2θ (mouvement du détecteur) décrivent la position de la surface de l'échantillon et du détecteur relativement au faisceau incident. Différentes combinaisons de ces deux termes sont utilisées pour mener à bien l'expérience et cartographier l'espace réciproque comme montrée sur la [figure III.11](#) :

- Balayage (scan) spéculaire ou $\omega = 2\theta$ les mouvements des angles θ_i et θ_r se font simultanément tout en respectant la condition spéculaire $\theta_i = \theta_r = \phi/2$. Dans cette géométrie, le détecteur mesure la réflectivité spéculaire et cartographie l'espace réciproque parallèlement à la direction z , c'est à dire à $q_x = 0$ fixe $q_z = 2k_0 \sin \theta$.

- La balayage en diffusion longitudinal ou $\omega = \theta_i + \Delta\theta_i/2\theta$ avec un décalage (offset) de $\Delta\theta_i$. Les angles θ_i et θ_r varient simultanément et ce type de balayage est utile pour mesurer la contribution de la diffusion diffuse. Cette quantité sera soustraite du signal de la mesure en balayage pour ainsi avoir la ('vraie') réflectivité spéculaire.

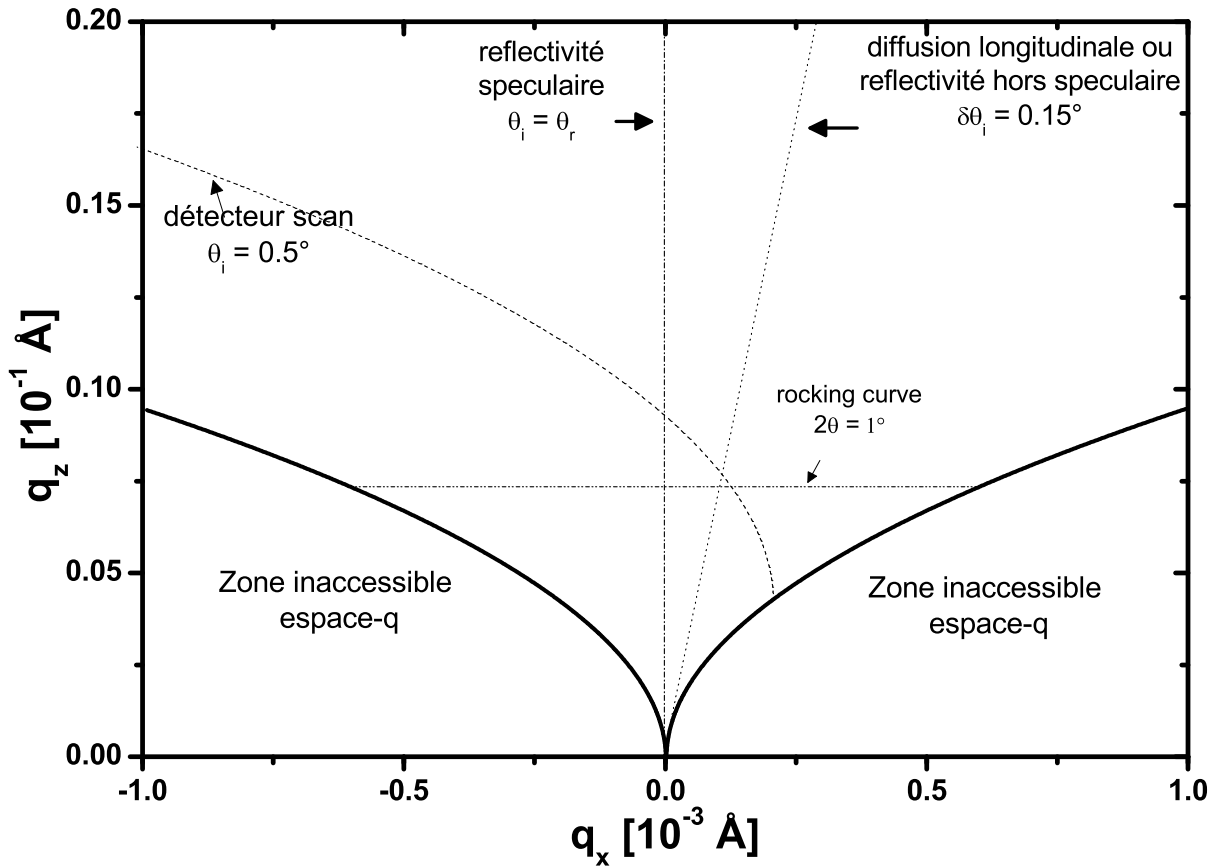


Figure III.11 – Balayage dans l'espace réciproque (q_x, q_z) calculé pour $\lambda_{CuK\alpha}$ avec la représentation de la zone inaccessible ($\theta_i < 0$ ou $\theta_r < 0$).

- Rocking curve (mouvement de rotation de l'échantillon autour de son support) : Dans ce cas la position du détecteur ou l'angle de diffusion $\phi = \theta_i + \theta_r$ reste fixe (2θ). Le mouvement de rotation $\omega = \theta_i$ varie dans la limite $\pm\phi/2$. Ceci correspond à la rotation de l'échantillon pour les positions fixes de la source et du détecteur. Pour les petits angles de diffusion, l'espace réciproque est mesuré suivant la direction transverse q_x dans la zone accessible à différents q_z .

- Détecteur scan - 2θ - à la position d'échantillon fixe ω . Dans cette géométrie l'angle incident θ_i restant constant dans une position prédéfinie seulement l'angle θ_r du détecteur

sera en mouvement. q_x et q_z varient dans la limite $2\theta > \omega$. Le balayage suivant cet angle contient les informations latérales et verticales de l'échantillon. En outre, une même zone est irradiée pendant cette mesure.

8 Conclusion

Ainsi la formule maîtresse de la réflectivité dans l'approximation de Born s'écrit :

$$R(q_z) = R_F(q_z) \left| \frac{1}{\rho} \int \frac{\delta\rho(z)}{dz} e^{iq_z z} dz \right|^2 \delta q_x \delta q_z \quad (\text{III.97})$$

avec $R(q_z)$ est la réflectivité de Fresnel d'une surface idéale et

$$\int \frac{\delta\rho(z)}{dz} e^{iq_z z} dz \quad (\text{III.98})$$

est la transformée Fourier du profil de la densité électronique à travers les interfaces. Pour la rugosité, toutes les études sont menées avec l'approche de Nevot-Croce [CN76, NC80, NPC88], ainsi la formule maîtresse devient :

$$R(q_z) = R_F(q_z) \exp(-q_z q_z^t \sigma^2) \quad (\text{III.99})$$

La réflectivité spéculaire donne accès seulement à la rugosité verticale, elle est insensible à la rugosité dans le plan des couches. Ainsi toutes les rugosités extraites des ajustements ne concernent que la rugosité hors du plan. Ainsi la réflectivité spéculaire nous donnera :

- épaisseur de la couche
- rugosité interfaciale
- densité électronique ou densité massique
- profil de la densité électronique

Les travaux de cette thèse ont porté sur l'apport de la réflectivité spéculaire dans l'étude de multicouches ultraminces magnétiques. Ces calculs d'ajustements ont été menés par l'**algorithme génétique**. On fera une étude complète des structures dans les deux chapitres suivants.

BIBLIOGRAPHIE

- [Abe50] F. Abelès. Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. *Ann. Physique (Paris)*, 5 :256, 1950.
- [Bru65] G. Bruhat. *Cours de physique générale : Optique*. Paris, 1965.
- [BW89] M. Born and N. Wolfe. *Principle of Optics*. Pergam Press Eds. Oxford, 1989.
- [CN76] P. Croce and L. Nevot. Etude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse des rayons x. *Revue de physique appliquée*, 11 :113, janvier 1976.
- [CTDL77] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. Mécanique quantique. *T. 2. Hermann, Paris*, 1977.
- [db94] D. K. G. de boer. Influence of the roughness profile on the specular reflectivity of x rays and neutrons. *Physical review B*, 49(9), March 1994.
- [DG99] Jean Daillant and Alain Gibaud. *X-ray and neutron reflectivity : Principles and applications*. 1999.
- [Fre23] A. Fresnel. *Mémoires de l'Académie*, 11(393) :85,91, 1823.
- [HGD93] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis. X-ray interactions : photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $e = 50 - 30000$ ev, $z = 1-92$. *At. Data Nucl. Data*, 54 :181 – 342, 1993.
- [Kie31] H. Kiessig. Interferenz von rontgenstrahlen an dunnen schichten. *Annalen der Physik*, 402(7) :769–788, 1931.
- [NC80] L. Névoit and P. Croce. Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons x. application à l'étude du polissage de quelques verres silicates. *Revue de physique appliquée*, 15 :761–779, Mars 1980.
- [NPC88] L. Nevot, B. Pardo, and J. Corno. Characterization of x-uv multilayers by grazing incidence x-ray reflectometry. *Revue de Physique Appliquée*, 23 :1675–1686, 1988.
- [Par54] L.G. Paratt. Surface studies of solids by total reflection of x-rays. *Physical review*, 95(2), july 1954.
- [SBW66] J. P. Sauro, J. Bindell, and N. Wainfan. Some observations on the interference fringes formed by x rays scattered from thin films. *Physical review*, 143(2), March 1966.

- [Vig97] G. Vignaud. *Etude par réflectivité et diffusion des rayons X de la mise en ordre et de la morphologie de surface de films minces de copolymère PS/PBMA*. PhD thesis, Université de Maine, 1997.
- [WSP59] N. Wainfan, N. J. Scott, and L. G. Paratt. Density measurements of some thin copper films. *Journal of applied physics*, 30(10), october 1959.
- [Yan93] B. X. Yang. Fresnel and refractive lenses for x rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 328(3) :578–587, May 1993.

CHAPITRE IV

CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES EXPLIQUANT L'ANISOTROPIE MAGNÉTIQUE ET LE TRANSPORT DANS DES TRICOUCHES PT/CO/ALOX À OXYDATION ET RECUIT VARIABLES

1 Introduction

Le point de départ de cette thèse, concernant les tricouches $\text{Pt}_{30\text{\AA}}/\text{Co}_{6\text{\AA}}/\text{AlO}_{x\approx 20\text{\AA}}$ oxydées et recuites, était le manuscrit de thèse d'Aurélien Manchon [Man07]. Au sein du laboratoire Spintec (UMR 8191, CEA/CNRS/INPG/UJF, Grenoble, France), ce dernier a mis en évidence l'existence d'une transition d'anisotropie planaire à perpendiculaire en augmentant soit le temps d'oxydation T_{Ox} de la couche d'aluminium, soit la température de recuit T_{Ann} *ex-situ*. Parallèlement, de faibles valeurs de magnétorésistance tunnels ont été enregistrées dans des jonctions tunnels incluant ces tricouches (avec le même type de barrière d' AlO_x) [DCR+08], [CDR+08]. Toutes les mesures magnétiques ont été réalisées par Effet Hall Extraordinaire (EHE) au laboratoire Spintec à la température ambiante et pour un champ magnétique maximum de 1.2 Teslas, soit planaire soit perpendiculaire. Seules quelques mesures structurales par spectroscopie de photoémission de rayons X des tricouches brutes de dépôt ont été déployées pour caractériser chimiquement ces multicouches. Le résultat majeur est la connaissance des proportions de Co et de cobalt oxydé CoO suivant la valeur de T_{Ox} . En outre, des mesures de type spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) aux seuils $L_{2,3}$ du Co ont fourni des résultats partiels concernant l'influence de T_{Ox} sur la couche de Co (oxydation du Co), toujours pour les tricouches brutes de dépôt. Pour notre part, nous avons étendu le spectre de la température de mesure dans la gamme [4,2-350] K, et avec un champ magnétique de $-/+7$ Teslas, pour des caractérisations magnétiques par EHE et magnétométrie SQUID. Au vu des comportements magnétiques remarquables à basse température et de forts champ de retournements et d'anisotropie (>1 Tesla), ces mesures se sont révélées riches d'informations. Une spé-

cificité intéressante des mesures EHE est la possibilité d'orienter à la guise le champ magnétique appliqué avec un angle (à 0.1° près) par rapport à la normale de l'échantillon. De plus, deux types de caractérisations structurales ont été également largement utilisés :

- technique de laboratoire : la réflectivité spéculaire de rayons X (XRR).
- outils synchrotron : **(a)** EXAFS (**E**xtended **X**-Ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure); **(b)** XANES (**X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure); **(c)** XAS (**X**-ray **A**bsorption **S**pectroscopy) et XMCD (**X**-ray **M**agnetic **C**ircular **D**ichroism).

Ainsi, dans ce chapitre, nous nous intéressons aux caractéristiques structurales, magnétiques et de transport de structures Si/SiO₂/Pt_{30 Å}/Co_{6 Å}/Al_{16 Å} oxydées et recuites. Deux paramètres clefs d'élaboration sont étudiés :

- Le premier paramètre est le temps d'oxydation plasma de la couche d'aluminium de la structure pendant T_{Ox} [15-60] s. Ainsi l'apport de l'oxygène permettra de moduler la proportion d'Al/AlO_x mais également de Co/CoO comme on constatera par la suite dans ce manuscrit.
- Le second paramètre concerne la température de recuit T_{Ox} *ex-situ* (variable dans la gamme [150-450]°C) sous des conditions de *vide secondaire* pendant 30 minutes. Le processus thermique permettra une migration des espèces (Co, Pt, Al, O) privilégiant certains alliages (CoPt et/ou AlO_x) au détriment d'autres (CoO) suivant les valeurs de T_{Ox} et T_{Ann} .

En ligne de mire, il s'agira de répondre aux interrogations suivantes pour ces tranches :

- Selon la température de mesure dans la gamme [4,2-350] K dans laquelle on se place, pourquoi l'anisotropie est planaire ou perpendiculaire suivant T_{Ox} et T_{ann} ?
- Pourquoi les caractéristiques magnétiques (telles que le champ coercitif) sont si exacerbées à basses températures ($T < 100$ K) selon T_{Ox} et T_{ann} ?
- Pourquoi les valeurs de magnétorésistances tunnel sont-elles si faibles ?
- Quels sont les mécanismes à l'origine des variations brutales d'effet Hall extraordinaire avec la température de mesure dans la gamme [4,2-350] K, plutôt que de la résistivité longitudinale qui adopte un comportement plus classique ?

Nous constaterons que l'apport de cette batterie de mesures structurales (XRR, EXAFS, XANES, XAS, XMCD) sera hautement bénéfique pour répondre à ces questions. Avec le rôle important des liaisons Co-Oxygène dans l'anisotropie, l'interaction d'échange, le couplage spin-orbite ou l'effet Hall de spin potentiellement à l'origine des mécanismes de transport d'EHE.

**Tricouches Pt/Co/ AlO_x brutes de
dépôt à temps d'oxydation variable
de la couche d'aluminium**

2 Problématique des structures : Ce qu’apportent les analyses structurales aux propriétés physiques

Dans cette partie, nous présentons les résultats donnant des informations sur la structure atomique des nanostructures Pt/Co/AlO_x. La réflectivité spéculaire des rayons X (XRR) a permis de suivre le front d’oxydation grâce à un modèle en *couches*, et d’accéder pour chaque couche à l’épaisseur, la rugosité et la densité. Puis une caractérisation plus locale par absorption X **au seuil K du Co** a permis d’affiner l’arrangement atomique et *tri-dimensionnel* (dans le plan et hors du plan des couches). En outre, les méthodes de spectroscopie d’absorption X **au seuil L_{3,2} du Co** par XAS (**X**-ray **A**bsorption **S**pectroscopy) et XMCD (**X**-ray **M**agnetic **C**ircular **D**ichroïsm) permettent de suivre l’évolution de l’ordre local structural autour des atomes de Co, et simultanément de la structure magnétique des moments magnétiques orbitaux et de spin. Les propriétés magnétiques (aimantations) et de transport (effet Hall et résistivité longitudinale), sous champ magnétique (0-7 Teslas) et température [4-300] K variables, montrent des comportements très intéressants. Par exemple, des variations des caractéristiques de transport EHE avec la température différentes de la littérature ont été observées. Ou encore des hausses jusqu’à un facteur 1000 du champ de retournement ont été enregistrées entre 300 K et 4.2 K. Elles seront en partie expliquées par les caractéristiques structurales avec en particulier le rôle majeur joué par l’oxygène, en raison de sa proximité avec les atomes de Co. L’environnement perturbé des atomes de Co, avec l’oxygène ou le platine, du fait des valeurs de T_{Ox} et/ou T_{Ann} , induit des effets de couplage ferromagnétique (Co)/ antiferromagnétique (Co₃O₄ ou CoO) et d’effet Hall de spin. Ces effets découlent de mesures de champs coercitifs et d’EHE avec la température respectivement, et seront discutés dans ce présent chapitre.

3 Approche structurale par réflectivité spéculaire des rayons X (XRR)

Nous avons utilisé de manière intensive et systématique la réflectivité spéculaire aux rayons X dans le but de décrire chimiquement et topologiquement les tricouches brutes de dépôt. L’intérêt principal est l’obtention via des ajustements de l’*épaisseur*, la *rugosité* et la *densité* des différentes couches en supposant un changement d’architecture causé par l’apport d’oxygène lors de l’oxydation plasma.

3.1 Présentation des structures

Il s’agit de multicouches pulvérisées Pt_{30 Å}/Co_{6 Å}/AlO_{16 Å} oxydées avec un plasma RF pendant une durée T_{Ox} dans la gamme (15-60) s. Dans cette partie, on s’intéresse aux changements liés à T_{Ox} . Une description des mesures magnétiques à température ambiante de ces nanostructures sont données dans les références suivantes [MDL⁺08, MLD⁺08, RMD⁺09]. Nous rappelons que ces multicouches proviennent du laboratoire Spintec de Grenoble. Quelques informations concernant les paramètres de dépôt sont résumées dans le chapitre II (section I.8).

3.2 Mesure et ajustements : Pertinence de la technique XRR

Avant de présenter les mesures expérimentales XRR et leur ajustement, nous montrons par des calculs que la réflectivité X est bien adaptée à l'étude de telles multicouches. La [figure IV.1](#) montre des profils calculés avec d'empilements progressifs en partant de la première couche tampon (voir courbes du bas vers le haut) [Si/SiO_{2(500Å)}/Pt_{30Å}] à l'empilement complexe [Si/SiO_{2(500Å)}/Pt_{30Å}/Co_{6Å}/AlO_{x(20Å)}]. Nous complétons ces calculs par une tricouche [Pt_{30Å}/Co_{6Å}/Pt_{20Å}] présentant un environnement vierge d'oxygène pour les atomes de Co qui servira de référence dans la suite de ce manuscrit de thèse. Et deux autres multicouches, avec couches résiduelles d'Al pur et de Co oxydé, sont également adjointes sur cette [figure IV.1](#) pour comparaison. Ces courbes ont été obtenues via le traitement numérique par *Leptos^R* de Bruker [\[LEP04\]](#) et sont artificiellement décalées en ordonnée. Précisons que ce logiciel a été abondamment utilisé lors de cette thèse, et qu'il a été introduit dans le [chapitre III](#). Le tableau IV.1 rassemble les paramètres structuraux choisis et réalistes pour les calculs. Ces paramètres sont l'épaisseur (Th), la rugosité (σ) et la densité (ρ) de chaque couche de l'empilement. Nous constatons bien que cette technique XRR est sensible à la moindre modification de l'arrangement atomique car les courbes se différencient aisément les unes des autres.

De plus, un environnement légèrement modifié, comme une couche très fine de CoO (3 Å) ou une couche d'Al résiduelle (12 Å), est décelable par la sonde XRR. Ainsi l'ajustement de mesures expérimentales XRR au moyen d'une architecture ad-hoc permettra de remonter aux *épaisseurs*, *rugosité* et *densité* de toutes les couches. Le fait d'étudier une série d'échantillons à T_{Ox} variable, par comparaison d'une mesure à l'autre, se révèle aussi bien adapté à ce genre d'études.

Matériau	Épaisseur	Rugosité	Densité
	Th (Å)	σ (Å)	ρ (g/cm ³)
Al ₂ O ₃	8/20	2	3.98
CoO	3/6	2	6.48
Al	12/16	2	2.7
Co	3/6	2	8.9
Pt	30	2	21.44
SiO ₂	500	2	2.22
Si	∞	2	2.33

Tableau IV.1 – Paramètres typiques utilisés pour les calculs de XRR des empilements de départ de la Fig. IV.1. L'épaisseur utilisée correspond à la valeur nominale de dépôt (ou abaissée en raison de l'oxygène), la densité à la valeur dans le massif et la rugosité est choisie arbitrairement initialement (2 Å). Le terme ∞ correspond à une grande épaisseur de couche (car substrat d'épaisseur 500 μ m).

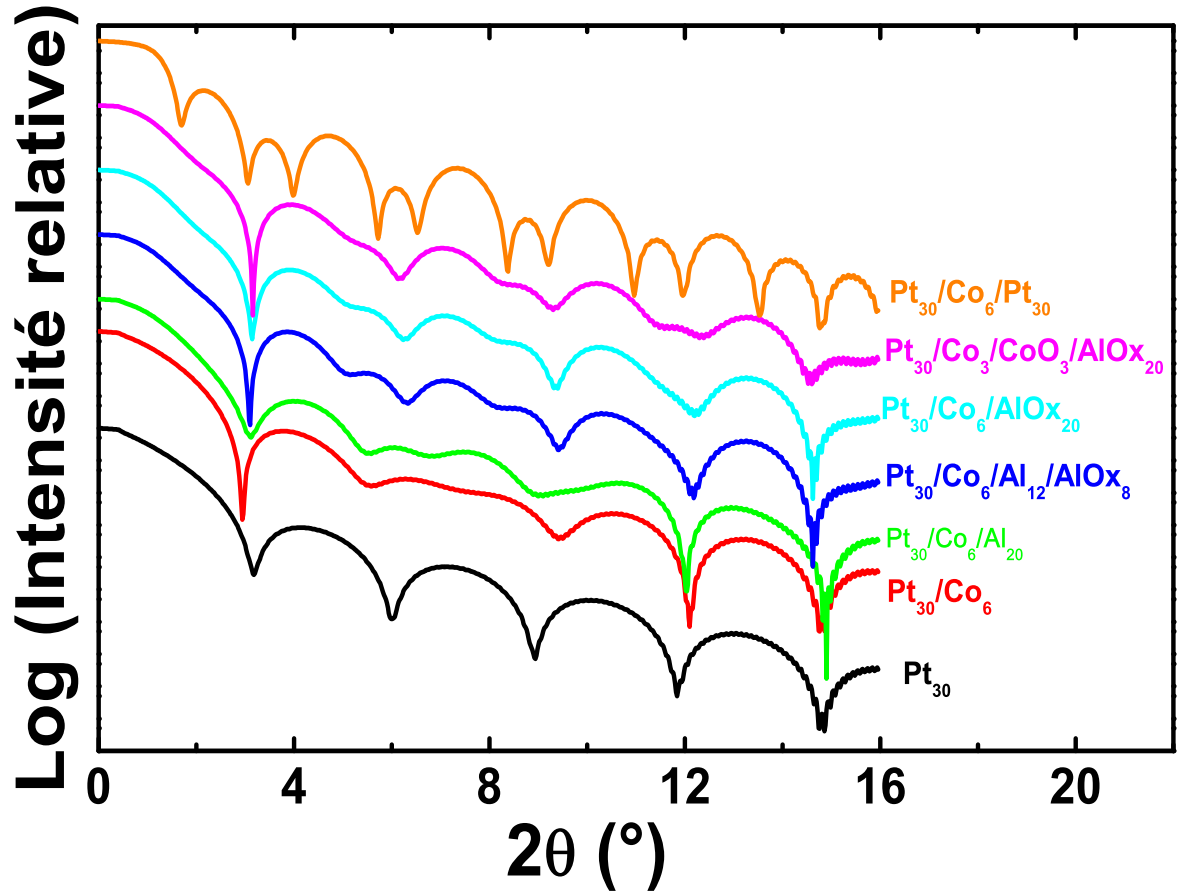


Figure IV.1 – Exemples de simulation de réflectivité X pour différentes architectures avec les épaisseurs en indice et en Å. Ici sont choisies une rugosité interfaciale identique de 2 Å et une densité égale à la valeur dans le massif. En partant d’une couche de Pt sur un substrat [Si/SiO₂], il est rajouté progressivement sur le haut de l’échantillon une couche de façon à obtenir l’empilement complexe (Pt/Co/Al/AlO_x ou Pt/Co/CoO/AlO_x), comme représenté du bas vers le haut sur cette figure. Une tricouche de référence de type Pt/Co/Pt est également ajoutée pour comparaison.

3.3 Résultat de la réflectivité

Comme je l’ai rappelé dans le chapitre précédent, avant tout traitement de données, la première étape consiste à corriger le signal. Et ceci avant d’extraire la « vraie réflectivité » (la réflectivité X spéculaire corrigée du bruit de fond) qui servira aux traitements quantitatifs à venir. La [figure IV.2](#) présente les résultats de la réflectivité X spéculaire sur la série brute de dépôt oxydée plasma durant un temps d’oxydation T_{Ox} compris dans l’intervalle [15-60] s. L’allure des courbes mesurées (-o-), montre une nette différence entre l’échantillon oxydé à 15 s (le moins oxydé) et celui oxydé à (55-60) s (le plus oxydé). En effet cela se traduit par l’évolution de franges de Kiessig de plus en plus prononcées et décalées en $\theta/2\theta$. Cette évolution témoigne d’un changement d’interfaces, à la fois en terme de nature (densité et élément chimique) et morphologique (épaisseur et rugosité).

Pour tirer profit de ces mesures, et quantifier les changements visibles aux interfaces, les données XRR sont ajustées en utilisant différents modèles théoriques appropriés d’empilement. Dans un premier temps, on partira d’un modèle architectural simple (voir tableau IV.1 contenant les valeurs des paramètres utilisés initialement dans la procédure

d'ajustements). La principale difficulté de l'étude réside dans le fait que les couches ont de très faibles épaisseurs. La stratégie adoptée pour mener à bien ces ajustements a été de partir de la structure sans oxyde substrat/Pt/Co/Al et à densités nominales (tableau IV.1). A cette architecture initiale sera ajoutée, une couche d'oxyde d' AlO_x dont on ignore l'épaisseur. Nous commençons alors à ajuster les mesures XRR de trisouches les moins oxydées car elles définissent à priori un empilement de type Pt/Co/Al/ AlO_x . Nous prenons $T_{Ox}=15$ s comme point de départ pour les ajustements. Bien entendu, toute changement de l'allure de la courbe se traduit par les changement soit d'épaisseur et/ou de *densité* et/ou de *rugosité*. Ainsi, les épaisseurs, densité et rugosité des couches sont des paramètres variables.

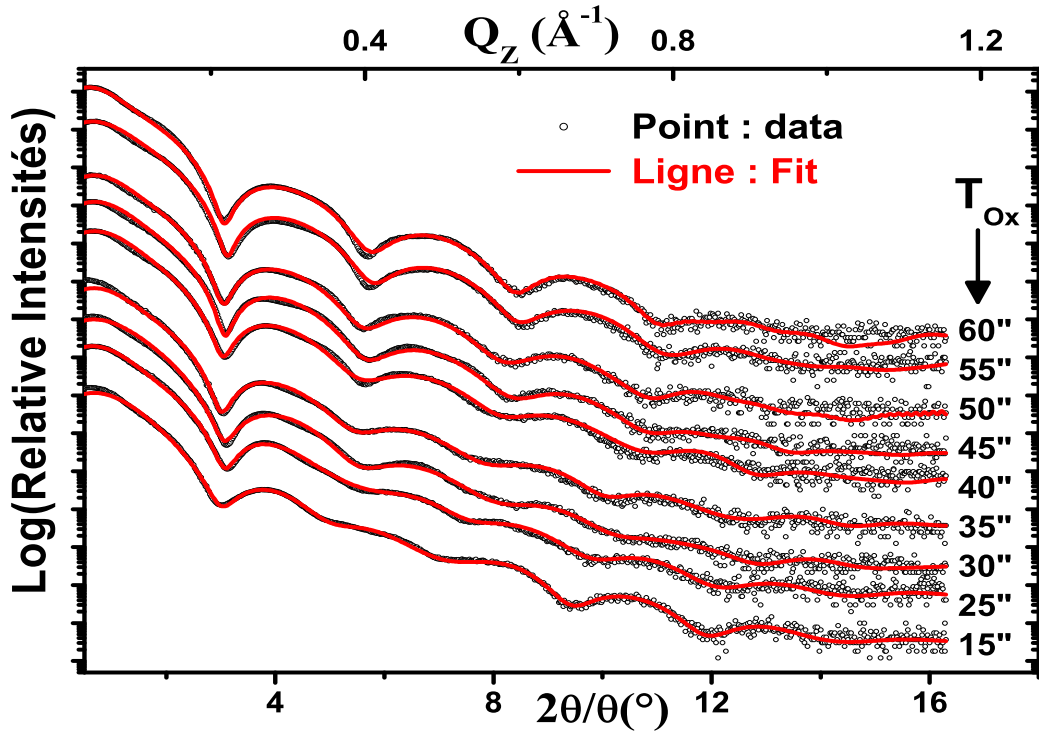


Figure IV.2 — Courbes de mesures de réflectivité spéculaire (points expérimentaux) et ajustements (traits continus) de structures Pt(30 Å) / Co(6 Å) / AlO_x (~ 20 Å) oxydées à différents temps d'oxydation T_{Ox} dans la gamme (15-60) s avec $Q_z = [4\pi/\lambda] \sin \theta$. Les échantillons sont bruts de dépôts, et les mesures sont corrigées du bruit de fond et artificiellement décalées en ordonnée.

En prenant en compte le meilleur ensemble de paramètres ajustables de la mesure XRR pour $T_{Ox}=15$ s, nous avons été en mesure d'ajuster les données de XRR à $T_{Ox}>15$ s. La procédure est alors répétée itérativement pour toute la série d'échantillons brute de dépôt. Et nous prenons bien soin de prendre la mesure XRR de la trisouche oxydée à T_{Ox} immédiatement supérieure (ici $15+5=20$ s). Toutefois, il a été remarqué qu'avec T_{Ox} variable, les couches de Pt et Co restaient stables, comme si le processus d'oxydation n'affectait que très peu les couches inférieures tout au moins pour de faibles T_{Ox} comme on pouvait le supposer. Ceci est compréhensible car Al agit comme barrière du moins pour T_{Ox} pas très grand. De ce fait et en raison du grand nombre de paramètres dans le modèle, la densité et l'épaisseur des couches de Co et Pt ont été fixées aux valeurs nominales au début de la simulation aux faibles T_{Ox} , avec cependant une rugosité variable,

IV.3 Approche structurale par réflectivité spéculaire des rayons X (XRR)

et libérées à partir de $T_{Ox} \sim 40$ s. Ce temps d'oxydation correspond à l'oxydation complète de la couche d'Al. Au delà de ce temps d'oxydation, l'ajustement n'a été possible qu'en ajoutant une couche supplémentaire de CoO. Le bon compromis a donc été obtenu avec Pt/Co/CoO/AlO_x à partir de $T_{Ox}=40$ s.

En conclusion, deux architectures ont été choisies :

1. Si/SiO₂/Pt/Co/**Al/AlO_x** pour $T_{Ox} \leq 40$ s (il reste de l'Al non oxydé)
2. Si/SiO₂/Pt/**Co/CoO/AlO_x** pour $T_{Ox} > 40$ s (tout l'Al est oxydé et en partie le Co)

$T_{Ox}=40$ s correspond à un temps d'oxydation transitoire entre deux régimes (et est noté T_{Ox}^* dans la suite du manuscrit). En gras sont indiquées les couches dont à la fois *rugosité*, *épaisseur* et *densité* varient. Pour les autres couches, seule la rugosité est variable. L'interprétation des mesures XRR est réalisée en ajustant les courbes expérimentales avec des courbes théoriques en utilisant le logiciel Bruker *Leptos*[®] [LEP04]. Les lignes pleines en rouges (—) sur la figure IV.2 correspondent aux résultats de ces ajustements estimés être de plus haute qualité (méthode de moindre carré), et les points (-o-) correspondent aux mesures expérimentales. Comme on peut le constater, ces ajustements se révèlent être de bonne qualité.

3.4 Évolution d'interface avec l'oxydation

De chaque ajustement $\{théorie - expérience\}$, nous avons extrait les paramètres mentionnés ci-dessus : *épaisseur* (Th), *rugosité* (σ) et *densité* (ρ) pour chaque couche de l'architecture. Pour améliorer la compréhension de ces résultats, nous combinons la densité ρ et l'épaisseur Th pour une couche considérée, et nous définissons les rapports suivants R :

$$R_{Al} = \frac{\rho_{Al} \cdot Th_{Al}}{\rho_{Al} \cdot Th_{Al} + \rho_{AlO_x} \cdot Th_{AlO_x}} \quad (IV.1)$$

et

$$R_{AlO_x} = 1 - R_{Al} \quad (IV.2)$$

Les rapports de Co et CoO sont définis de la même manière. Ces rapports correspondent à des taux d'épaisseur de couples considérées, soit $\{Co, CoO\}$ soit $\{Al, AlO_x\}$, en tenant compte simultanément de la densité volumique et de l'épaisseur tous deux déduits des ajustements de données XRR.

La figure IV.3(a), mettant en évidence les rapports du couple $\{Al, AlO_x\}$, indique clairement que l'oxygène pénètre progressivement à l'intérieur de la couche d'Al avec l'augmentation de R_{AlO_x} lorsque $T_{Ox} \geq 15$ s. Les rapports du couple $\{Co, CoO\}$ suivent la même tendance avec un accroissement de R_{CoO} au dépend de R_{Co} pour $T_{Ox} \geq 40$ s [voir figure IV.3(b)]. Ces résultats montrent un changement d'une phase mixte $\{Al, AlO_x\}$ entre $T_{Ox} \sim [15-40]$ s à une phase unique d'AlO_x à $T_{Ox} \sim 40$ s. On assiste dans le même temps à un passage de Co pur à un mélange de $\{Co, CoO\}$ à partir de $T_{Ox} \sim 40$ s. Notons que, comme attendu, l'apparition de CoO n'a lieu qu'à la disparition totale d'Al.

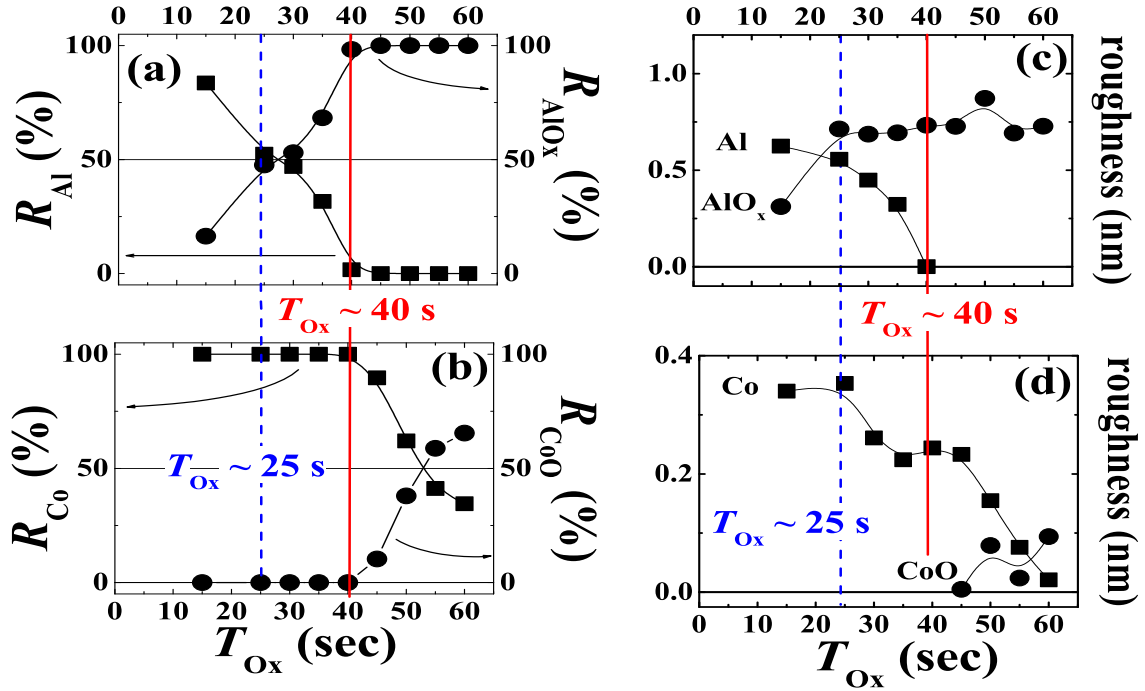


Figure IV.3 – Paramètres extraits d’ajustements de courbes de réflectivité XRR (voir [figure IV.2](#)). Rapports (a) et (b), calculés à partir de l’équation 1.1 et 1.2 du couple $\{Al, AlO_x\}$ et $\{Co, CoO\}$ respectivement, en fonction du temps d’oxydation T_{Ox} dans la gamme (15-60) s. La rugosité interfaciale de ces mêmes couples (c) et (d) est tracée également en fonction de T_{Ox} . $T_{Ox}=40$ s correspond à l’apparition de CoO (voir le trait en continu —). $T_{Ox}=25$ s indique le temps d’oxydation à partir duquel le Co est à proximité de l’oxygène, du fait de la forte rugosité et de l’augmentation de l’épaisseur AlO_x (et qui coïncide avec le passage d’anisotropie planaire à hors du plan dont on parlera plus tard). Voir le trait en pointillé bleu.

3.5 Évolution de la rugosité à l’interface

Le comportement de la rugosité avec T_{Ox} est représenté sur les figures [IV.3 \(c\)](#) (pour Al et AlO_x) et [IV.3 \(d\)](#) (pour Co et CoO). L’analyse de la rugosité montre tout de même, une irrégularité de front d’oxydation car les rugosités, obtenues à partir de ces ajustements, sont certes plus faibles que les épaisseurs mais certainement pas négligeables. On note également que plus T_{Ox} augmente plus la rugosité d’ AlO_x augmente [voir [fig. IV.3\(c\)](#)]. La rugosité évolue ainsi très fortement avec l’oxydation. Contrairement à l’interface Pt/Co, où une faible rugosité est estimée à quelques Å, l’interface Co/Al semble plus marquée par ce processus d’oxydation. Ce processus est généralement considéré comme homogène dans le plan de surface des couches avec une interface diffuse qui est quantifiée par le paramètre de rugosité. Le processus d’oxydation peut provoquer une dégradation des interfaces. C’est ce qui explique pourquoi de notables rugosités, comparativement aux épaisseurs, sont estimées à partir des ajustements XRR.

En raison de la forte rugosité r.m.s et de la faible épaisseur, la densité (ou le profil de composition) est non brutale. Bien que la couche d’Al ne soit pas totalement oxydée et que la couche de CoO ne soit pas encore formée, les atomes de Co sont très proches de l’oxygène. Par conséquent les liaisons entre les atomes Co et O peuvent des lors se

former, et ce même aux faibles temps d'oxydation. Ce résultat se révélera important pour comprendre les résultats magnétiques comme détaillé dans la partie magnétique de ce présent chapitre [voir section 7].

Nous avons montré que le temps d'oxydation T_{Ox} change radicalement la structure de Pt/Co/AlO_x. Pour $T_{Ox} < 40$ s, ces résultats montrent que la couche de Co est pure, mais du fait de la rugosité très forte à l'interface Co/Al et Al/AlO_x, la proximité de Co et l'oxygène est perceptible et cela à partir $T_{Ox} = 25$ s (voir pointillé en bleu - - sur la [figure IV.3](#)). Cette méthode d'analyse XRR est adaptée à de telles structures et permet de suivre le changement du profil de densité d'électrons [ASA⁺08] à l'interface entre deux couches adjacentes. Cette méthode permet également d'obtenir les évolutions structurales provoquées par le front de l'oxydation. En conclusion, dans nos tricouches Pt/Co/AlO_x, les atomes d'oxygène pénètrent progressivement dans le matériau d'une manière non uniforme, comme indiqué par les valeurs de rugosité non négligeables devant les épaisseurs de couches.

3.6 Évolution de la densité

La [figure IV.4](#) montre la densité extraite également des ajustements de la [figure IV.2](#) en fonction de T_{Ox} . Lorsque T_{Ox} augmente, on note la décroissance de la densité d'Al et l'augmentation dans le même temps de la densité d'AlO_x. Du fait de l'avancée du front d'oxydation et donc de la diminution de l'épaisseur de la couche d'Al, la densité de cette dernière couche se réduit au profit de celle d'AlO_x. L'augmentation de la densité d'AlO_x avec T_{Ox} , jusqu'à atteindre une valeur maximale, coïncide avec la disparition totale d'Al pur. Pour ce qui est de la couche de Co, elle demeure relativement constante (un peu plus faible que la valeur dans le massif, 8.9 g/cm³). Et l'augmentation de la densité de CoO à partir $T_{Ox} = 40$ s correspond à l'apparition de cette couche [voir [fig. IV.3\(b\)](#) et [IV.3 \(c\)](#)]. A nouveau, la densité de CoO est abaissée par rapport à la valeur du massif (6.48 g/cm³). En fait, les faibles valeurs de densités de CoO, d'AlO_x, et d'Al peuvent s'expliquer par les fortes inhomogénéités des couches dues à la violence du procédé d'oxydation. Autrement dit, il est probable que les couches soient relativement mal définies en termes de couches et d'interfaces en raison d'une part des très faibles épaisseurs de couches (comparables au paramètres de maille), et du phénomène d'oxydation plasma perturbant les couches d'autre part.

Ainsi la réflectivité de rayons X a un caractère d'analyses en couches (*2 dimensions*) du fait de l'existence des deux interfaces définissant une couche. A présent, une seconde approche, est déployée : l'absorption X par EXAFS et XANES. Son caractère local et chimique permettra d'affiner l'environnement tridimensionnel (*3 dimensions*) des atomes de Co. La XRR fournit des informations sur la structure moyenne du système multicouche, tandis que l'absorption X permet de déterminer les écarts dynamiques ou statiques locaux de la structure, et caractérise ainsi l'ordre chimique local à 3D (autour de l'atome absorbeur). Cette méthode est particulièrement puissante et, en la combinant avec la réflectivité spéculaire (XRR), nous permettra de sonder l'environnement macroscopique et microscopique.

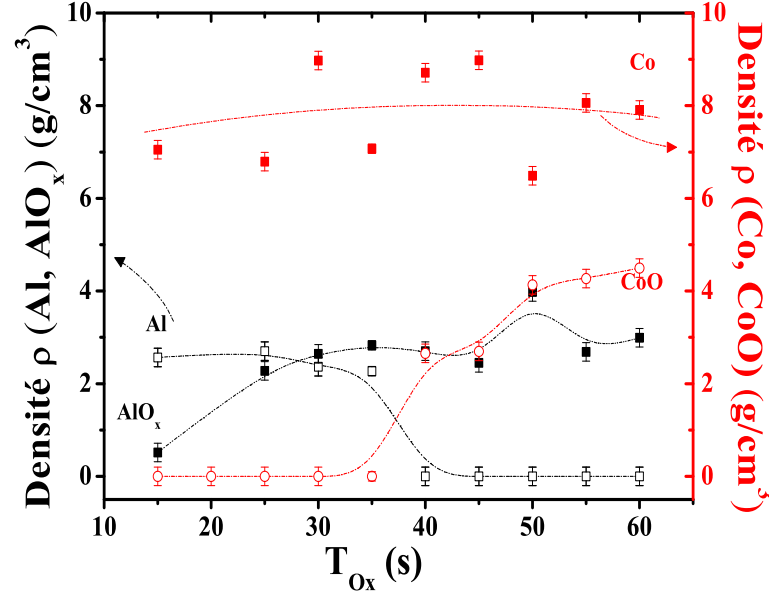


Figure IV.4 – Densité extraite d’ajustements de courbes de réflectivité XRR (voir [figure IV.2](#)) en fonction de T_{Ox} dans la gamme (15-60) s, pour les couches $\{Al, AlO_x\}$ à gauche et $\{Co, CoO\}$ à droite.

4 Absorption X par EXAFS et XANES au seuil K du Co

Dans l’objectif de comprendre les modifications structurales liées à l’oxydation (premier voisinage) du cobalt, on effectue les mesures d’absorption autour du seuil K du cobalt ($E=7709$ eV). Pour ces empilements Pt/Co/ AlO_x , les mesures ont été faites en majeure partie sur la ligne BM30B (FAME) à l’ESRF (Grenoble, France).

4.1 EXAFS

Comme rappelé dans le chapitre 2, le signal EXAFS contient intrinsèquement des informations sur l’environnement chimique local (jusqu’à 5-8 Å) autour de l’atome absorbeur. Pour extraire la contribution des atomes autour de l’atome central (Co) d’absorption des rayonnements atomiques, le signal a été corrigé suivant les méthodes présentées dans le chapitre III ([section 3](#) rayonnement synchrotron). Le traitement de l’ensemble des données a été effectué en utilisant le programme ATHENA [[NLY⁺93](#)] en utilisant E_0 l’énergie située au niveau du saut du signal, plus précisément au premier maximum de la dérivée du signal. Et la normalisation se fait avec la méthode énoncée dans le chapitre III (même [section 3.2](#) - [Fig.II.2](#)). Ainsi on obtient le signal $\chi(E)$ résultant et normalisé.

4.1.1 Analyse des spectres d’absorption $\chi(E)$

La [figure IV.5](#) montre les spectres d’EXAFS normalisés sur la structure Pt/Co/ AlO_x oxydée à différents temps d’oxydation T_{Ox} . Pour comparaison, des références expérimentales du Co pur, phases oxydées de type CoO et Co_3O_4 sont ajoutées sur le zoom de [fig. IV.5\(a\)](#) et [fig. IV.5\(b\)](#). Ces spectres présentent une nette évolution de l’allure des

courbes. Pour en discuter plus efficacement, sur le graphe de gauche [Fig. IV.5(a)], on pointe les zones **A**, **B** et **C** correspondant aux secteurs où typiquement un changement apparaît. Les flèches indiquent le sens de ces changements avec T_{Ox} . La partie **A** appelée pré-pic (ou pré seuil) correspond à des transitions quadrupolaires ou dipolaires de niveau s vers le niveau vide d . Par contre la forme **B** est due à la transition de niveau vide vers le niveau groupant les états électroniques p et d . **C** correspond à une énergie au dessus de l'énergie de seuil d'absorption (de ces changements avec l'oxydation). Le pré-seuil (**A**) montre une diminution de niveau des courbes avec l'oxydation correspondant au changement de la symétrie locale [WLM84] de l'atome absorbeur [voir zoom de fig. IV.5(a)]. La zone **B** met en évidence une nette augmentation de la raie blanche qui est la trace probable de l'effet de l'oxydation. Ceci se traduit justement par l'agrandissement de l'aire sous la raie blanche, pour une énergie comprise entre 7720 eV et 7740 eV comme indiqué sur le zoom de la figure IV.5(a). Ainsi, en rassemblant les comportements des zones du pré-pic et de la raie blanche, on en déduit que le Co évolue d'une phase quasi-pure à faible T_{Ox} à une phase oxydée de type CoO ou Co₃O₄ à plus forts T_{Ox} . Bezencenet et col. ont observé une telle poussée graduelle de la raie blanche dans des bicouches Co/Fe₂O₃ épitaxiales à mesure que l'épaisseur magnétique augmente dans la gamme (4-20) Å [BMM⁺10]. Cette oxydation du Co prend place entre une couche fine de Co (jusqu'à 2-3 monocouches de l'ordre de grandeur de notre épaisseur de Co) et la sous-couche d'oxyde de fer présentant des liaisons d'oxygène.

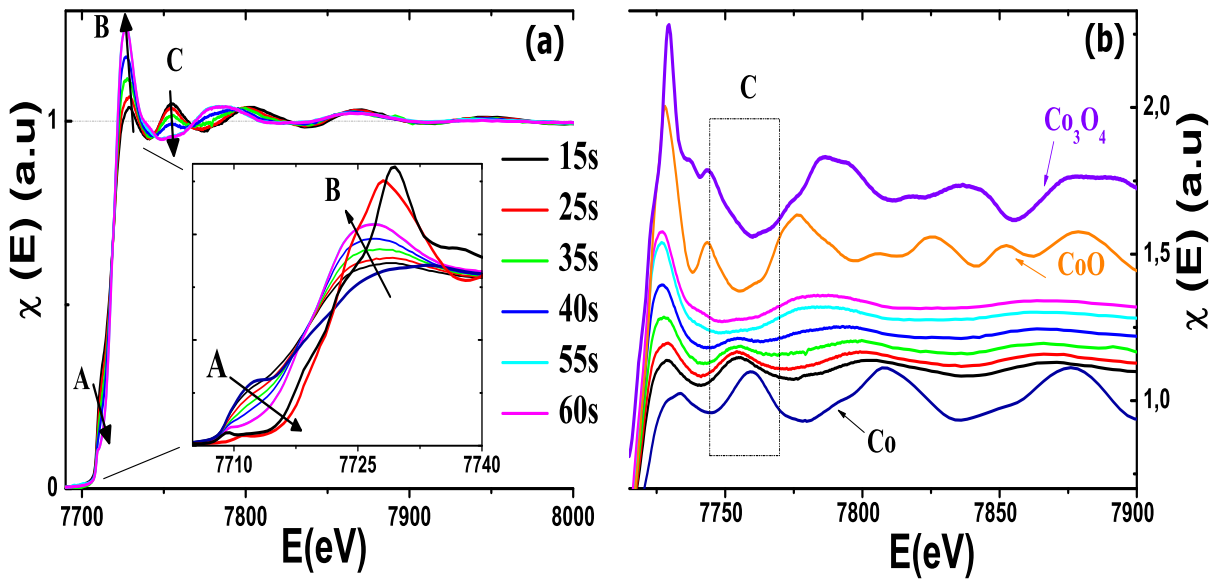


Figure IV.5 – (a) : Spectres EXAFS au seuil K du cobalt, de Pt/Co/AlO_x oxydées à différents temps d'oxydation T_{Ox} dans la gamme (15-25-35-40-55-60)s. Zoom : Agrandissement de la partie d'énergie correspondant à la zone A, le pré-pic ([7700-7720] eV) et à B la raie blanche ([7720-7740] eV). (b) : Spectres EXAFS translatés verticalement faisant apparaître la raie blanche et les premières oscillations (zone C). Des références expérimentales de Co pur, CoO et Co₃O₄ sont ajoutées sur (b) et l'insert de (a). Notez l'évolution progressive de la raie blanche B et du pré-pic A en fonction de T_{Ox} , d'un Co faiblement oxydé à fortement oxydé.

La zone **C** localisée autour de 7755 eV [voir le rectangle de la zone C sur la Fig. IV.5(b)], confirme le changement de la structure locale par un passage d'un maximum au bas temps

d'oxydation vers un minimum au temps d'oxydation plus grand. En outre, cet effet atténue la période d'oscillation résultant des interférences (des rétro diffusés). En effet, tout se passe comme si le maximum du pic dans la zone C disparaissait, à forts T_{Ox} pour laisser apparaître un minimum. En fait pour une énergie proche de 7755 eV, le spectre est compris entre celui du Co pur expérimental à faible T_{Ox} et celui du Co oxydé (soit CoO soit Co_3O_4 , ici on ne peut trancher pour l'instant).

Dans l'objectif d'obtenir des informations qualitatives sur l'environnement local, la transformée de Fourier (TF) du signal EXAFS est exprimée à partir de la mesure expérimentale. Et l'intérêt est de comparer cette TF expérimentale avec une TF calculée à partir de références connues (comme Co pur par exemple). En fait, la TF donne un ordre d'idée sur le nombre et les espèces d'atomes voisins dans une enveloppe donnée, et leur distance les séparant de l'atome absorbant.

4.1.2 Analyse de la transformé de Fourier

La [figure IV.6\(a\)](#), présente les transformées de Fourier (TF) des spectre mesurés à différents T_{Ox} . Tous ces spectres de TF ont été calculés et extraits dans le même intervalle depuis l'espace des k compris sur $[0-10] \text{ \AA}^{-1}$. Dans l'espace des R ($\text{\AA}$), le pic de la TF, présente un intérêt, car le suivi de son évolution avec T_{Ox} donne une idée sur l'évolution des voisins directs de l'atome absorbant (Co). En outre la TF donne, une représentation des plus proches voisins de l'atome absorbant (Co). La TF du signal des oscillations EXAFS montre une série de pics correspondant aux différents voisins de l'atome de Co. Le premier pic situé à $R=2,11 \text{ \AA}$ [voir [fig.IV.6\(a\)](#), pic noté E] correspond au voisin le plus proche de cet atome absorbant, et les pics secondaires (voir pics D et F) sont attribués aux voisins plus éloignés (ou bien 2nd ou 3^{ème} voisins). Pour pouvoir plus précisément comprendre l'évolution de la TF avec l'oxydation, on a calculé le signal de la TF, avec le code FEFF [[ZRA+95](#)], de différentes références qui peuvent aider à la compréhension des résultats. Ces signaux références calculés sont ceux de Co pur et alliages (CoO, CoPt, CoAl) [voir Fig IV.6(b)] qui sont susceptibles d'exister.

A $T_{Ox}=15s$, le spectre expérimental du signal absorbant est relativement proche de celui de Co pur calculé [voir courbes noires sur les Fig. IV.6(a) et Fig. IV.6(b)]. Le pic principal E est attribué à la distance entre 1^{er} voisins Co-Co. Mais ce pic est plus large que celui de la référence de Co. L'environnement du Co est en fait modifié par le désordre et les voisinages directs (de type Co-Al et Co-Pt aux deux interfaces). De plus, le spectre à plus forts R ($R \geq 2,11 \text{ \AA}$) diffère comparativement du spectre de Co pur calculé. On note en effet l'existence du pic F expérimental ($R \approx 2,83 \text{ \AA}$), présent d'ailleurs sur toutes les mesures, et l'absence du pic calculé à $R \approx 3,1 \text{ \AA}$ attribué au 2nd voisins Co-Co [observé pour le Co pur calculé, pic noté 2 sur Fig. IV.6(b)]. En fait, vu la très faible épaisseur de Co ($6 \text{ \AA}$ de même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des photo-électrons), et l'existence d'une couche de Pt ($30 \text{ \AA}$) cinq fois plus forte que celle du Co, on peut raisonnablement admettre le rôle important de liaisons Co-Pt (liaisons interfaciales) dans le signal d'absorption X. Ce pic F situé à $2.83 \text{ \AA}$ peut être du à la contribution de liaisons des 2nd (ou 3^{ème}) voisins Co-Pt (pic noté 1 sur la courbe de l'alliage CoPt) et de liaisons Co-Co des 2nd voisins du Co pur (pic noté 2 situé à $3.11 \text{ \AA}$). Ce pic expérimental F découlerait de contributions des pics 1 et 2 calculés. Il est cependant à noter que ce pic F persiste et varie très peu quelque soit T_{Ox} , montrant la persistance d'une liaison Co-Pt avec à T_{Ox} . Car plus T_{Ox} augmente, plus des liaisons Co-O se forment, ce qui induirait

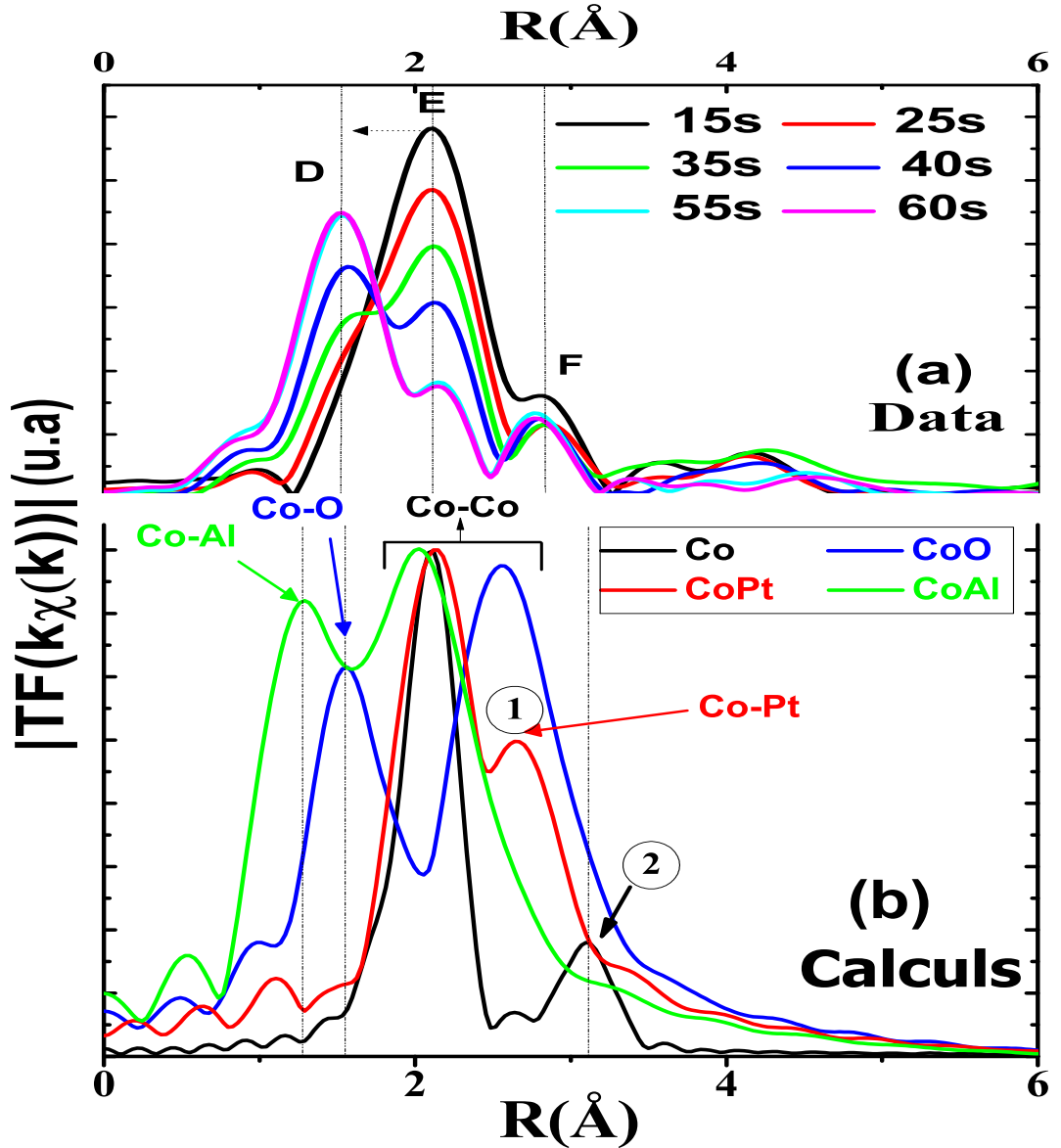


Figure IV.6 – (a) : Modules de la transformée de Fourier TF de spectres $k\chi(k)$ de structures Pt/Co/AlO_x oxydées à différents temps d'oxydation T_{Ox} (15-25-35-40-55-60)s. (b) : Courbes théoriques calculées pour des structures de type Co massif, et alliages de type CoPt, CoO et CoAl.

des modifications de liaisons Co-Pt dans le cas où ces liaisons existeraient. Ce qui n'est pas observé ici sur nos courbes expérimentales.

Par la suite, à $T_{Ox}=25$ s, il apparaît un élargissement de ce pic E avec un abaissement de son intensité. Et il se forme également un épaulement, à basse distance (≈ 1.52 Å), situé sur le pic D. Ce dernier correspond à la trace de liaisons Co-O d'après la TF calculée de la référence de CoO [voir Fig. IV.6(b)]. En fait ce pic pousse progressivement de 35 s (—) à 60 s (—). Et son intensité reste inférieure au pic E pour $T_{Ox} \leq 35$ s et devient plus grand que E pour $T_{Ox} \geq 40$ s. Il faut aussi noter que la diminution du pic E s'accompagne d'une augmentation tout aussi progressive du pic D lorsque T_{Ox} croît. Ceci correspond à une formation des liaisons Co-O qui prennent la place de liaisons Co-Co au fur et à

mesure que T_{Ox} augmente. Ceci confirme ce qui a été conclu par la réflectivité X dans la section précédente [FGO⁺09] : L'arrivée de l'oxygène à l'interface de Co et l'apparition des liaisons Co-O ayant lieu seulement vers $T_{Ox}=[35-40]$ s. Manchon et col. ont montré également que des liaisons Co-oxygène se formaient d'autant plus que T_{Ox} augmentait par des analyses XPS classiques (Elettra synchrotron, Trieste, Italie, angle d'incidence de 60°, et énergie de 1130 eV) pour ces mêmes empilements bruts de dépôt [MDL⁺08].

4.2 XANES

En revenant à l'espace des énergies, la spectroscopie XANES est à présent utilisée sur une fenêtre énergétique restreinte et située autour de 30 ~ 50 eV au dessus du niveau de Fermi. Cette zone est riche en information chimique, électronique et structurale. La figure IV.7(a) montre les spectres XANES au seuil K du Cobalt de la série T_{Ox} [(15-60) s] sur l'intervalle (7700-7770) eV. Dans le même graphe sont également affichés les spectres de mesures expérimentales d'une feuille de Co, CoO et Co₃O₄. Comme nous l'avons déduit de la discussion des résultats EXAFS et de la TF, pour des énergies proches de quelques dizaines d'eV, le spectre d'absorption est fortement affecté par T_{Ox} . En effet des évolutions autour des régions A (prépic), B (raie blanche) et C (le premier extremum après l'absorption), il apparaît que la couche de Co évolue d'un état vierge d'oxygène à un état oxydé de type CoO et/ou Co₃O₄.

De façon plus précise, la zone A comprise entre [7705-7720] eV est très fortement influencée par l'oxydation. Cette même région, tout en diminuant (sens du flèche ↓), montre que le signal se décale vers les hautes énergies (voir par exemple la pente du signal χ) lorsque T_{Ox} croît. Cette zone correspond à la transition 1s → 3d, comme nous l'avons souligné précédemment. On assiste dans le même temps à une augmentation de la raie blanche (pic B) autour de 7726,4 eV. Rappelons que les énergies de liaison des orbitales de valence, et donc la position de l'énergie du seuil et les fonctions de pré-seuil, sont en corrélation avec l'état de valence de l'atome d'absorption dans l'échantillon. Ainsi plus l'état d'oxydation augmente, plus la caractéristique d'absorption dans le spectre XANES est déplacée vers des énergies plus élevées [WLMM84]. Ce qui est le cas des courbes expérimentales de la figure IV.7.

Dans l'objectif de renforcer l'analyse quantitative des spectres expérimentaux, des calculs ab initio ont été menés. À cette fin, nous avons utilisé le code Fdmnes [Jol01] basé sur le modèle de diffusion multiple et qui emploie l'approximation muffin-tin de la forme du potentiel. Les calculs Fdmnes se basent sur une approche sphérique (cluster), et non dans l'espace réciproque. En outre les calculs peuvent également se faire selon un modèle massique (bulk) ou en couche (coupe planaire). Nous avons effectué les calculs pour différents rayons d'agrégats contenant certaines couronnes d'atomes. Usuellement, on peut considérer un matériau massique (volume) pour un rayon allant jusqu'à environ 6-7 Å. En considérant différentes structures du cobalt, il a été inclus dans ce calcul différents types de Co (hcp, cfc, cs). En effet, le cobalt est présent sous différentes formes cristallographiques qui possèdent chacune des propriétés magnétiques [NJS99] liées à sa structure (voir aussi tableau I.I du chapitre I). La forme hexagonale (hcp) est la plus stable mais les formes cubiques (cfc et cs) plus instables peuvent exister sous certaines conditions. En effet, il été observé expérimentalement que cette structure dépend très fortement de l'épaisseur et de son environnement direct. Warot-Fonrose et al. [WFAC⁺06] ont montré, en déposant différentes épaisseurs de Co dans une multicouche Cr/Co(t)/Cr

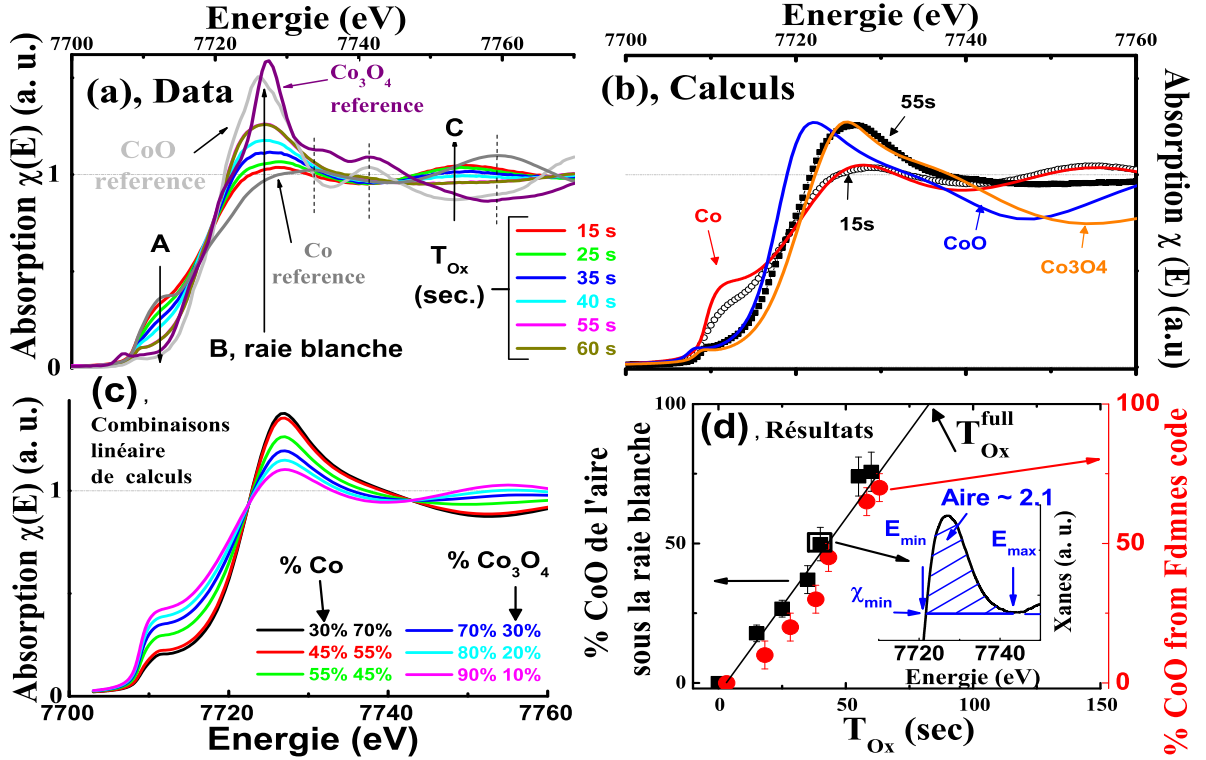


Figure IV.7 – (a) : Profil de spectres XANES normalisés de tricouches de Pt/Co/ AlO_x oxydées pour différents temps d'oxydation T_{Ox} (15-25-35-40-55-60)s, avec références mesurées de Co, CoO et Co_3O_4 . (b) : Comparaisons entre deux spectres XANES faiblement oxydé (15s) et fortement oxydé (55s) et trois spectres calculés de Co et CoO et Co_3O_4 . (c) : Calcul Fdmnes [Jol01] à partir d'une combinaison linéaire de deux spectres provenant de Co et Co_3O_4 (avec des % différents). (d) A gauche : Aire normalisée de la raie blanche, correspondant à l'évolution du pic B apparaissant dans (a) versus T_{Ox} ; A droite Proportion de Co_3O_4 issue de calculs Fdmnes [(c)] versus T_{Ox} . En insert : Exemple d'intégration de la raie blanche (intensité normalisée) pour $T_{Ox} = 40$ s avec les valeurs de l'énergie (E_{min} , E_{max}) et l'intensité minimale XANES normalisée (χ_{min}) utilisées pour le calcul des surfaces.

sur un substrat de $\text{MgO}(001)$, qu'au deçà de $10 \text{ \AA}$, le cobalt préférerait une phase cubique cfc. En outre, sous l'effet thermique le passage d'une structure (hcp) à l'autre (cubique) peut intervenir [NJM03]. Le cobalt cfc semble concorder avec nos structures de départ, ce qui est en accord avec la littérature. Ce cobalt épouse alors la structure de Pt (cfc) sur lequel il est déposé (des mesures de diffraction X aux grands angles indiquent une maille cubique pour le Pt). Pour prendre en compte le désordre et l'absence d'homogénéité de la couche, nous avons trouvé que l'amélioration de l'accord a été obtenu avec une valeur plutôt faible jusqu'à $3 \text{ \AA}$ de rayon d'agrégat correspondant à une seule couronne autour de l'atome absorbant de Co (13 atomes = atome central + 12 atomes autour). Des deux types de cobalt oxydes testés et présentés, le meilleur accord semble être la structure Co_3O_4 dans un environnement octaédrique du groupe d'espace $\text{Fd-3m} : 1$ et de rayon d'agrégats $3 \text{ \AA}$ correspondant à deux couronnes : 13 atomes (7 atomes de Co + 6 atomes d'O). Sur la première couronne il n'y a que 7 atomes dont seulement un seul atome de Co. Cette structure de Co_3O_4 a pour paramètre de maille $8,065 \text{ \AA}$.

La figure IV.7(b) met en évidence les calculs, via Fdmnes, de structures Co, CoO, et Co_3O_4 . Les données expérimentales de 2 tricouches faiblement oxydée ($T_{Ox}=15$ s) et

fortement oxydée ($T_{Ox}=55$ s) sont également adjointes sur cette figure. la mesure XANES de l'échantillon oxydé à 15 s est proche du calcul XANES du Co pur, comme déduit de mesures XRR et EXAFS précédentes. La légère différence provient de la zone pré-pic probablement due aux défauts (lors du dépôt par pulvérisation ou à la violence de l'oxydation plasma) dans nos structures, que les calculs ne prennent pas en compte. Sur ce même graphe [voir [fig.IV.7\(b\)](#)], la courbe de l'échantillon le plus oxydé (55 s) semble proche de celle du Co_3O_4 calculée.

Dans l'objectif de renforcer l'analyse phénoménologique des spectres expérimentaux, les deux structures de Co et Co_3O_4 choisies ont servi aux calculs de combinaisons linéaires avec les pondérations correspondantes à leur supposée proportion dans la couche. Nous avons représenté le meilleur jeu d'ajustements sur la [figure IV.7\(c\)](#) comparativement aux data de [figure IV.7\(a\)](#). Les pourcentages de Co et Co_3O_4 sont indiqués sur cette figure. La simulation et les résultats expérimentaux évoluent dans le même sens. On établit ainsi à nouveau l'oxydation progressive de la couche Co à mesure que la quantité d'oxygène devienne de plus en plus importante. Dans l'optique de renforcer l'évolution qualitative du front d'oxydation dans les tricouches, on a comparé les calculs de l'aire de la zone de la raie blanche [pic B sur la [figure IV.7\(a\)](#)] et le poids de l'oxyde de Co correspondant au meilleur ajustement du code Fdmnes. Les résultats obtenus en fonction de T_{Ox} apparaissent sur la [figure IV.7\(d\)](#). Un exemple d'intégration de la raie blanche est donné sur la courbe insérée sur la [Fig. IV.7\(d\)](#) pour la tricouche oxydée à 40 secondes. Sur cette même figure est représenté pour comparaison, en fonction de T_{Ox} , sur la partie droite les proportions d'oxyde de Co, et sur la partie gauche l'aire normalisée. On note de remarquables valeurs très proches suivant les deux procédés (calcul et data). Un comportement linéaire de la proportion d'oxyde de Co avec T_{Ox} indique à nouveau une oxydation progressive de la couche Co avec T_{Ox} . L'augmentation de ce niveau donne une indication sur la diminution de nombre d'électrons occupant le niveau 4p du Co. En extrapolant ce comportement linéaire aux forts temps d'oxydation, une oxydation complète de Co pourrait être estimée à un temps d'oxydation proche de $T_{Ox}=83 \text{ s}=T_{Ox}^{full}$.

4.3 Étude du signal en fonction de la polarisation

Les mesures EXAFS précédentes concernaient une polarisation dans le plan de la couche. On s'est aussi intéressé aux mesures dans deux configurations de polarisation de faisceau distinctes pour 2 échantillons, un faiblement oxydé (15 s) et un second plus oxydé (40 s). Dans un cas, la polarisation est dans le plan, et dans l'autre cas elle est hors du plan des couches, comme indiqué respectivement sur les figures [IV.8\(a\)](#) et [IV.8\(b\)](#) avec une orientation particulière de l'échantillon par rapport à la polarisation $\vec{e}$. L'analyse de dichroïsme linéaire permet une comparaison des mesures selon la valeur de T_{Ox} . Pour le bas temps d'oxydation, les mesures dans les deux configurations sont superposables [voir zooms de [fig.IV.8\(a\)](#) autour du seuil d'absorption]. Par contre, une différence notable apparaît pour $T_{Ox}=40$ s [voir [fig IV.8\(b\)](#)]. Dans la géométrie hors du plan, le zoom autour de 7718 eV est décalé vers les hautes énergies, et la raie blanche est légèrement surélevée comme indiqué par le zoom autour de 7727 eV. En fait, le décalage de l'absorption vers des énergies plus élevées indique une augmentation de l'état d'oxydation globale comme dans le cas rapporté par Couet et al. [[CSSR08](#)] pour le Fe pur et l'oxyde de Fe. On conclut que la structure du Co cubique dans ces tricouches à faible T_{Ox} (15 s) présente un signal isotrope [voir [fig. IV.8\(a\)](#)], et celui à plus fort T_{Ox} (40 s) exhibe un signal XANES

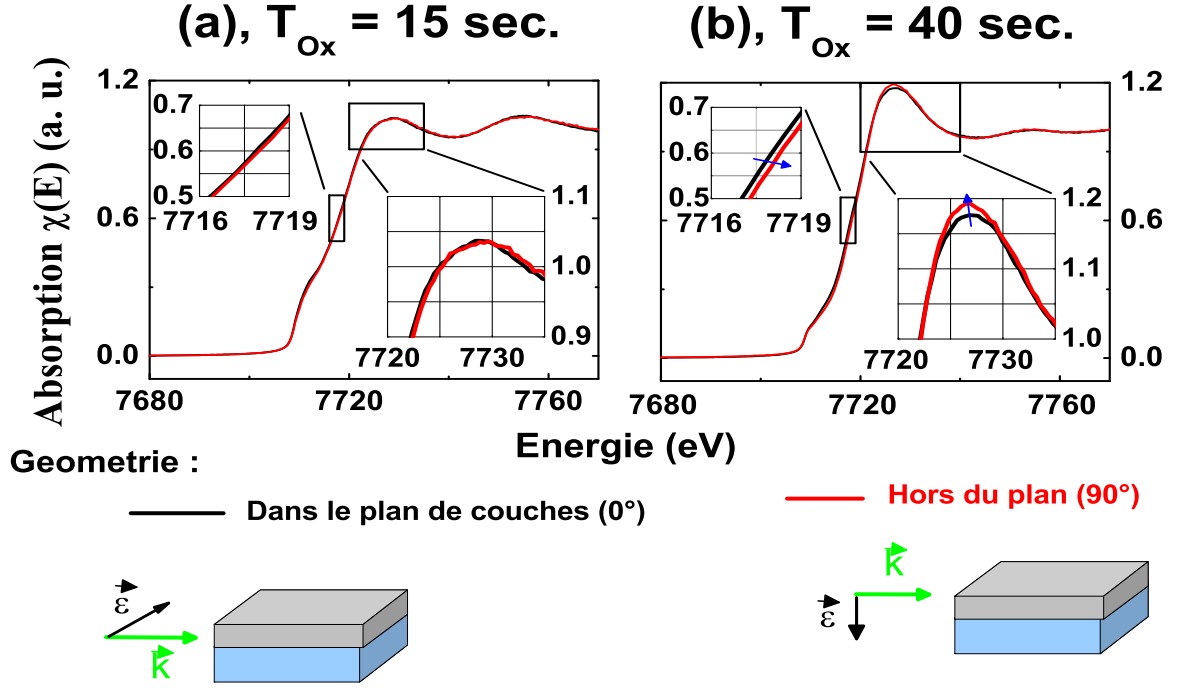


Figure IV.8 – Profils de signaux XANES normalisés de tricouches Pt/Co/ AlO_x au seuil K du Cobalt, dans deux configurations géométriques différentes : dans le plan et hors du plan des couches à deux états d'oxydation $T_{Ox}=15 \text{ s}$ [(a)] et 40 s [(b)]. insert : zooms montrant des différences selon la configuration et selon T_{Ox} .

anisotrope [voir [fig. IV.8\(b\)](#)].

L'anisotropie vient donc nécessairement d'une diminution de la symétrie, probablement liée à un effet d'interface. Au seuil K, lorsque la polarisation est hors de plan, les photoélectrons sondent les orbitales $4p_z$ du Co perpendiculairement à la barrière. Au contraire lorsque la polarisation est parallèle à l'interface, ce sont les orbitales $4p_x$ et $4p_y$ qui sont scrutées donnant des informations sur des liaisons intra-couches. L'augmentation de la raie blanche avec la polarisation hors du plan est due à l'augmentation du niveau de l'énergie $4p_z$. On peut attester que cela vient de liaisons Co-O à l'interface. Ces liaisons seraient majoritaires dans la direction perpendiculaire dû à l'apport d'oxygène perpendiculairement aux plans des couches. Cette tendance apparait de façon d'autant plus marquée sur les autres échantillons que T_{Ox} est grand. Ce qui va alors dans le sens de liaisons Co-Oxygène naissant perpendiculairement aux plans des couches, à mesure que la quantité d'oxygène apportée par le plasma est importante.

5 Approche locale couplée structure/magnétisme : XMCD

5.1 Introduction

Les expériences de XAS (**X**-ray **A**bsorption **S**pectroscopy) et de XMCD (**X**-ray **M**agnetic **C**ircular **D**ichroïsm) ont été effectuées afin d'analyser l'influence à la fois le magnétisme et la structure liés à la couche de Co dans l'architecture Pt/Co/ AlO_x . La technique XMCD donne, entre autre, la possibilité de distinguer les différentes espèces chimiques contenues dans un alliage ou dans une multicouche en se plaçant au bon seuil (sélectivité chimique). Un second avantage majeur est la caractérisation des moments orbitaux et de spin de ces matériaux. Enfin, sa sensibilité permet d'obtenir, des informations avec une bonne statistique pour des épaisseurs aussi faibles que quelques monocouches [GDM⁺02], comme pour nos couches ultraminces de Co.

5.2 Absorption XAS

Le principe de mesures XAS est d'effectuer le balayage étendu en énergie pour identifier les seuils d'absorption de l'oxyde (CoO ou Co_3O_4) et des couches de métal (Co). La [figure IV.9\(a\)](#) montre les spectres mesurés dans la gamme [770-800] eV, qui englobe le pré-seuil et les deux seuils L_2 (793.1 eV) et L_3 (777.7 eV) du Co, de quatre tricouches oxydées dans la gamme $T_{\text{Ox}}=(15-25-40-55)$ s. Ces deux seuils de Co correspondent aux transitions $2p_{1/2} \rightarrow 3d$ (L_2) et $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ (L_3) pour le Co. Ces mesures ont été réalisées sous champ magnétique de 2T et pour $\theta=70^\circ$. Seule la tricouche oxydée à $T_{\text{Ox}}=15$ s a été mesurée à la rémanence après un champ appliqué de 0,5 T. Ce champ est suffisant pour aligner son aimantation en situation planaire [RMD⁺09]. Tous les spectres sont moyennés entre la polarisation droite μ^+ et gauche μ^- de cette façon : $\mu(E) = 0.5 \times [\mu^+ + \mu^-]$ et normalisés au maximum du signal correspondant au seuil L_3 .

Dans l'objectif de suivre l'effet de l'oxydation, des mesures de références d'éléments purs et massifs de Co et de CoO ont également été enregistrés durant la campagne de mesure. Ils sont représentés sur la [figure IV.9\(a\)](#). Pour les spectres des 2 cobalt oxydés potentiellement présents dans les tricouches, CoO et Co_3O_4 , il apparait de légères différences dans la littérature [dG94], c'est la raison pour laquelle nous avons choisi la mesure expérimentale effectuée lors de la campagne de mesures expérimentale sur un matériau massif disponible (CoO). Le lecteur pourra consulter cette référence de revue [dG94] pour des spectres à la fois expérimentales et calculés de CoO et Co_3O_4 , proches de celle tracée sur la [figure IV.9\(a\)](#).

En premier lieu, d'après la Fig. IV.9(a), nous observons que les courbes des 4 échantillons sont comprises entre le spectre de Co pur et celui oxydé. Et plus T_{Ox} augmente, plus on s'écarte de la mesure du Co pur pour s'approcher du Co oxydé. Les graphes IV.9(b), (c), (d) et (e) correspondent à l'agrandissement autour des énergies où les courbes montrent une évolution intéressante sous l'effet de l'oxydation. Il apparaît alors en second lieu, que les pics pointés A, B, C et D révèlent les traces de l'oxyde. En raison de l'arrivée de l'oxygène, des formations de l'oxyde semblent bien visibles à partir de $T_{\text{Ox}}=40$ s et 55 s, et prennent légèrement la forme de CoO . On remarque que pour la [figure IV.9\(c\)](#), le spectre montre un seul pic à faible T_{Ox} pour ensuite afficher un double pic à plus fort T_{Ox} . Comme c'est le cas pour le Co pur et le CoO à bas et forts T_{Ox} respectivement. La trace

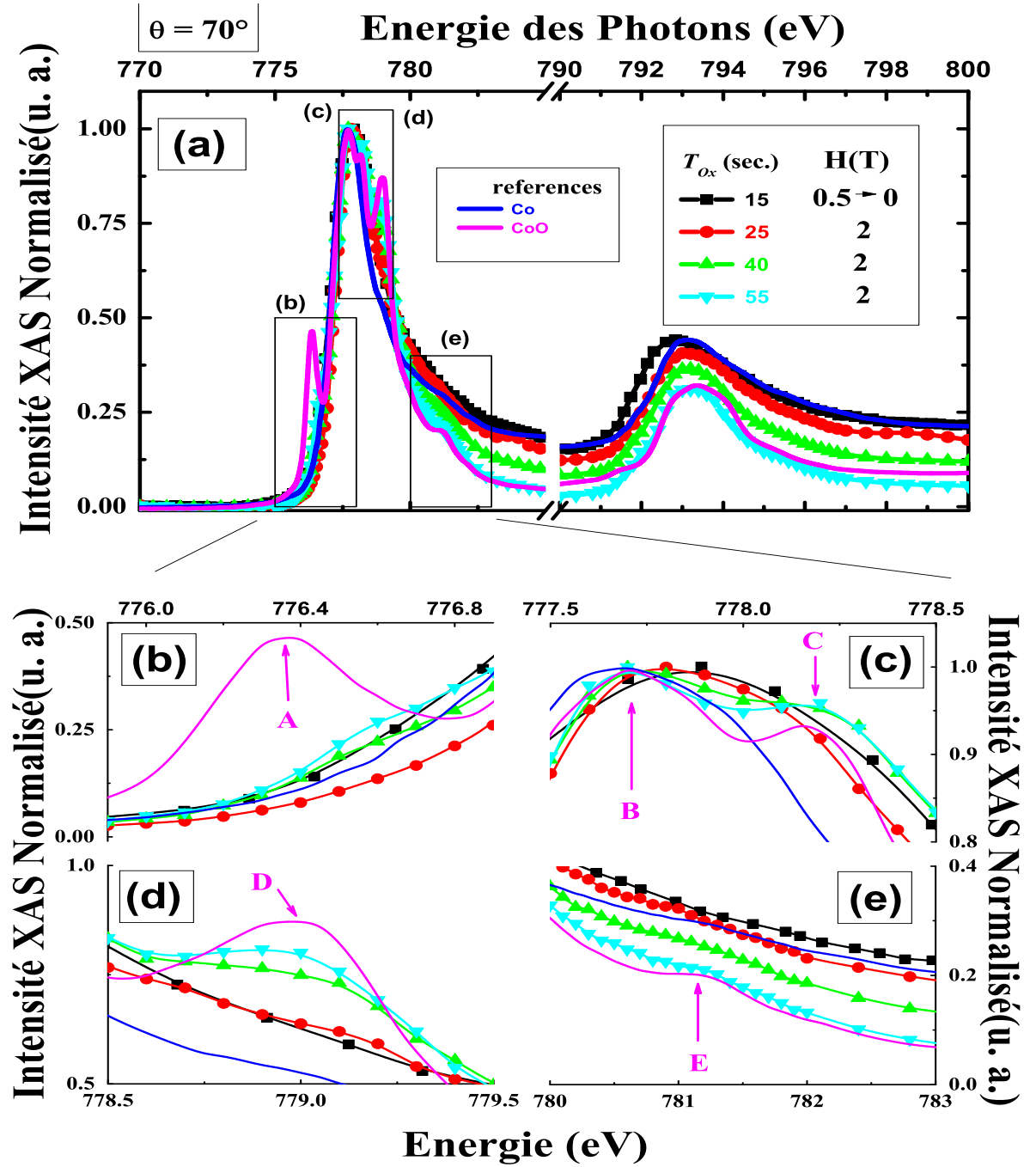


Figure IV.9 – (a) : Spectres d'absorption (XAS) normalisés aux seuils L_3 (777.7 eV) du Co des tricouches Pt/Co/ AlO_x brutes de dépôt et oxydées à différents temps T_{Ox} =(15-25-40-55)secondes. Ici $\theta=70^\circ$. Géométrie de mesure : l'échantillon $T_{Ox}=15$ s, mesuré à la rémanence (0 T) après un champ de 0.5 Teslas (Trieste, Italie) ; et les échantillons oxydés à $T_{Ox}=(25-40-55)$ s sont mesurés sous champ magnétique H de 2 Teslas (SLS, Suisse). (b)-(d) : 4 zooms de la figure (a) sur 4 fenêtres d'énergie croissantes montrant une transition d'un état de Co à CoO à mesure que T_{Ox} croît. Les pics A, B, C et D témoignent de l'existence du Co oxydé.

de l'oxyde apparaît plus sensiblement sur les figures IV.9(b), (c) et (d) qui concernent le seuil L_3 (777.7 eV) du Co. Ce signal fournit une empreinte sensible de la nature des liaisons chimiques et de la structure locale de la surface [NSJ+83]. L'évolution de la forme du

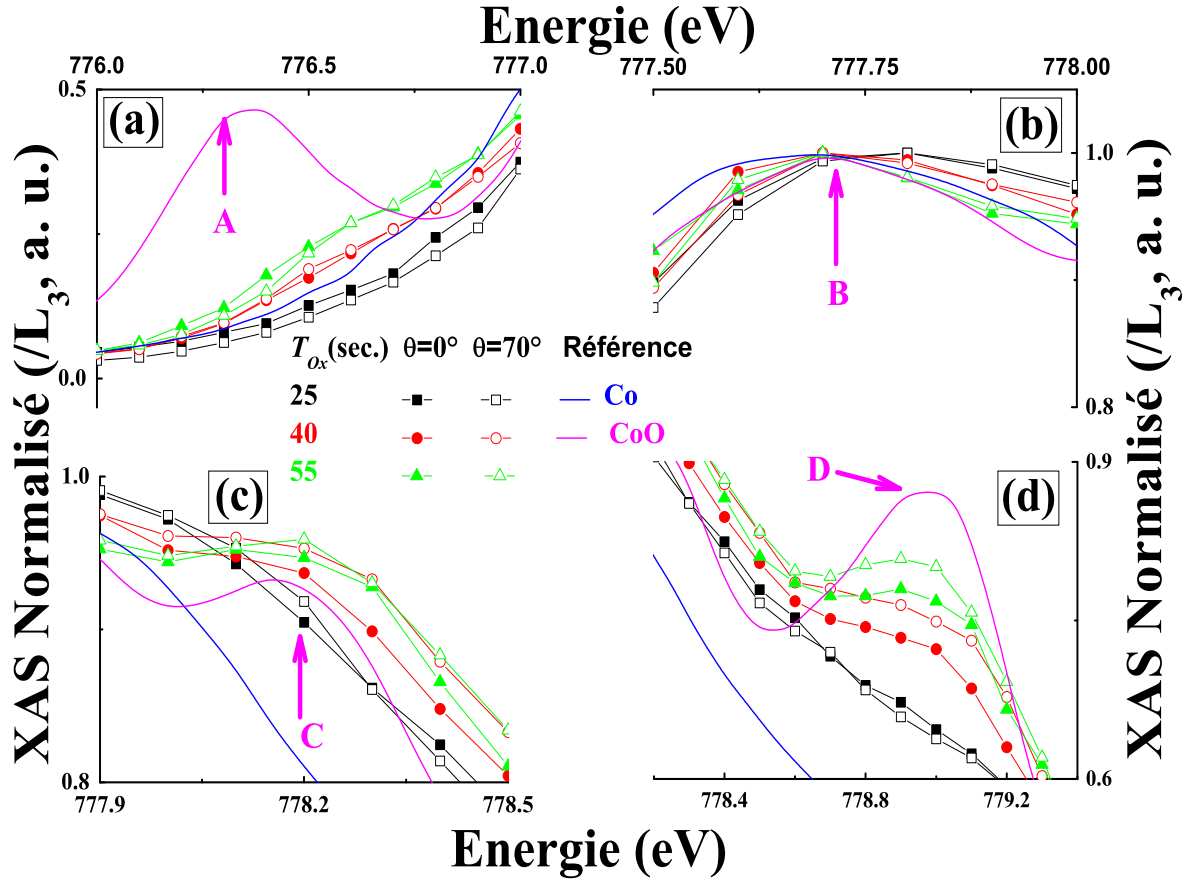


Figure IV.10 – Spectres d'absorption (XAS) normalisés aux seuils L_3 du Co des tricouches Pt/Co/ AlO_x correspondant à $T_{Ox}=(25\text{-}40\text{-}55)\text{s}$ pour deux états d'inclinaisons ($\theta=70^\circ$ et $\theta=0^\circ$) différentes de la normale de l'échantillon par rapport au faisceau. Le champ magnétique est de 2 T. 4 fenêtres d'énergie croissantes sont sélectionnées en (a), (b), (c) et (d). Les pics A, B, C et D témoignent de l'existence du Co oxydé d'autant plus frappante que T_{Ox} est grand.

signal XAS montre donc une empreinte de l'oxydation de la couche de Co d'autant plus importante que T_{Ox} augmente. Ce qui confirme les résultats XRR et EXAFS précédents.

De façon similaire aux mesures EXAFS précédentes, une analyse géométrique entre le faisceau synchrotron ($\parallel$ au champ magnétique) et la normale de l'échantillon a été entrepris. Le schéma de la configuration de mesure est donné dans le [chapitre II section 4.4](#) et [figure II.6](#). La [figure IV.10](#) affiche les mesure XAS sur des fenêtres énergétiques restreintes et réalisées pour deux angles différents : $\theta=70^\circ$ et $\theta=0^\circ$. A $T_{Ox}=25\text{s}$, les mesures dans les deux configurations semblent quasi identiques, ce temps d'oxydation correspond à un état d'absence d'oxygène à l'interface de Co. Par contre, la trace d'oxygène semble très fortement marquée lorsque l'on sonde les échantillons à $\theta=70^\circ$ plutôt $\theta=0^\circ$, et pour un temps d'oxydation plus important (40-55) s. C'est ce que l'on observe sur les pics A, B, C et D mieux prononcés pour $\theta=70^\circ$ plutôt que pour $\theta=0^\circ$. Il faut rappeler d'ailleurs, de la même manière que pour les mesures XANES, que lorsque $\theta=0^\circ$, la polarisation (ϵ) est parallèle aux plans de couche. Par conséquent cette configuration permettra de sonder les liaisons planaires des atomes de Co. Au contraire, lorsque $\theta=70^\circ$, la polarisation est perpendiculaire aux plans de couches, ainsi on sonde hors des plans de couches. La nature

de la polarisation influe clairement sur la forme du signal et ces résultats sont cohérents avec les mesures EXAFS et XANES. Car les liaisons hors du plan entre atomes de Co sont plus visibles que les liaisons planaires. Ce qui est simplement justifié pour le front d'oxydation provenant perpendiculairement aux plans de couches.

Une fois que l'on a décrit les caractéristiques de spectroscopies XAS, on en vient tout naturellement aux spectres XMCD ($=\mu^+ - \mu^-$) afin de nous intéresser aux propriétés magnétiques de nos tricouches oxydées à différents T_{Ox} .

5.3 Caractérisations XMCD

La [figure IV.11](#) montre le signal XMCD normalisé des seuils L_2 et L_3 du Co de quatre tricouches oxydées dans la gamme $T_{Ox}=(15-25-40-55)$ s. Ces mesures ont été effectuées dans deux directions de polarisation (ϵ) distinctes par rapport aux plans de couches [$\theta=(0-70)^\circ$]. Le champ magnétique externe, colinéaire à la direction du faisceau ($\vec{k}$) de la lumière incidente, est utilisé pour aimanter l'échantillon durant la mesure [pour T_{Ox} dans la gamme (25-40-55) s]. La mesure de l'échantillon oxydé à $T_{Ox}=15$ s a été effectuée à la rémanence après un champ de 0,5 T suffisant pour saturer son aimantation.

Je rappelle que lorsque la mesure est faite à $\theta=70^\circ$ (voir [Fig. II.6 dans le chapitre II](#)), le champ magnétique appliqué est dans le plan de couches et le moment magnétique sondé est plutôt dans le plan des couches. Et pour la mesure à $\theta=0^\circ$, le moment sondé est perpendiculaire aux plans des couches. Pour la mesure de l'échantillon à $T_{Ox}=15$ s, le signal dichroïque à $\theta=0^\circ$ est nul alors qu'à $\theta=70^\circ$ il est très proche du signal du Co de référence. En effet, la raison est que l'aimantation de cet échantillon est planaire [[RMD⁺09](#)], et à $\theta=0^\circ$, on sonde l'état magnétique perpendiculaire aux plans des couches. Ceci est cohérent avec le fait de ne pas mesurer de composante d'aimantation hors du plan des couches pour cette tricouche faiblement oxydée.

La mesure des 3 autres échantillons [$T_{Ox}=(25-40-55)$ s], et dans les deux configurations de polarisation, montre que le signal XMCD diminue globalement avec l'oxydation. Cette diminution du signal XMCD est directement corrélée à une diminution d'aimantation. Cette chute a lieu brusquement à partir de $T_{Ox}=40$ s. Cet état est dû justement à l'oxydation du cobalt donc aux liaisons Co-Co qui sont remplacées par les liaisons Co-O. La mesure étant faite à 2 T (soit à la saturation), les deux états de polarisation donnent des allures de signal assez semblables. En comparant les deux géométries de mesure, à chaque fois que la polarisation est hors du plan ($\theta=70^\circ$), le signal XMCD est légèrement plus bas. Ce résultat est justifié par le fait qu'à $\theta=70^\circ$, il s'agit de mesures suivant l'axe difficile (plutôt planaire). Il peut alors subsister des domaines de Co couplés au CoO ou Co_3O_4 non alignés par le champ magnétique (même pour $H=2$ T). En regardant de plus près les deux signaux à $\theta=0^\circ$ et $\theta=70^\circ$ des deux échantillons les plus oxydés, en l'occurrence 40 s et 55 s, des variations frappantes sont observées, comme l'indiquent les traits pointillés sur la [Fig IV.11 zoomée au seuil \$L_3\$](#) . Ces brusques variations sont d'autant plus marquées que T_{Ox} est fort. Cette variation remarquable est présente après le seuil L_3 et absente au seuil L_2 . En fait, La région L_3 affiche la structure multiplet qui est une empreinte digitale de l'oxyde, comme il a été noté par Regan et al. [[ROS⁺01](#)] qui fait référence dans les caractérisations XAS d'oxydes de métaux de transition. Au fur et à mesure que T_{Ox} augmente, les atomes de Co s'allient avec l'oxygène. Ainsi, il est probable que le spectre particulier pour $E > E(L_3) \approx 777,9$ eV s'explique par la présence simultanée de Co et d'oxydes de Co (CoO et Co_3O_4) à l'origine de la signature spectroscopique.

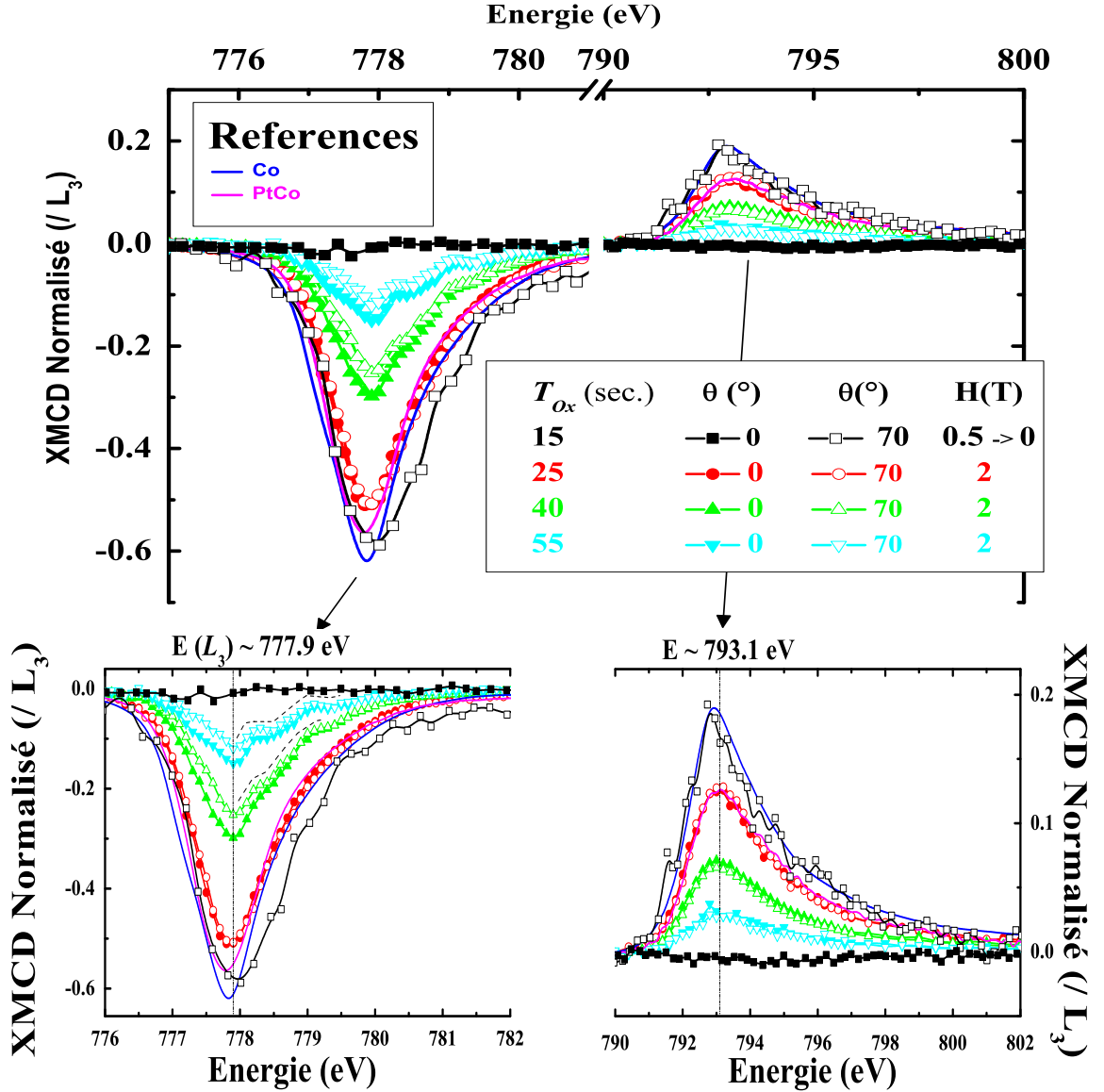


Figure IV.11 — Spectres XMCD normalisés aux seuils $L_{2,3}$ du Co des tricouches Pt/Co/ AlO_x brutes de dépôt, et oxydées à un temps d'oxydation T_{Ox} variable. Ici $\theta=70^\circ$ ou 0° et H est fixé à 2 T ou 0 T (après 0.5 T). Courbes en dessous : Zooms des spectres XMCD normalisés où l'on observe des ruptures de pente du signal après le seuil L_3 à mesure que T_{Ox} augmente et pour $T_{Ox} \geq 40$ s (voir pointillés). Les courbes bruitées de l'échantillon $T_{Ox}=15$ s s'expliquent par un rapport signal/bruit plus important que celles de tricouches oxydées à plus forts T_{Ox} (en raison de la ligne synchrotron utilisée).

pique particulière du signal XMCD. Cette structure multiplet témoigne d'un haut degré de qualité magnétique des oxydes (exclusivement CoO), comme observés dans la littérature [JCP⁺11, WPK⁺10, AMB⁺08, GS08, CHH⁺05, SZS⁺01]. Il est cependant à noter que nous tentons par des simulations de calculer les spectres de Co couplés à Co_3O_4 et CoO avec le code fdmnes (travail en cours). Et ce dans le but de moduler les proportions de Co et d'oxydes dans le signal total XAS et XMCD, et d'essayer de reproduire cette signature caractéristique après le seuil L_3 qui semble évoluer de façon monotone avec T_{Ox} .

5.3.1 Signal XMCD sous champ magnétique variable

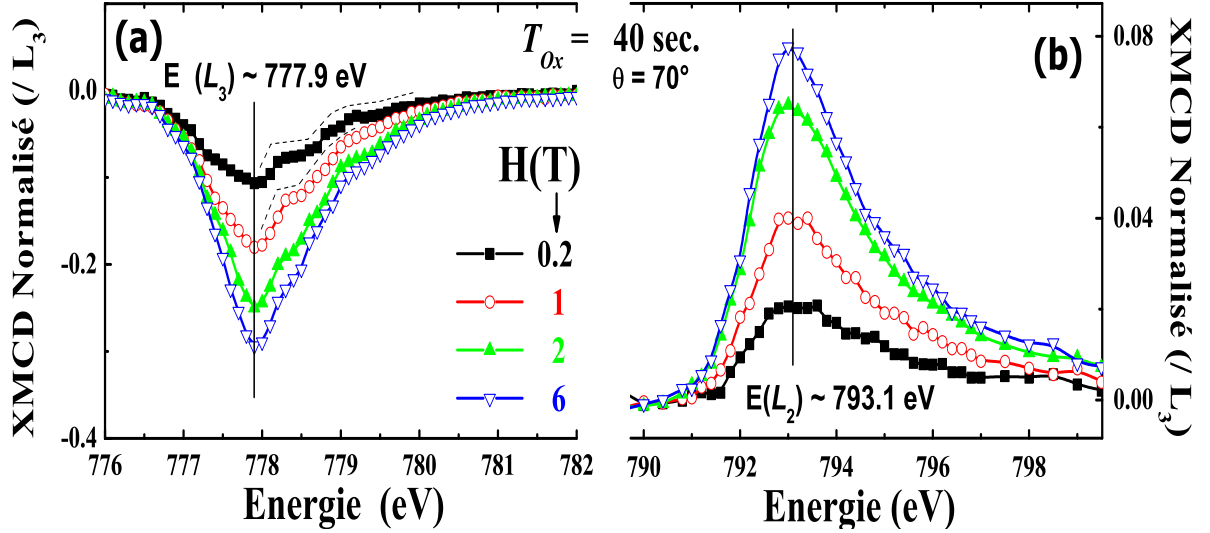


Figure IV.12 – Spectres XMCD normalisés aux seuils L_3 du Co des tricouches Pt/Co/ AlO_x brutes de dépôt, et oxydées à un temps d’oxydation $T_{Ox}=40$ s. Ici $\theta=70^\circ$ et H est variable de 0,2 T à 6 T. Notez l’influence de la structure multiplet après le seuil L_3 pour les mesures à faibles champs magnétiques (voir pointillés).

Afin d’étudier cette caractéristique particulière d’absorption X située après le seuil L_3 , nous avons mesuré le signal XMCD en faisant varier le champ magnétique appliqué : Voir la [figure IV.12](#) qui représente le signal XMCD normalisés au seuil L_3 du Co de la tricouche Pt/Co/ AlO_x brute de dépôt et oxydée à $T_{Ox}=40$ s. Ici, un champ magnétique variable de 0.2 T à 6 T a été appliqué durant la mesure. La configuration de mesure est $\theta=70^\circ$ correspondant à une situation d’axe difficile. Nous avons pris justement une tricouche contenant une proportion importante d’oxyde de Co. On observe à nouveau une dissymétrie du signal XMCD de part et d’autre du pic L_3 , dissymétrie apparaissant pour $E > E(L_3)$. Et ces ruptures de pente sont d’autant plus flagrantes que H est petit. L’explication probable réside dans la signature d’un spectre XMCD contenant du Co et du Co oxydé. Lorsque H augmente jusqu’à 6 T, presque tous les domaines magnétiques sont saturés, ce qui conduit à annihiler la contribution de l’oxyde de Co au signal XMCD. Par ailleurs, le signal XMCD normalisé baisse lorsque le champ magnétique H est décroissant. Ceci est probablement dû à une insuffisance du champ magnétique pour aligner tous les domaines magnétiques de Co, pour cette mesure magnétique en axe difficile d’aimantation. En effet les derniers sont en présence d’entités de CoO ou Co_3O_4 difficiles à aligner avec le champ magnétique, car CoO ou Co_3O_4 sont antiferromagnétique même à température ambiante.

 5.3.2 Étude de moments orbitaux (m_L) et de moments de spin (m_S)

En fait, les règles de somme reposent sur l’utilisation conjointe des spectres d’absorption XAS et XMCD, ce qui permet d’affiner les propriétés magnétiques de la nanostructure étudiée. Les intégrales des signaux XAS et XMCD permettent de déterminer le moment magnétique par atome par l’utilisation des règles de sommes [TCSvdL92, CTAW93], par

ailleurs rappelées dans le chapitre II. Nous obtenons alors les moments de spin (m_S) et orbitaux (m_L) pour une configuration géométrique donnée [$\theta=(0-70)^\circ$] et pour un temps d'oxydation donné [T_{Ox} dans la gamme (0-55)s]. Nous exposons ci dessous, trois différents résultats portant sur m_L et m_S en fonction du temps d'oxydation T_{Ox} des tricouches brutes de dépôt :

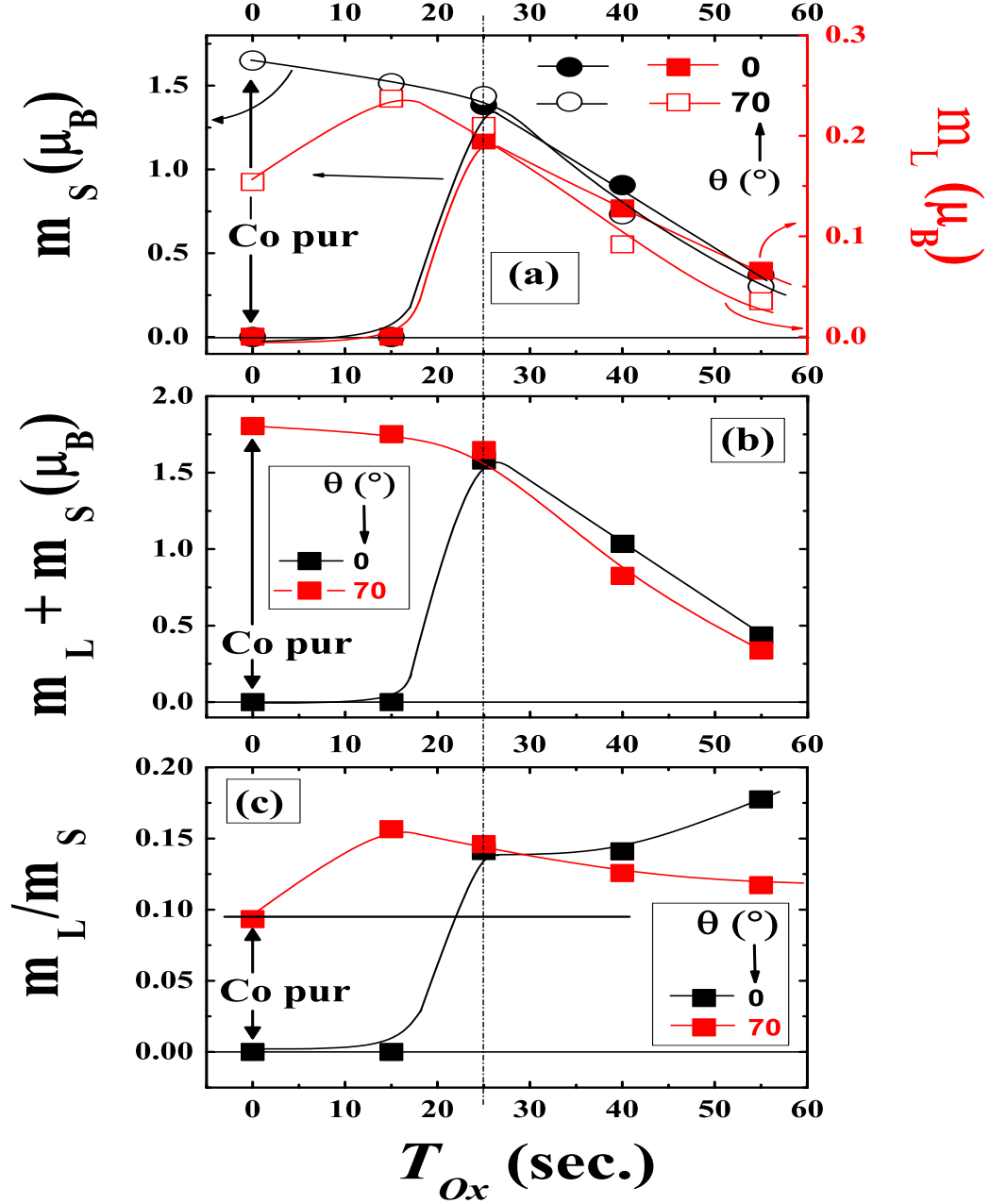


Figure IV.13 – Moments de spin (m_S) et orbitaux (m_L) extraits des règles de sommes en fonction du temps d'oxydation T_{Ox} dans des tricouches Pt/Co/ AlO_x . Le champ magnétique vaut 2 T. L'angle de mesure θ entre la normale de l'échantillon et le faisceau ($//$ au champ magnétique) vaut $\theta=0^\circ$ et $\theta=70^\circ$. (a) : Évolution de m_S (à gauche) et m_L (à droite); (b) Évolution de la somme $m_S+m_L=m_{Total}$; (c) Évolution du rapport m_L/m_S . Les valeurs à 0 seconde correspondent aux valeurs du Co massif [CIL+95].

1. les moments orbitaux m_L et de spin m_S [voir la [figure IV.13\(a\)](#)]
2. la somme m_L+m_S donnant le moment total m_{Total} [voir la [figure IV.13\(b\)](#)]
3. le rapport m_L/m_S [voir la [figure IV.13\(c\)](#)]

Ces variations sont portées à chaque fois pour deux angles de mesure, $\theta=0^\circ$ et $\theta=70^\circ$. Il a été appliqué un champ magnétique de 2 T pour ces multicouches exceptée pour celle oxydée à $T_{Ox}=15$ s.

m_L et m_S versus T_{Ox}

La [figure IV.13\(a\)](#) présente les moments de spin et orbitales dans deux configurations de dispositions des échantillons et sous champ appliqué de 2 T. Les points à 0 s correspondent aux moments du Co massif [CIL+95]. A $T_{Ox}<25$ s, les comportements de m_L et m_S dans les deux configurations ($\theta=0^\circ$ et $\theta=70^\circ$) diffèrent très fortement. Alors que pour $T_{Ox}>25$ s, ces comportements sont très proches. En présentant les résultats selon l'angle θ :

- $\theta=0^\circ$ (moment perpendiculaire mesuré) : Pour $T_{Ox} \leq 25$ s, $m_L=m_S=0$ car l'aimantation est planaire. Puis, à partir de $T_{Ox}=25$ s, ces deux moments m_L et m_S augmentent très fortement lorsque T_{Ox} . Ceci coïncide avec le passage de l'aimantation planaire à hors du plan [RMD+09]. Enfin, ces moments diminuent pour des temps d'oxydation supérieurs à cause de la réduction de la couche de Co au profit de la couche d'oxyde de Co.

- $\theta=70^\circ$ (moment planaire mesuré) : m_L , tout comme m_S , est différent de 0. A partir de $T_{Ox}=25$ s, les deux grandeurs diminuent. Et plus T_{Ox} augmente, plus m_L et m_S se rapprochent de 0. Ce qui se comprend en raison de la contribution antiferromagnétique des oxydes de Co. Il semble également que le moment m_S dépende faiblement de la configuration, alors que m_L a tendance à être plus important pour $\theta=0^\circ$ plutôt que $\theta=70^\circ$. Ceci signifie que le moment orbitaire, portant le couplage spin-orbite, est exacerbé dans le cas de facile aimantation (champ magnétique perpendiculaire aux plans des couches). Dans la configuration planaire du faisceau ($\theta=70^\circ$), à mesure que T_{Ox} est de plus en plus faible, les moments m_L et m_S augmentent et se rapprochent des grandeurs du massif.

Sur la [figure IV.13\(a\)](#), nous remarquons que le point, où toutes les mesures de moments coïncident avec les deux configurations angulaires, est $T_{Ox} \approx 25$ s. En fait, ce temps d'oxydation correspond au passage de l'anisotropie planaire à perpendiculaire [RMD+09]. C'est la raison pour laquelle cette transition a lieu pour un tel temps d'oxydation. Et pour $T_{Ox}=T_{Ox}^{full} \approx 75$ s, tout le Co est oxydé si on extrapole m_L et m_S , pris à $T_{Ox}=0^\circ$, vers la valeur nulle. Ce résultat rejoint celui de mesures XANES. Toute la couche de Co serait oxydée si l'on poussait le temps d'oxydation à $T_{Ox}=75$ s.

Comme on connaît les moments de spin et orbitales, venons en à la somme de 2 moments $m_L + m_S$ correspondant au moment total m_{Total} de la couche de Co.

$m_L + m_S = m_{Total}$ versus T_{Ox}

Le comportement de m_{Total} est proche de ceux de m_L et m_S suivant la configuration θ . Pour $\theta=0^\circ$, $m_{Total} \approx 0$ à faible T_{Ox} et atteint un maximum vers $T_{Ox} \approx 25$ s pour ensuite rebaisser vers $m_{Total} \approx 0$ à plus forts T_{Ox} . Comme l'aimantation est planaire pour $T_{Ox}<25$ s, il est donc normal de trouver $m_{Total}(\theta=0^\circ)=0$. Et pour $T_{Ox} \geq 25$ s, l'aimantation est perpendiculaire, les moments $m_{Total}(\theta=0^\circ)$ et $m_{Total}(\theta=70^\circ)$ ont les mêmes allures et

diminuent, et se rapprochent progressivement de 0 en raison de la contribution des oxydes de Co (CoO et Co₃O₄) à l'aimantation de la tricouche. En outre, m_{Total} est légèrement plus grande pour la mesure perpendiculaire (à fort T_{Ox}) car il s'agit d'une mesure de facile aimantation. Des domaines dans la couche de Co sont piégés par les entités antiferromagnétiques des oxydes de Co (CoO et Co₃O₄), et abaissent le moment total de la couche de Co pour un champ magnétique planaire, même atteignant 2 T.

Connaissant les moments, leur rapport m_L/m_S affine le caractère magnétique de nos tricouches.

m_L/m_S versus T_{Ox} et θ

En effet, une augmentation de ce rapport témoigne d'une baisse de la coordinence et de la dimensionnalité d'un système. Par exemple, ce rapport dépasse la valeur prévue dans le massif dans des petites particules (quelques atomes par agrégats) de Fe [LFN⁺02] au seuil de Fer, ou encore dans les multicouches (Co/Pt) à épaisseur petite (<7 monocouches) [NKS⁺98].

Pour $T_{Ox} < 25$ s, et de façon similaire à m_{Total} , m_S , et m_L , puisque l'aimantation est planaire, il est normal de mesurer $m_L/m_S = 0$ pour $\theta = 0^\circ$. Toujours pour $\theta = 0^\circ$, la transition d'anisotropie planaire à perpendiculaire induit une brusque augmentation de ce rapport vers $T_{Ox} \approx 25$ s (avec une valeur plus grande que m_L/m_S du massif). Et pour $T_{Ox} > 25$ s, ce rapport augmente faiblement au delà de la valeur dans le massif. Concernant les mesures planaires, soit $\theta = 70^\circ$, ce rapport atteint un maximum vers $T_{Ox} \approx 15$ s, pour ensuite décroître progressivement vers la valeur du massif. Un point intéressant est que, malgré les baisses marquées des moments m_S et m_L avec T_{Ox} (dus aux oxydes), moments devenant alors plus faibles que les moments massifs, le rapport m_L/m_S quant à lui est plus fort que la valeur du massif. Il augmente même faiblement avec T_{Ox} dans la configuration $\theta = 0^\circ$.

En conclusion des ces résultats des moments orbitaux et de spin, les résultats majeurs sont ainsi déterminés :

(1) La transition d'une anisotropie planaire à perpendiculaire est observée pour m_L , m_S , ainsi que pour leur somme et leur rapport.

(2) m_L est plus important suivant la direction de facile aimantation ($\theta = 0^\circ$) que suivant la direction de difficile aimantation ($\theta = 70^\circ$). Le moment m_S est insensible à la valeur de θ . Un remarquable résultat est la hausse du rapport m_L/m_S pour $\theta = 0^\circ$ et $T_{Ox} > 25$ s lorsque T_{Ox} augmente, alors que ce rapport baisse avec T_{Ox} dans la configuration planaire du champ magnétique ($\theta = 70^\circ$). Ce rapport dépasse même la valeur du massif pour $\theta = 0^\circ$. Ces résultats témoignent probablement de la brisure de symétrie atomique du Co en raison des interfaces Co/oxydes.

(3) T_{Ox} abaisse les moments en raison de la contribution antiferromagnétique des oxydes (CoO et Co₃O₄). Et ceci est d'autant plus marqué pour $\theta = 70^\circ$ que pour $\theta = 0^\circ$, car $\theta = 70^\circ$ correspond à une situation de difficile aimantation.

Des résultats voisins ont été obtenus récemment dans ces tricouches Pt/Co/AlO_x brutes de dépôt avec T_{Ox} fixé à 40 s, et pour une épaisseur de Co T_{Co} variable dans la gamme (6-20) Å [NBK⁺11]. Ces matériaux ont suivi le même procédé d'élaboration que nos tricouches. Il s'agit de mesures XMCD angulaire (avec notamment $\theta = 0-45-55^\circ$) et sous magnétique de 2 T. Les auteurs ont mis en évidence l'augmentation du rapport m_L/m_S lorsque l'épaisseur de Co est abaissée, domaine d'épaisseur où justement l'anisotropie perpendiculaire apparaît (transition d'anisotropie de planaire à perpendiculaire en abaissant

T_{Co}). Ces auteurs ont interprété leurs résultats par un moment orbital interfacial augmenté ($0.045 \mu_B/\text{atome}$ comparé à la valeur du massif de $0.009 \mu_B/\text{atome}$ [Pau82]) pour de faibles T_{Co} . Nous suspectons alors que l'oxygène via T_{Ox} jouerait un rôle identique à celui de l'épaisseur de Co : Tout comme le régime de faibles T_{Co} , accroître T_{Ox} renforcerait le moment orbital interfacial en raison de liaisons entre le cobalt et les atomes de l'oxygène. Toujours dans cette étude [NBK⁺11], un second résultat obtenu est l'accroissement des moments (m_L et m_S) à mesure que T_{Co} diminue : La raison est probablement l'oxydation du Co renforcée aux faibles épaisseur de couche de Co, comme nous l'avons montré aux forts temps d'oxydation T_{Ox} dans nos tricouches.

6 Synthèse des mesures structurales (XRR, EXAFS, XAS et XMCD)

La figure IV.14 illustre une manière de combiner les résultats XRR et XMCD (XAS). En effet en faisant la différence entre la couche de Co et la rugosité interfaciale, il est possible d'estimer la proximité entre le Co et l'oxygène à chaque temps d'oxydation. Ainsi, l'évolution du front d'oxydation dans la tricouche brute de dépôt est mis en relation avec l'énergie d'anisotropie extraite depuis la mesure XMCD, et calculée grâce au modèle de bruno [Bru89] (voir chapitre 1 section 5.1). Ce modèle permet de remonter à la PMA grâce à la relation de la proportionnalité qui le relie à la différence des moments orbitaux perpendiculaire et planaire ($PMA \propto [m_L^\perp - m_L^\parallel]$). La PMA la plus forte est observé à partir $T_{Ox} \sim 40s$ qui correspond au premier contact entre le Co et l'oxyde (vu également dans sur la TF d'EXAFS voir FiG IV.6). Cet état correspond à une interface quasi-parfait ou tout l'Al est consommé et l'oxyde arrive à l'interface du Co. Il correspond également, à un état de sous-oxydation du Co. Il a été vu théoriquement que la PMA la plus forte dans une structure Ferro/Oxyde s'obtient dans une configuration à d'interface parfait ou sous-oxydation de la couche ferromagnétique [YCD⁺11]. La PMA diminue légèrement à partir de cet état d'oxydation avec la décroissance de la couche pure de de Co.

Une autre manière de relier les études structurales et de mettre en évidence, les liaisons Co-oxygène (plus nombreuses en perpendiculaire qu'en planaire) grâce aux mesures XRR, EXAFS, XAS et XMCD. Nous sommes à même de contrôler la quantité d'oxyde de Co, et donc de Co restante, en fonction du temps d'oxydation T_{Ox} . En effet, des mesures XANES, il ressort que la proportion d'oxyde de Co (Co_3O_4 et CoO) est linéaire avec T_{Ox} suivant la loi empirique [extraite d'un ajustement de la figure IV.7(d)] :

$$\%CoO_x = 1.6 \cdot 10^{-2} \times T_{Ox} \quad (IV.3)$$

Cette loi a été obtenue pour T_{Ox} dans toute la gamme (15-60) s. Parallèlement, en exploitant la variation du moment total m_{Total} avec T_{Ox} provenant des mesures XMCD et XAS [voir Fig IV.13(b) avec $\theta=0^\circ$], et pour le régime d'aimantation perpendiculaire [$T_{Ox}=(25-40-55)s$], il découle que :

$$m_{Total} = -3.8 \cdot 10^{-2} \times T_{Ox} + 2.6 \quad (IV.4)$$

En combinant ces deux précédentes équations, et compte tenu de la relation $\%Co=1-\%CoO_x$, nous obtenons :

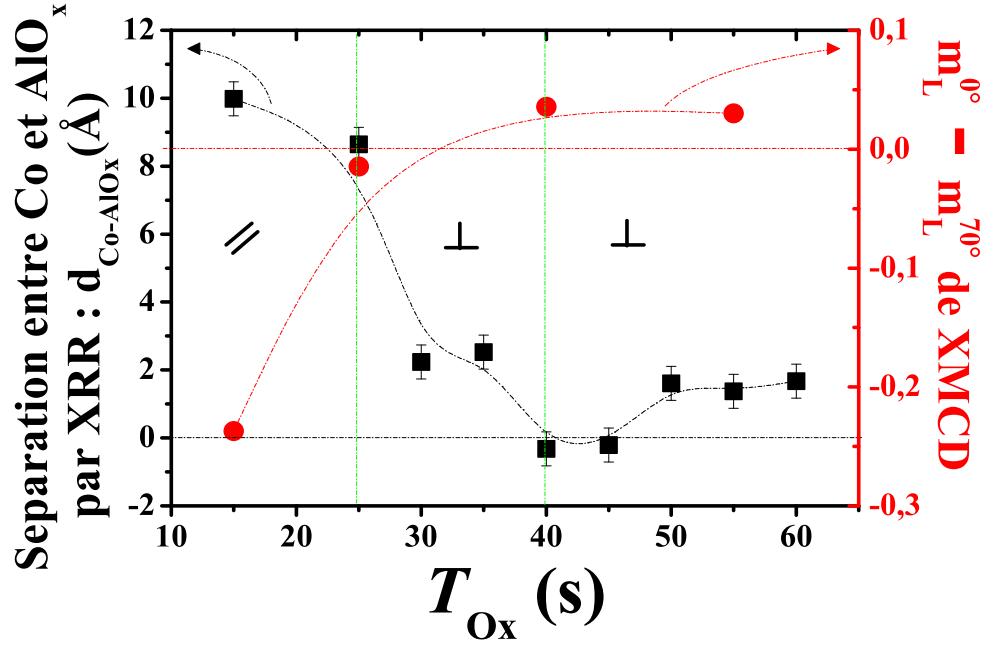


Figure IV.14 – (à gauche) : Évolution de front d’oxydation et proximité entre le Co et l’oxyde d’AlO_x extraite d’ajustements de data XRR des échantillons bruts de dépôts. Pour $T_{Ox} \leq 40\text{ s} \Rightarrow d_{Co-AlO_x} = Th_{Al} - \sigma_{Al} - \sigma_{Co}$. Pour $T_{Ox} \geq 40\text{ s} \Rightarrow d_{Co-AlO_x} = Th_{CoO} - \sigma_{CoO} - \sigma_{Co}$. (à droite) : Différence entre le moment orbitaire perpendiculaire ($m_L^\perp = m_L^{0^\circ}$) et planaire ($m_L^\parallel = m_L^{70^\circ}$) extraits de mesures XMCD sous champ (et règles de somme).

$$\%Co = R_{Co} = 0.42 \times m_{Total} - 0.08 \quad (\text{IV.5})$$

Ainsi, il est possible de calculer la proportion de Co restante, en raison du procédé d’oxydation, à partir du moment total déduit de mesures XMCD, grâce à l’équation IV.5 précédente. En faisant ce calcul, on porte sur la [figure IV.15](#) la variation de %Co en fonction du temps d’oxydation T_{Ox} . Pour rappel, cette proportion de Co %Co est appelée R_{Co} dans la partie réflectivité X [voir [section 3.4](#)].

Ainsi, un temps d’oxydation de l’ordre de 63 s (T_{Ox}^{full} sur [fig. IV.15](#)) permet d’oxyder entièrement la couche de Co. Et pour aucune exposition d’oxygène ($T_{Ox}=0\text{ s}$), le ratio R_{Co} vaut 1, ce qui est raisonnable. Pour les valeurs intermédiaires de T_{Ox} , on a une variation linéaire de R_{Co} avec T_{Ox} . Ces résultats confirment ceux de la partie XANES de ce manuscrit, [section 4.2](#) de ce présent chapitre. En conséquence, on montre que les caractérisations EXAFS et XAS+XMCD vont dans le même sens d’un point de vue qualitatif et quantitatif. Une remarque importante est cependant l’écart entre les mesures XRR d’une part et (EXAFS, XAS et XMCD) d’autre part. En effet, de la [figure IV.3\(b\)](#), R_{Co} décroît avec T_{Ox} mais avec une pente différente de celle de [Fig. IV.15](#), et seulement à partir de $T_{Ox}=40\text{ s}$. En fait, le caractère en couche nécessaire à la réflectivité X a ses limites en raison de différents facteurs (i) Pour des épaisseurs de couches très fines (pour le Co 6 Å voire moins à cause de l’oxygène), cela s’avère délicat de considérer encore des couches (discontinuité, désordre, inter-diffusion, ...) (ii) Le processus d’oxydation est relativement violent fracturant en conséquence les couches (détruisant les interfaces). Ce

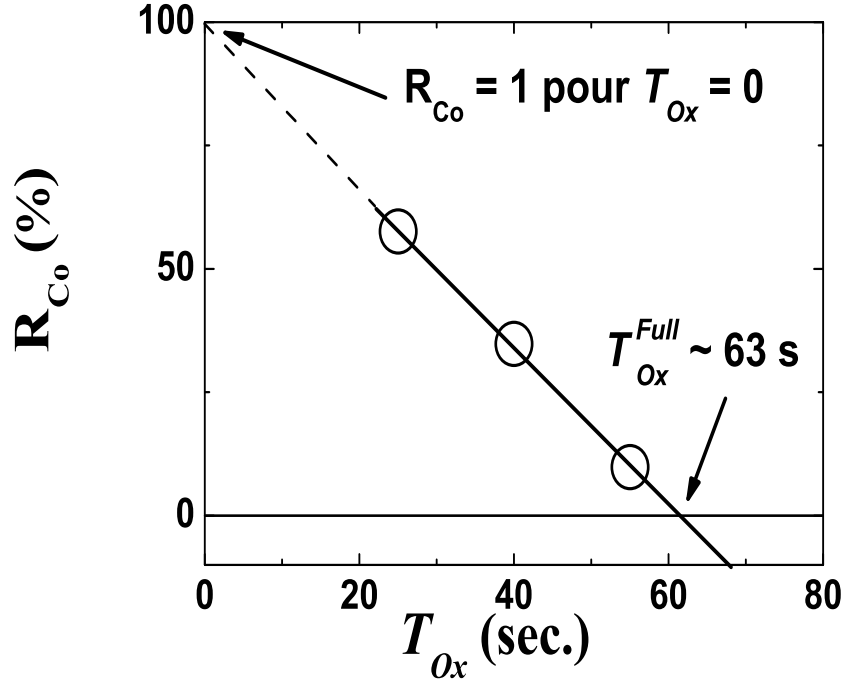


Figure IV.15 – Proportion de Co (R_{Co}) restante en raison du procédé d’oxydation, calculé à partir du moment total magnétique déduit de mesures XMCD [voir fig. IV.13(b)], et de mesures XANES, pour 4 échantillons oxydés à $T_{Ox}=(25-40-55)$ s versus le temps d’oxydation T_{Ox} . Voir Eq. IV.5.

sont les raisons pour lesquelles on trouve une couche persistante de Co par la technique de réflectivité X. Car les ratios R_{Co} extraits des ajustements XRR [Fig. IV.3(b)] sont plus forts que ceux déduits de mesures d’absorption X (Fig. IV.15).

Concernant les propriétés liant magnétisme et structure, des états de multiplets caractéristiques des oxydes de Co (CoO et Co₃O₄) ont été également caractérisés. Nous avons mis en évidence la dépendance de cette caractéristique multiplet avec le champ magnétique appliqué et le temps d’oxydation. Dans la littérature, pour des interfaces ferromagnétiques/oxydes, certains auteurs ont montré une absence d’oxydation de l’entité ferromagnétique (même si une hybridation des bandes électronique existe) via des mesures XAS. Citons notamment par Sicot et al. [SABF05] pour Co/MgO; Lehmert et al. [LRE⁺10] pour Co/Al₂O₃; ou encore Baruth et al. [BKB⁺06] pour Co/NiO. Les 3 précédentes références montrent un bon contrôle de la croissance des couches d’oxyde et ferromagnétiques sans qu’il y ait d’inter-diffusion entre ces 2 couches. Ce qui amène une bonne qualité cristalline et physique (magnétique) comme rapporté dans les trois références de ces mêmes groupes et pour les mêmes matériaux [SAT⁺03], [LKD⁺06], [LA03].

A l’inverse, d’autres auteurs ont observé la création certes peu apparente d’oxydes à partir du corps ferromagnétique, comme dans les travaux de Telling et al. [TvdLLH04, TvdLL⁺06] pour un temps d’oxydation plasma de la couche d’Al suffisamment fort (350 secondes). Dans ces précédents travaux, l’état de multiplet n’est pas aussi clairement apparent que pour nos mesures. En outre, leurs matériaux ont été également employés dans des jonctions tunnel présentant des valeurs de magnétorésistance tunnel raisonnables de

l'ordre de 14% [BHT⁺02], et de faibles rugosités (moins de 10% de l'épaisseur de couches). Il est alors possible qu'une faible oxydation du Co ait lieu dans leurs multicouches dû à un processus d'oxydation doux de la couche d'alumine (voir la référence [HH02] pour le processus de dépôt de l'alumine employant un plasma DC).

Par comparaison, nos multicouches possèdent des rugosité relativement grandes, des densités amoindries par rapport au massif, une structure multiplet marquée de l'oxyde de Co, et de faibles valeurs de magnétorésistance tunnel (<8%, [DCR⁺08, CDR⁺08]). Une remarque importante est ici mentionnée : Le choix du temps d'oxydation de la couche d'Al ($T_{Ox}=40$ s) dans les jonctions tunnel a été guidé par un renforcement de l'anisotropie magnétique perpendiculaire [RMD⁺09]. Mais malheureusement, cela a engendré une oxydation importante du Co, appauvrissant les effets dépendant du spin de l'électron nécessaires à la magnétorésistance tunnel. L'hypothèse que l'on formule est la suivante : Le processus d'oxydation (plasma RF) de la couche d'aluminium semble beaucoup trop violent, engendrant l'oxydation du Co alors que celle de l'Al n'est pas encore finie. Il est à noter que notre plasma est RF est plus énergétique que le plasma DC utilisé dans les références [BHT⁺02, TvdLLH04, TvdLL⁺06] montrant de bonnes qualités magnétiques et de magnéto-transport.

D'ailleurs le plasma DC de type *glow discharge* (plasma entre deux électrodes) fut initialement employé dans les célèbres travaux précurseurs de Moodera et al. sur la magnétorésistance tunnel [MKT⁺95]. Ajoutons comme signe marquant de caractéristique magnétique, un renforcement du moment orbital interfacial est observé pour des temps d'oxydation au-delà de $T_{Ox}=25$ s. Ce qui est expliqué par des liaisons entre le Co et l'oxygène contribuant à dépasser le rapport moment orbitalaire sur moment de spin attendu dans le massif. Ce résultat montre que des liaisons Co-oxygène peuvent être néanmoins à l'origine de remarquables propriétés magnétiques.

7 Propriétés magnétiques des tricouches

7.1 Rappel à température ambiante

Il a été observé initialement, au début de mes travaux de thèse, une transition de l'anisotropie magnétique de planaire à hors du plan lorsque le temps d'oxydation augmente [MDL⁺08, MLD⁺08, RMD⁺09]. Les mesures magnétiques utilisées étaient l'Effet Hall Extraordinaire (EHE) à la température ambiante. Ce passage a lieu pour la première fois autour de $T_{Ox}=25$ s, et le renforcement de l'anisotropie perpendiculaire se situe vers $T_{Ox}=40$ s. Dans ces mêmes travaux, les études d'analyses chimiques par spectroscopie photoélectronique X (XPS) ne montrent aucune trace d'oxyde de Co jusqu'à $T_{Ox}=30$ s. Ce que l'on confirme également au premier abord par nos mesures structurales de type XRR, EXAFS et XAS. Pour caractériser un peu plus ces liaisons électroniques et magnétiques entre le cobalt et l'oxygène, nous allons détailler les mesures physiques dans les parties à venir, couplant magnétométrie (EHE et SQUID) et transport. En particulier, les mesures magnétiques dans des régimes de basse température (5-300) K et de forts champs magnétiques (0-7) T sont riches d'informations en ce sens, comme détaillé dans les prochaines sections.

7.2 SQUID / EHE versus champ magnétique à température fixée (4-300)K

Ici la température de mesure est maintenue constante et le cycle d'hystérésis est enregistré pour un champ magnétique soit perpendiculaire soit planaire aux plans des couches. Le champ magnétique est suffisant pour aligner l'aimantation suivant sa direction, et son intensité augmente à mesure que la température de mesure baisse. Concernant les mesures EHE en champ magnétique planaire, un cycle en perpendiculaire est au préalable effectué afin de connaître la situation de départ (la rémanence), et la mesure en planaire est enregistrée.

7.2.1 Cycles d'hystérésis en champ magnétique perpendiculaire

Le retournement d'aimantation sous champ magnétique apparaît sur la [figure IV.16](#) pour 2 températures, 100 K [(a)] et 5 K [(b)]. Ici, il s'agit de 4 tricouches oxydées dans la gamme $T_{Ox}=(15-25-40-55)$ s. Tout comme à température ambiante, à faible T_{Ox} (15 s), l'anisotropie est planaire alors qu'elle devient perpendiculaire à plus fort T_{Ox} . Une optimisation de l'anisotropie perpendiculaire est mise en évidence à $T_{Ox}=40$ s. Ceci se traduit par un optimum de la susceptibilité χ [voir les traits sur la [figure IV.16\(a\)](#)] et de la rémanence M_R [voir les flèches à champ nul sur la [figure IV.16\(a\)](#)]. Ainsi, à basse température (5-100) K, tout comme pour une température comprise entre 300 et 5 K (mesures non montrées), nous retrouvons les résultats obtenus par Rodmacq et al. [MDL⁺08, MLD⁺08, RMD⁺09]. En substance, nous contrôlons l'anisotropie magnétique (soit planaire soit perpendiculaire) en fonction de la quantité d'oxygène apportée au système. Au vu de nos résultats structuraux (XRR, EXAFS, XAS), nous comprenons alors que la proximité de l'oxygène avec les atomes de Co est à l'origine de cette anisotropie hors du plan des couches. En effet, la réflectivité X et les spectroscopies X montrent un fort désordre, comme par exemple une rugosité non négligeable devant l'épaisseur des couches lorsque T_{Ox} évolue dans la gamme (15-60) s. Ce désordre, d'origine à la fois chimique (épaisseur, densité, liaisons atomiques) et topologique (rugosité, anisotropie structurale), engendre dès lors une proximité entre le Co et l'oxygène (provenant d'AlO_x ou du plasma d'O₂), même pour $T_{Ox}=(25-30)$ s. Cette forte proximité induirait une anisotropie hors du plan provenant d'un mélange des orbitales électroniques de Co et de O₂, comme ce qui a été montré dans les travaux de [LRE⁺10]. En effet, grâce à des mesures XAS et XMCD, ces auteurs ont établi que l'orientation hors du plan de l'aimantation d'atomes de Co sur de l'alumine provenaient d'une hybridation entre les états 3d du Co et 2p de l'oxygène. Cette hybridation des bandes entre le Co et l'oxygène serait à l'origine de cette forte anisotropie perpendiculaire magnétique pour $T_{Ox}=40$ s, comme initialement prévu dans les travaux de Bruno [Bru89].

En terme de champ magnétique, nous confirmons à nouveau les résultats obtenus dans la thèse d'A. Manchon à T=300 K concernant le maximum d'anisotropie perpendiculaire magnétique (ou PMA pour *Perpendicular Magnetic Anisotropy*) vers $T_{Ox}=40$ s [Man07]. En effet, tout comme à T=300 K, le champ maximum pour saturer l'aimantation, autrement dit le champ de saturation H_{SAT} , atteint un minimum toujours pour $T_{Ox}=40$ s à T=100 K [voir [figure IV.16\(a\)](#)]. Néanmoins, à basse température (5 K), la situation change : H_{SAT} augmente avec T_{Ox} dans le régime d'anisotropie perpendiculaire [$T_{Ox}=(25-40-55)$ s], comme on peut l'observer sur [fig. IV.16\(b\)](#). Une seconde caractéristique inté-

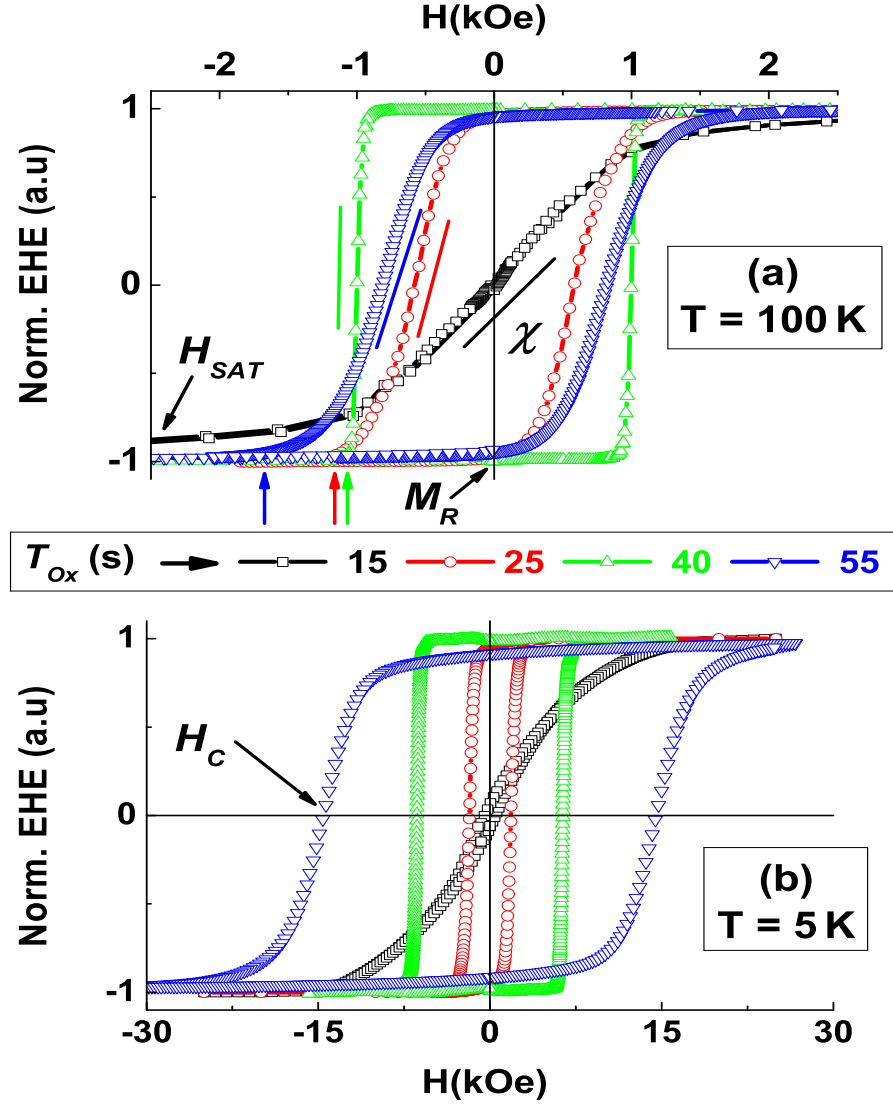


Figure IV.16 – Effet Hall Extraordinaire (EHE) normalisé en fonction du champ magnétique H pour 4 tricouches Pt/Co/AlO_x brutes de dépôt, oxydés à $T_{Ox}=(15-25-40-55)$ s, et mesurées à $T=100$ K (a) et $T=5$ K (b). Un cycle carré, *i. e.* fortes rémanence (M_R) et susceptibilité (χ), couplé à un champ de saturation modéré (H_{SAT}), est obtenu pour $T_{Ox}=40$ s. A noter également la différence d'échelle de champ entre les 2 températures.

ressante entre basse et haute températures est l'évolution du champ coercitif H_C avec T_{Ox} selon la température T . En effet, H_C semble passer par un maximum vers $T_{Ox}=40$ s à $T=100$ K [fig IV.16(a)] alors qu'il apparaît croître avec T_{Ox} à plus basse température [$T=5$ K, fig IV.16(b)]. Pour s'en convaincre, le comportement du champ de retournement H_C avec T_{Ox} est tracé sur la figure IV.17 en exploitant les mesures EHE (symboles ouverts) et SQUID (symboles fermés) effectuées sur l'ensemble de la série de tricouches. Les températures de mesures sont $T=(5-100-300)$ K, les valeurs à l'ambiante provenant de la thèse d'Aurélien Manchon [Man07]. Nous confirmons bien que le comportement magnétique à $T=100$ K est proche de celui à la température ambiante, avec un maximum localisée autour de $T_{Ox} \sim 40$ s à ces 2 températures. Toutefois le maximum est mieux défini à

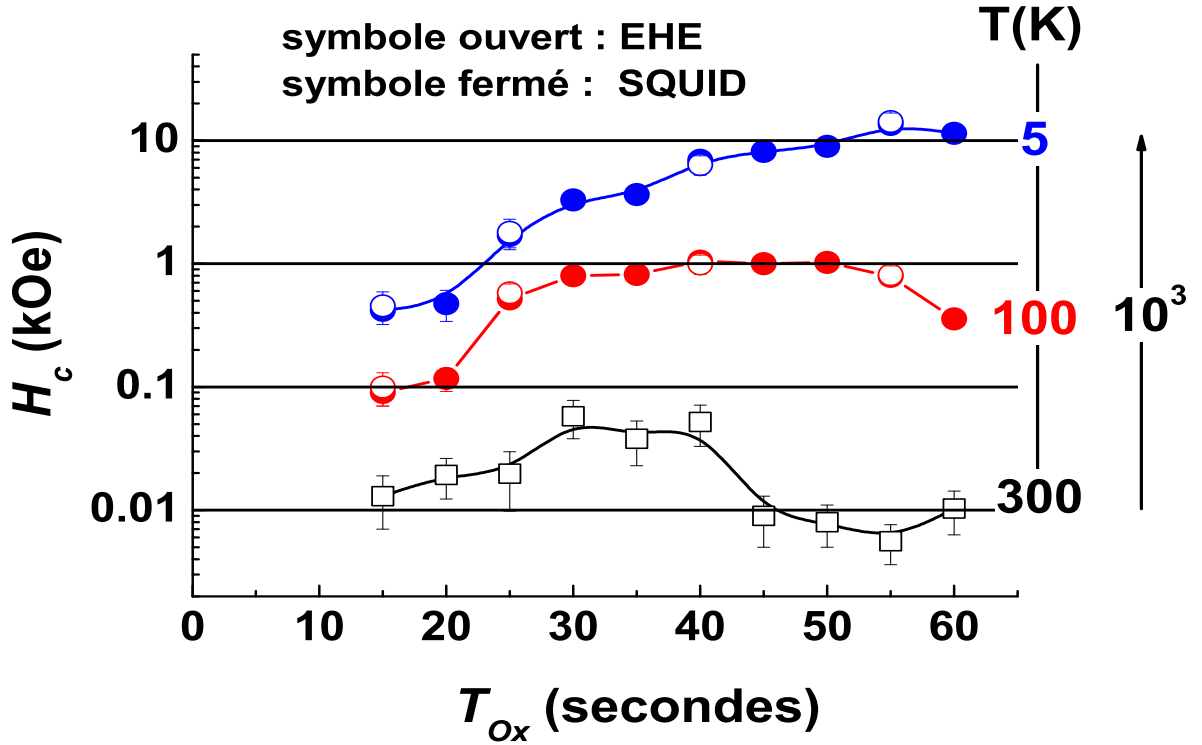


Figure IV.17 – Variation du champ coercitif H_C avec le temps d'oxydation T_{Ox} déduits de mesures d'Effet Hall Extraordinaire (EHE) et SQUID dans des tricouches Pt/Co/AlO_x brutes de dépôt à $T=(5-100-300)$ K. Le champ magnétique est perpendiculaire au plan des couches. Notez le maximum de H_C pour $T_{Ox}=40$ s à $T=(300-100)$ K et son augmentation continue à $T=5$ K. On remarque également un facteur $\sim 10^3$ pour H_C entre 5 K et 300 K à forts temps d'oxydation (60 s).

RT plutôt qu'à 100 K. Et on note une augmentation marquée de la valeur de H_C entre ces 2 températures à T_{Ox} fixé. Cette augmentation $H_C(100 \text{ K})/H_C(300 \text{ K})$ est d'autant plus grande que T_{Ox} croît dans la gamme (15-60) s. Ceci semble être relié à la proportion d'oxyde de Co. En effet, à une température de 100 K, des effets de couplage magnétique ferro/antiferromagnétique peuvent exister, car CoO et Co₃O₄ sont antiferromagnétiques à basse température avec une température de Néel respectivement de 40 K [Rot64] et 300 K. Ceci justifie l'augmentation moyenne du rapport $H_C(100 \text{ K})/H_C(300 \text{ K})$ avec T_{Ox} . A plus basse température, à $T=5$ K, ces effets de couplage sont renforcés au point que (i) H_C augmente continuellement avec T_{Ox} même à forts temps d'oxydation contrairement à la situation à plus hautes températures ; (ii) $H_C(5 \text{ K})/H_C(300 \text{ K})$ atteint des valeurs fortes jusqu'à un facteur 10^3 pour les grands temps d'oxydation, pour lesquels les proportions d'oxydes de Co sont importantes comme vu dans les parties structurales. Par exemple, pour $T_{Ox}=55$ s, on enregistre un champ de coercitif de 14.2 kOe à 5 K, alors que ce champ atteint 5.6 Oe à RT, ce qui conduit à $H_C(5 \text{ K})/H_C(300 \text{ K})=2500$. Notons un point important : En refroidissant les tricouches sous un champ allant jusqu'à 70 kOe, aucun décalage de cycle n'a été observé à $T=5$ K. Ceci n'est pas contradictoire avec l'hypothèse de l'existence d'un couplage d'échange. En effet, pour observer un décalage de cycle d'hystérésis, il est nécessaire de dépasser une épaisseur seuil de couche antiferromagnétique [GNdS⁺09]. Par exemple, dans le cas de bicouches Co(8Å)/CoO_x(XÅ) [GKD02], il faut que $x > 5\text{Å}$ pour que le champ d'échange soit non nul. En conséquence, comme l'épaisseur de CoO_x

est très faible dans nos composés, il est normal de ne pas mesurer de décalage d'échange.

A température ambiante, Lacour et col. ont observé une baisse progressive de H_C avec le temps d'oxydation T_{Ox} dans des multicouches $\text{Ta}_{50\text{Å}}/\text{Pt}_{50\text{Å}}/\text{Co}_{6\text{Å}}/\text{Al}_{20\text{Å}}\text{O}_x$ avec un plasma RF mélangeant oxygène et argon [LHA⁺07]. Ces tricouches possèdent une PMA quelque soit T_{Ox} dans la gamme (0-80) s en raison du choix de la bicouche $\text{Ta}_{50\text{Å}}/\text{Pt}_{50\text{Å}}$, probablement plus favorable à sortir l'aimantation du plan des couches. Dans cette précédente référence, le Co ne s'oxyde quasiment pas (<5% d'après des mesures XPS) et l'inter-diffusion entre Co et Al et la rugosité du Co sont faibles (d'après des ajustements XRR), et seule la couche d'Al s'oxyde. Leur procédé d'oxydation apparaît énergétiquement moins soutenu que le notre. D'ailleurs ces auteurs révèlent des valeurs de magnétorésistance tunnel de l'ordre de 20% dans des jonctions tunnels employant de telles alternances Pt/Co/ AlO_x . Ce qui est différent de nos tricouches. En conséquence, en évoluant de liaisons Co-Al à Co- AlO_x (Ref. [LHA⁺07]), H_C baisse avec T de façon monotone, comme observé dans la référence [MKI90]. Et pour nos tricouches, la couche de Co est rapidement oxydée avec un mélange de Co et CoO pour T_{Ox} dans la gamme (30-60) s. Et H_C transite brutalement de valeurs soutenues (≈ 54 Oe) pour $T_{Ox}=(30-40)$ s à des valeurs amoindries (≈ 7 Oe) à plus forts T_{Ox} . Cette transition brutale pourrait s'expliquer par un état mono-domaine de la couche de Co (ou du moins des domaines très larges) pour $T_{Ox}=(30-40)$ s, à une structure polydomaines (ou du moins des domaines de taille plus petites avec une alternance up/down des domaines) à plus forts T_{Ox} . Ces résultats ont été établis à partir de mesures EHE pour un champ magnétique planaire [MDL⁺08].

A l'inverse les travaux de Yoo et col. ont montré une croissance continue de H_C avec le temps d'oxydation T_{Ox} dans des jonctions tunnel $\text{CoFe}/\text{AlO}_{x12\text{Å}}/\text{NiFe}$, avec un plasma RF et pour T_{Ox} dans la gamme (30-90) s [YYC⁺04]. Ici, H_C correspond au champ de retournement de l'électrode magnétique inférieure (CoFe). Ce résultat à T=RT est justifié par l'existence de phases antiferromagnétiques localisées (*phases LAFM* ou *Localized AntiFerroMagnetic phases*) à l'interface entre AlO_x et CoFe, conduisant à des oxydes de type CoO_x et FeO_x . Ces oxydes ont été observés par des mesures XPS (avec un pic satellite autour de $E \approx 784.5$ eV pour CoO_x). Précisons que la température de Néel peut atteindre 450 K pour des films de CoO [IBE⁺98]. Nous suspectons une influence identique de ces phases LAFM de CoO_x dans les mesures magnétiques de nos tricouches. Et seule le régime des basses température (T<100 K) fait apparaître un tel comportement d'augmentation de H_C avec T_{Ox} . Car c'est le domaine de température où précisément le couplage d'échange dû à ces phases LAFM est très efficace. Précisons que le satellite caractéristique de CoO_x est situé vers $E \approx 786.7$ eV d'après les mesures XPS de nos tricouches [MPV⁺08]. Cette valeur étant relativement proche de celle de la référence [YYC⁺04], avec de possibles écarts dus au dispositif synchrotron expérimental utilisé.

En s'intéressant cette fois-ci au comportement de H_C avec la température à T_{Ox} fixé, la variation est modérée pour les tricouches à anisotropie planaire ($T_{Ox} < 25$ s), et plus importante pour les multicouches présentant une PMA ($T_{Ox} \geq 25$ s). Afin d'obtenir une vue plus complète de l'évolution de H_C avec la température et T_{Ox} , des mesures d'EHE et SQUID en champ magnétique perpendiculaire sont effectuées entre 5 K et 300 K pour l'ensemble des tricouches [T_{Ox} dans la gamme (15-55) s]. C'est ce qui est développé dans la partie suivante consacrée en partie à la figure IV.18.

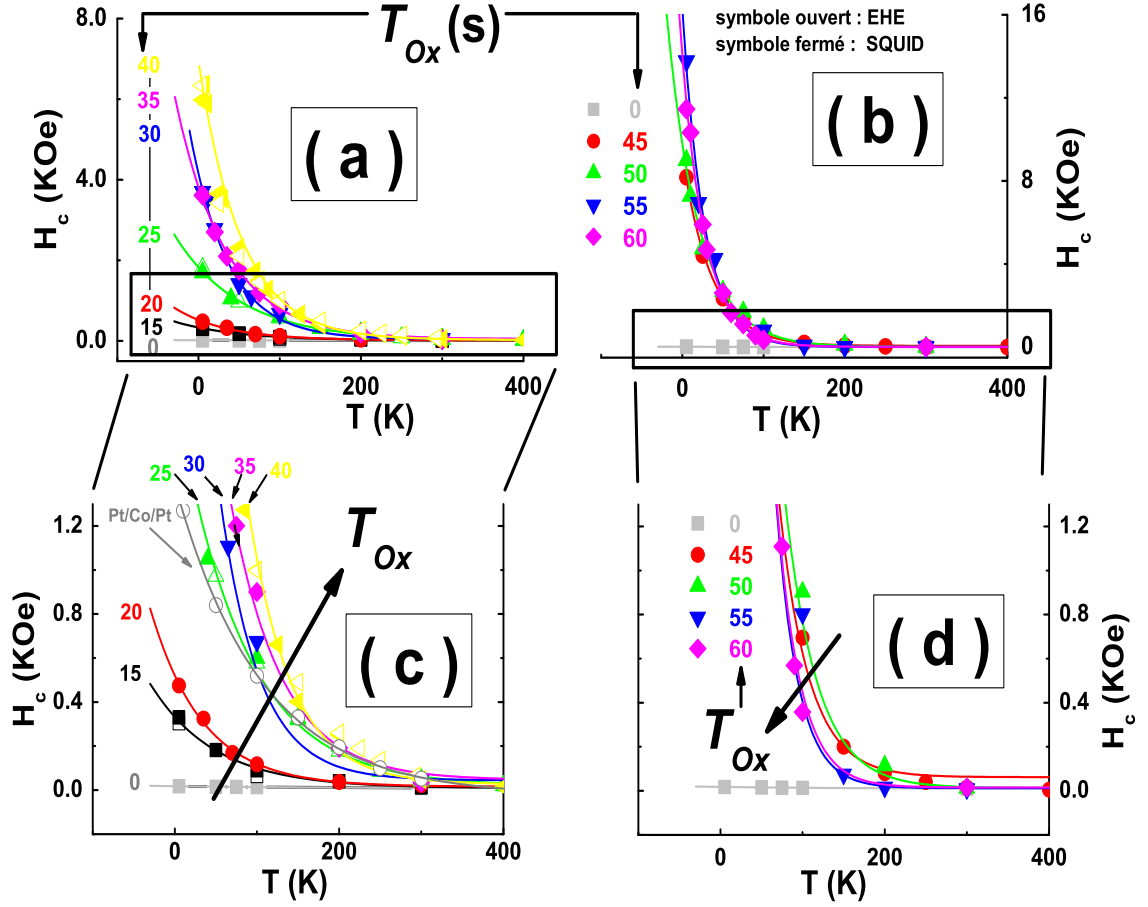


Figure IV.18 – Champ coercitif $H_C(T)$ extraits des cycles d'hystérésis EHE et SQUID d'échantillons Pt/Co/AlO_x bruts de dépôt et oxydés à T_{Ox} pour les faibles et moyens temps d'oxydation [(a), (0-40) s], et forts temps d'oxydation [(b), (45-60) s]. Zooms de (a) et (b) respectivement en (c) et (d). Deux références Pt/Co/Pt_{20Å} Pt/Co/Al_{16Å}/Pt_{20Å} ont été ajoutées. Le champ magnétique est perpendiculaire au plan des couches. Remarquez l'augmentation de $H_C(T)$ d'autant plus grande que T_{Ox} augmente. Et notez le décrochement de $H_C(T)$ à partir d'une température seuil qui passe par un maximum vers $T_{Ox} \approx 40$ s. Les traits continus représentent des ajustements par un modèle d'activation thermique présenté plus loin, voir équation V.1.

7.2.2 Champ coercitif $H_C(T)$ versus la température

Pour cette [figure IV.18](#), nous avons représenté l'ensemble des points en 2 graphes afin de rendre plus compréhensible les résultats : Le régime des faibles et moyens temps d'oxydation apparaît sur la Fig. IV.18(a) ainsi que son zoom associé [[fig. IV.18\(c\)](#)], alors que le régime des forts temps d'oxydation est tracé sur [fig. IV.18\(b\)](#) ainsi que son zoom associé [[fig. IV.18\(d\)](#)]. Ici, les symboles pleins représentent les mesures SQUID alors que les symboles vides indiquent les mesures EHE, ces deux techniques fournissant des valeurs très proches. Nous avons également adjoint les points correspondant à deux tricouches de référence : (1) une première sans oxygène ($T_{Ox}=0$ s) et protégée par une couche de Pt d'épaisseur 20Å pour s'affranchir de l'oxydation ambiante, soit Pt/Co/Al_{16Å}/Pt_{20Å} ; (2) et une seconde vierge d'Al et d'oxygène, soit Pt/Co/Pt_{20Å}. Pour ces 2 références, les épaisseurs du buffer de Pt (30Å) et de Co (6Å) sont identiques à celles de la série étudiée. Comme on peut le remarquer sur Fig. IV.18(a) et Fig. IV.18(b), plus T_{Ox} augmente, plus

le champ de retournement s'élève avec la température. Néanmoins, il ressort 3 régimes différents à partir de ces courbes.

Régime 1, T_{Ox} dans la gamme (0-20/25) s : Pour la tricouche Pt/Co/Al/Pt, l'anisotropie magnétique est planaire, et on mesure très peu de différence de champ coercitif en abaissant la température. Pour les tricouches oxydées, le rapport $H_C(T=5\text{ K})/H_C(T=300\text{ K})$ varie peu, il atteint 1.7, 2.2 et 20.7 pour T_{Ox} respectivement égal à 0, 15 et 20 s. Et H_C décroche avec la température à partir de $T < 200\text{ K}$ [voir Fig. IV.18(c)]. Ce qui signifie que pour une anisotropie planaire, correspondant au cas où $T_{Ox} < 25\text{ s}$, la variation de H_c avec T est faible et seulement à basse température ($T < 200\text{ K}$). A l'inverse, dès $T_{Ox} = 25\text{ s}$, on note que la courbe $H_C(T)$ s'écarte de celles où T_{Ox} est plus faible, avec par exemple $H_C(T=5\text{ K})/H_C(T=300\text{ K}) = 46$ et un décrochement de H_c avec T dès une température de 300 K [voir Fig. IV.18(c)]. Cet échantillon oxydé à 25 s se situe à la transition planaire/perpendiculaire de la série Pt/Co/ AlO_x brute de dépôt.

Régime 2, T_{Ox} dans la gamme (30-40) s : Pour ces tricouches monodomaines perpendiculaires, les courbes sont proches entre elles, et montrent un décrochement de H_c à partir de $T = 300\text{ K}$ [Fig. IV.18(c)]. Le champ de retournement de ces tricouches a la caractéristique de varier plus rapidement que celui de la tricouche sans Al et vierge d'oxygène (Pt/Co/Pt) d'anisotropie perpendiculaire. Et, pour cette tricouche, $H_c(T=5\text{ K})$ est plus faible que celui des tricouches oxydées. Le rapport $H_C(T=5\text{ K})/H_C(T=300\text{ K})$ est maximisé pour $T_{Ox} = 40\text{ s}$, et vaut 127. Ainsi, pour une anisotropie perpendiculaire, correspondant à la situation de facile aimantation, la variation de H_c avec T est soutenue et quasiment à partir de la température ambiante.

Régime 3, T_{Ox} dans la gamme (45-60) s : A plus forts d'oxydation, le rapport des champs coercitifs $H_C(T=5\text{ K})/H_C(T=300\text{ K})$ continue d'augmenter jusqu'à atteindre 2500 pour $T_{Ox} = 55\text{ s}$ (comme indiqué plus haut). Et le décrochement a lieu à nouveau à partir d'une température qui semble décroître faiblement lorsque T_{Ox} augmente dans la gamme (45-50-55-60) s [Fig. IV.18(d)]. Cette température de décrochement est minimisée à $T_{Ox} = 60\text{ s}$, et atteint $T = 200\text{ K}$. On retrouve alors le seuil de décrochement de H_C avec T correspondant à la situation planaire (régime 1), mais avec une pente bien plus forte pour ces tricouches fortement oxydées.

Ce comportement du champ de retournement avec la température est expliqué par ce couplage entre le Co et les oxydes de Co antiferromagnétiques (mélange CoO et Co_3O_4). La température de décrochement, notée T_d , à partir de laquelle H_C s'élève à basse température est une indication de la température de Néel. Au vu de nos résultats, $T_{Ox} = 40\text{ s}$ donnerait un bon compromis pour maximiser ce couplage car $T_d = 300\text{ K}$, avec des proportions suffisantes de Co et d'oxydes de Co, et une situation de domaines relativement larges pour le Co. Ce qui induit une pente forte de H_C avec T et une valeur assez grande de $H_C(T=5\text{ K})$ (6.3 kOe). Pour $T_{Ox} < 40\text{ s}$, on abaisse la proportion d'oxydes de Co et on obtient une anisotropie planaire (pour $T_{Ox} < 25\text{ s}$), ce qui affaiblit la pente de H_C avec T . Et augmenter T_{Ox} au-delà de 40 s donne des domaines magnétiques plus petits pour le Co et diminue la proportion de Co restante. Pour ces deux situations de tricouches sur-oxydées ou sous-oxydées, la valeur de T_d est abaissée jusqu'à atteindre une valeur minimale de 200 K . Même si des valeurs de $H_C(T=5\text{ K})$ dépassent le teslas pour le régime $T_{Ox} > 40\text{ s}$. Comme $T_{Néel} \approx 300\text{ K}$ pour CoO, on en déduit que l'on aurait tendance à former CoO plutôt que Co_3O_4 à $T_{Ox} = 40\text{ s}$. Et $T_d = 200\text{ K}$ pour $T_{Ox} = 60\text{ s}$ est une valeur intermédiaire entre les températures de Néel de CoO ($\approx 300\text{ K}$) et Co_3O_4 ($\approx 40\text{ K}$), ce qui indiquerait que l'on tendrait vers un mélange de CoO et Co_3O_4 pour les forts temps d'oxydation.

Ce qui serait cohérent avec une oxydation excessive induisant 4 atomes d'oxygène pour 3 atomes de Co. Néanmoins, ce ne sont que des hypothèses qui pourraient être vérifiées par microscopie électronique en transmission en recourant à une spectroscopie des pertes d'énergie (ou EELS pour **E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectroscopy), comme dans la référence [ZFR⁺10].

D'après des mesures magnétiques publiées dans la littérature, des comportements similaires d'augmentation de H_C en réduisant T à partir de $T_{Néel}$ ont été également relevés dans différents systèmes à base d'oxyde de Co : Co(28 Å)/CoO(7 Å) ($T_{Néel}=280$ K, [LEL⁺01], avec en particulier pas de champ d'échange dû à une épaisseur antiferromagnétique trop faible comme dans nos tricouches) ; Co(250 Å)/CoO(50 Å) ($T_{Néel}=280$ K, [TA09]) ; Fe(7 MLs)/CoO(10 MLs) ($T_{Néel}=290$ K, [AMB⁺08]) ; Ni₈₀Fe₂₀(200 Å)/CoO(150 Å) ($T_{Néel}=290$ K, [vLSL⁺07]) ; Ni₈₀Fe₂₀(200 Å)/Co₃O₄(150 Å) du même groupe ($T_{Néel}=175$ K, [vLLG⁺07]). Pour cette dernière référence, les auteurs ont expliqué la forte augmentation de $T_{Néel}$ par rapport à la valeur attendue dans Co₃O₄ (40 K, [Rot64]) par des effets de proximités entre Co et Co₃O₄. Ce qui pourrait être également le cas dans nos tricouches. En outre dans la référence [AMB⁺08], on note l'augmentation linéaire de H_C en abaissant la température dans Co/CoO, et cette pente de $H_C(T)$ est d'autant plus importante que l'épaisseur de CoO croît entre 3 et 10 monocouches de CoO. Ces auteurs enregistrent une valeur maximisée de 16 kOe à basse température pour l'épaisseur de CoO la plus grande (10 MLs). Ce résultat est très proche de nos mesures de champ de retournement H_C avec la température T à T_{Ox} des figures IV.18 qui montrent une pente de $H_C(T)$ la plus grande avec le temps d'oxydation le plus important (60 s). Enfin donnons une dernière référence montrant une grande variation de H_C entre l'ambiante et 10 K, quelques Oe et 12 kOe pour une bicouche Co(12 Å)/MgO(30 Å)₃₀ [COKS01]. Ce qui pourrait être relié à un mécanisme d'échange. Une fois détaillée les mesures en champ magnétique perpendiculaire, nous abordons les résultats EHE pour un champ magnétique planaire à différentes températures. Nous nous focalisons sur 3 tricouches correspondant aux trois régimes magnétiques marqués et décrits plus hauts, de valeurs T_{Ox} différents : sous-oxydation (25 s), oxydation moyenne (40 s) et marquée (55 s) du Co.

7.2.3 EHE en champ magnétique planaire

En fait, le champ n'est pas tout à fait dans le plan des couches mais avec une désorientation d'un angle de l'ordre de 1°. La raison est que l'on souhaite obtenir une rotation de type cohérente de l'aimantation du matériau, en privilégiant un retournement de l'aimantation du côté où pointe le champ magnétique (soit en haut soit en bas de l'échantillon suivant la désorientation du champ). Ceci est bien expliqué dans le papier suivant : Réf. [PJM⁺92]. Puis la mesure EHE_x est effectuée en partant du champ nul jusqu'au champ de saturation (jusqu'à une valeur maximale de 7 T). La figure IV.19 rassemble dans la partie gauche les mesures EHE_x planaires à différentes températures comprises dans la gamme (4.3-300) K pour $T_{Ox}=[25$ s, fig. IV.19(a) ; 40 s, fig. IV.19(c) ; 55 s, fig. IV.19(e)]. La température apparaît sur la droite de chaque courbe. En première approximation, on discute du comportement du champ de saturation H_{sat} (relié au champ d'anisotropie H_A) avec simultanément la température T et le temps d'oxydation T_{Ox} . En effet, comme vu au chapitre I (Voir section 4.3), H_{sat} est déterminé sur les courbes au point où EHE_x décroche de la saturation. C'est ce que l'on a noté par des traits bleus verticaux sur ces figures. Au vu de ces courbes, on note :

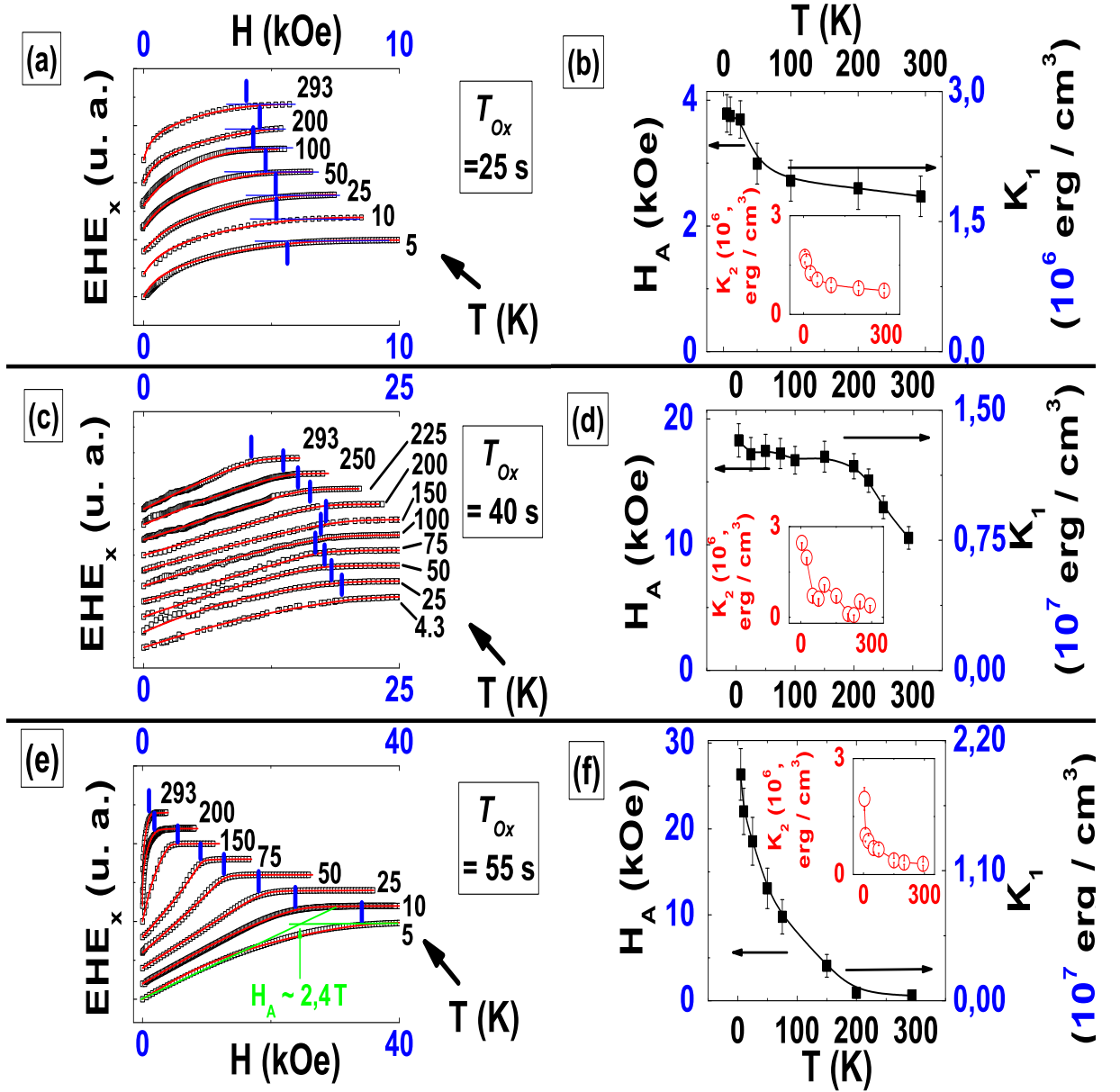


Figure IV.19 – Effet Hall Extraordinaire EHE_x normalisé en fonction du champ magnétique H pour 3 trisouches Pt/Co/ AlO_x brutes de dépôt et oxydés à T_{Ox} =[25 s (a) ; 40 s (c) ; 55 s (e)]. La température de mesure T indiquée à droite de chaque courbe est comprise entre 5 K et 293 K, le champ est aligné suivant le plan des couches, et le signal EHE_x est artificiellement décalé en ordonnée pour des questions de lisibilité de courbes. Un ajustement (voir [equation I.19](#)) est tracé en trait continu pour chaque courbe. En (b), (d) et (f) sont tracés le champ d'anisotropie H_A à gauche et les constantes d'anisotropie K_1 et K_2 à droite (respectivement 1^{er} et 2nd ordre) versus T . Ces 3 paramètres sont extraits des ajustements. Notez la plage de champ magnétique augmentant sensiblement avec T_{Ox} , ce qui indique l'augmentation du champ d'anisotropie H_A avec T_{Ox} .

(1) A T_{Ox} fixé, abaisser la température de mesure T implique qu'il soit nécessaire d'appliquer un champ de saturation H_{sat} plus important. Et le comportement de diminution de H_{sat} avec T est différent suivant la valeur de T_{Ox} . Pour T_{Ox} =25 s (échantillon moyennement oxydé et limite d'anisotropie planaire/perpendiculaire), la remontée de H_{sat} avec T est modérée, elle est comprise entre approximativement quelques kOe [Fig. IV.19(a)].

Puis, pour $T_{Ox}=40$ s, (échantillon idéalement oxydé en terme de PMA) il semble que pour $T < 150$ K, le champ varie peu (autour d'un peu plus de 1 T) et baisse à plus haute température [Fig. IV.19(c)]. Enfin, la décroissance de H_{sat} est plus brutale avec T à plus fort temps d'oxydation ($T_{Ox}=55$ s, échantillon fortement oxydé et PMA), entre quelques centaines d'Oe (à $T=RT$) et quelques teslas (à $T=5$ K) comme les traits verticaux l'indiquent sur Fig. IV.19(e). En outre, lorsque l'anisotropie est franchement perpendiculairement, le signal $EHE_x(H)$ a un régime linéaire avec le champ magnétique H , puis sature rapidement à plus hauts H . Pour un régime d'anisotropie entre planaire et perpendiculaire ($T_{Ox}=25$ s), nous remarquons que la courbe $EHE_x(H)$ est plus arrondie [Fig. IV.19(a)]. Ce qui permet d'estimer en première approximation le champ d'anisotropie H_A pour les courbes à $T_{Ox}=(40-55)$ s, mais plus difficilement pour l'échantillon oxydé à $T_{Ox}=25$ s. Un exemple de détermination géométrique de H_A est donné sur Fig. IV.19(e), on trouve $H_A=2.4$ T à $T=5$ K ($T_{Ox}=55$ s).

(2) En fixant la température, le champ de saturation augmente sensiblement avec T_{Ox} et notablement à basse température. De façon similaire à la [figure IV.16\(b\)](#) à $T=5$ K pour des data en perpendiculaire, la plage pour tracer les data en planaire croît avec T_{Ox} . Par exemple pour $T_{Ox}=25$ s, quelques kOe suffisent à saturer EHE_x , alors qu'il faut pousser à un peu plus de 1 T et plusieurs teslas pour respectivement les tricouches oxydées à $T_{Ox}=40$ s et 55 s. Ce qui donne une idée de la variation (croissante) du champ d'anisotropie avec le temps d'oxydation T_{Ox} .

Ces données EHE_x sont typiques de retournements cohérents d'aimantation. En appliquant le formalisme développé au chapitre 1 (voir Equ.), il est possible en deuxième approximation d'extraire le champ d'anisotropie H_A de façon plus précise que la méthode géométrique d'intersection entre un régime linéaire de $EHE_x(H)$ et la saturation. En effet, nous extrayons à partir des ajustements (de bonne qualité) de ces figures [IV.19\[\(a\)-\(c\)-\(e\)\]](#) trois paramètres caractéristiques des propriétés magnétiques de nos tricouches : le champ d'anisotropie (H_A), la constante d'anisotropie du 1^{er} ordre (K_1) et celle du second ordre (K_2). Leur variation avec la température à temps T_{Ox} donnée est portée sur les figures [fig. IV.19\(b\)](#), [IV.19\(d\)](#) et [IV.19\(f\)](#), pour respectivement $T_{Ox}=25, 40$ et 50 s. On conclut que la tricouche fortement oxydée (55 s) possède un rapport $H_A(T=5\text{ K})/H_A(T=293\text{ K})$ très grand (43.8) alors que celle modérément oxydée (25 s), ce rapport est fortement réduit, il atteint $H_A(T=5\text{ K})/H_A(T=293\text{ K})=1.5$. Pour $T_{Ox}=40$ s, ce rapport a une valeur de 1.7 (proche de celui oxydé à 25 s) mais des valeurs de H_A plus proches de celui de l'échantillon oxydé à 55 s (entre 1 et 2 T suivant T). La constante d'anisotropie du premier ordre K_1 suit le même comportement avec la température que $H_A(T)$, avec des valeurs remarquables pour les échantillons oxydés à 40 et 50 s (de l'ordre de $(1-2) 10^7$ erg/cm³). Une remarque intéressante est que K_2 est négligeable devant K_1 pour les tricouches à aimantations franchement perpendiculaires (40-55 s), d'un ordre de grandeur 10 fois plus petit. Et pour la tricouche à la limite de planaire/perpendiculaire (25 s), K_2 est légèrement plus bas que K_1 .

Ainsi, les conclusions sont les suivantes :

(i) Les valeurs de la constante d'anisotropie du premier ordre K_1 et du champ d'anisotropie H_A sont grandement rehaussées à basse température lorsque T_{Ox} augmente pour les échantillons à anisotropie perpendiculaire (40-55 s). Par exemple, à 5 K, des ajustements des mesures EHE_x en planaire, on extrait $H_A=2.6$ T, $K_1=1.9 10^7$ erg/cm³ (1.9 MJ/m³) et $K_2=2.0 10^6$ erg/cm³ (0.2 MJ/m³) pour l'échantillon oxydé à 55 s. Alors qu'à RT, la PMA est maximale pour la tricouche oxydée à 40 s plutôt qu'à 55 s [\[RMD+09\]](#), la situation à

basse température s'inverse. Ces divers comportements sont probablement dûs au couplage ferromagnétique / antiferromagnétique entre Co et les oxydes de Co marqué à fort T_{Ox} .

(ii) Pour une anisotropie planaire/perpendiculaire (25 s), K_1 et K_2 sont du même ordre de grandeur, et leurs valeurs atteignent $(1-3)10^6 \text{ erg/cm}^3$ $[(0.1-0.3) \text{ MJ/m}^3]$ avec un champ d'anisotropie réduit de l'ordre de 3 kOe. La quantité modérée d'oxygène pour cet échantillon influence peu l'anisotropie (champ et constantes) dans le régime de température (5-300) K.

Ainsi le couplage FERRO/ANTIFERRO a une influence principalement sur H_A et K_1 , et très faiblement sur K_2 . Au passage l'angle entre l'aimantation initiale (perpendiculaire aux plans des couches) et le champ magnétique appliqué est également un paramètre d'ajustement, il est très proche de 90° . Après l'étude de $EHE_z(H)$ et $EHE_x(H)$ à température fixée, on s'intéresse à présent à la variation de EHE_z avec la température. Des mesures de transport en configuration longitudinale (points de courant et tension alignés) sont également préalablement montrés pour comparaison.

8 Etude de la résistivité longitudinale et Hall

Dans cette partie, on présente les mesures de résistivités à 4 pointes, résistivité longitudinale (notée ρ_{Long}) et résistivité de hall (notée ρ_{EHE}). Pour la première configuration, il s'agit de 4 points alignés (2 extérieur pour le courant et 2 intérieurs pour la tension), et pour la seconde configuration 4 points sont en croix perpendiculaires (pour la tension et le courant). Pour s'assurer que les contacts étaient corrects, pour chaque échantillon, des mesures linéaires de tension et courant ont été vérifiées en configuration longitudinale, avec une valeur raisonnable de résistance (de l'ordre de l'Ohm). On commence par présenter les mesures de ρ_{Long} puis celles de ρ_{EHE} .

8.1 Résistivité longitudinale versus température

La [figure IV.20](#) présente les mesures de résistivité longitudinale normalisée, ρ_{Long}/ρ_{min} , en fonction de la température. ρ_{min} désigne le minimum localisée autour de $T=(13.1-16.4) \text{ K}$ pour les 4 tricouches. L'origine de ce minimum repose sur l'existence de défauts et impuretés qui induisent un comportement parabolique de ρ_{Long} avec T à basse température [[GSM⁺08](#)]. Les valeurs de ρ_{min} atteignent $(6.64-4.98-4.24-3.35) \mu\Omega \text{ cm}$ pour respectivement $T_{Ox}=(15-25-40-55) \text{ s}$. Ici, nous avons tenu compte de la baisse de l'épaisseur de la couche de Co en raison du processus d'oxydation [Voir [fig. IV.15](#)]. Ceci explique la raison pour laquelle ρ_{min} baisse avec T_{Ox} . En outre, quelque soit la valeur de T_{Ox} , cette structure garde un comportement linéaire, sur toute la plage de la température. On note néanmoins un léger écart avec la linéarité autour de $T \sim 200 \text{ K}$. On peut alors conclure que le comportement de la résistivité longitudinale adopte principalement un régime métallique. Et l'effet de l'oxygène apparaît sur la pente de ρ_{Long} avec T qui augmente pour les 5 multicouches Pt/Co/Al à temps d'oxydation croissant compris dans la gamme (0-15-25-40-55) s. Il est probable que la couche supérieure de Pt sur Co/Pt (2nd échantillon de référence Pt/Co/Pt) augmente la pente de $\rho_{Long}(T)$. Ajoutons également que les résistivités des deux échantillons de référence sont plus basse que les échantillons oxydés comme suspecté. Enfin, les courbes présentées sur [fig. IV.20](#) représentent la montée et la

descente en température. Aucun hystérésis n'apparaît clairement pour une température croissante et décroissante.

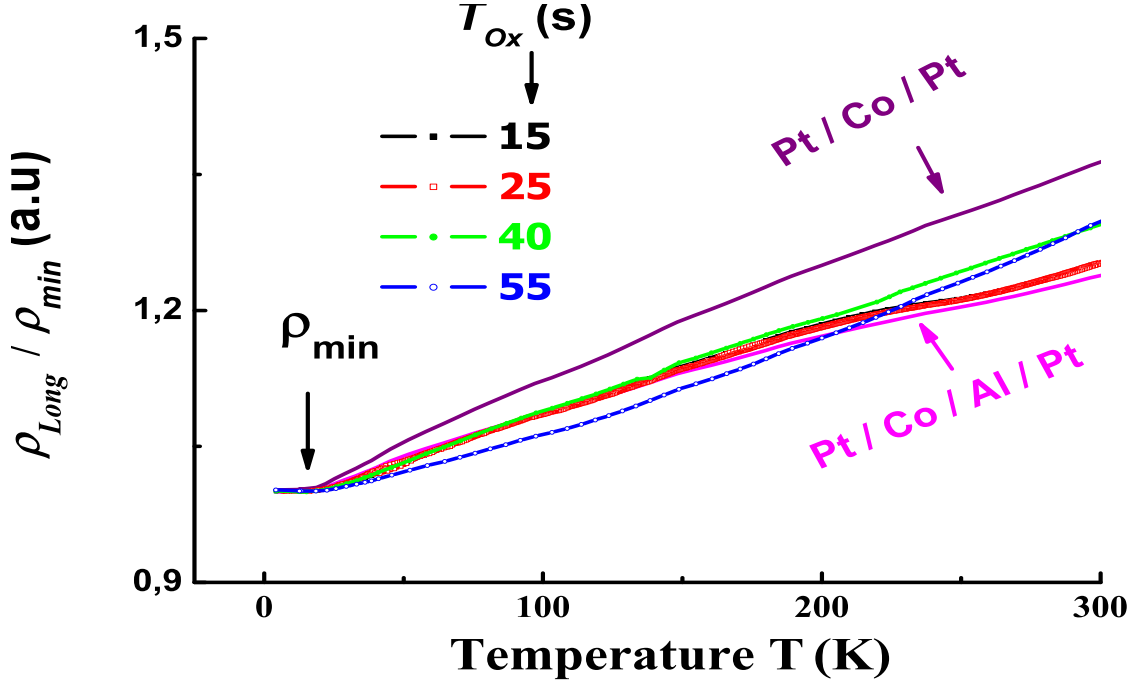


Figure IV.20 – Résistivité longitudinale normalisée ρ_{Long}/ρ_{min} en configuration 4 points alignées en fonction de la température T , pour 4 tricouches Pt/Co/AlO_x brutes de dépôt et oxydée à un temps d'oxydation T_{Ox} compris dans la gamme (15-25-40-55)s. Deux références (Pt/Co/Pt et Pt/Co/Al/Pt) sont également ajoutées pour référence. Un comportement métallique est observé où $\rho_{Long} \sim T$.

8.2 Résistivité d'EHE versus température

Contrairement à la mesure longitudinale, la configuration Hall est sensible aux propriétés magnétiques intrinsèques du matériau. En effet, la résistivité de Hall s'écrit :

$$\rho_{xy} = (V_{xy}/I_{xx})t = R_0H + \mu_0 M_{Co} R_{EHE} \quad (IV.6)$$

Avec V_{xy} la tension de Hall, I_{xx} le courant appliqué perpendiculaire à V_{xy} , t l'épaisseur de la couche de Co, H le champ magnétique appliqué. R_0 , R_{EHE} et M_{Co} correspondent respectivement à l'effet hall ordinaire, extraordinaire et le moment interne de la couche de Co hors du pan des couches. Dans cette mesure de résistivité, on a appliqué aucun champ extérieur et le courant est fixé à $I=3$ mA. Ce qui nous permet de considérer seulement la seconde partie de l'équation précédente :

$$\rho_{xy}(T) = \rho_{EHE}(T) = \mu_0 M_{Co}(T) R_{EHE}(T) \quad (IV.7)$$

Ainsi la mesure expérimentale de la résistivité hall avec la température T permet de remonter au comportement de M_{Co} et R_{EHE} avec T . Sachant que $M_{Co}(T)$ adopte un

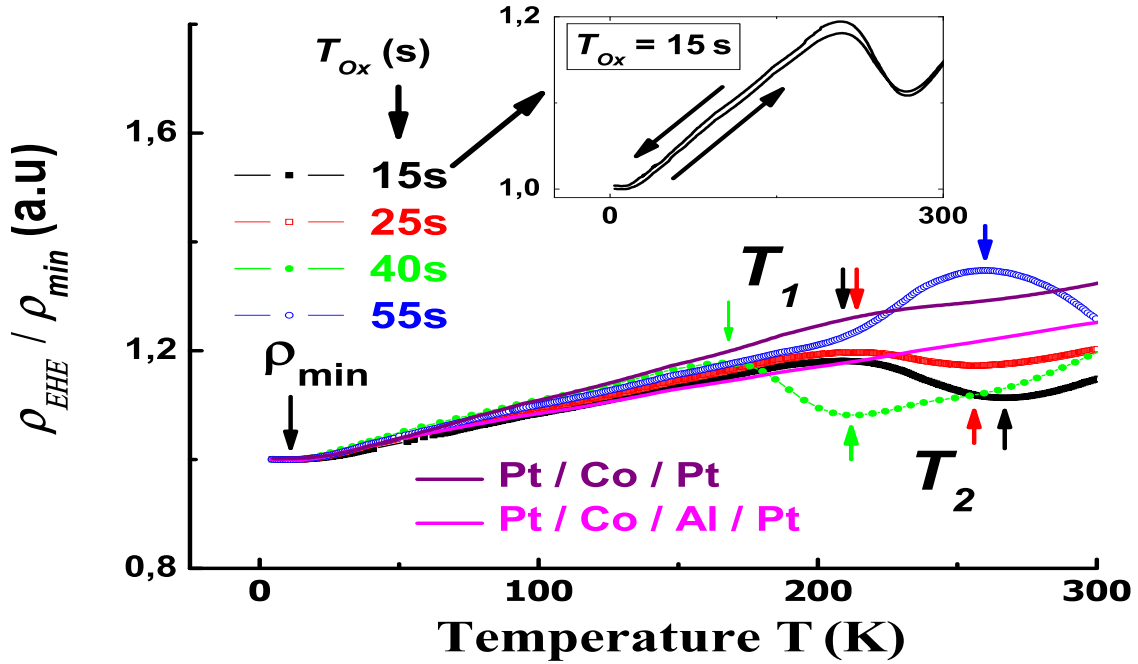


Figure IV.21 – Résistivité Hall (configuration en croix de Hall) normalisée ρ_{EHE}/ρ_{min} en fonction de la température T , pour 4 tricouches Pt/Co/ AlO_x brutes de dépôt et oxydées à un temps d'oxydation T_{Ox} compris dans la gamme (15-25-40-55) s. Deux références (Pt/Co/Pt et Pt/Co/Al/Pt) sont également ajoutées pour référence. Des extremas (de maximum T_1 et de minimum T_2) indiqués par des flèches apparaissent à haute température indiquant une rupture de pente du régime métallique où $\rho_{EHE} \sim T$.

régime classique ferromagnétique (baisse de l'aimantation interne avec la température), on a alors accès à $R_{EHE}(T)$.

La [figure IV.21](#) montre les mesures en croix de Hall de résistivité Hall normalisée, ρ_{EHE}/ρ_{min} , versus T pour les mêmes échantillons que la [figure IV.21](#). Les valeurs de ρ_{min} sont : 0.82, 1.12, 0.28 et 0.19 $\mu\Omega\text{cm}$ pour respectivement $T_{Ox}=(15-25-40-55)$ s (baisse de la résistivité dû à la baisse de l'épaisseur de la couche de Co). Il existe toujours un minimum de résistivité situé vers (9-10) K attribué aux défauts et impuretés présents dans les échantillons [GSM⁺08]. La résistivité ρ_{EHE} montre un comportement linéaire à basse température ($T < 160$ K), et un comportement particulier à plus haute température. Pour $T > 160$ K, on note de façon surprenante une cassure de la linéarité de ρ_{EHE} avec la température, avec la présence d'un maximum (localisé à T_1 , voir les flèches verticales pointant vers le bas) suivi d'un minimum (localisé à T_2 , voir les flèches verticales pointant vers le haut). Les maxima et minima, (T_1/T_2), sont positionnés à (208.7/266.9) K, (214/256.4) K, (167.8/212.1) K, (259.6/>300 ?) K, pour respectivement $T_{Ox}=(15-25-40-55)$ s. On suppose ici que T_2 de la tricouche oxydée à 55 s dépasse la température ambiante. Puis à plus haute température, on retrouve un régime métallique. On remarque également que les échantillons de référence, vierges d'oxygène, ne présentent pas une telle rupture de comportement métallique entre ces deux températures T_1 et T_2 , et ont une résistivité Hall plus faible que celle des tricouches oxydées. Ce que l'on observe enfin, c'est un hystérésis entre la montée et la descente en température, avec toujours l'existence de ces extremums, comme indiqué en insert de Fig. IV.21. Et il n'y a pas d'hystérésis pour les échantillons

de référence.

Nous précisons à ce stade que ce genre de comportement remarquable de résistivité Hall est reproductible sur le même échantillon et également sur un autre échantillon de composition identique. En fait, on exclut à priori une origine de provenant de l'EHE elle-même car sa variation sous champ magnétique ne montre pas d'accident dans la gamme des températures (160-300) K, comme dans dans Fig. IV.21. En outre, une origine macroscopique magnétique de la couche seule de Co est à exclure. Car des mesures SQUID d'aimantation en température ne montrent pas de variations brutales avec la température toujours dans cette gamme de (160-300) K (courbes non présentées). Enfin à notre connaissance nous observons une référence isolée montrant des mesures comparables aux nôtres, où $\rho_{EHE}(T)$ présente une brusque variation dans la gamme (200-300) K pour une multicouche Co(2Å)/Pd(20Å) [AHS⁺96]. Pour comprendre les mécanismes régnant dans ces structures, on rappelle l'expression phénoménologique de ρ_{EHE} en fonction de ρ_{Long} largement utilisée dans la littérature [NSO⁺10] :

$$\rho_{EHE}(T) = a\rho_{Long} + b(\rho_{Long})^2 \quad (IV.8)$$

Si le terme linéaire prédomine le mécanisme mis en évidence est de type "skew scattering" [Smi58]. En quelques mots, il y a une diffusion asymétrique due aux couplage spin-orbite des électrons ou impuretés (découle de l'équation classique de Blotzmann). Et si le terme quadratique domine, il s'agit d'un mécanisme de type "Anomalous velocity contribution" [Lut58, KL54], processus plus quantique. Ici, après diffusion, il se produit un déplacement latéral constant de la trajectoire des électrons au point de diffusion. Afin de rechercher le lien entre ces deux résistivités, une façon commode est d'éliminer la température T entre les deux variations $\rho_{Long}(T)$ et $\rho_{EHE}(T)$, et ainsi de tracer ρ_{EHE} en fonction de ρ_{Long} . C'est ce qui est représenté sur la figure IV.22 pour les 4 tricouches oxydées et brutes discutées jusqu'à maintenant.

Comme on peut le constater, de part et d'autre des températures de transition (T_1 et T_2), $\rho_{EHE} \sim \rho_{Long}$ avec des coefficients de proportionnalité **a** de l'ordre de 0.06/0.26 (indiqués sur chaque région de linéarité). Ces derniers ont tendance à augmenter après le passage de ces extremums de résistivité, et à décroître lorsque T_{Ox} augmente. Ces domaines de température où existe un changement de coefficient de proportionnalité correspondent aux températures de blocage et/ou de Néel des oxydes de Co. On peut alors supposer qu'un régime de type "skew scattering" prend place dans les échantillons avec cependant une influence de la structure en spin du Co couplé aux oxydes de Co. La quantité d'oxygène dans l'échantillon affecte l'effet Hall de Spin dans nos tricouches. Dans la littérature, des impuretés de silice dans du Ni ont présenté une variation linéaire [GMF⁺04] alors qu'une variation quadratique a été observée dans des films de Co d'épaisseur (10-200) nm [KG05]. D'autres lois de puissance entre ρ_{EHE} et ρ_{Long} ont également été constatées dans des multicouches Co/Pt [CLX00]. A notre connaissance, une compréhension globale quantitative n'a pas encore été totalement trouvée pour ces types de variations, en raison probablement de la complexité des différents type de matériaux et des mécanismes de transport associés. Néanmoins, il ressort que nos résultats sont à première vue cohérents avec les résultats publiés dans la littérature :

(i) Présence d'un mécanisme de transport par "skew scattering" avec une forte conductivité longitudinale et une faible résistivité longitudinale ($\sigma_{Long} > 0.5 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ou

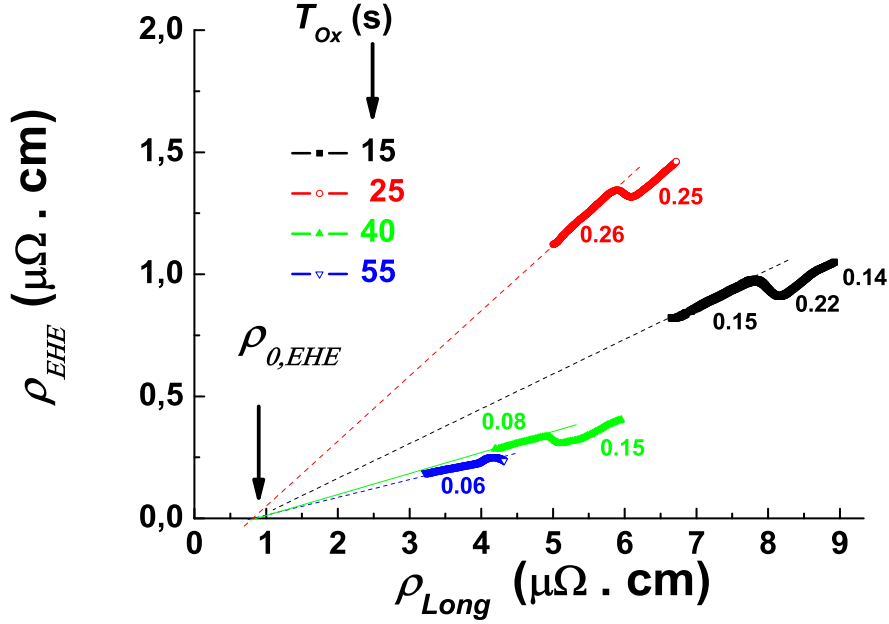


Figure IV.22 – Résistivité Hall ρ_{EHE} en fonction de la résistivité longitudinale ρ_{Long} pour 4 tricouches Pt/Co/AlO_x brutes de dépôt et oxydées à un temps d'oxydation T_{Ox} compris dans la gamme (15-25-40-55)s. Des régimes de type "skew scattering" sont mis à nus ($\rho_{EHE} \sim a \rho_{Long}$) avec des pentes a indiquées sur les courbes variables suivant la gamme de température et de temps d'oxydation.

$\rho_{Long} < 2 \mu\Omega \text{ cm}$) [NSO⁺10], régime dit de haute conductivité. On mesure $\sigma_{Long} = (0.1-0.3) 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (soit $\rho_{Long} = (3-9) \mu\Omega \text{ cm}$) pour nos tricouches d'après Fig. IV.22, du même ordre de grandeur que $\rho_{Long} = 10 \mu\Omega \text{ cm}$ pour SiO₂ dans Ni [GMF⁺04], ou encore $\rho_{Long} = 1 \mu\Omega \text{ cm}$ [SOT09] pour un alliage massif de CoFe. Par ailleurs, pour un mécanisme de transport par "side jump" où ρ_{EHE} varie linéairement avec le carré de ρ_{Long} , nous avons $\sigma_{Long} < 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (ou $\rho_{Long} > 100 \mu\Omega \text{ cm}$). Il s'agit de matériaux désordonnés ou d'oxydes. Ce qui n'est clairement pas le cas pour nos échantillons au vu de nos valeurs de conductivité et de résistivité.

(ii) Le coefficient de proportionnalité a entre ρ_{EHE} et ρ_{Long} semble diminuer avec le temps d'oxydation. En fait ce coefficient est appelé paramètre de diffusion ("skewness parameter", asymétrie de diffusion). Dans le papier suivant [GMK⁺02], les auteurs ont montré que a diminue lorsque la qualité d'un film de Ni était moins importante, avec $\rho_{EHE}(\rho_{Long} \sim 0) \sim 0$. On peut alors suspecter un tel scénario dans nos tricouches, le plasma d'oxygène diminue la qualité de la couche de Co en terme de rugosité, de densité et de défauts. D'ailleurs en extrapolant Fig. IV.22 à $\rho_{Long} = 0$, on trouve une résistivité résiduelle $\rho_{0,EHE} \sim 0.9 \mu\Omega \text{ cm}$.

Après avoir détaillé les résultats structuraux, magnétiques et de transport de tricouches brutes de dépôt dans lesquelles le paramètre clef de dépôt était le temps d'oxydation, nous abordons dans la partie suivante un second paramètre additionnel tout aussi important, la température de recuit T_{Ann} .

Tricouches Pt/Co/ AlO_x à temps
d'oxydation et température de recuit
variables

Dans cette partie, de la même manière que pour la partie précédente consacrée aux tricouches brutes de dépôt, on procède à la caractérisation structurale (XRR, EXAFS, XANES) des mêmes échantillons oxydés à $T_{Ox}=[15-60]$ s, mais recuits à différentes températures T_{Ann} . Ici, T_{Ann} varie entre 150 et 450°C. Puis, les propriétés magnétiques par Effet Hall Extraordinaire(EHE) et magnétométrie SQUID, et de transport (longitudinal et EHE), sont détaillées par la suite à la lumière de ces résultats structuraux. Il faut rappeler qu'ici que le recuit est opéré dans une enceinte sous vide secondaire uniquement dédié, soit sous de relatives bonnes conditions. Dans la suite du manuscrit, $T_{Ann}=20^\circ\text{C}$ désigne la tricouche brute de dépôt.

9 Description topologique et morphologique par réflectivité X spéculaire

9.1 Évolution des franges de Kiessig

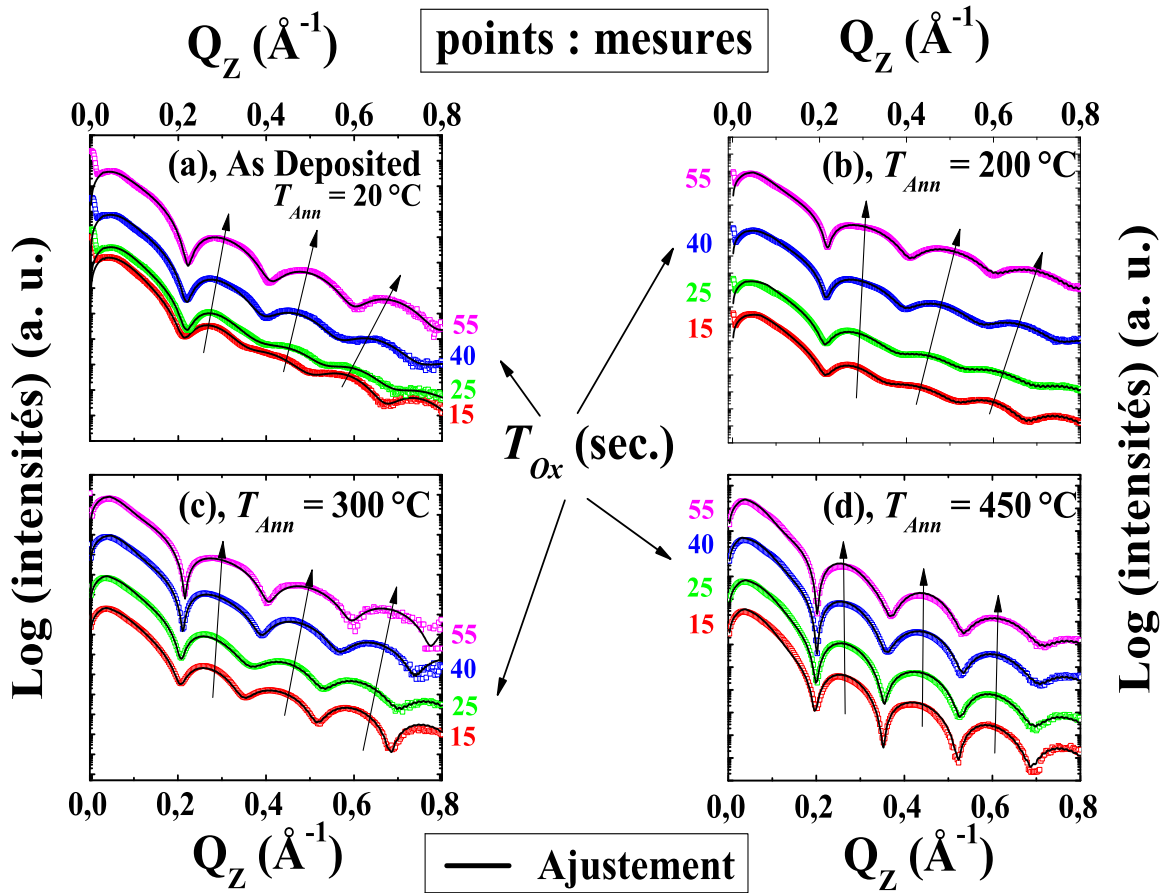


Figure IV.23 – Réflectivité spéculaire des rayons X (points noirs) et ajustements (lignes continues) de Pt/Co/AlO_x oxydées durant $T_{Ox}=(15-25-40-55)$ s et brutes de dépôt [(a)], et recuites à $T_{Ann}=[200^\circ\text{C}, (b); 300^\circ\text{C}, (c); 450^\circ\text{C}, (d)]$. Les courbes sont décalées verticalement pour plus de clarté, et les ajustements sont réalisés en utilisant le logiciel Leptos de Bruker AXS [LEP04]. Notez l'évolution de la forme et la position des franges de Kiessig lorsque T_{Ox} et T_{Ann} varient (voir les flèches).

Ces mesures de XRR ont été faites dans les mêmes conditions que celles présentées précédemment (mesures brutes de dépôt), *i. e.* que seule la mesure spéculaire est présentée ici avec soustraction du bruit de fond. Sur la [figure IV.23](#), on présente seulement les courbes typiques de XRR des échantillons oxydés à 4 temps d'oxydation T_{Ox} . Pour rappel, ces 4 échantillons correspondent aux états magnétiques typiques : Sous oxydé pour $T_{Ox}=15$ s, anisotropie planaire ; $T_{Ox}=25$ s correspondant à la transition planaire/perpendiculaire ; $T_{Ox}=40$ s donnant un maximum de PMA ; et enfin suroxydé à $T_{Ox}=55$ s induisant un maximum de couplage FERRO/ANTIFERRO. Toutefois, on présentera par la suite l'ensemble des résultats de toute la série (ajustements des épaisseurs, densités et rugosité). Les mêmes procédures itératives et méthodologiques [\[Par54\]](#), décrites dans la partie précédente, ont été suivies pour réaliser les ajustements entre les modèles théoriques et mesures expérimentales. Les ajustements apparaissant sur cette figure sont en trait continu. En fait, l'effet thermique commence à induire des modifications sur ces courbes seulement à partir de $T_{Ann}=250^\circ C$ (courbes non montrées), avec la formation progressive de franges bien prononcées et décalées en position.

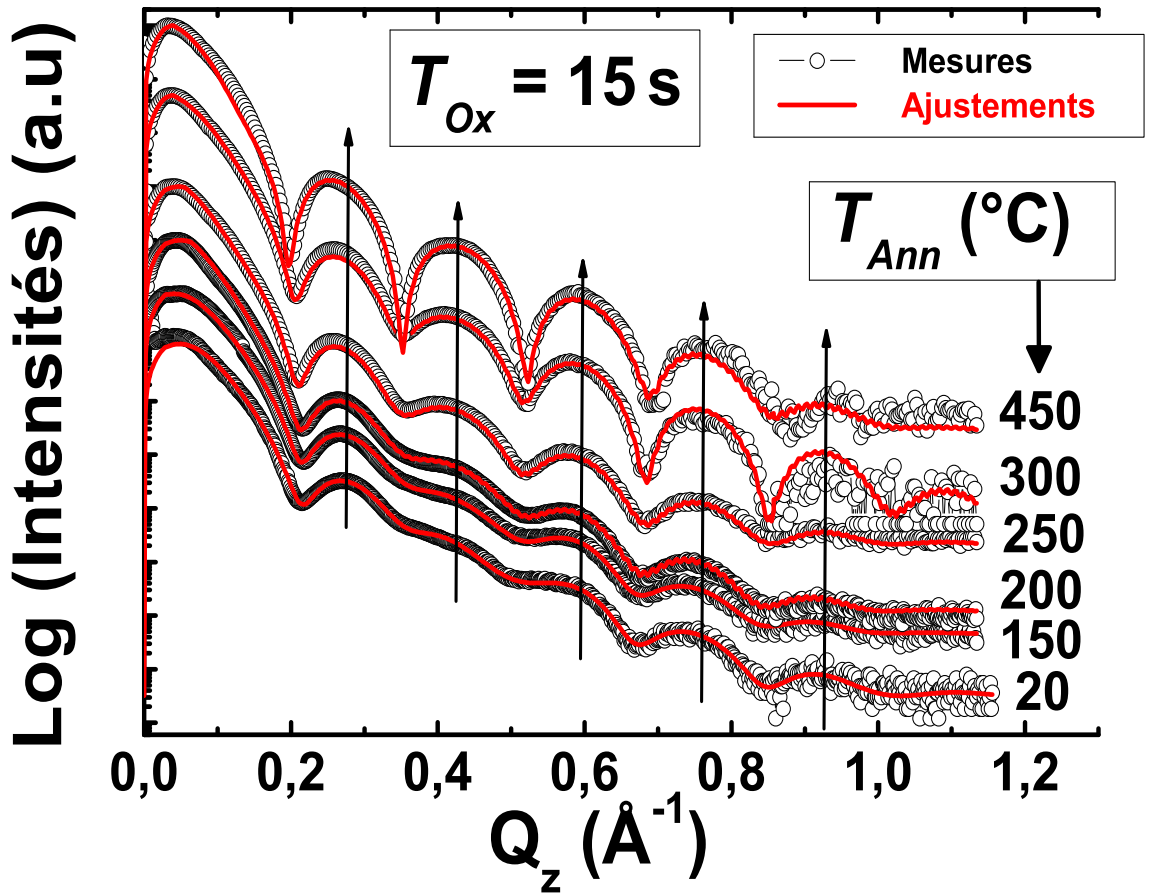


Figure IV.24 – Mesures de réflectivité spéculaire aux rayons X (points) et ajustements (traits) de tricouches Pt/Co/AlO_x oxydées à $T_{Ox}=15$ s, brute de dépôt et recuites à T_{Ann} dans l'intervalle $[(150-200-250-300-450)^\circ C]$. Remarquez l'évolution des franges de Kiessig avec T_{Ann} .

Nous observons, en outre que le temps d'oxydation T_{Ox} induit un déplacement de la position des franges Kiessig, du moins pour les températures modérées de recuit, comme indiquées par les flèches sur la [figure IV.23](#). Pour la température $T_{Ann} \sim 300^\circ C$, les courbes

semblent tendre vers un même profil indépendamment de T_{Ox} jusqu'à avoir une allure quasi superposable à $T_{Ann}=450^\circ\text{C}$. L'explication probable est la réduction des épaisseurs des couches métalliques (Co et Al) en raison de l'apparition des couches CoO et AlO_x (comme vu avec l'étude des échantillons bruts de dépôt [FGO⁺09]). Une autre façon de présenter les mesures XRR est de fixer le temps d'oxydation et de faire varier la température de recuit [voir Fig IV.24]. On a représenté sur ce même graphe les mesures XRR spéculaires de l'échantillon oxydé à 15 s. Le profil de réflectivité révèle aussi une modification de la composition des couches, notamment à haute température de recuit. Le changement se manifeste à l'interface de chacune des couches avec le recuit thermique T_{Ann} et améliore le caractère "couche" de la multicouche. C'est-à-dire que les interfaces inférieures et supérieures sont améliorées avec l'apport thermique. Ainsi la forme des franges de Kiessig et leur position, toutes deux évoluant avec T_{Ann} , indiquent qu'un ajustement des données pourraient donner des informations chimiques et topologiques sur nos tricouches. Ce qui conduirait en ligne de mire à un probable lissage des interfaces lorsque T_{Ann} augmente (diminution de la rugosité).

De la même manière que pour les échantillons bruts de dépôt (section 3.3), l'architecture de départ de la multicouche pour l'ajustement est la suivante : Pt/Co/Al/ AlO_x à faibles T_{Ox} et T_{Ann} . La seconde structure possible est Pt/Co/CoO/ AlO_x en raison de l'arrivée de l'oxygène sur la couche de Co. Le temps d'oxydation correspondant à la première formation d'une couche d'oxyde de Co est T_{Ox}^* , temps estimé à partir des meilleurs ajustements ($T_{Ox}^*=40$ s pour les tricouches brutes de dépôt). La densité et l'épaisseur des couches Co et Pt ont également été initialement fixées à leurs valeurs nominales (massif) au début de l'ajustement, puis relâchées seulement lorsque l'accord est figé. De tous ces ajustements, il a été possible d'extraire les paramètres intrinsèques de chaque couche : Épaisseur Th , densité ρ , et rugosité r.m.s σ .

9.2 Évolution de l'interface avec le recuit

Pour chaque courbe ajustée (Fig. IV.23), sont extraits les trois paramètres caractéristique de chaque couche que nous avons tracés en fonction de la température de recuit à T_{Ox} fixé : l'épaisseur Th (Fig. IV.25), la densité ρ (Fig. IV.26) et la rugosité r.m.s σ [Fig IV.27(c) et (d)]. Les couches considérées sont le Co, Al, AlO_x et CoO. Ces résultats sont commentés en séparant le régime des faibles [$T_{Ox}=(15-25)$ s] et forts [$T_{Ox}=(40-55)$ s] temps d'oxydation.

1. Pour les temps d'oxydation modérés [$T_{Ox}=(15-25)$ s], la diminution de $Th(\text{Al})$ est accompagnée d'une augmentation de $Th(\text{AlO}_x)$ avec T_{Ann} sensiblement de la même façon. Le même comportement est constaté pour le couple $\{\text{Co}, \text{CoO}\}$ mais pour des températures de recuit suffisantes où toute la couche d'Al est oxydée, ce qui signifie que l'on commence à oxyder la Co. Cela a lieu pour $T_{Ann} \geq 300^\circ\text{C}$, et cela même pour $T_{Ox}=15$ s. Cela est dû au fait simplement que la couche d'Al est oxydée avant celle de Co. La couche d'Al oxydée résulte probablement de la diffusion (et de la réorganisation) d'oxygène facilitées par le recuit thermique. Dans le même temps, l'épaisseur de Co chute rapidement au profit de celle de CoO. Pour ces faibles T_{Ox} [(15-25) s], un changement d'une phase mixte de $\{\text{Al}, \text{AlO}_x\}$ à une couche unique d' AlO_x est établie lorsque l'on augmente progressivement T_{Ann} dans la gamme (20-300) $^\circ\text{C}$, suivi à $T_{Ann} = 300^\circ\text{C}$ d'un changement d'une couche unique de Co à un couple $\{\text{Co}, \text{CoO}\}$.

2. Pour des valeurs de $T_{Ox}=(40-55)$ s, aucune couche d'Al pure est décelée pour toutes

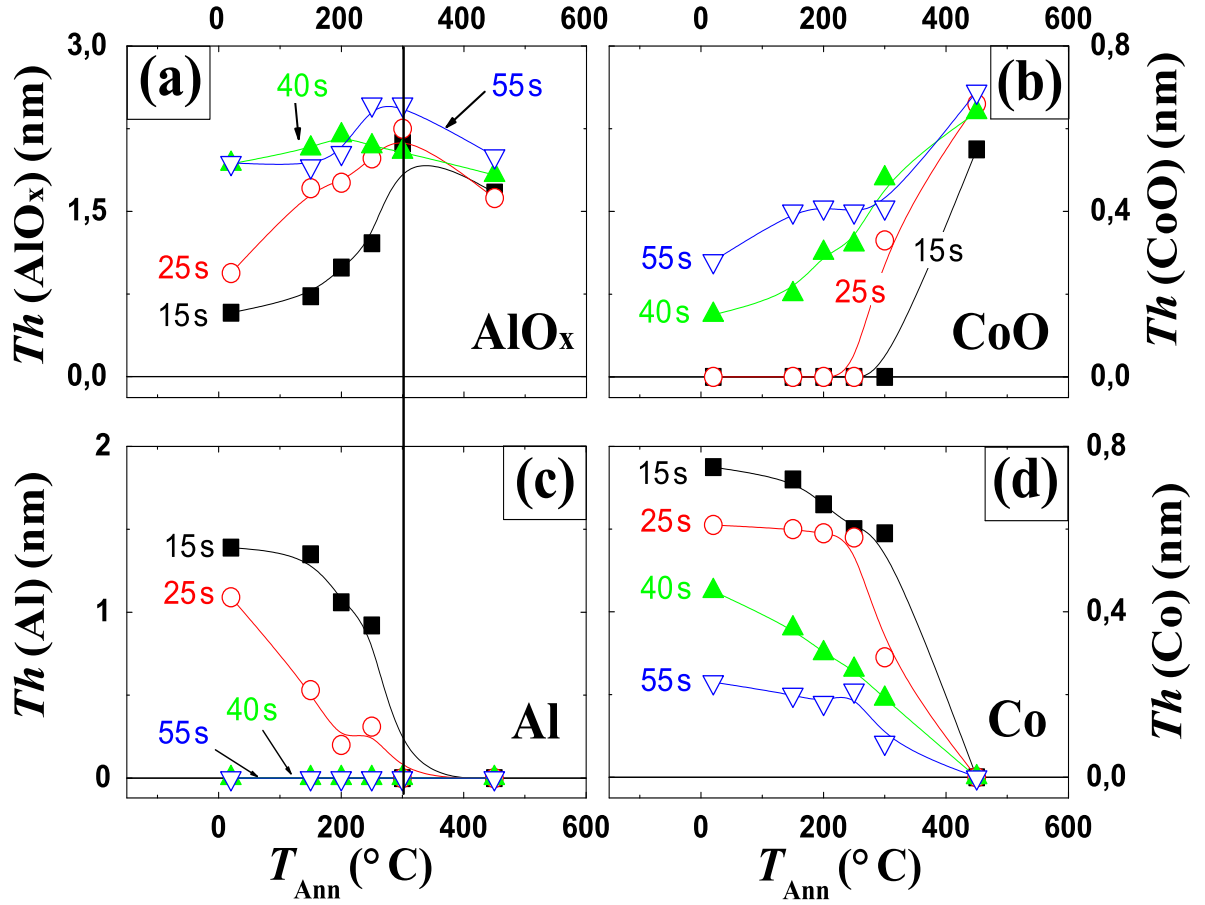


Figure IV.25 – Dépendance thermique des ratios Th (liés à l'épaisseur et la densité) des couches de la série Pt/Co/ AlO_x oxydée à $T_{Ox}=[15-25-40-55]$ s et recuite à $T_{Ann}=[150-400]^\circ\text{C}$ pour les couches suivantes : AlO_x [en haut à gauche, (a)], CoO [en haut à droite, (b)], Al [en bas à gauche, (c)] et Co [en bas à droite, (d)]. $T_{Ann}=20^\circ\text{C}$ désigne la tricouche brute de dépôt.

températures de recuit (même sans recuit comme vu dans la partie précédemment). Et le maximum d'épaisseur d' AlO_x apparaît pour $T_{Ann}=300^\circ\text{C}$ et $T_{Ox}=(40-55)$ s [voir la ligne verticale sur Fig. IV.25(a) et (c)]. Dans le même temps, la couche de Co persiste (ce qui est primordial pour le caractère ferromagnétique de la structure) et coexiste avec la couche de CoO . Pour ce régime de T_{Ox} , l'épaisseur Th de Co est sensiblement abaissée par rapport à celle d'une tricouche oxydée à plus faible T_{Ox} [(15-25) s]. Le front d'oxydation atteint la couche de Co , même à basse température de recuit. La quantité d'oxygène apportée à la couche d' Al est suffisante pour induire une phase de CoO .

L'analyse de la densité (deuxième paramètre déduit des ajustements de données XRR) montre que ce paramètre est tout aussi sensible que l'épaisseur (voir fig. IV.26). Ainsi, la densité d' AlO_x atteint la valeur nominale [$\rho(\text{AlO}_x)=3.98 \text{ g/cm}^3$] pour $T_{Ann} \approx 450^\circ\text{C}$ et quelque soit le temps d'oxydation, comme représenté sur la figure IV.26(a). Tandis que les densités de Co , Al , CoO sont faiblement dépendantes de T_{Ann} [Fig. IV.26(a) et (b)]. Pour T_{Ann} et T_{Ox} variables, la densité d' AlO_x est croissante avec ces deux paramètres comme attendu car on fabrique de plus en plus d'alumine, comme observé aussi pour l'épaisseur [$Th(\text{AlO}_x)$, Fig. IV.25(a)]. On remarque aussi la faiblesse de la densité de CoO par rapport à la valeur du massif (6.43 g/cm^3) à cause de l'inhomogénéité du front

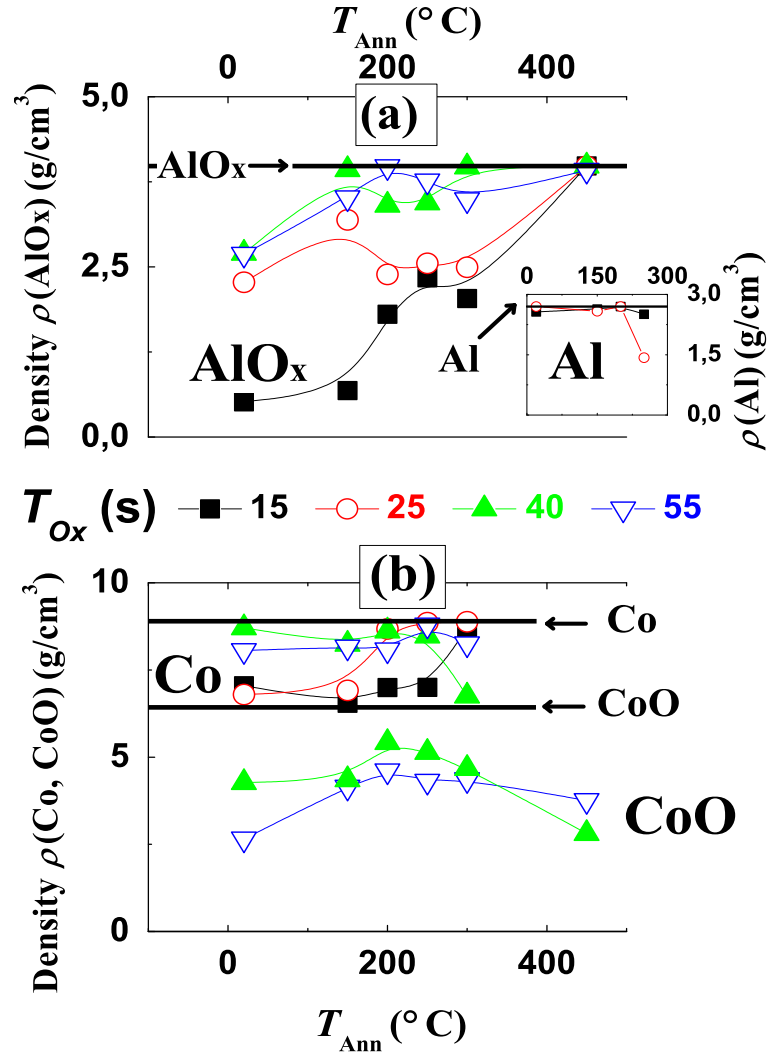


Figure IV.26 – Évolution thermique de la densité ρ des couches de la série Pt/Co/ AlO_x oxydée à $T_{Ox}=[15-25-40-55]$ s et recuite à $T_{Ann}=[150-400]^\circ\text{C}$ pour les couches suivantes : AlO_x et Al (a), Co et CoO (b). Les traits continus horizontaux représentent les densités nominales. $T_{Ann}=20^\circ\text{C}$ désigne la tricouche brute de dépôt.

d'oxydation qui provoque une couche de CoO peu dense (car Al s'oxyde avant le Co). Un résultat remarquable est la forte valeur de la densité de Co à $T_{Ox}=40$ s qui est proche de la valeur nominale d'un massif (8.9 g/cm^3) quelque soit T_{Ann} . En outre, pour $T_{Ox}=40$ s et $T_{Ann}=300^\circ\text{C}$, les densités de Co et d' AlO_x sont remarquables et stables. D'un point de vue qualitatif, nos résultats rejoignent ceux de la littérature. Une augmentation de l'épaisseur et de la densité avec le temps d'oxydation plasma pour une couche d'alumine supérieure ont été observés par Quade et al. [QW99], pour une multicouche $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3(1 \text{ nm})/\text{Al}(32-59 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(2 \text{ nm})$. Par ailleurs, une augmentation de la densité d'alumine d'épaisseur 40 nm est déduite via l'analyse XRR, lorsque des structures $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ sont exposés à un recuit ($20-1000^\circ\text{C}$) [CMB⁺09].

À ce stade, il est difficile d'exprimer les valeurs de T_{Ox}^* , temps correspondant à la disparition totale d' Al et l'apparition de CoO . Car les paramètres déduits de l'ajustement à partir des données XRR doivent être analysés en fonction de T_{Ox} , et il nous faut tenir

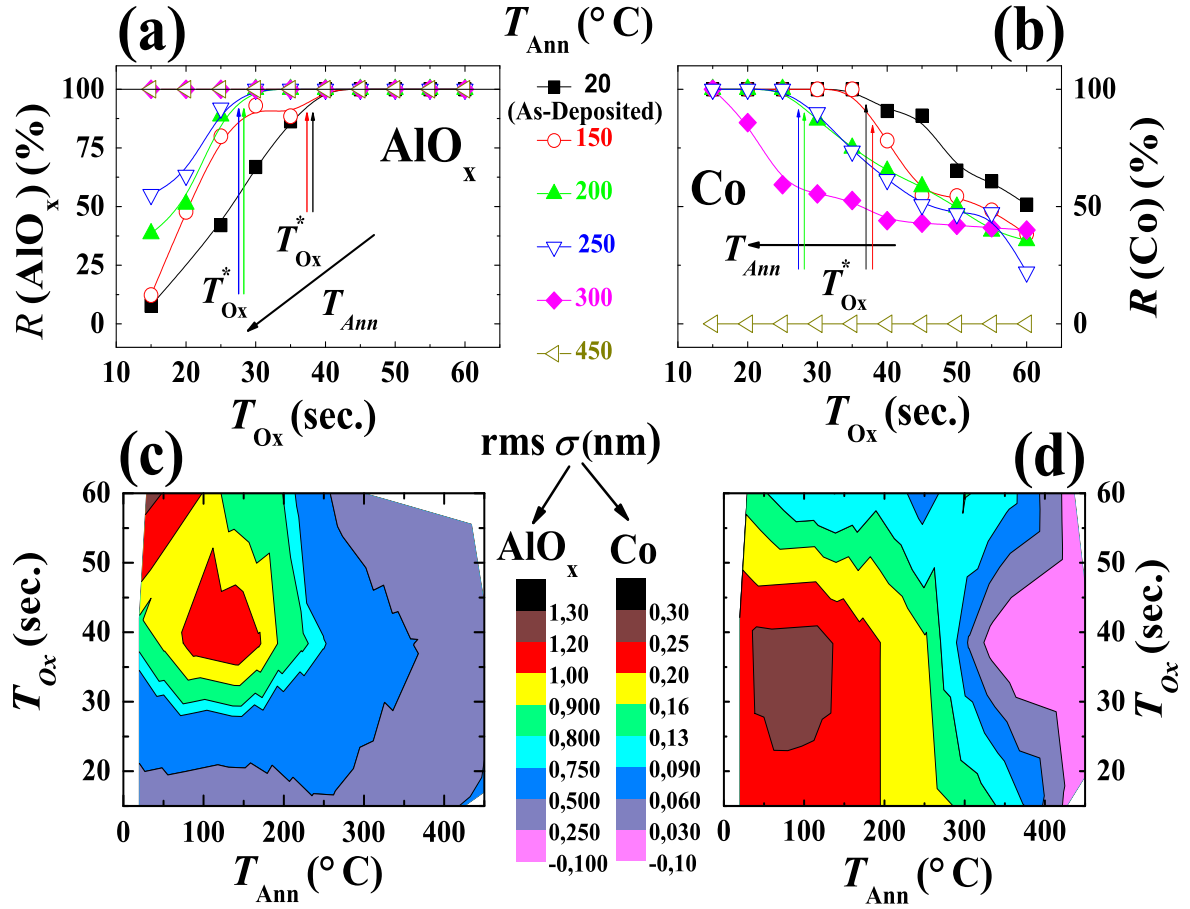


Figure IV.27 – Ratios des épaisseurs de AlO_x [$R(AlO_x)$, (a)], et de Co [$R(Co)$, (b)], calculé à partir de paramètres déduits d'ajustements de courbes XRR en fonction à la fois de T_{Ox} et de T_{Ann} . Les flèches verticales indiquent l'apparition de CoO et l'oxydation complète de la couche d'Al à partir de T_{Ox}^* . Cartographie de la rugosité rms de AlO_x [$\sigma(AlO_x)$, (c)], et de Co [$\sigma(Co)$, (d)] pour les mêmes échantillons, l'échelle étant en nm. $T_{Ann}=20^\circ\text{C}$ désigne la tricouche brute de dépôt.

compte simultanément des divers paramètres structuraux. Afin d'améliorer la compréhension de ces résultats, les deux paramètres Th et ρ sont combinés dans une même expression, comme lors de l'analyse des échantillons bruts de dépôt. Et les ratios R d'Al [Eq. IV.1] et d' AlO_x [Eq. IV.2] sont à nouveau utilisés, comme dans la partie des échantillons bruts de dépôt. Les évolutions de la $R(AlO_x)$ et $R(Co)$ avec T_{Ox} pour différentes températures de recuit sont représentées sur Fig. IV.27(a) et Fig. IV.27(b) respectivement. A partir de Fig. IV.27(a), nous lisons les valeurs de T_{Ox}^* qui sont rassemblées dans le tableau IV.2. Nous constatons que T_{Ox}^* diminue à mesure que T_{Ann} augmente. Autrement dit, plus la température de recuit augmente, moins il ne faut d'oxygène pour fabriquer de l'alumine. Le recuit favorise la fabrication de l'alumine même pour une quantité faible d'oxygène, comme si l'oxygène migrerait vers l'aluminium. On reviendra sur cet aspect un peu plus loin en tenant compte des différents résultats structuraux (XRR et EXAFS).

En ne se concentrant que sur les ratios R de Co et AlO_x (ce qui signifie pour l'instant que l'on tient pas compte de la rugosité), les valeurs des paramètres structuraux (T_{Ox} et T_{Ann}) pour l'optimisation des couches d'alumine et de Co peuvent être déterminées : Une maximisation de $\rho(AlO_x/[Co])$ et $Th(AlO_x/[Co])$ associée à une minimi-

IV.9 Description topologique et morphologique par réflectivité X spéculaire

sation de $\rho(\text{Al}/[\text{CoO}])$ et $Th(\text{Al}/[\text{CoO}])$ sont extraits d'après Fig. IV.27(a) et IV.27(b). Ces optimisations des couches ferromagnétique et d'oxyde ont lieu pour $T_{Ox} \leq 40$ s et $T_{Ann} \geq 300^\circ\text{C}$. Dans une deuxième approximation, on tient également compte de la rugosité σ des couches déduite des ajustements de XRR. Ces rugosités sont comparables à l'épaisseur des couches, comme indiqué dans Fig. IV.27(c) et Fig. IV.27(d). Par exemple, $\sigma(\text{AlO}_x) \approx 0.87$ nm et $\sigma(\text{Co}) \approx 0.31$ nm, tandis que $Th(\text{AlO}_x) \approx 1.68$ nm et $Th(\text{Co}) \approx 0.58$ nm pour $T_{Ox} = 35$ s et $T_{Ann} = 150^\circ\text{C}$. Ainsi la rugosité atteint 53% et 52% des épaisseurs de Co et AlO_x respectivement. Pour le régime des faibles recuits, la rugosité de la couche d' AlO_x passe par un maximum à $T_{Ox} = 40$ s, tandis que celle du Co semble diminuer progressivement (car disparition du Co au profit de son oxyde), comme représentés sur Fig. IV.27(c) et Fig. IV.27(d). L'effet d'oxydation augmente ainsi la rugosité de la couche supérieure, du moins pour T_{Ann} modérée. Tandis que l'apport du recuit thermique réduit la rugosité jusqu'à la stabiliser. Globalement, la rugosité semble se stabiliser pour le régime des hautes T_{Ann} . Les valeurs de σ sont constantes quelque soit T_{Ox} pour $T_{Ann} \approx 300$ - 450°C . D'ailleurs, toujours pour le régime des forts T_{Ann} , les valeurs d'épaisseurs et de densité atteignent des valeurs très proches quelque soit T_{Ox} . Les valeurs typiques d'épaisseurs Th et rugosités σ sont donnés pour $T_{Ox} = T_{Ox}^*$ dans le tableau IV.2. En augmentant T_{Ann} , le ratio σ/Th est abaissé, ce qui signifie une diminution de la rugosité et une préservation de l'épaisseur. En conséquence, le processus de recuit conduit à un lissage de couches d'épaisseur conservée. De même, Raju et al. [RCP11] ont établi une réduction de la rugosité à l'interface CoFe/MgO en faisant varier la température de croissance (75 à 250°C), à partir de mesures et de ajustements XRR spéculaires et de diffus. Une amélioration de l'interface CoFeB(3 nm)/ AlO_x (1.2 nm), par une réduction de rugosité, a été également conclu à partir d'expériences de diffraction en incidence rasante lorsque qu'un recuit a été effectué entre 20 et 400°C [PLT+06].

À notre connaissance, des études XRR systématiques portant sur de nanostructures magnétiques combinant des couches ferromagnétiques et oxydées, lorsque le temps d'oxydation et la température de recuit sont variables, sont étonnamment rares dans la littérature. Des études ponctuelles de XRR pour certains échantillons bruts de dépôt (et non une série complète) avec différents temps d'oxydation [BHT+02, HI95, LW02], et pour certains échantillons recuits (et non une série complète) à temps d'oxydation donné [VWT+09], ont été publiées. Les références précédemment citées font appel à un nombre total d'échantillons (noté X) dont certains présentent des courbes ajustées (nombre $Y \leq X$), ce qui conduit à un couple [X, Y]. On trouve [4,1], [6,2], [2, 1] et [3,3] pour respectivement (Co/ AlO_x /NiFe) [BHT+02], (CoFe/CoFeO) [HI95] et (NiFe/ AlO_x) [LW02], et multicouches (CoFeB/MgO) [VWT+09]. Dans notre cas, la série des nanostructures analysée est plus complète. Le nombre d'échantillons est étendu à 10 via le temps d'oxydation T_{Ox} . Et pour chaque valeur de T_{Ox} , différentes températures de recuit sont appliquées, ce qui conduit à un nombre total d'échantillons de 6. Pour les différents couples de valeurs (T_{Ox} , T_{Ann}), les données expérimentales et ajustements sont systématiquement présentés. Ce qui conduit à un couple de [X, Y]=[10, 10] et [X, Y]=[6, 6] pour respectivement T_{Ox} et T_{Ann} variables.

IV.9 Description topologique et morphologique par réflectivité X spéculaire

Tableau IV.2 – Paramètres déduits de ajustements XRR en fonction de la température de recuit T_{Ann} et du temps d'oxydation T_{Ox} de tricouches Pt/Co/AlO_x : 1) T_{Ox}^* : temps d'oxydation où apparaît pour la première fois une couche d'oxyde de Co et donc une couche d'Al totalement oxydée 2) Couple d'épaisseur Th et de rugosité σ pour Co et AlO_x. Ces mêmes couples de valeurs sont donnés pour un échantillon idéal oxydé à $T_{Ox}=40$ s et recuit à $T_{Ann}=300^\circ\text{C}$.

T_{Ann} ($^\circ\text{C}$)	T_{Ox}^*	Th (Co/AlO _x)(nm)	σ (Co/AlO _x)(nm)
20-150	40	0.45-0.36/1.93-2.07	0.23-0.20/0.82-1.20
200-250	30	0.45-0.40/2.14-2.17	0.24-0.21/0.98-0.73
≥ 300	15	0.59/2.12	0.16/0.44
300	$T_{Ox}=40$ s	0.45-0.36/1.93-2.07	0.06-0.65

9.3 Bilan de mesures XRR sur Pt/Co/AlO_x à température de recuit variable

D'un point de vue chimique et morphologique, les caractéristiques structurales par réflectivité spéculaire de rayons X montrent que $T_{Ann} \sim 300^\circ\text{C}$ et $T_{Ox} \sim 40$ s constituent le meilleur choix de demi-jonction tunnel Pt/Co/AlO_x. Pour une telle technostruture, de densités et épaisseurs convenables, couplés à de faibles rugosités, sont estimées pour le Co et l'AlO_x à partir de ajustements XRR. Le deuxième résultat important est le fait que les paramètres tendent à des valeurs comparables pour $T_{Ann}=450^\circ\text{C}$ quelque soit le temps d'oxydation. Ce point sera détaillé dans la section suivante consacrée aux mesures d'absorption des rayons X (apparition d'un alliage CoPt par le recuit). En conséquence, ces résultats apportent de nouvelles connaissances sur la caractérisation d'interfaces métal/oxyde. Cette étude détaillée par XRR pourrait être étendue aisément à de nombreuses investigations structurales combinant couches métalliques et oxydés (jonctions tunnel, MOS, MIM, ...).

10 EXAFS / XANES des tricouches Pt/Co/AlO_x recuites

On utilise les caractérisations EXAFS et XANES au seuil K du cobalt ($E=7709$ eV) pour suivre les modifications atomiques de nos couches sous l'effet combiné de recuit thermique ($T_{Ann} = 300^\circ$ et 450°C) et de l'oxydation sur nos tricouches. En rassemblant les résultats d'absorption X de tous les échantillons oxydés et recuits, il ressort que, pour une bonne compréhension des résultats, on les présente en séparant le régime des faibles temps d'oxydation [(15-25) s] et forts temps d'oxydation [(40-55) s]. Pour comparaison, on rajoutera les résultats des tricouches brutes de dépôt.

10.1 EXAFS

10.1.1 Effet thermique sur les échantillons à bas temps d'oxydation

Les figures IV.28(a) et IV.28(c) présentent les spectres de signaux d'absorption $\chi(E)$ des échantillons oxydés 15 s et 25 s et pour différents recuits thermiques. Il faut garder à l'esprit que pour les tricouches brutes de dépôt, l'oxydation du Co est faiblement décelée avec moins de 20% de Co oxydé (Voir section 4.1). L'effet thermique montre une légère augmentation de la raie blanche et une diminution légère de la période d'oscillations EXAFS. L'analyse de la transformée de fourrier [IV.28(b) et IV.28(d)] laisse apparaître le resserrement du pic principal E et l'augmentation simultanée du pic F. Le lecteur pourra se référer à la figure IV.6 donnant la forme de la TF du Co pur et des alliages CoPt, CoO et CoAl. Ainsi, ce pic E situé à $R \sim 2.11 \text{ \AA}$ est attribué aux liaisons Co-Co du Co pur alors que le pic F localisé à $R \sim 2.83 \text{ \AA}$ est référencé aux liaisons Co-Pt de l'alliage Co-Pt. Et aucunes fabrications d'alliages de type CoO (pic éventuel nommé D à $R \sim 1.52 \text{ \AA}$) ou Co-Al (localisé à $R \sim 1.23 \text{ \AA}$) ne semblent pas favoriser par le recuit thermique. Le resserrement du pic principal E pourrait être expliqué par une meilleure cristallisation de la couche ferromagnétique lors du processus thermique.

10.1.2 Effet thermique sur les échantillons à hauts temps d'oxydation

Nous présentons les mêmes courbes précédentes exceptées qu'il s'agit de tricouches oxydés à 40 s et 55 s. Ces deux échantillons bruts de dépôt possèdent une proportion d'oxyde de Cobalt importante ($>50\%$). Sur le signal EXAFS [Fig. IV.29(a) et Fig. IV.29(c)], le recuit à 300°C a un effet mineur sur la modification de la mesure de la tricouche brute de dépôt. On voit que le niveau de la raie blanche persiste à un même niveau. Ce qui montre la persistance de Co oxydé à $T_{Ann}=300^\circ\text{C}$. Toutefois, on note sur la TF [Fig. IV.29(b) et Fig. IV.29(d)] la diminution du pic D, caractéristique de liaisons Co-O, et l'augmentation légère du pic F spécifique de liaisons Co-Pt. Parallèlement, le pic E (Co-Co du Co pur) subsiste relativement dans les mêmes proportions que l'échantillon brut de dépôt. En poussant la température de recuit à 450°C , la TF et le spectre EXAFS diffèrent de ceux des tricouches recuites à une plus basse température (300°C) ou brute de dépôt. Par exemple, la raie blanche chute nettement et le pic D disparaît totalement pour les deux échantillons oxydés à 40 s et 55 s d'après Fig. IV.29(a-c) et Fig. IV.29(b-d) respectivement. En outre, la raie blanche semble se dédoubler (comme si il existait deux pics) d'ailleurs aussi pour les tricouches oxydées à T_{Ox} [(15-25) s] plus bas. On analysera de plus près ce

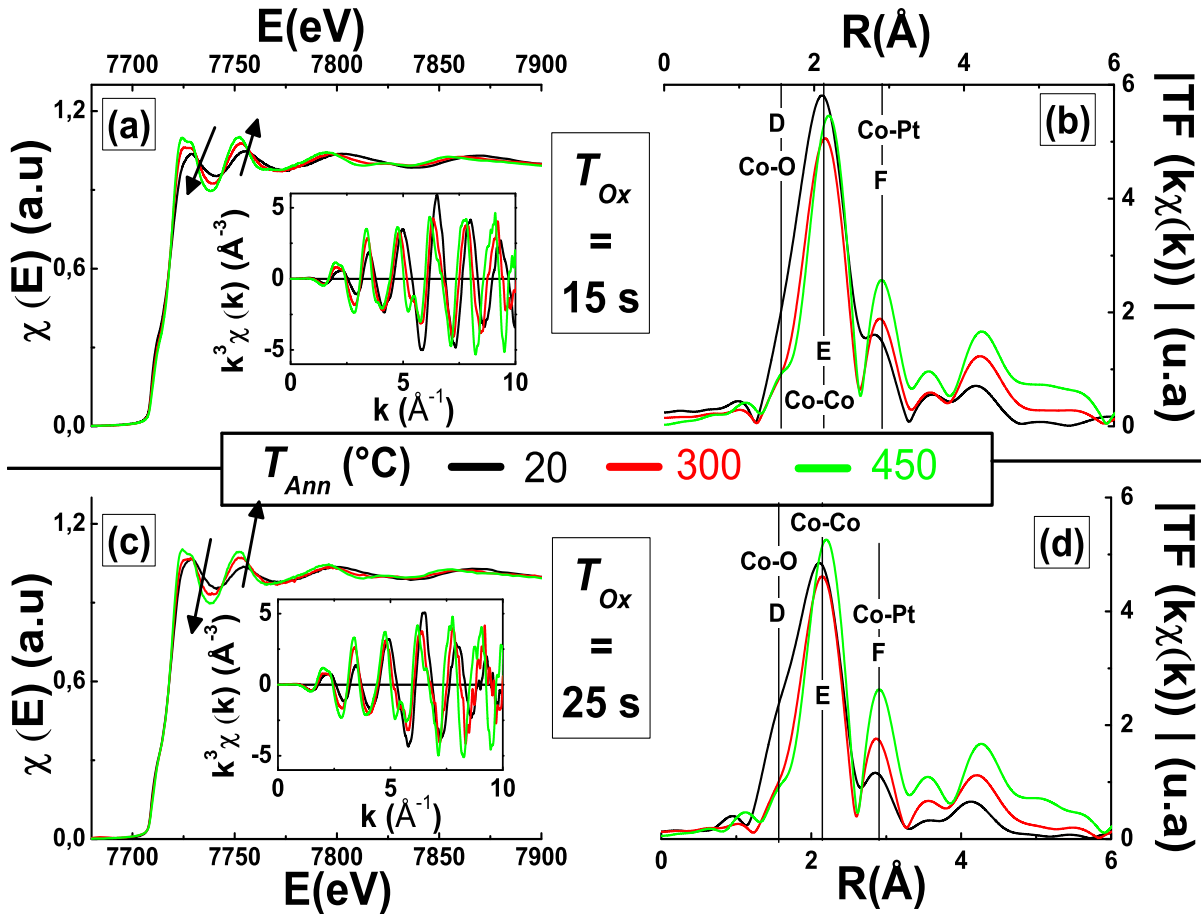


Figure IV.28 – (a) et (c) : Spectres EXAFS au seuil K du cobalt de tricouches Pt/Co/ AlO_x oxydées à T_{Ox} , brutes de dépôt et recuites à $T_{Ann}=(300-450)^\circ\text{C}$. En insert : Oscillations EXAFS $k^3\chi(k)$ dans l'espace des k ($\text{\AA}^{-1}$). (b) et (d) : Modules de la transformée de Fourier TF de spectres $k\chi(k)$ dans l'espace des R ($\text{\AA}$) de ces mêmes structures. (a) et (b) : $T_{Ox}=15$ s. (c) et (d) : $T_{Ox}=25$ s.

signal XANES à haute température de recuit à l'aide de simulations. La diminution de pic D au profit du pic F montre sans ambiguïté la désoxydation du Co, comme supposé initialement par [RMD⁺09], en raison de la formation de l'alliage de CoPt induit par le recuit.

En rassemblant les résultats EXAFS des 4 tricouches oxydées dans la gamme (15-55)s, tout se passe comme si à 450°C , tous les échantillons tendaient vers un même environnement au vu des mesures EXAFS, oscillations EXAFS et TF tous 3 identiques quelque soit T_{Ox} . Pour une telle température de recuit, le cobalt est fortement désoxydé en raison de la formation d'un alliage Co-Pt. Ainsi Co-Pt est favorisé au dépend des oxydes de Co (CoO et Co_3O_4). Néanmoins, Co-Pt peut se former à plus basse température de recuit si la quantité d'oxygène présente dans la tricouche est moins importante. Car il sera plus facile d'un point de vue température de recuit de former CoPt si il y a moins de liaisons CoO à casser. Ce qui est le cas pour les échantillons oxydés à (15-25) s où $T_{Ann}=300^\circ\text{C}$ suffit à créer l'alliage cobalt-platine. Il découle alors une densification des couches (densité importantes), un abaissement des rugosités et des épaisseurs de couches préservées, comme ce qui a été observé dans les résultats XRR. Il y a donc compétition entre oxydes de Co et alliage Co-Pt suivant les couples de valeurs ($T_{Ox}-T_{Ann}$). On s'intéressera de plus près

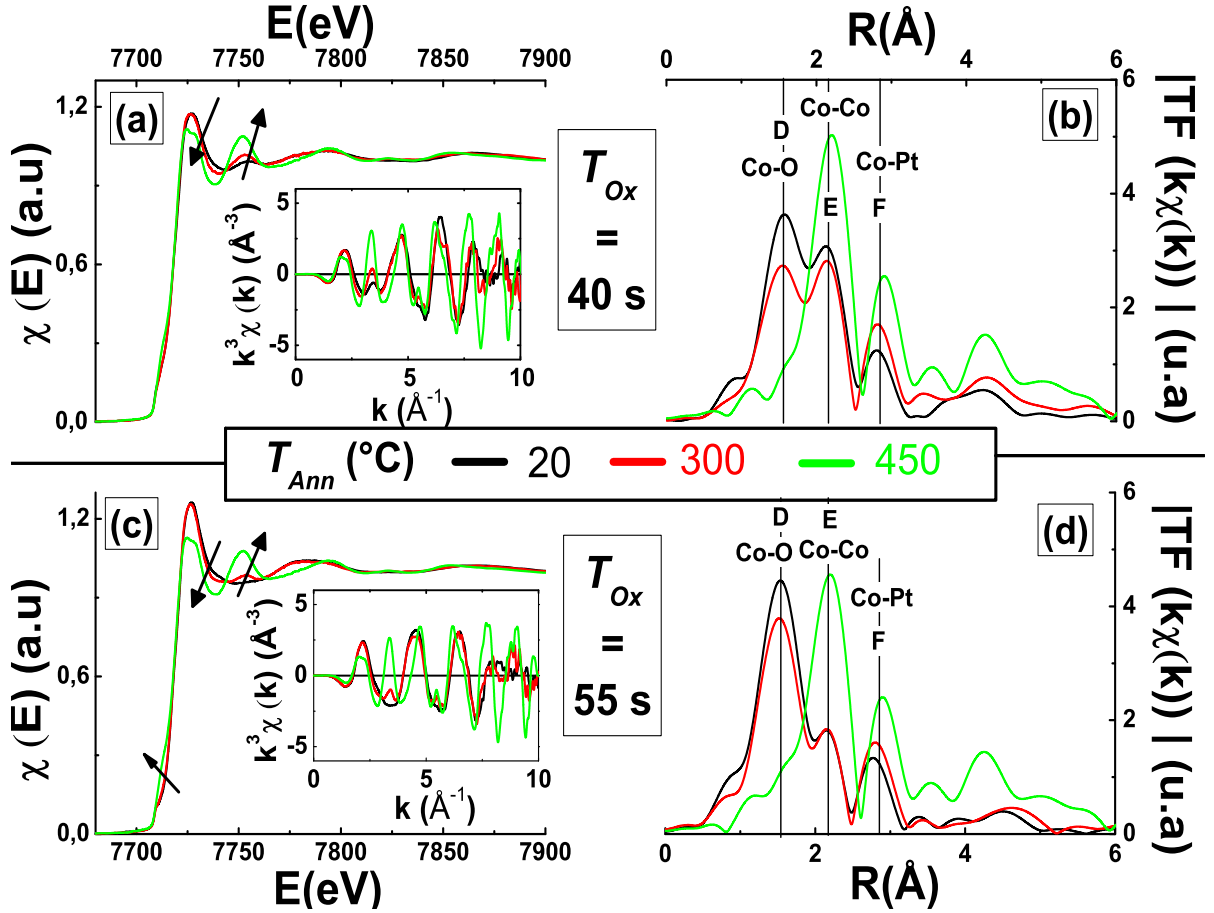


Figure IV.29 – (a) et (c) : Spectres EXAFS au seuil K du cobalt de tricouches Pt/Co/ AlO_x oxydées à T_{Ox} , brutes de dépôt et recuites à $T_{Ann}=(300-450)^\circ\text{C}$. En insert : Oscillations EXAFS $k^3\chi(k)$ dans l'espace des k ($\text{\AA}^{-1}$). (b) et (d) : Modules de la transformée de Fourier TF des spectres $k\chi(k)$ dans l'espace des R ($\text{\AA}$) de ces mêmes structures. (a) et (b) : $T_{Ox}=40$ s. (c) et (d) : $T_{Ox}=55$ s.

dans l'étude de XANES à la nature de cet alliage de CoPt, pour ainsi éclairer une les comportements magnétiques suivant le couple de valeurs (T_{Ox} - T_{Ann}) étudié.

Une autre façon de comprendre ces résultats est de tracer la TF de tricouches oxydées (dans la gamme 15-25-40-55 s) et à T_{Ann} fixé (300 et 450°C). C'est ce qui apparaît sur les figures IV.30(a) et IV.30(b) respectivement. On constate que les liaisons Co-oxygène (pic D) persistent à $T_{Ann}=300^\circ\text{C}$ uniquement pour les plus forts temps d'oxydation, 40 et 55 s. Et ce au détriment de liaisons Co-Co du Co pur (pic E). La température de recuit n'est pas suffisante pour briser les liaisons Co-oxygène nombreuses pour de telles tricouches sur-oxydées. Pour les plus faibles T_{Ox} (15-25 s), un alliage CoPt (pic F) est induit par ce recuit de 300°C car il y a peu de liaisons Co-O à rompre. Un recuit à plus haute température est alors suffisant pour favoriser une majorité de liaisons cobalt-platine donnant naissance à un alliage Co-Pt. Et ce même pour une grande quantité d'oxygène (55 s). On note encore une fois de façon remarquable l'unicité de la TF pour $T_{Ann}=450^\circ\text{C}$ pour T_{Ox} variable.

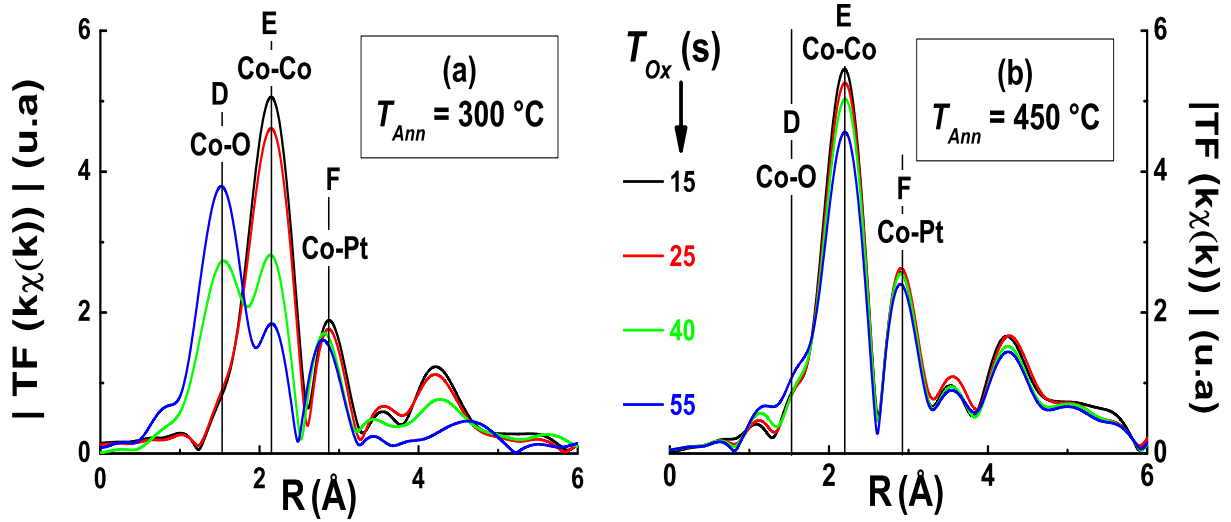


Figure IV.30 – Modules de Transformée de Fourier TF des spectres $k\chi(k)$ dans l'espace R (Å) de tricouches Pt/Co/AlO_x oxydées dans la gamme $T_{Ox}=(15-25-40-55)$ s et recuites à T_{Ann} . (a) : $T_{Ann}=300^{\circ}\text{C}$; (b) : $T_{Ann}=450^{\circ}\text{C}$. Notez l'évolution des pics D, E et F en fonction de T_{Ox} (transition de (CoO ou Co) à alliage CoPt).

10.2 XANES

Revenons aux profils EXAFS notamment dans la région XANES qui est extrêmement sensible aux natures chimiques et électroniques des espèces sondées. Comme il existe des liaisons de type Co-Co, Co-O ou Co-Pt suivant le couple de valeurs (T_{Ox} - T_{Ann}) étudié, cela aura une conséquence directe sur les spectres XANES. Comme tracés sur la [figure IV.31](#), une double bosse apparaît pour les tricouches faiblement oxydées [(15-25)s] dès une température de recuit de 300°C . Pour les tricouches brutes de dépôt à faibles T_{Ox} , un signal du Co avec environnement de Pt et Al est observé. Et il faut monter la température à 450°C pour les tricouches oxydées à plus hauts T_{Ox} [(40-55)s] pour que cette double bosse se voit. Pour ces tricouches sur-oxydées (brute de dépôt et recuite à 300°C), l'environnement d'oxygène autour du Co conduit à un spectre de Co oxydé classique. CoO empêche CoPt d'apparaître pour ces échantillons contenant beaucoup d'oxygène. Au passage, le pré-pic est également riche d'informations structurales. On constate bien que la formation de CoPt s'accompagne d'un affaissement du pré-pic à faible T_{Ox} (car passage de Co à CoPt), et d'un rehaussement de ce dernier à plus fort T_{Ox} (car passage de CoO à CoPt). La première oscillation est également mieux définie avec l'apparition de l'alliage CoPt. Ces deux caractéristiques sont indiquées par des flèches verticales sur la [figure IV.31](#).

La TF des spectres EXAFS nous a suggéré l'augmentation de pics de liaisons Co-Pt avec le recuit (T_{Ann}). Ce double saut pourrait-il être relié à l'alliage CoPt? Afin de répondre à cette question, et éventuellement de caractériser la nature chimique de l'alliage Co-Pt, on s'aide à nouveau de calculs *ab initio* FDMNES [\[Jol01\]](#). Or, Co et Pt sont miscibles et forment des solutions solides homogènes sur l'ensemble de la gamme de composition [\[SJCG88\]](#) (voir [Fig. I.9](#) du chapitre I section 5.3). Ces alliages suivant la quantité de Co et Pt qui s'associe, favoriseront un certain type de structure qui définira ses propriétés physiques (comme magnétiques, ce qui constitue nos motivations). Les principales

Matériau	Structure	K_u	M_s	T_C
		10^7 erg/cm^3	emu/cm^3	K
$\text{Co}_3\text{Pt } L1_2$	<i>Cubique</i> ^[1]	1-2	1100	1100
$\text{CoPt } L1_0$	<i>Tetragonale</i> ^[2]	2.83-4.9	800-1000	840
$\text{CoPt } A_1$	<i>f.c.c désordonnée</i> ^[3]	0.06		
$\text{CoPt}_3 L1_2$	<i>Cubique</i> ^[4]	0.1	340	510

Tableau IV.3 – Valeurs expérimentales de quelques grandeurs magnétiques de l’alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ à température ambiante. Type d’alliage avec sa structure cristallographique, la constante d’anisotropie, l’aimantation à saturation et la température de Curie. [1]=[HWR+93] ; [2]=[LLM+96, VS95, CG72] ; [3]=[MG66] ; [4]=[RSTH95].

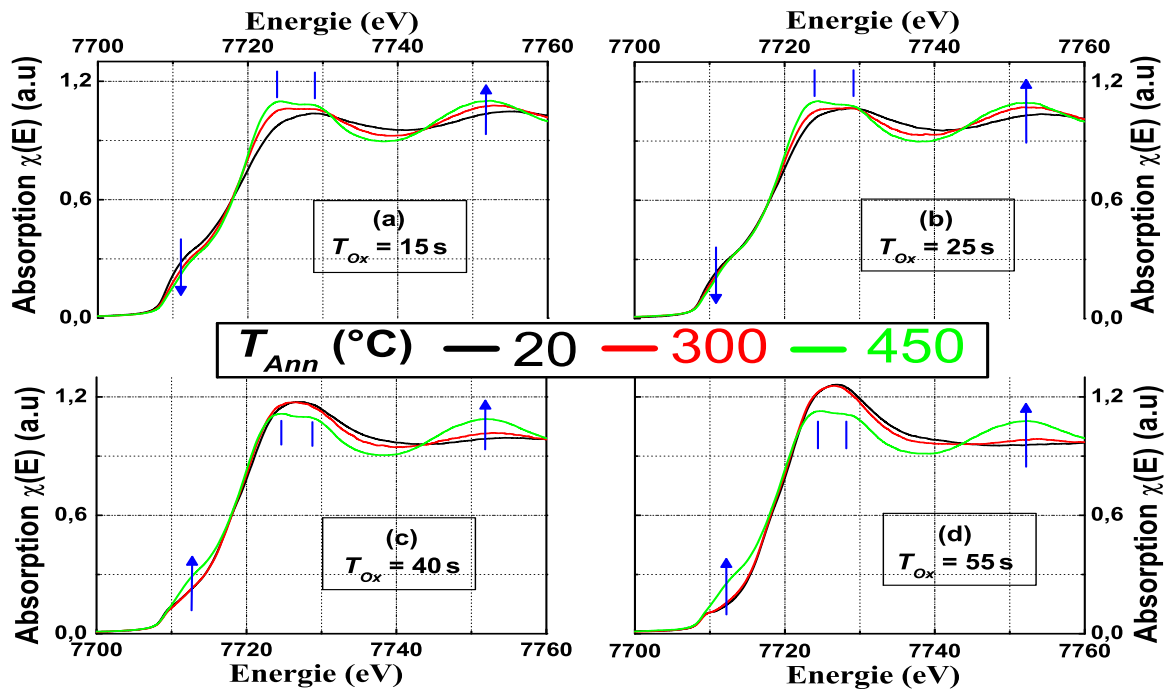


Figure IV.31 – Spectres XANES au seuil K du cobalt de tricouches Pt/Co/AlO_x oxydées à T_{Ox} [(15(a)-25(b)-40(c)-55(d))s] brutes de dépôt et recuites à T_{Ann} [(300-450)°C]. Notez l’apparition d’un double saut (2 traits verticaux), l’évolution du pré-pic et de la première oscillation après la raie blanche en fonction de T_{Ox} . Voir les flèches.

caractéristiques structurales et magnétiques de ces alliages (Co_3Pt , CoPt et CoPt_3) sont résumées dans le tableau IV.3. Le résultat des simulations FDMNES est rassemblé dans la figure IV.32 pour chacun de ces alliages. Les spectres XANES calculés sont à première vue proches des data des échantillons suffisamment recuits, avec la position du pré-pic ($\sim 7715.6 \text{ eV}$), la position de la raie blanche ($\sim 7725.5 \text{ eV}$) et la forme de la première oscillation (positionnée à $\sim 7751.5 \text{ eV}$). De façon plus fine, seule l’alliage $\text{Co}_3\text{Pt } L1_2$ présente

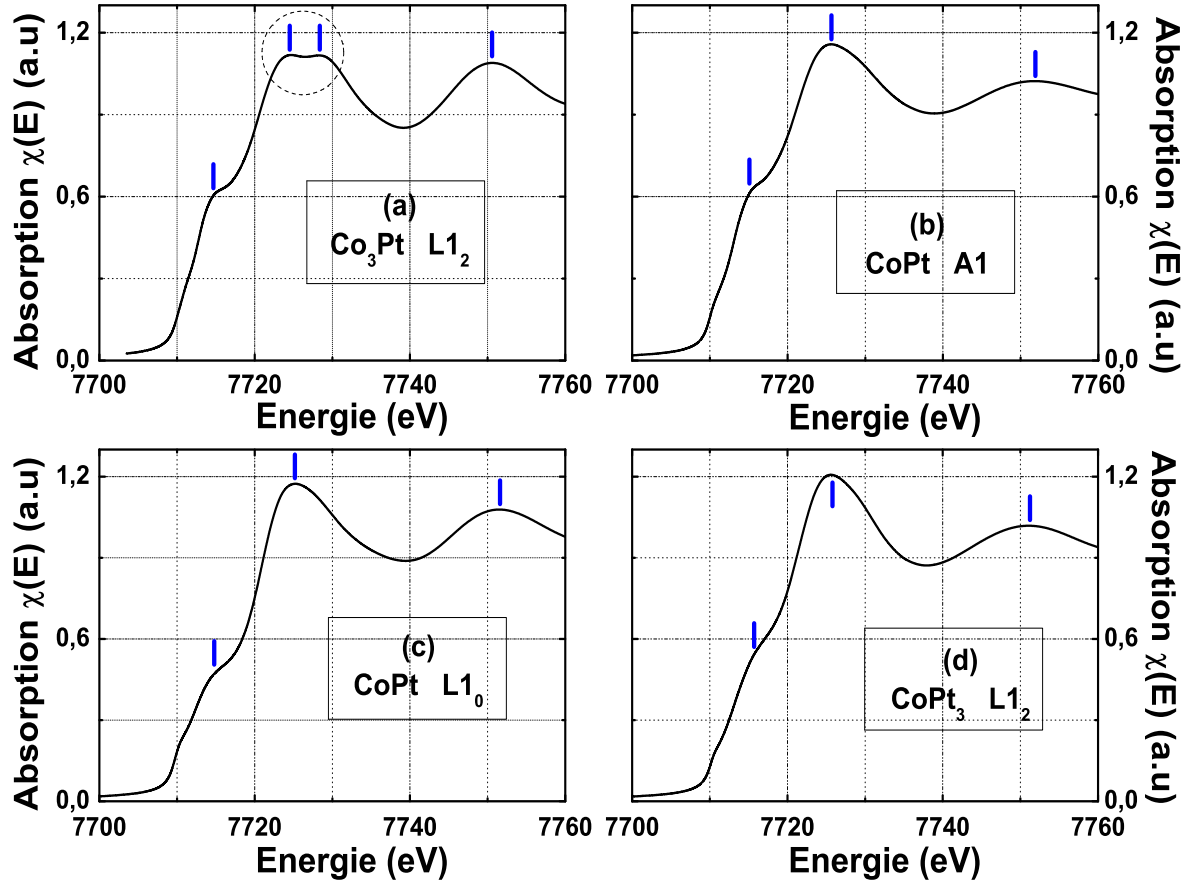


Figure IV.32 – Calcul de spectres XANES par le code FDMNES de différents types d'alliages $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. (a) : Co_3Pt (L_{12}) ; (b) : CoPt (A_1) ; (c) : CoPt (L_{10}) ; (d) : CoPt_3 (L_{12}). Notez un double saut au niveau de la raie blanche uniquement pour la structure Co_3Pt L_{12} , Fig. (a).

ce double saut avec un écart en énergie de $\Delta(E) \sim 3.6 \text{ eV}$ entre ces deux maxima. Pour nos échantillons, on trouve un écart d'autant plus proche de la valeur attendue que le temps d'oxydation est petit. En effet, on mesure $\Delta = (3.7 - 3.6 - 3.3 - 3.1) \text{ eV}$ pour respectivement $T_{Ox} = (15 - 25 - 40 - 55) \text{ s}$. On formule alors l'hypothèse de l'existence d'une tel alliage dans nos tricouches favorisé par le processus thermique. Et cet alliage est d'autant plus difficile à obtenir qu'il y a de l'oxygène dans l'échantillon du fait de la compétition entre les oxydes de Co et l'alliage Co-Pt. De nombreuses publications portent sur la formation d'un alliage Co-Pt par un procédé de recuit thermique dans les mêmes gammes de température, comme par exemple la référence [KLJS02]. En fait si l'on regarde de près les enthalpies de formations $-\Delta H$ (kJ/atome) des composés présents dans nos tricouches, nous listons : CoPt L_{10} : -9.6/-13.6 ; Co_3Pt L_{12} : -6.6 ; CoPt_3 L_{12} : -6.5/-12.8 ; CoO : -137.7 et AlO_x : -452.5. La référence suivante [KSZ⁺11] rassemble des informations structurales intéressantes comme les valeurs de $-\Delta H$ indiquées ici. On constate alors que les oxydes d'alumine et de Co sont stables et relativement faciles à fabriquer. Et que l'apport de l'énergie du recuit favorise alors la formation de l'alliage Co-Pt qui peut difficilement exister sans cet énergie thermique (tricouches brutes de dépôt).

Forts de nos résultats structuraux de nos tricouches oxydées et recuites, nous abordons tout naturellement leurs propriétés magnétiques et de transport dans la section suivante.

11 Effet du recuit sur les propriétés magnétiques SQUID et EHE

11.0.1 Cycles d'hystérésis $M(H)$ en champ magnétique perpendiculaire

Les mesures EHE ont été réalisées en fonction du champ magnétique en configuration de champ perpendiculaire pour 4 tricouches, caractéristiques de la série, brutes de dépôt ($T_{Ann}=20^\circ\text{C}$) et recuites à $T_{Ann}=300$ et 450°C : Voir Fig. IV.33. Il s'agit de tricouches oxydées dans la gamme $T_{Ox}=(15-25-40-55)$ s en partant du haut et en descendant vers le bas sur cette figure. Nous avons sélectionné 2 températures, 5 K (à gauche) et 100 K (à droite). Un recuit des ces tricouches renforce l'anisotropie magnétique dans le cas des tricouches oxydées à $T_{Ox}>15$ s. Ceci est spécialement frappant pour $T_{Ox}=55$ s et 25 s. Dans le cas de la tricouche la moins oxydée (15 s), un recuit sort l'aimantation du plan des couches pour la mettre en perpendiculaire, comme on peut l'observer pour les deux température de mesure. L'échantillon oxydé à 40 s montre un cycle carré et cela quelque soit son état de traitement thermique. Et un recuit à 300°C de cette tricouche (40 s) fournit l'ouverture de cycle la plus grande parmi l'ensemble des mesures faites à 100 K (courbes de droite sur Fig. IV.33). On enregistre un champ coercitif $H_C(T=100\text{ K})=1.48\text{ kOe}$. Nos résultats confirment ceux établis à température ambiante dans le cadre de la thèse d'A. Manchon au laboratoire Spintec [Man07]. Ce maximum de PMA coïncide avec une bonne qualité de couches en terme de rugosité (faible), densité (confortables) et épaisseurs (maintenues) d'après l'étude XRR. En outre il existe également des liaisons entre les atomes de Co et l'oxygène comme nous l'avons établi de mesures EXAFS, ce qui constitue une possible source à l'anisotropie perpendiculaire. Enfin, à 450°C , l'allure de tous les cycles d'hystérésis est identique. Le cycle est bien carré et la rémanence est de 100%. La raison est la formation d'un alliage de type Co_3Pt à une telle température de recuit d'après nos mesures XANES et de modules de transformée de Fourier (TF) des spectres EXAFS. Et l'oxygène a un effet mineur sur cet alliage cobalt-platine, les mesures XRR allant dans le même sens puisque les profile sont très proches les uns des autres. Ce qui alors ne provoquant que peu de différences sur les mesures EHE.

Contrairement aux mesures à 100 K où l'échelle en champ magnétique est la même ($\pm 2\text{ kOe}$), on note qu'il faut que la plage en champ augmente avec le temps d'oxydation à 5 K. Ceci permet d'observer la forte augmentation de H_C avec T_{Ox} , et la persistance de la PMA. la valeur la plus forte du coercitif est 18.8 kOe pour l'échantillon $T_{Ox}=55$ s et $T_{Ann}=300^\circ\text{C}$. En outre, les écarts sont plus importants à basse température plutôt qu'à 100 K entre H_C des tricouches à T_{Ann} variable et à T_{Ox} fixé. Tout comme les résultats magnétiques des tricouches brutes de dépôt, on s'est intéressé à la variation de H_C avec la température de mesure de ces multicouches.

11.0.2 Études de champ coercitif avec la température

En effet, la figure IV.34 renseigne sur la décroissance de H_C avec T de ces 4 temps d'oxydation, 15 s [(a)], 25 s [(b)] 40 s [(c)] et 55 s [(d)], et pour T_{Ann} variable [(20-300-450) $^\circ\text{C}$]. La vitesse de diminution de H_C (T) est riche d'informations. Pour une tricouche planaire (15 s) ou à la limite planaire/perpendiculaire (25 s), un recuit induit une brusque augmentation du rapport $H_C(5\text{ K})/H_C(300\text{ K})$ et un décrochement du champ de retournement plutôt à haute température comme on peut l'observer à $T_{Ann}=300^\circ\text{C}$ sur

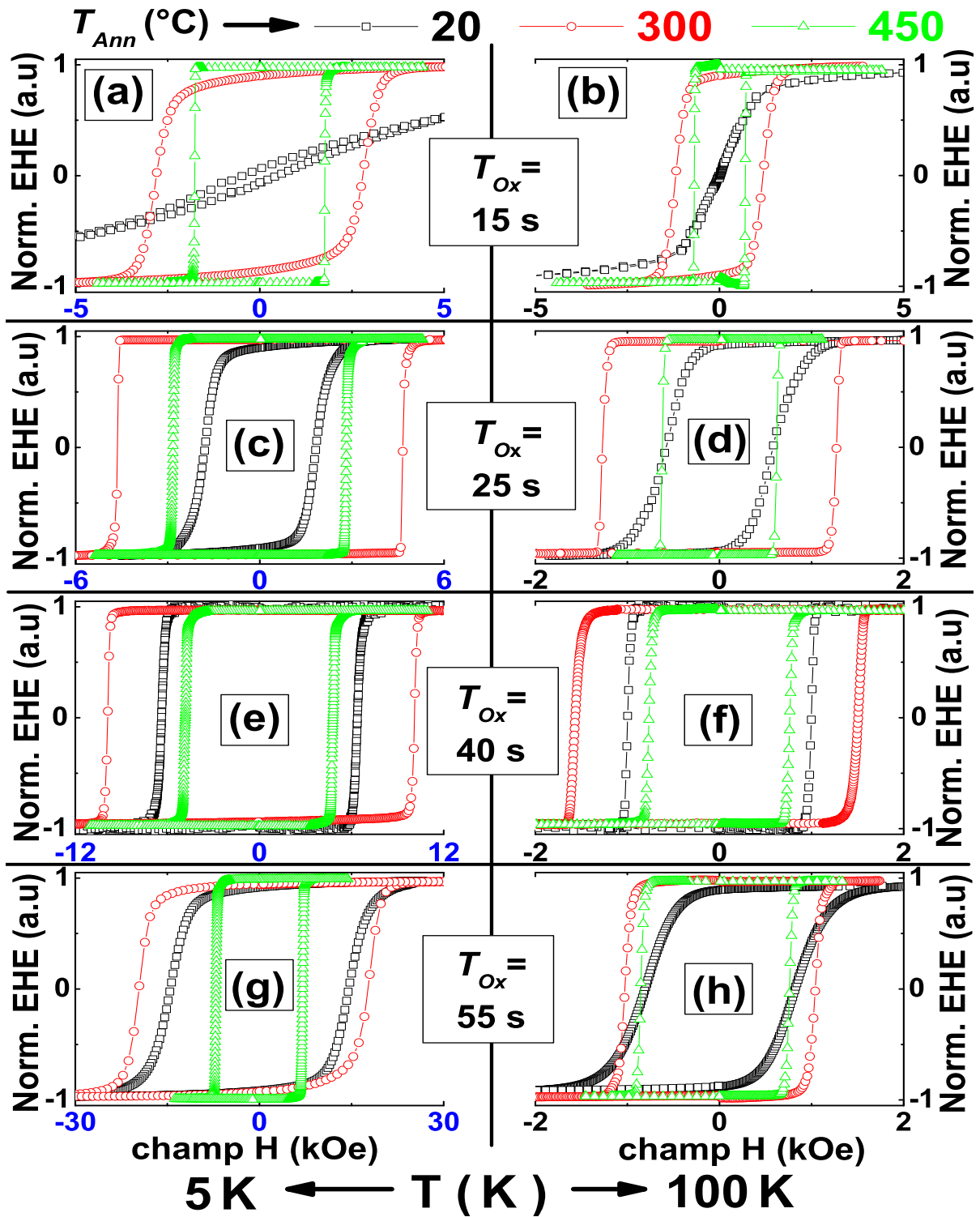


Figure IV.33 – Effet Hall Extraordinaire EHE normalisé en fonction du champ magnétique H pour des tricouches Pt/Co/AlO_x brutes de dépôt ($T_{Ann}=20^\circ\text{C}$), et recuites à $T_{Ann}=300^\circ\text{C}$ et 450°C . Le temps d'oxydation T_{Ox} est de 15 s [(a)-(b)], 25 s [(c)-(d)], 40 s [(e)-(f)] et 55 s [(g)-(h)]. La température de mesure est de $T=5$ K (à gauche) et $T=100$ K (à droite). A noter également la différence d'échelle de champ entre les 2 températures, constante à 100 K et différente à 5 K.

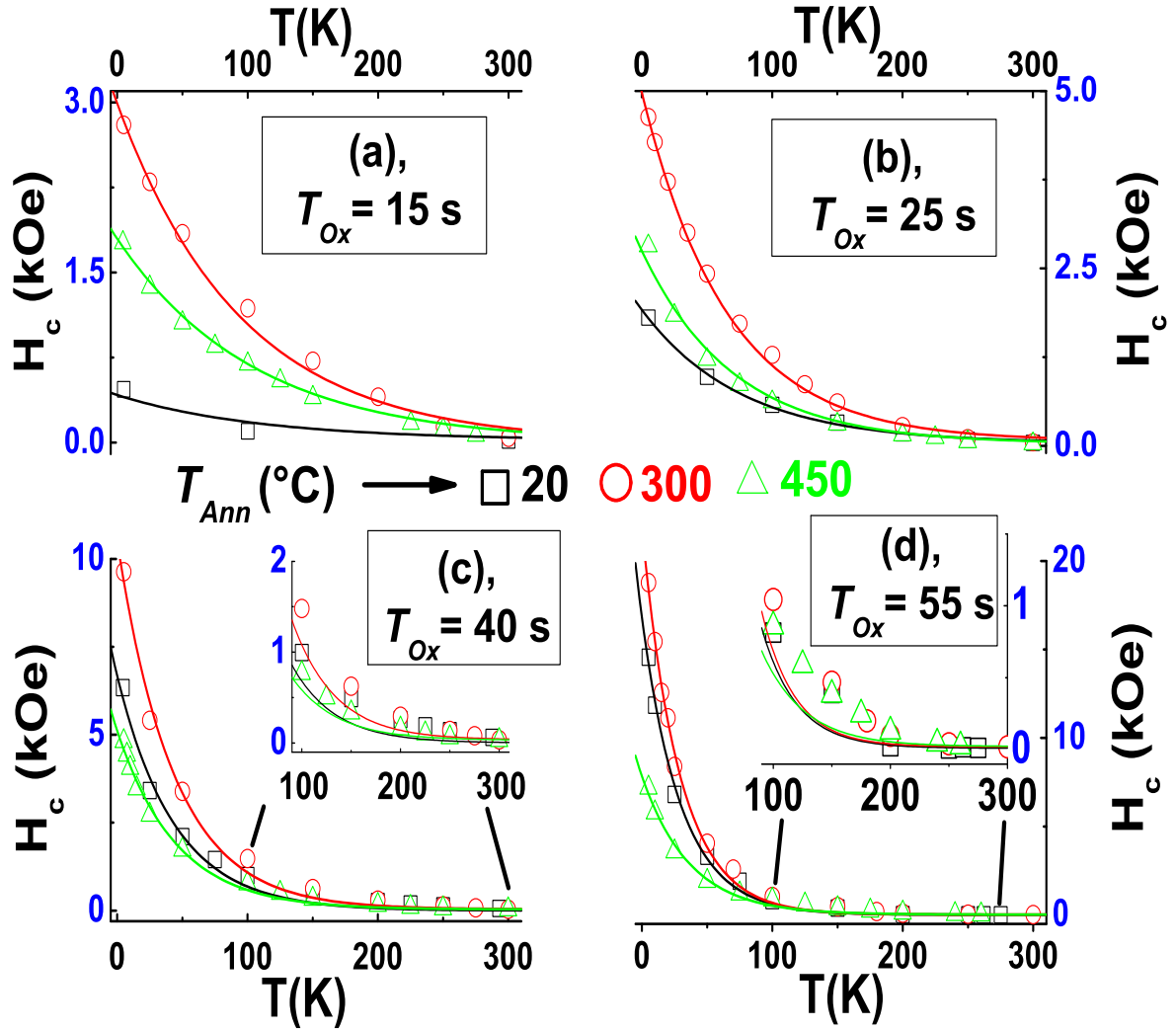


Figure IV.34 – Comportement du champ de retournement H_C avec la température de mesure T de tritouches Pt/Co/AlO_x oxydées à T_{Ox} et recuites T_{Ann} [(20-300-450)°C]. Ici le champ magnétique est appliqué perpendiculairement aux plans des couches, et (a) : $T_{Ox}=15$ s (b) : $T_{Ox}=25$ s, (c) : $T_{Ox}=40$ s, (d) : $T_{Ox}=55$ s. Les traits continus représentent des ajustements par un modèle d'activation thermique présenté plus loin, voir équation V.1.

Fig. IV.34(a) et Fig. IV.34(b). Par exemple, pour $T_{Ox}=15$ s, $H_C(T=5\text{ K})/H_C(T=300\text{ K}) = 3$ et 63.2 pour respectivement $T_{Ann}=20^\circ\text{C}$ et 300°C . Et la température de décrochement atteint $\sim 200\text{-}250\text{ K}$ grâce au recuit. Puis, à $T_{Ann}=450^\circ\text{C}$, toujours pour ces faibles T_{Ox} , H_C est abaissée par rapport à celle de 300°C , mais est bien au-dessus de celle brute de dépôt. On note que $H_C(T)$ est plus convexe dans le cas d'un temps d'oxydation plus grand (25 s plutôt que 15 s) avec également une valeur plus grande de champ de retournement. On retrouve que l'oxygène a un effet de convexité sur la courbe du champ coercitif avec la température, comme dans le cas des mesures des tritouches brutes de dépôt (Voir Fig. IV.18). Pour un temps d'oxydation plus grand, le rapport $H_C(T=5\text{ K})/H_C(T=300\text{ K})$ et $H_C(T=5\text{ K})$ continuent d'augmenter sensiblement (voir les échelles), la température de décrochement baisse et atteint $\sim 100\text{-}120\text{ K}$ et $\sim 150\text{-}200\text{ K}$ pour respectivement $T_{Ox}=55$ s et $T_{Ox}=45$ s. Pour la tritouche $T_{Ox}=55$ s et $T_{Ann}=300^\circ\text{C}$,

on mesure jusqu'à $H_C(T=5\text{ K})/H_C(T=300\text{ K}) = 3800$. Et la convexité semble moins prononcée et la température de décrochement légèrement plus importante pour un recuit à $T_{Ann}=300^\circ\text{C}$ plutôt qu'à 450°C . Ainsi, il semble que l'oxygène a pour effet de diminuer cette température de décrochement en raison du couplage entre Co et oxyde de Co (température de Néel des oxydes de Co). Et ce couplage induit une forte augmentation de $H_C(T=5\text{ K})$ et du rapport $H_C(T=5\text{ K})/H_C(T=300\text{ K})$. Nous discuterons maintenant de la forme de cette décroissance (courbe creusée ou non).

Dans la littérature, Cai et al [COKS01] ont établi une variation de type $H_C(T) \sim (a/t_{Co})[1 - (bT/t_{Co})^c]$ pour des températures plus basses que la température ambiante dans des multicouches $\text{Co}([16-25]\text{\AA})/\text{MgO}(30\text{\AA})$. Ici, a (lié au champ coercitif à température très faible) et b (lié à une activation thermique) sont deux constantes, et c un paramètre d'échelle compris dans l'intervalle $0.1 < c < 0.2$. t_{Co} désigne l'épaisseur de la couche de Co. C'est un modèle d'activation thermique qui pourrait expliquer nos comportements de champ coercitif avec T . Or, pour nos tricouches, ce modèle ne s'applique pas, l'ajustement étant de mauvaise qualité. En fait, nos variations sont plus brutales qu'une loi de puissance. D'autres modèles d'activation thermiques proposent des lois de puissance de type $[H_C]^{0.5} \sim a^{0.5}(1-bT^{2/3})$ ou $H_C \sim a(1-bT)$ dans le cas de piégeages d'aimantation d'intensité respectivement fort et faible [Gau83]. Là encore, ces lois de puissance ne satisfont pas les data expérimentaux, car elles sont de variation trop douces pour nos mesures expérimentales. En nous tournant vers un modèle phénoménologique donnant un champ coercitif plus rapide avec la température de type exponentielle :

$$H_C(T) \sim H_C(T \sim 0\text{ K}) \cdot \exp[-(T/T_0)] + H_C(T \gg T_0) \quad (\text{IV.9})$$

$H_C(T \sim 0\text{ K})$ est le champ dans la limite des basses températures, $H_C(T \gg T_0)$ est le champ dans la limite des hautes températures. En fait en pratique ce champ est la valeur atteint par le système à RT car typiquement $T_0 < 100\text{ K}$. Le paramètre T_0 indique la forme de décroissance de $H_C(T)$ et notamment si elle est arrondie [diminution rapide de $H_C(T)$, T_0 faible] ou non [diminution lente de $H_C(T)$, T_0 fort]. Si l'on revient sur la [figure IV.18](#) traduisant les variations de H_C avec T (mesures SQUID et EHE) de tricouches brutes de dépôt, les traits continus correspondent à des ajustements utilisant Eq. V.1.

On constate que les ajustements sur Fig. IV.18 sont de bonne qualité. Les valeurs de $H_C(T \gg T_0)$ et $H_C(T \sim 0\text{ K})$ extraits des ajustements sont portés en fonction de T_{Ox} respectivement sur la partie gauche et droite de Fig. IV.35(a). Et l'argument T_0 versus T_{Ox} est tracé sur Fig. IV.35(b). On retrouve le maximum de champ de retournement $H_C(T \gg T_0)$ autour de 40 s de temps d'oxydation correspondant aux maximum de PMA [RMD+09]. La forme augmentation de $H_C(T \sim 0\text{ K})$ et la diminution progressive de T_0 lorsque le temps d'oxydation augmente traduit l'intensité du couplage FERRO-ANTIFERRO. Ainsi, une courbe $H_C(T)$ arrondie avec un champ coercitif aux basses températures atteignant jusqu'à 16 kOe traduit des interactions entre corps ferromagnétique (Co) et antiferromagnétiques (oxydes de Co). C'est la raison pour laquelle la température de décrochement, définie comme la température où H_C décolle avec T , commence à augmenter pour les faibles T_{Ox} (car transition palnaire/perpendiculaire), puis passe par un maximum (maximum de PMA à 40 s), et enfin décroît à plus forts T_{Ox} en raison de ce couplage magnétique. Enfin, on remarque que les 2 tricouches de référence (Pt/Co/Pt et Pt/Co/Al/Pt) possèdent une courbure plus douce (car T_0 est plus fort que celui des tricouches oxydées). Ceci s'explique par l'absence d'oxygène dans ces empilements.

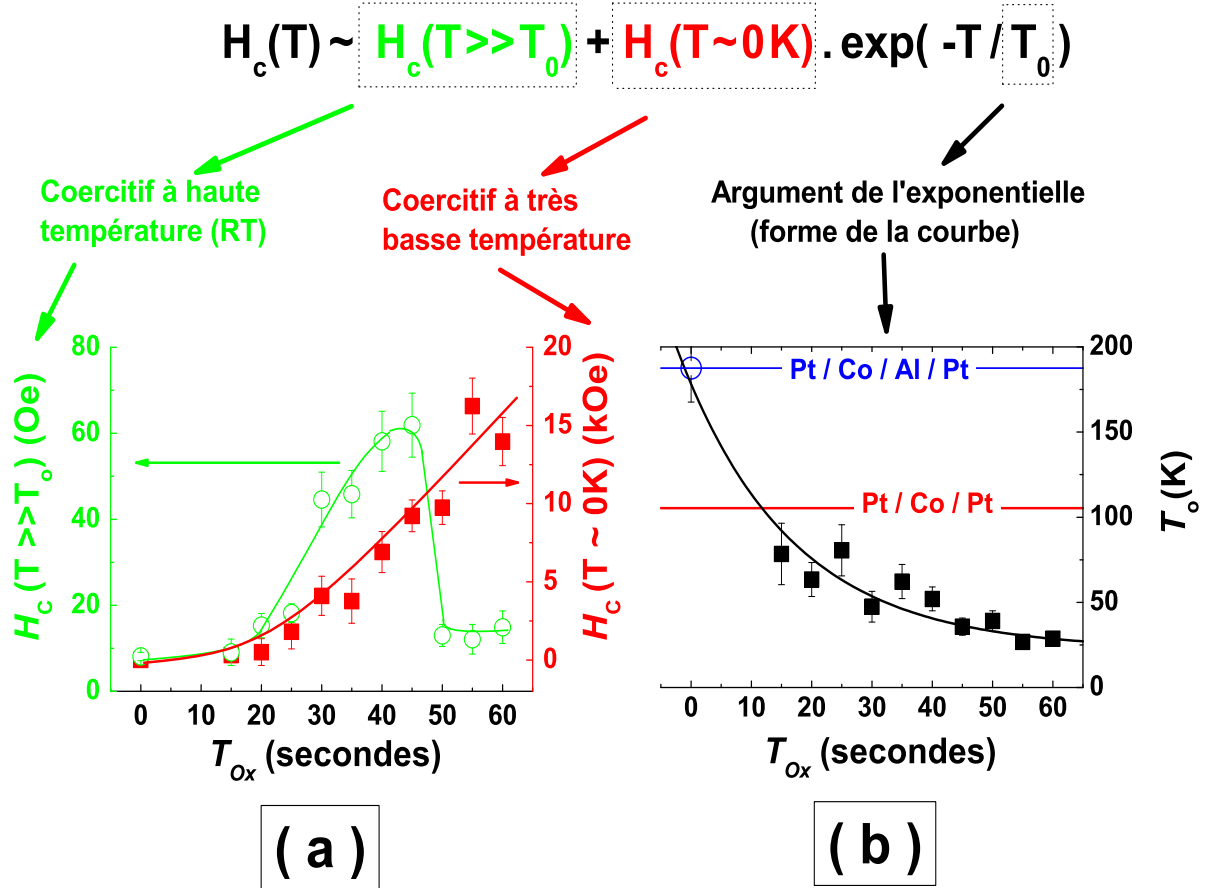


Figure IV.35 – Paramètres $H_C(T \gg T_0)$ et $H_C(T \sim 0K)$ [(a)], ainsi que T_0 [(b)], extraits d'un modèle d'activation thermique appliqué à une courbe de champ coercitif H_C versus la température T (donné en haut de cette figure), en fonction du temps d'oxydation. Il s'agit de tricouches Pt/Co/ AlO_x brutes de dépôt. Des paramètres de T_0 sont donnés pour des références sans oxygène pour comparaison.

Concernant les tricouches recuites, en appliquant à nouveau le modèle de l'Eq. V.1, les ajustements se révèlent de bonne qualité (fig. IV.34). Les paramètres d'ajustements caractéristiques $H_C(T \sim 0K)$ et T_0 sont représentés en fonction de la température de recuit T_{Ann} respectivement à gauche [fig. IV.36(a)] et à droite [fig. IV.36(b)]. Il s'agit de 4 multicouches oxydées dans la gamme $T_{Ox} = (15-25-40-55)$ s.

En raisonnant à T_{Ann} fixé, $H_C(T \sim 0K)$ et T_0 sont respectivement des fonctions croissantes et décroissantes de T_{Ox} . On note qu'à haute température de recuit (450°C), les valeurs de $H_C(T \sim 0K)$ sont proches les unes des autres. Au vu de la valeur différente de T_0 pour $T_{Ann} = 450^\circ\text{C}$, en partant de $T = RT$, le chemin n'est pas le même pour atteindre $H_C(T = 5K)$ mais l'arrivée conduit au résultat assez proche. Ceci est justifié par la formation de l'alliage Co_3Pt quelque soit la valeur de T_{Ox} . En se focalisant à T_{Ox} fixé, $H_C(T \sim 0K)$ présente un maximum alors que T_0 possède un minimum pour $T_{Ann} = 300^\circ\text{C}$. C'est donc pour une température de recuit moyenne autour de 300°C que la courbe de $H_C(T)$ est la plus arrondie avec une valeur maximisée de $H_C(T \sim 0K)$. C'est pour cette température de recuit que l'oxygène a le plus d'effet sur le retournement d'aimantation dans nos tricouches, avec un effet maximisé de l'intensité du couplage antiferromagnétique

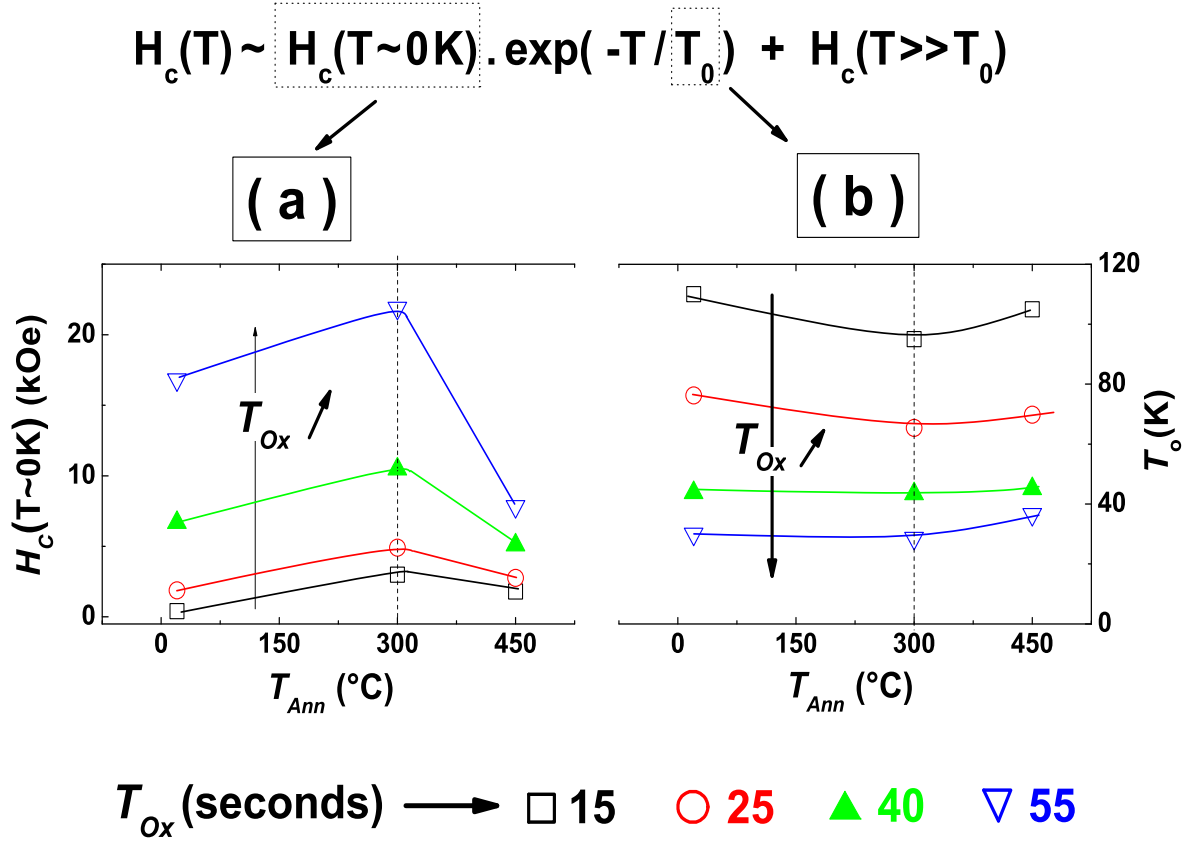


Figure IV.36 – Paramètres $H_C(T \sim 0K)$ [(a)] et T_0 [(b)], extraits d'un modèle d'activation thermique (donné en haut de cette figure) appliqué à la variation $H_C(T)$, en fonction de la température de recuit T_{Ann} . Il s'agit de trisouches trisouches Pt/Co/ AlO_x brutes de dépôt ($T_{Ann}=20^\circ C$), recuites à $300^\circ C$ et $450^\circ C$, et oxydées dans la gamme $T_{Ox}=(15-25-40-55)$ s.

à basse température pour $T_{Ann}=55$ s.

Une fois abordée les mesures en champ magnétique perpendiculaire des trisouches recuites, nous présentons leurs résultats EHE pour un champ magnétique planaire à $T=5$ K et 100 K. Encore une fois, les échantillons présentés sont : 15 s, 25 s, 40 s 55 s correspondant à différents régimes magnétiques de la couche de Co.

11.0.3 Mesure EHE en champ magnétique planaire

Après avoir étudié le comportement coercitif (H_C) des nos structures recuites, nous en venons à une autre caractéristique de champ : le champ d'anisotropie H_A , et plus précisément ce type de mesure nous permettra de suivre le comportement de H_C avec la température de mesure T . Les mesures planaires sur ces structures recuites sont faites de la même manière que celles effectuées sur les échantillons bruts de dépôts (voir section 7.2.3). Les mesures planaires permettent de remonter au champ d'anisotropie (H_A) grâce à un modèle analytique que nous avons développé (voir chapitre I équation I.19.).

Sur la [figure IV.37](#) sont représentées les mesures qui illustrent les comportement du champ d'anisotropie H_A pour deux températures de mesures (5 K et 100 K). Sur chaque

courbe sont données les valeurs de H_A à ces 2 températures (sauf pour 55 s recuit à 300°C où j'ai représenté la mesure à 50 K car celle à 100 K n'était pas exploitable). En effet comme on l'a rappelé dans la section précédente (voir section 7.2.3) plus le champ d'anisotropie est fort plus le système sera difficile à s'aligner avec le champ magnétique extérieur. La plus petite valeur de H_A est estimée pour l'échantillon 15 s [voir Fig. IV.37(a)] recuit à 300°C et son anisotropie se renforce à 450°C. C'est à cette température que cet échantillon passera d'une anisotropie planaire à perpendiculaire, d'où la hausse de H_A avec la température de recuit ($H_A < 0$ pour la tricouche oxydé 15 s et brute de dépôt car d'axe de facile aimantation planaire). En regardant ces résultats, on remarque globalement que H_A est d'autant plus fort que la quantité d'oxyde présente est forte d'une part. Et d'autre part, surtout pour les forts temps d'oxydation, H_A augmente beaucoup avec la température de recuit. On note par exemple un champ d'anisotropie supérieur à 4 Teslas pour la tricouche oxydée à 55 s et recuite à 300°C !

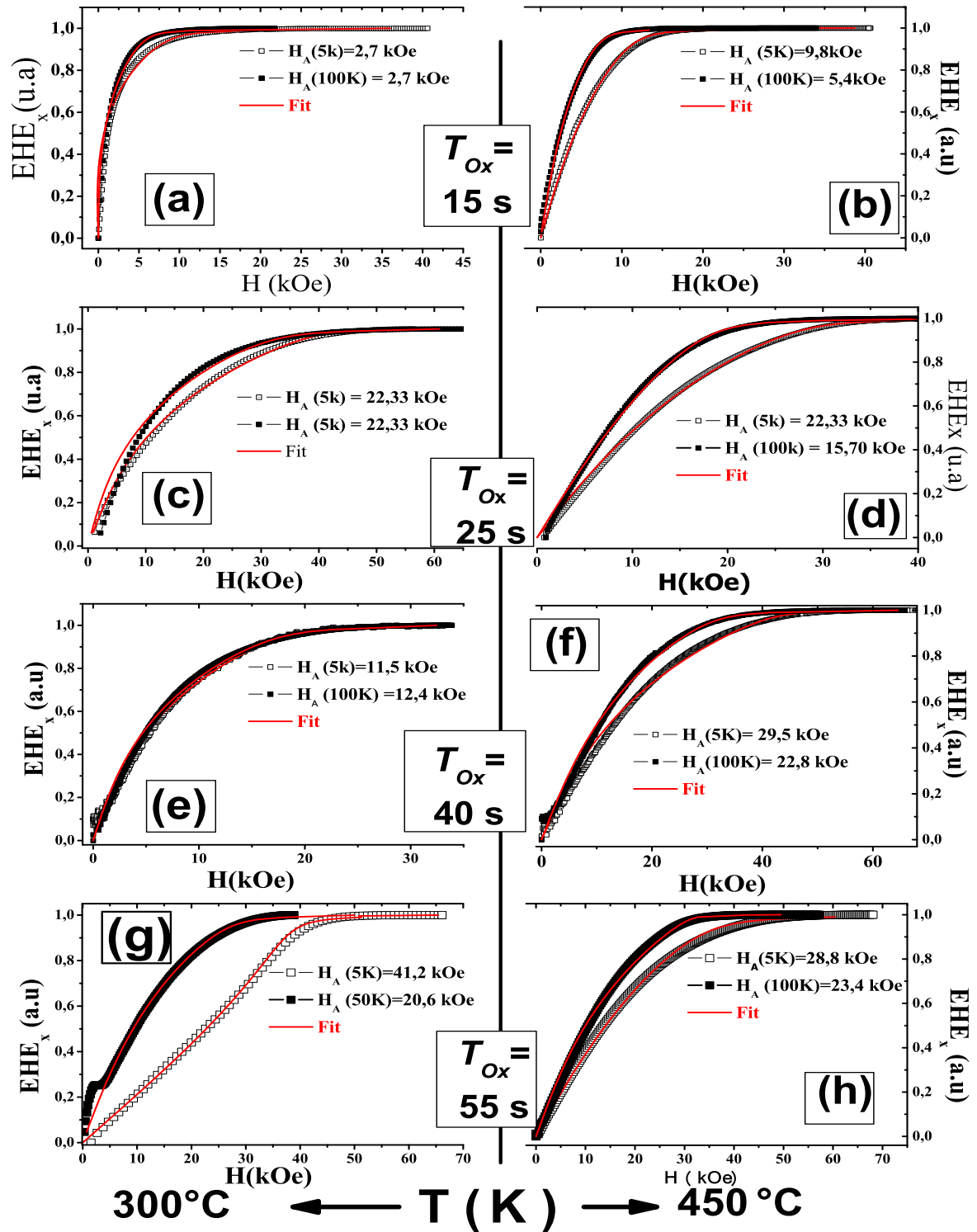


Figure IV.37 – Évolution des mesures d'EHE planaires, soit EHE_x des échantillons recuits à T_{Ann} et oxydés dans la gamme (15-55)s. Ici la température de recuit (notée $T(K)$ sur le graphe) est de 300 °C et 450 °C, respectivement pour les graphes sur le pan gauche et sur le pan droite de cette figure. Les champs d'anisotropie H_A sont indiqués sur les graphes aux deux températures de mesures, 5 K et 50 K. L'ajustement a été effectué avec la fonction analytique présentée dans le chapitre I équation I.19.

Bilan et conclusion du chapitre

L'influence de ces deux paramètres clefs que sont la température de recuit T_{Ann} et le temps d'oxydation T_{Ox} a été minutieusement recherchée dans des tricouches Pt/Co/ AlO_x en déployant un arsenal de techniques au rang desquels se trouvent : (1) La réflectivité spéculaire des rayons X (XRR) (2) Techniques de rayonnement synchrotron (EXAFS, XANES, XAS et XMCD). Nous avons démontré la forte potentialité de combiner XRR et XAS pour contrôler aussi bien la structure (morphologie, densité et épaisseur), que la qualité et la nature de multicouches magnétiques (fabrication des oxydes d'Al et de Co, d'alliage purement métallique comme CoPt). On a pu mettre en évidence le mécanisme de passage d'anisotropie de planaire à hors du plan. Et cela a été mis en relation directe entre le front d'oxydation et la couche de Co qui mis ensemble démontre que l'apparition de la PMA a lieu (pour $T_{Ox} \sim 25$ s) lorsque l'oxygène se trouve être au contact du Co.

En effet, le front d'oxydation pénètre dans un premier temps dans la couche d'Al qui se trouve être au dessus du Co (car Pt/Co/alumine est une électrode magnétique inférieure), et une couche d'alumine tente de se stabiliser chimiquement. Cela s'explique thermodynamiquement car l' AlO_x possède une enthalpie de formation plus de 3 fois supérieure à celle de l'oxyde de Co, CoO. Une quantité suffisante d'oxygène, pilotée par le temps d'oxydation de l'ordre de $T_{Ox} = 35 \sim 40$ s est nécessaire pour totalement briser la couche d'Al (car saturation d' AlO_x). Une couche oxydée de Co (CoO et/ou Co_3O_4) commence à se former. L'effet thermique a un second effet structural sur la tricouche étant entendu qu'il est nécessaire pour cela de connaître la nature de l'empilement affectée par l'oxygène.

En fait, le recuit permet une formation d'un alliage CoPt. Et cette couche alliée de Co et Pt commence à se former à partir de $T_{Ann} \sim 300^\circ\text{C}$ pour le régime des bas temps d'oxydation ($T_{Ox} \sim (15-25)$ s), puis se renforce à $T_{Ann} = 450^\circ\text{C}$. En revanche, la formation de cet alliage CoPt pour le régime des hauts temps d'oxydation ($T_{Ox} \sim (40-55)$ s) n'advient qu'à $T_{Ann} = 450^\circ\text{C}$. Il y a donc une compétition entre oxydes de Co et couche alliée CoPt. Moins il y a d'oxyde CoO par exemple à l'interface plus vite en terme de température de recuit l'alliage CoPt se formera par recuit. La désoxydation du Co (cassure de liaisons Co-O) ne provient que parce qu'il y a formation de cet alliage Co-Pt. Et on a pu déterminer la nature de cet alliage grâce aux simulations XANES, à savoir Co_3Pt .

Ainsi, la transition de l'anisotropie planaire à hors du plan ayant lieu en raison de la proximité du Co avec l'oxygène, la formation d'oxyde de Co à l'interface conduit à un couplage ferromagnétique/antiferromagnétique localisé entre le Co et ses oxydes (CoO et Co_3O_4). Les conséquences sont de fortes augmentations du champ coercitif (H_C) et plus modestement du champ d'anisotropie (H_A) lorsque la température de mesure est abaissée. D'ailleurs ces variations brutales de H_C sont de type exponentielle (activation thermique) avec un argument (équivalent d'une énergie d'activation ou d'une température d'activation) de l'ordre de $T \leq (30-80)$ K avec un rapport de l'ordre de $2 \cdot 10^3$ des champs coercitifs entre l'ambiante et 5 K. Aucun décalage de cycle n'est observé en raison de la faible quantité d'oxyde de Co, ce qui équivaut à une épaisseur de couches antiferromagnétique très fine (quelques Å), où les effets d'échange bias sont inexistant.

Il semble y avoir un bon compromis pour obtenir la plus grande anisotropie perpendiculaire pour un état d'oxydation proche de (35-40) s et un traitement thermique de l'ordre de 300° . Les paramètres d'ajustements de données XRR se révèlent être de bonne qualité (forte rugosité, épaisseur préservée et rugosité faible, inter-diffusion minimisée). Néanmoins, en terme de couplage d'échange, les plus grandes variations de champ coercitif et d'anisotropie sont plutôt trouvées pour l'échantillon oxydé à 55 s et recuit à 300°C . Cet état d'oxydation correspond à une grande présence d'oxydes de Co tout en conservant

une moitié de couche nominale de Co. En fait le recuit a tendance à lisser les interfaces pour une valeur maximale pas trop grande. La formation de ce type d'alliage est plutôt prometteuse (Co_3Pt ($L1_2$) et CoPt ($L1_0$)) pour leur bonne tenue ferromagnétique (fortes valeurs de constante d'anisotropie, aimantation à saturation et température de Curie, voir Tab. IV.3).

De façon spectaculaire, on a mis en évidence :

[1] Comportement métallique perturbé pour une température proche de la température d'ordre des oxydes de Co. Il s'agit de rupture de pente de la résistivité d'EHE (ρ_{EHE}) avec la température de mesure alors que la résistivité longitudinale (ρ_{LONG}) présente plutôt un régime métallique (1 seule pente) tout comme les tricouches de référence non oxydées. Tout se passe comme si le désordre en spin à l'interface Co/oxyde réarrangeait la résistivité d'EHE et modifiait le régime de type skew scattering pour une autre pente (où $\rho_{EHE} \sim \text{pente} * \rho_{LONG}$). Ce que l'on a pas montré à l'écrit, c'est le comportement de ces effets particuliers pour les échantillons recuits, ainsi que l'effet du champ magnétique extérieur (qui simplement annihile ces effets).

[2] Les mesures XAS et XMCD présentent la signature de l'existence de l'oxyde de Co. Et cette signature est dépendant tout aussi bien du champ magnétique extérieur que de la quantité d'oxygène dans l'échantillon.

[3] Un modèle analytique relativement simple pour extraire indépendamment les constantes d'anisotropie du premier et du second ordre à partir de mesures EHE planaires. Et le champ d'anisotropie également.

BIBLIOGRAPHIE

- [AHS⁺96] Y. Aoki, K. Honda, H. Sato, Y. Kobayashi, S. Hashimoto, T. Yokoyama, and T. Hanyu. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 162 :1, 1996.
- [AMB⁺08] R. Abrudan, J. Miguel, M. Bernien, C. Tieg, M. Piantek, J. Kirschner, and W. Kuch. *Physical Review B*, 77 :014411, 2008.
- [ASA⁺08] S. Asgharizadeh, M. Sutton, Z. Altounian, M. Mao, and C. L. Lee. *Journal of Applied Physics*, 103 :094904, 2008.
- [BHT⁺02] J. D. R. Buchanan, T. P. A. Hase, B. K. Tanner, N. D. Hughes, and R. J. Hicken. *Applied Physics Letters*, 81 :751, 2002.
- [BKB⁺06] A. Baruth, D. J. Keavney, J. D. Burton, K. Janicka, E. Y. Tsymbal, L. Yuan, S. H. Liou, and S. Adenwalla. *Physical Review B*, 74 :054419, 2006.
- [BMM⁺10] O. Bezencenet, H. Magnan, C. Mocuta, E. Fonda, S. Stanescu, P. Ohresser, R. Belkhou, and A. Barbier. *Physical Review B*, 81 :085419, 2010.
- [Bru89] P. Bruno. *Physical Review B*, 39 :865, 1989.
- [CDR⁺08] B. Carvello, C. Ducruet, B. Rodmacq, S. Auffret, Eric G., G. Gaudin, and B. Dieny. *Applied Physics Letters*, 92 :102508, 2008.
- [CG72] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to magnetic materials*. Addison-Wesley, 1972.
- [CHH⁺05] S. I. Csiszar, M.W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, T. Hibma, and L. H. Tjeng. *Physical Review Letters*, 95 :187205, 2005.
- [CIL⁺95] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. *Physical Review Letters*, 152-155 :152, 1995.
- [CLX00] C. L. Canedy, X. W. Li, and Gang Xiao. *Physical Review B*, 62 :508, 2000.
- [CMB⁺09] S. A. Correa, G. G. Marmitt, N. M. Bom, A.T. da Rosa, F. C. Stedile, C. Radtke, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, C. Krug, and A. L. Gobbi. *Applied Physics Letters*, 95 :051916, 2009.
- [COKS01] J.-W. Cai, S. Okamoto, O. Kitakami, and Y. Shimada. *Physical Review B*, 63 :104418, 2001.

-
- [CSSR08] S. Couet, K. Schlage, K. Saks, and R. Rohlsberger. *Physical Review Letters*, 101 :056101, 2008.
 - [CTAW93] Paolo Carra, B. T. Thole, Massimo Altarelli, and Xindong Wang. *Physical Review Letters*, 70 :694, 1993.
 - [DCR⁺08] C. Ducruet, B. Carvello, B. Rodmacq, S. Auffret, G. Gaudin, and B. Dieny. *journal of applied physics*, 103 :07A918, 2008.
 - [dG94] F.M.F. de Groot. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 61 :529, 1994.
 - [FGO⁺09] F. Fettar, H. Garad, L. Ortega, A. Y. Ramos, B. Zawilski, P. Plaindoux, S. Auffret, and B. Rodmacq and B. Dieny. *IEEE Transactions on Magnetics*, 45(10) :3905, 2009.
 - [Gau83] P. Gaunt. *Philosophical Magazine B*, 48 :261, 1983.
 - [GDM⁺02] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, and C. Carbone. *Applied Physics Letters*, 416 :301, 2002.
 - [GKD02] T. Gredig, I. N. Krivorotov, and E. Dan Dahlberg. *Journal of Applied Physics*, 91 :7760, 2002.
 - [GMF⁺04] A. Gerber, A. Milner, A. Finkler, M. Karpovski, L. Goldsmith, J. Tuaillon-Combes, O. Boisson, P. Melinon, and A. Perez. *Physical Review B*, 69 :224403, 2004.
 - [GMK⁺02] A. Gerber, A. Milner, M. Karpovsky, B. Lemke, H.-U. Habermeier, J. Tuaillon-Combes, M. Negrier, O. Boisson, P. Melinon, and A. Perez. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242 :90, 2002.
 - [GNdS⁺09] J. Geshev, S. Nicolodi, R. B. da Silva, J. Nogues, V. Skumryev, and M. D. Baro. *Journal of Applied Physics*, 105 :053903, 2009.
 - [GS08] M. Gruyters and D. Schmitz. *Physical Review Letters*, 100 :077205, 2008.
 - [GSM⁺08] B. Gopalakrishnan, C. Surgers, R. Montbrun, A. Singh, M. Uhlarz, and H. v. Lohneysen. *Physical Review B*, 77 :104414, 2008.
 - [HH02] N D Hughes and R J Hicken. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 35 :3153, 2002.
 - [HI95] Yasuaki Hirano and Taroh Inada. *Journal of Applied Physics*, 77 :1020, 1995.
 - [HWR⁺93] G.R. Harp, D. Weller, T.A. Rabedeau, R.F.C. Farrow, and M.F. Toney. *Physical Review Letters*, 71 :2493, 1993.
 - [IBE⁺98] Y. Ijiri, J. A. Borchers, R. W. Erwin, S.-H. Lee, P. J. van der Zaag, and R. M. Wolf. *Physical Review Letters*, 80 :608, 1998.
 - [JCP⁺11] J. Wu, D. Carlton, J. S. Park, Y. Meng, E. Arenholz, A. Doran, A. T. Young, A. Scholl, C. Hwang, H.W. Zhao, J. Bokor, and Z. Q. Qiu. *Nature Physics*, 7 :303, 2011.
 - [Jol01] Y. Joly. *Physical Review B*, 63 :125120, 2001.
 - [KG05] J. Kotzler and W. Gil. *Physical Review B*, 72 :060412, 2005.
 - [KL54] R. Karplus and J. M. Luttinger. *Physical Review*, 95 :1154, 1954.
 - [KLJS02] J. Kim, J.-W. Lee, J.-R. Jeong, and S.-C. Shin. *Physical Review B*, 65 :104428, 2002.

-
- [KSZ⁺11] D. Kim, J. E. Saal, L. Zhou, S. Shang, Y. Du, and Z-K. Liu. *CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 35 :323, 2011.
- [LA03] Z.Y. Liu and S. Adenwalla. *Physical Review Letters*, 91 :037207, 2003.
- [LEL⁺01] W. S. Lew, A. Ercole, G. Lauhoff, E. T. M. Kernohan, J. Lee, and J. A. C. Bland. *Journal of Applied Physics*, 89 :7654, 2001.
- [LEP04] DIFFRAC PLUS LEPTOS. *Bruker Advanced X-Ray Solutions*, 2004.
- [LFN⁺02] J. T. Lau, A. Fohlsch, R. Nietubyc, M. Reif, and W. Wurth. *Physical Review Letters*, 89 :057201, 2002.
- [LHA⁺07] D. Lacour, M. Hehn, M. Alnot, F. Montaigne, F. Greullet, G. Lengaigne, O. Lenoble, S. Robert, and A. Schuhl. *Applied Physics Letters*, 90(192506) :3, May 2007.
- [LKD⁺06] A. Lehnert, A. Krupski, S. Degen, K. Franke, R. Decker, and S. Rusponi. *Surface Science*, 600 :1804, 2006.
- [LLM⁺96] S.H. Liou, Y. Liu, S.S. Malhotra, M. Yu, and D.J. Sellmyer. *Journal of Applied Physics*, 79 :5060, 1996.
- [LRE⁺10] A. Lehnert, S. Rusponi, M. Etzkorn, S. Ouazi, P. Thakur, and H. Brune. *Physical Review B*, 81 :104430, 2010.
- [Lut58] J. M. Luttinger. *Physiscal Review*, 112 :739, 1958.
- [LW02] Yun Li and Shan X. Wang. *Journal of Applied Physics*, 91 :7950, 2002.
- [Man07] A. Manchon. *Magnetoresistance et transfert de spin dans les jonctions tunnel magnetiques*. PhD thesis, Universite Joseph Fourier, Decembre 2007.
- [MDL⁺08] A. Manchon, Ducruet, L. Lombard, S. Auffret, B. Rodmacq, B. Dieny, S. Pizzini, J. Vogel, V. Uhler, M. Hochstrasser, and G. Panaccione. *Journal of Applied Physics*, 104(043914) :7, August 2008.
- [MG66] R. A. McCurrie and P. Gaunt. *Philosophical Magazine*, 13 :567, 1966.
- [MKI90] T. Mitsuzuka, A. Kamijo, and H. Igarashi. *Journal of Applied Physics*, 68 :1787, 1990.
- [MKT⁺95] J. S. Moodera, Lisa R. Kinder, Terrilyn, M. Wong, and R. Meservey. *Physical Review Letters*, 74 :3273, 1995.
- [MLD⁺08] A. Manchon, L. Lombard, C. Ducruet, S. Auffret, B. Rodmacq, B. Dieny, S. Pizzini, J. Vogel, V. Uhler, M. Hochstrasser, and G. Panaccione. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(13) :4, July 2008.
- [MPV⁺08] A. Manchon, S. Pizzini, J. Vogel, V. Uhler, L. Lombard, C. Ducruet, S. Auffret, B. Rodmacq, B. Dieny, M. Hochstrasser, and G. Panaccione. *Journal of Applied Physics*, 103 :07A912, 2008.
- [NBK⁺11] C. Nistor, T. Balashov, J. J. Kavich, A. Lodi Rizzini, B. Ballesteros, G. Gaudin, S. Auffret, B. Rodmacq, S.S. Dhesi, and P. Gambardella. *Physical Review B*, 84 :054464, 2011.
- [NJM03] X. Nie, J.C. Jiang, and E.I. Meletis. *Journal of Applied Physics*, 93(8) :4750, 2003.
- [NJS99] A.M.N. Niklasson, B. Johansson, and H.L. Skriver. *Physical Review B*, 59 :6373, 1999.

-
- [NKS⁺98] N. Nakajima, T. Koide, T. Shidara, H. Miyauchi, H. Fukutani, A. Fujimori, K. Iio, T. Katayama, M. Nyvlt, and Y. Suzuki. *Physical Review Letters*, 81 :5229, 1998.
 - [NLY⁺93] M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, J. Rehr, and E. A. Stern. *Physical Review B*, 47 :14126, 1993.
 - [NSJ⁺83] D. Norman, J. Stohr, R. Jaeger, P. J. Durham, and J. B. Pendry. *Physical Review Letters*, 51 :2052, 1983.
 - [NSO⁺10] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong. *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, 82 :1539, 2010.
 - [Par54] L.G. Paratt. *Physical Review*, 95(2), july 1954.
 - [Pau82] R. Pauthenet. *J. Appl. Phys.*, 53 :8187, 1982.
 - [PJM⁺92] S.T. Purcell, M.T. Johnson, N.W.E. McGee, W. B. Zeper, and W. Hoving. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 113 :257, 1992.
 - [PLT⁺06] A. T. G. Pym, A. Lamperti, B. K. Tanner, T. Dimopoulos, M. Ruhrig, and J. Wecker. *Applied Physics Letters*, 88 :162505, 2006.
 - [QW99] A. Quade and H. Wulff. *Thin Solid Films*, 494 :355, 1999.
 - [RCP11] M. Raju, Sujeet Chaudhary, and D. K. Pandya. *Applied Physics Letters*, 98 :212506, 2011.
 - [RMD⁺09] B. Rodmacq, A. Manchon, C. Ducruet, S. Auffret, and B. Dieny. *Physical Review B*, 79(024423) :8, Received 6 June 2008 ; revised manuscript received 17 November 2008 ; published 22 January 2009 2009.
 - [ROS⁺01] T. J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Luning, J. Stohr, and R. L. White. *Physical Review B*, 64 :214422, 2001.
 - [Rot64] W.L. Roth. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25 :1, 1964.
 - [RSTH95] P. W. Rooney, A. L. Shapiro, M. Q. Tran, and F. Hellman. *Physical Review Letters*, 75 :1843, 1995.
 - [SABF05] M. Sicot, S. Andrieu, F. Bertran, and F. Fortuna. *Physical Review B*, 72 :144414, 2005.
 - [SAT⁺03] M. Sicot, S. Andrieu, P. Turban, Y. Fagot-Revurat, H. Cercellier, A. Tagliaferri, C. De Nadai, N. B. Brookes, F. Bertran, and F. Fortuna. *Physical Review B*, 68 :184406, 2003.
 - [SJCG88] N. Sharma, G.A. Jones, S.M. Casey, and P.J. Grundy. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 31 :3020, 1988.
 - [Smi58] J. Smit. *Physica (Amsterdam)*, 24 :39, 1958.
 - [SOT09] Y. Shiomi, Y. Onose, and Y. Tokura. *Physical Review B*, 79 :100404, 2009.
 - [SZS⁺01] L. Seve, W. Zhu, B. Sinkovic, J. W. Freeland, I. Coulthard, W. J. Antel jr., and S. S. P. Parkin. *Europhysics Letters*, 55 :435, 2001.
 - [TA09] D. Tripathy and A. O. Adeyeye. *Physical Review B*, 79 :064413, 2009.
 - [TCSvdL92] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan. *Physical Review Letters*, 68 :1943, March 1992.
 - [TvdLL⁺06] N. D. Telling, G. van der Laan, S. Ladak, R. J. Hicken, and E. Arenholz. *Journal of Applied Physics*, 99 :08E505, 2006.

- [TvdLLH04] N. D. Telling, G. van der Laan, S. Ladak, and R. J. Hicken. *Applied Physics Letters*, 85 :3803, 2004.
- [vLLG⁺07] J. van Lierop, K.-W. Lin, Z.-Y. Guo, H. Ouyang, and B. W. Southern. *Physical Review B*, 75 :134409, 2007.
- [vLSL⁺07] J. van Lierop, B. W. Southern, K.-W. Lin, Z.-Y. Guo, C. L. Harland, R. A. Rosenberg, and J. W. Freeland. *Physical Review B*, 76 :224432, 2007.
- [VS95] M.R. Visokay and R. Sinclair. *Applied Physics Letters*, 66 :1692, 1995.
- [VWT⁺09] M. Vadala, K. Zhernenkov and M. Wolff, B. P. Toperverg, K. Westerholt, H. Zabel, P. Wisniowski, S. Cardoso, , and P. P. Freitas. *Journal of Applied Physics*, 105 :113911, 2009.
- [WFAC⁺06] B. Warot-Fonrose, A.Traverse, L. Calmels, Serin, and E. Snoeck. *Micron*, 37 :478, 2006.
- [WLMM84] J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, and D. H. Maylotte. *Physical Review B*, 30 :5596, 1984.
- [WPK⁺10] J. Wu, J. S. Park, W. Kim, E. Arenholz, M. Liberati, A. Scholl, Y. Z. Wu, Chanyong Hwang, and Z. Q. Qiu. *Physical Review Letters*, 104 :217204, 2010.
- [YCD⁺11] H. X. Yang, M. Chshiev, B. Dieny, J. H. Lee, A. Manchon, and K. H. Shin. *Physical Review B*, 84 :054401, 2011.
- [YYC⁺04] K. S. Yoon, J. Y. Yang, W. J. Choi, C. O. Kim, J. P. Hong, and H. J. Kim. *Physical Review B*, 69 :012407, 2004.
- [ZFR⁺10] Y. Zhao, T. E. Feltes, J. R. Regalbuto, R. J. Meyer, and R. F. Klie. *Journal of Applied Physics*, 108 :063704, 2010.
- [ZRA⁺95] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, and M. J. Eller. *Physical Review B*, 52 :2995, 1995.

CHAPITRE V

ÉTUDES COMBINÉES : STRUCTURES - MAGNÉTISME DES SYSTÈMES $\text{Ta}_{30\text{\AA}}/\text{Pt}_{X\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{20\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$

1 Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'effet de l'épaisseur de la couche tampon de Pt variable (notée X_{Pt}) sur le magnétisme dans un empilement Ta/Pt/Co/MgO/Ta. Ces structures ont été déposées par pulvérisation cathodique au sein du laboratoire Spintec à Grenoble. La question est la suivante : Comment expliquer l'apparition de l'anisotropie perpendiculaire pour X_{Pt} suffisamment grand ? D'autre part, le recuit thermique de ces mêmes multicouches a également pour effet une modification du profil magnétique. Mais alors quelles sont les raisons justifiant un tel changement de la PMA avec la température de recuit (notée T_{Ann}) ? De façon générale, ce problème se généralise pour une structure de type Tampon/Ferro/Protection, où une couche Tampon est déposée sous une couche magnétique protégée par une protection. Ici, Tampon=Ta/Pt, Ferro=Co et Protection=MgO/Ta. L'objectif principal est de comprendre et d'élucider l'influence des rôles simultanés de l'épaisseur du Tampon et de la température de recuit sur l'apparition de la PMA dans un tel empilement. Nous constatons qu'il y a des points communs entre ce système et le système étudié précédemment, Pt/Co/ AlO_x , qui nous servira alors de point d'appui. Et pour répondre à ces deux questions, les études magnétiques et structurales ont été menées de pair. De façon plus explicite, deux types d'études structurales ont été privilégiées (au regard de nos résultats déjà obtenus sur Pt/Co/ AlO_x) :

- par une méthode du laboratoire : la réflectivité spéculaire aux rayons X (XRR).
- par une méthode de rayonnement synchrotron : EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) réalisée sur la ligne BM23 de l'ESRF.

Dans ces structures $\text{Ta}_{30\text{\AA}}/\text{Pt}_{X\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{20\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$, la couche d'oxyde de MgO a été déposée à partir d'une cible de MgO et X_{Pt} varie dans la gamme (5-50-100) Å. La température de recuit T_{Ann} est comprise dans la gamme (20-200-300-450) °C, 20 °C désignant la structure brute de dépôt. Des détails sur la description de ces multicouches

sont donnés au [chapitre I, section I.8](#).

Dans ces études, les caractérisations chimiques et morphologiques aux interfaces du cobalt, inférieure ($\text{Pt}_{x\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}$) et supérieure ($\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{20\text{\AA}}$), aident à la compréhension de l'anisotropie magnétique. A priori, pour les structures brutes de dépôt, seule l'interface inférieure $\text{Pt}_{x\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}$ est susceptible d'évoluer avec l'épaisseur X_{Pt} . Néanmoins, d'autres effets indirects (défauts, rugosités...) dûs au dépôt contribuent également à l'anisotropie. Par contre, avec le recuit thermique, toutes les interfaces de ces structures sont susceptibles d'intervenir dans la PMA (interfaces enterrées et en surface) en raison de la diffusion des atomes dû au recuit thermique. Ainsi, les propriétés magnétiques du Co vont être influencées à la fois par la couche supérieure d'oxyde (oxyde de Co possible?), et aussi par la couche Tampon de Pt (alliage de CoPt?). A nouveau, tout comme pour le système Pt/Co/Alumine, on présentera les cycles d'hystérésis en fonction de température de mesure dans la gamme (5-300) K.

La première partie de ce chapitre concerne les multicouches brutes de dépôt. On fixe alors la rigidité thermique de l'empilement en limitant la formation des alliages possibles comme $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$. Seule l'épaisseur de Pt X_{Pt} est variable, et on étudie les corrélations entre phénomènes magnétiques (PMA, couplage, résistivité thermique) et effets d'interfaces entre couche Tampon (Pt) et couche ferromagnétique (Co).

Forts de nos résultats de la première partie, **dans la seconde partie**, on discutera des effets combinés du recuit thermique et de l'épaisseur de Pt sur ces mêmes structures. On constatera que le système à base de MgO est plus stable que le système Co/Alumine en terme : (1) Couplage d'échange entre Co et oxyde (plus faible); (2) Résistivité en température (comportement métallique de type "skew scattering" dans toute la gamme de température 5-300 K); (3) Protection de la multicouche, contenant une double barrière $\text{MgO}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ (car Ta très fin en couche de protection, 15Å). Ce qui a pour effet de maximiser la PMA pour une épaisseur de Pt et une température de recuit tous deux intermédiaires, respectivement de 50Å et 300°C.

**Caractérisation magnétiques et
structurales de multicouches
Ta/Pt/Co/MgO/Ta brutes de dépôt
à épaisseur de Pt variable**

2 Problématique des structures

En réduisant l'épaisseur des couches, l'anisotropie d'interface prend le dessus sur l'anisotropie de volume selon la prédiction de Néel [Nee54]. Ces dernières années, plusieurs équipes de par le monde se sont intéressées au comportement de l'anisotropie magnétique en faisant varier les épaisseurs de couche ferromagnétique (FM) [DdJdB87], ou de couche non magnétique (métal noble comme Pt ou Pd) [ADL⁺11] dans des multicouches de type Pt/Co ou Pd/Co d'axe facile d'aimantation perpendiculaire. Ces différentes propriétés sont intrinsèques car elles ne dépendent que de la structure atomique locale des composés utilisés. Dans ce genre de structures de dimension réduite, les effets de forme deviennent généralement prépondérants. Et ces effets auront un rôle primordial sur le profil magnétique de ces nanostructures suivant que le champ magnétique est appliqué perpendiculairement ou parallèlement au plan du film [DdJ88, Nee54].

Dans cette direction, le laboratoire Spintec mène des études intensives dans ce domaine en privilégiant l'induction d'anisotropie magnétique par oxydation [MRA⁺02, RAD⁺03, MDL⁺08]. En effet, l'oxygène (associé au recuit) joue un rôle de catalyseur dans l'apparition de la PMA. Plus récemment, au laboratoire Spintec, ils ont mis en évidence dans des multicouches à base de bicouches Co/Pt et de MgO des effets magnétiques originaux [Nis11]. Pour notre part, on s'est concentré sur une 1/2 jonction tunnel à électrode inférieure de type Ta/Pt/Co/MgO/Ta. Une sous-couche de Ta d'épaisseur 30Å est utilisée comme dans les structures Ta(50Å)/Pt(50Å)/Co(6Å)/AlO_x à anisotropie perpendiculaire de la référence [LHA⁺07]. En outre, des effets importants de magnétorésistance tunnel ont également été relevés dans des jonctions tunnel avec une sous-couche de Ta dans de nombreuses études, comme par exemple [IMY⁺10], avec des jonctions CoFeB/MgO/CoFeB. Les couches métalliques déposées sur Ta ont probablement une croissance 2d, et sont peu rugueuse, avec également une texture appropriée et une oxydation (provenant du substrat) minimisée du fait du Ta. Enfin, une couche de Ta(15Å) est choisie pour protéger l'empilement de l'air ambiant. Dans cette première partie, on commence par présenter les propriétés magnétiques des structures brutes de dépôt dans lesquelles l'épaisseur de la couche Tampon de Pt varie dans la gamme (5-50-100)Å.

3 Étude des propriétés magnétiques

3.1 Étude des structures Pt_{XÅ}/Co_{5Å}/MgO_{20Å}

3.1.1 Étude d'aimantation à différentes températures

La figure V.1 montre les cycles d'aimantation de structures Ta_{30Å}/ Pt_{XÅ}/ Co_{5Å}/ MgO_{20Å}/ Ta_{15Å} pour lesquelles l'épaisseur X_{Pt} de Pt vaut 5, 50 et 100Å. Il s'agit de mesures EHE avec un champ magnétique appliqué perpendiculairement aux plans des couches. Comme mesures caractéristiques à température de mesure variable dans la gamme (5-300) K, nous avons choisi de présenter les données à 300 K [fig. V.1(a) de gauche] et à basse température 5 K [fig. V.1(a) de droite]. A T=300 K, l'axe de facile d'aimantation de la multicouche évolue d'une situation planaire à X_{Pt}=5Å à un état perpendiculaire à X_{Pt}=(50-100)Å. A cette même température, pour la multicouche à X_{Pt}=50Å le cycle est en forme de S avec un faible champ de saturation, H_S ~ 10 Oe, comme on peut le vérifier sur l'insert de fig. V.1(a).

A $T=5$ K [voir fig V.1(b)], la forme du cycle de la structure à $X_{Pt}=5\text{\AA}$ montre que l'aimantation est toujours dans le plan, tout en présentant une très légère ouverture du cycle et une légère augmentation du champ de saturation (donc du champ d'anisotropie) comparé à celui à $T=RT$. Précisément, le champ de saturation de cette multicouche ($X_{Pt}=5\text{\AA}$) à 5 K est plus faible que le champ démagnétisant du Co massif à aimantation planaire (1.8 Teslas). On estime en effet le champ d'anisotropie de cette multicouche au champ de saturation ~ 7 kOe à $T=5$ K. A $T=300$ K, la multicouche à $X_{Pt}=5\text{\AA}$ est donc majoritairement planaire avec une faible contribution hors du plan. Même à $T=5$ K, la structure $X_{Pt}=5\text{\AA}$ n'est pas suffisante pour induire un axe de facile aimantation hors du plan (malgré des liaisons Pt-Co et Co-oxygène propices à la PMA). Pour ce qui est de la structure $X_{Pt}=100\text{\AA}$, on note une conservation du cycle carré avec une très forte ouverture du cycle par rapport à la celui de la température ambiante. En revanche la forme du cycle de la structure à $X_{Pt}=50\text{\AA}$ devient carrée alors qu'elle était en forme de S à $T=300$ K. Un point frappant est que le champ coercitif de la multicouche déposée à $X_{Pt}=50\text{\AA}$ est supérieure à celui de l'empilement élaborée à $X_{Pt}=100\text{\AA}$. Alors que la situation était l'inverse à la température ambiante.

Si l'on compare les multicouches Ta/Pt/Co/MgO/Ta avec une référence sans oxygène, $Pt_{30\text{\AA}}/Co_{5\text{\AA}}/Pt_{20\text{\AA}}$, on note que la multicouche déposée à $X_{Pt}=100\text{\AA}$ se comporte comme la référence d'un point de vue cycle d'hystérésis macroscopique en température de mesure variable (voir Fig V.1(a) et Fig V.1(b)).

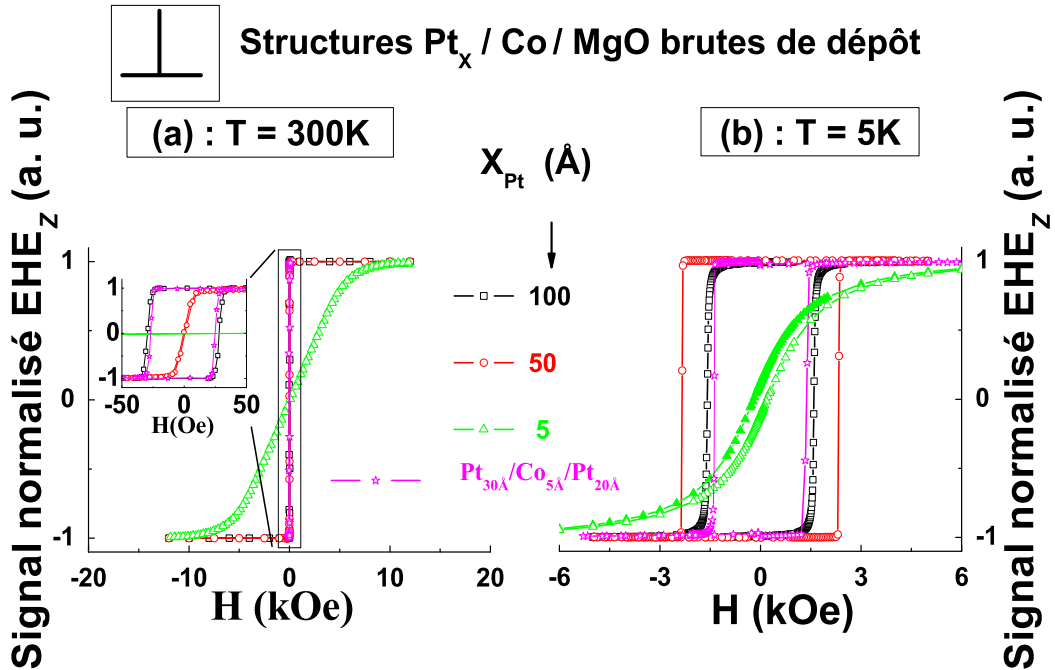


Figure V.1 – Cycles d'hystérésis mesurés par EHE, et normalisés à la température ambiante [(a)] et à basse température [(b)] de 3 structures $Ta_{30\text{\AA}}/Pt_{X\text{\AA}}/Co_{5\text{\AA}}/MgO_{20\text{\AA}}/Ta_{15\text{\AA}}$ brutes de dépôt. Ici, $X_{Pt}=(5-50-100)\text{\AA}$. Une référence $Pt_{30\text{\AA}}/Co_{5\text{\AA}}/Pt_{20\text{\AA}}$ est ajoutée pour comparaison. Géométrie de champ magnétique perpendiculaire aux plans de couche de l'échantillon.

D'un point de vue plus qualitatif, pour la multicouche à $X_{Pt}=50\text{\AA}$ il y a un rapport

2000 entre champs coercitifs mesurés à 5 K et 300 K, avec une forte augmentation de la rémanence passant de $\approx 10\%$ à $\approx 100\%$ en abaissant la température de mesure. Concernant la multicouche à $X_{Pt}=100\text{\AA}$, ce rapport n'est que de 56.8 [$H_C(T=300\text{ K}) \approx 28\text{ Oe}$ et $H_C(T=5\text{ K}) \approx 1591.3\text{ Oe}$] avec une rémanence proche de 100% pour les deux températures de mesure. Cette particularité de la nanostructure déposée à $X_{Pt}=50\text{\AA}$ sera discutée un peu plus loin dans le manuscrit à la section 6, à la lumière de résultats et structuraux et magnétiques supplémentaires.

3.1.2 Étude du champ coercitif H_C , d'anisotropie H_A , de susceptibilité χ et de rémanence M_r versus X_{Pt} à 5 K et 300 K

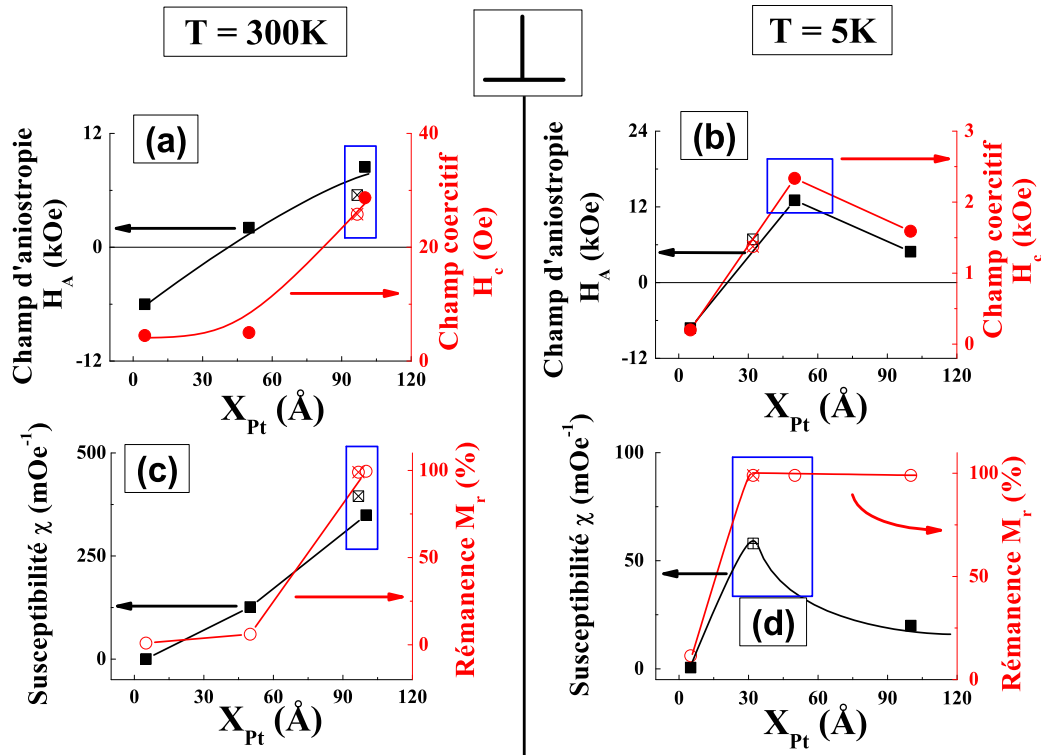


Figure V.2 – Variations des champs coercitifs H_C et d'anisotropie H_A , de la rémanence M_r et de la susceptibilité χ en fonction de l'épaisseur de Pt X_{Pt} déduits de mesures de cycles d'hystérésis de multicouches brutes de dépôt Ta/Pt $_X$ /Co/MgO/Ta. Ici $X_{Pt}=(5-50-100)\text{\AA}$. Une référence Pt $_{30\text{\AA}}$ /Co $_{5\text{\AA}}$ /Pt $_{20\text{\AA}}$ ($\otimes$, $\boxtimes$) a été ajoutée pour comparaison. Température de 300 K [(a)-(c)] et 5 K [(b)-(d)].

Des cycles apparaissant sur cette précédente [figure V.1](#), on extrait le champ coercitif H_C , le champ d'anisotropie H_A , la rémanence M_r ainsi que la susceptibilité χ . On rappelle que la susceptibilité magnétique χ , définie comme la dérivée de l'aimantation normalisée prise au champ coercitif, indique la capacité de l'échantillon à s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Le champ d'anisotropie H_A est estimé à partir d'ajustements de mesures EHE planaires en utilisant l'équation I.19 du chapitre I dans le cas d'aimantation perpendiculaire ($X_{Pt}=50-100\text{\AA}$, données et ajustements non présentés). Pour la multicouche $X_{Pt}=5\text{\AA}$, H_A est déterminé à partir d'une extrapolation linéaire de mesures EHE en champ magnétique perpendiculaire, puisqu'il s'agit d'une mesure en axe difficile. Les variations de ces 4 paramètres avec l'épaisseur de Pt X_{Pt} sont dessinées

sur la [figure V.2](#) avec X_{Pt} variant dans la gamme $X_{Pt}=\{5-50-100\}\text{\AA}$. Les températures de mesures sont $T=300\text{ K}$ [Fig. V.2(a) et (c)] et $T=5\text{ K}$ [Fig. V.2(b) et (d)]. Les valeurs de la structure référence $\text{Pt}_{30\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{Pt}_{20\text{\AA}}$ ($\oplus$; $\boxplus$) ont été ajoutées de façon arbitraire pour avoir une idée de leurs évolutions avec X_{Pt} par rapport aux données de la série $\text{Ta}/\text{Pt}/\text{Co}/\text{MgO}/\text{Ta}$.

A $T=300\text{ K}$, les transitions du champ coercitif H_C et de la rémanence M_r sont brutales entre ($X_{Pt}=5-50\text{\AA}$) d'un côté et ($X_{Pt}=100\text{\AA}$) de l'autre côté. On atteint quasiment les valeurs les plus fortes, 90-100% et 25-28 Oe pour respectivement M_r et H_C de la multicouche à $X_{Pt}=100\text{\AA}$ (comme pour l'empilement de référence sans oxygène). On observe bien la transition d'anisotropie planaire à perpendiculaire avec ($X_{Pt}=5\text{\AA}$) d'un côté et ($X_{Pt}=50-100\text{\AA}$) de l'autre côté du fait du signe de H_A . Tout comme H_A , la susceptibilité χ varie linéairement avec X_{Pt} , ce qui renforce l'apparition (à partir de $50\text{\AA}$) et l'amélioration de la PMA pour des épaisseurs supérieures à $50\text{\AA}$. Des valeurs maximisées de H_A et de χ pour l'échantillon fabriqué à $X_{Pt}=100\text{\AA}$, il ressort que c'est cet échantillon qui présente une qualité de PMA la plus importante. C'est ce que l'on a voulu indiqué sur les encadrés de ces [figures V.2\(a\)](#) et [V.2\(c\)](#).

A $T=5\text{ K}$, la situation change quelque peu. On remarque que H_C , H_A et χ sont maximisés pour la multicouche à $X_{Pt}=50\text{\AA}$. De plus, ces paramètres à $X_{Pt}=50\text{\AA}$ dépassent même ceux de la référence. En revanche, la rémanence M_r montre un plateau proche de 100% pour les empilements à $50\text{\AA}$ et $100\text{\AA}$. Comme on l'avait observé sur les cycles d'aimantation aux deux températures (voir [fig V.1](#)), il apparaît un comportement particulier pour la structure de $50\text{\AA}$ uniquement lorsque la température de mesurée abaissée par rapport à la température ambiante. Voilà pourquoi les encadrés sur [fig.V.1\(b\)](#) et [V.1\(d\)](#) sont positionnés pour $X_{Pt}=50\text{\AA}$ (maximum de PMA à $T=5\text{ K}$).

Une fois que l'on établit un comportement magnétique proche entre $\text{Ta}(30\text{\AA})/\text{Pt}(100\text{\AA})/\text{Co}(5\text{\AA})/\text{MgO}(20\text{\AA})/\text{Ta}(15\text{\AA})$ et $\text{Pt}(30\text{\AA})/\text{Co}(5\text{\AA})/\text{Pt}(20\text{\AA})$, on va s'intéresser également à une seconde référence sans oxygène mais avec interface Co/Ta : $\text{Ta}(30\text{\AA})/\text{Pt}(100\text{\AA})/\text{Co}(5\text{\AA})/\text{Ta}(15\text{\AA})$.

3.2 Comparaison des structures $\text{Pt}_{100\text{\AA}}/\text{Co}/\text{MgO}$ et $\text{Pt}_{100\text{\AA}}/\text{Co}/\text{Ta}$: rôle de l'oxyde

La [figure V.3](#) montre les cycles d'hystérésis de ces 3 empilements : $\text{Ta}/\text{Pt}_{100\text{\AA}}/\text{Co}/\text{MgO}/\text{Ta}$, $\text{Ta}/\text{Pt}_{100\text{\AA}}/\text{Co}/\text{Ta}$ (sans oxyde), et $\text{Pt}_{30\text{\AA}}/\text{Co}/\text{Pt}_{20\text{\AA}}$. A gauche [(a)] sont tracées les mesures à $T=\text{RT}$ alors qu'à droite [(b)] figurent les mesures à $T=5\text{ K}$. L'épaisseur de Co est fixée à $5\text{\AA}$, les couches Tampon et protection de Ta à $30\text{\AA}$ et $15\text{\AA}$ respectivement, et le couche de MgO est de $20\text{\AA}$. La structure $\text{Ta}/\text{Pt}/\text{Co}/\text{Ta}$ sans MgO a été préparée dans le but d'étudier l'influence du rôle de l'oxyde à l'interface de Co/MgO dans l'anisotropie perpendiculaire.

A cette épaisseur de Pt ($100\text{\AA}$) et avec une interface de Co/MgO , la structure présente un axe facile d'aimantation hors du plan, comme on l'a observé précédemment. Et ce à toute température comprise entre 300 K et 5 K . Or, à $T=\text{RT}$, la structure $\text{Ta}/\text{Pt}/\text{Co}/\text{Ta}$ sans MgO présente une anisotropie planaire à 300 K . Dans l'insert de Fig V.3(a), on remarque les cycles carrés des empilements avec MgO et $\text{Pt}/\text{Co}/\text{Pt}$, contrairement au cycle très penché de $\text{Ta}/\text{Pt}/\text{Co}/\text{Ta}$. Cette structure de $\text{Ta}/\text{Pt}_{100\text{\AA}}/\text{Co}/\text{Ta}$ peut être assimilée à celle de $\text{Ta}/\text{Pt}_{5\text{\AA}}/\text{Co}/\text{MgO}/\text{Ta}$ à $T=300\text{ K}$ qui possède une anisotropie planaire [voir Fig. V.1(a)]. On déduit alors l'importance d'avoir une couche de MgO dans l'architecture

pour induire une PMA.

L'analyse des comportements à 5 K montre un changement important de la structure Ta/Pt/Co/Ta : le cycle s'ouvre avec $H_C \approx 1726$ Oe à 5 K et une rémanence non nulle (contrairement à $T=RT$).

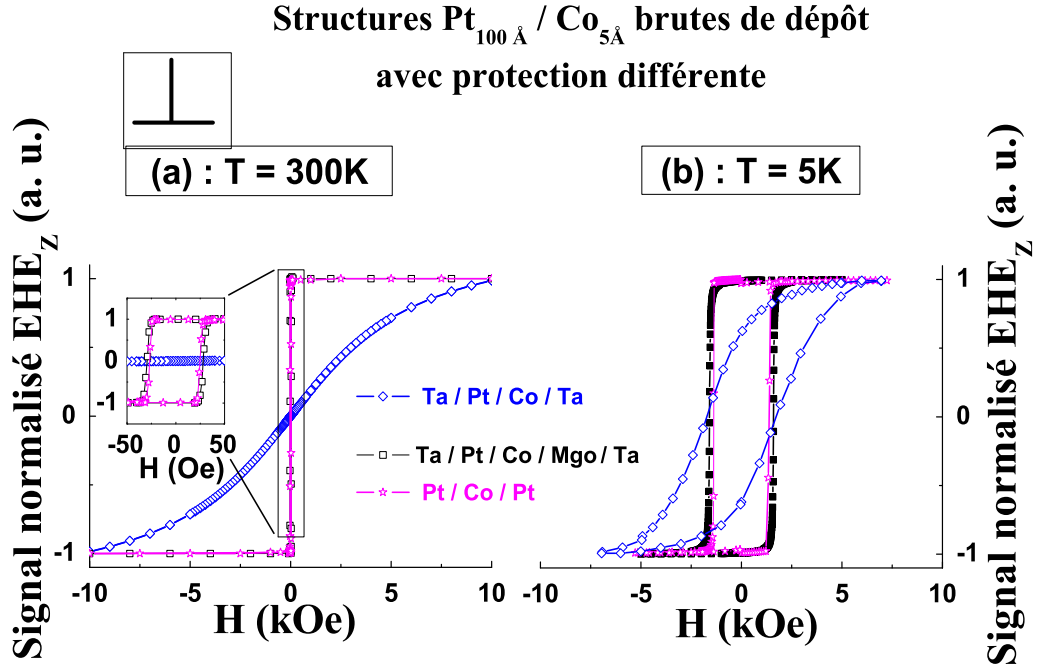


Figure V.3 — Cycles d'hystérésis mesurés et normalisés par EHE de 3 multicouches Pt/Co/protection avec protection différente du Co : $Pt_{30\text{Å}} / Co_{5\text{Å}} / Pt_{20\text{Å}}$, $Ta_{30\text{Å}} / Pt_{100\text{Å}} / Co_{5\text{Å}} / MgO_{20\text{Å}} / Ta_{15\text{Å}}$ et $Ta_{30\text{Å}} / Pt_{100\text{Å}} / Co_{5\text{Å}} / Ta_{15\text{Å}}$. Structures brutes de dépôt et mesures perpendiculaires à $T=300$ K [(a)] et à $T=5$ K [(b)].

L'observation des cycle d'aimantation à haute température [figV.3(a)] et à basse température [fig V.3(b)] laisse supposer qu'il existe un passage d'anisotropie planaire à perpendiculaire en diminuant la température de mesure. Un façon commode de suivre l'orientation de l'anisotropie avec T est d'estimer le champ d'anisotropie H_A . Pour cela, on a effectué des mesures planaires et perpendiculaire à différentes températures de mesure. Ainsi la figure V.4(a) de gauche rassemble des mesures normalisées d'EHE (composante EHE_z/M_z) dans la configuration de champ perpendiculaire aux plans de couches pour 3 températures (5-50-100) K. Parallèlement, les mesures normalisées d'EHE planaires sont montrées sur la figure de droite [fig. V.4(b)]. Pour ces dernières, il s'agit de la composante d'EHE dans le plan des couches (EHE_x/M_x).

Le cycle à 300 K (en bleu) est clairement penché sans rémanence et avec un fort champ de saturation de la multicouche. Ce champ de saturation H_{sat} est plus faible que le champ démagnétisant du Co massif (1.8 teslas). Ceci indique une contribution perpendiculaire faible de l'aimantation plutôt planaire à $T=RT$. A $T=50$ K, le cycle a une forme en S avec une augmentation conséquente de la rémanence ($M_r \approx 20\%$), une chute du champ de saturation (donc du champ d'anisotropie), comparativement à $T=RT$. A basse température (5 K), le cycle devient nettement perpendiculaire. Toutefois le cycle n'est pas carré

($M_r \neq 100\%$).

Les mesures planaires confirment bien l'anisotropie planaire à haute température dans la région (50-300) K dans la structure Ta/Pt/Co/Ta [voir Fig. V.4(b)]. Car la composante $EHE_x \sim 1$ dès le départ à champ nul, puis reste quasiment à 1 (valeur maximale car données normalisée) lorsque le champ magnétique est augmenté. Seule, l'empilement semble présenter une rotation cohérente durant le mesure planaire (avec EHE_x évoluant de 0 à 1 durant le mesure). La valeur du champ d'anisotropie est déduite d'un ajustement numérique de cette courbe en planaire (à $T=5$ K) au moyen de l'équation I.19 du chapitre I. On peut remarquer la bonne qualité de cet ajustement. La variation décroissante de H_A suivant la température croissante indique la transition d'anisotropie perpendiculaire (pour $T < 50$ K) à planaire (pour $T > 50$ K) : voir fig.V.4(c).

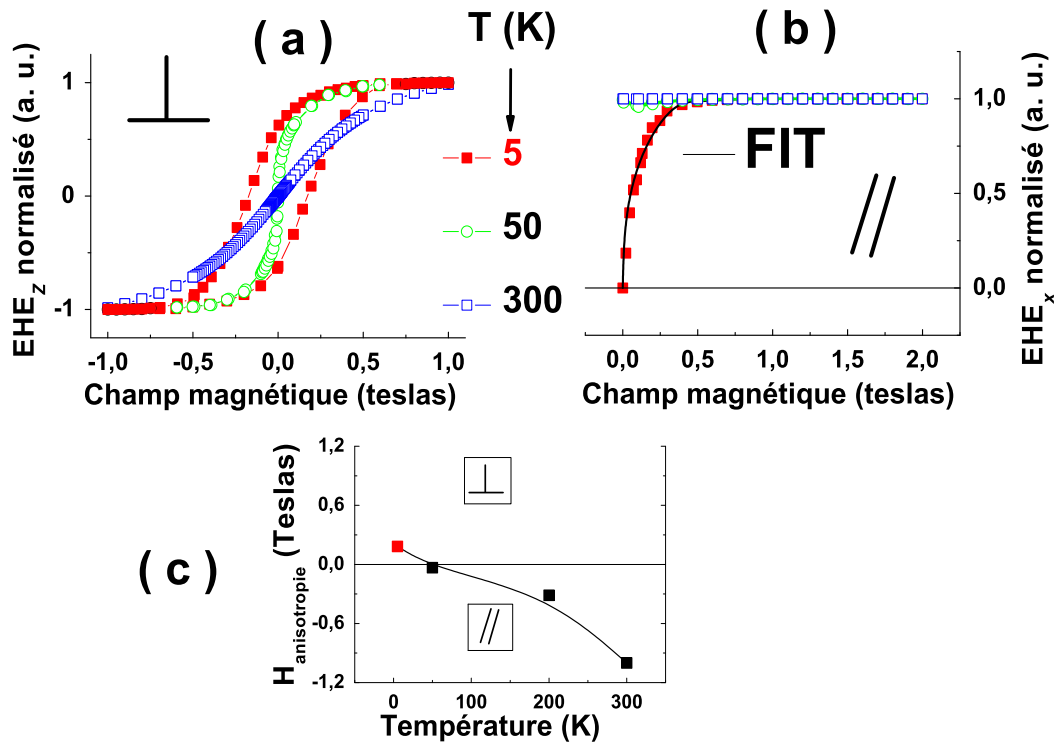


Figure V.4 – Cycles d’hystérésis mesurés et normalisés par EHE et/ou SQUID de Ta_{30Å}/Pt_{100Å}/Co_{5Å}/MgO_{20Å}/Ta_{15Å} brute de dépôt. Mesures normalisées EHE perpendiculaires [(a), composante EHE_z/M_z] et planaires [(b), composante EHE_x ⊥ M_z] à T=(5-50-300) K. (c) : Champ d’anisotropie versus la température de mesure.

Dans la structure Ta/Pt/Co/MgO/Ta à épaisseur de Pt (X_{Pt}) variable, le passage d’une anisotropie planaire à perpendiculaire est observé avec un maximum de PMA soit pour $X=100\text{Å}$ à $T=RT$, soit pour $X=50\text{Å}$ à basse température (5 K). Dans la structure sans oxyde (Ta/Pt_{100Å}/Co/Ta), ce changement de direction d’anisotropie est piloté par la température de mesure. Ce phénomène de changement d’anisotropie avec la température a été rapporté pour la première fois par Allenspach en 1994 [All94]. Dans cette étude Allenspach et col. ont noté un changement d’orientation de l’aimantation : de hors du plan à basse température à une orientation planaire à plus haute température de mesure. Cette transition de direction d’aimantation est nommée Réorientation de domaines magnétiques induite par la température de mesure (SRT pour Spin Reorientation Transition driven by

temperature). Elle a été observée pour de nombreux systèmes. Elle est pilotée par la compétition entre l'anisotropie uniaxiale, en privilégiant une orientation perpendiculaire, et l'interaction magnétique dipolaire (anisotropie de forme), présentant une dépendance en température et d'épaisseur.

Il faut garder à l'esprit que dans cette structure (Ta/Pt/Co/Ta) sans MgO, les contributions dominantes interfaciales à l'anisotropie planaire sont Co-Ta et éventuellement Co-Ta₂O₂ (oxyde de Ta privilégié), alors que celles contribuant à l'anisotropie perpendiculaire sont Pt-Co. Des liaisons Co-MgO et/ou Co-oxygène apparaissent comme source supplémentaire à la PMA dans l'empilement Ta/Pt/Co/MgO/Ta. Voilà pourquoi à première vue, la SRT dans ce précédent empilement est absente. Nous reviendrons sur ce point à la section 6. Abordons dans la section suivante les caractéristiques structurales pouvant aider à la compréhension de ces résultats magnétiques macroscopiques.

4 Étude structurales par XRR

4.1 Présentation du modèle d'ajustements

Les études structurales par XRR nous permettront, à l'aide d'un modèle en couches, de caractériser les interfaces en fonction de l'épaisseur de platine. On rappelle que dans cette section, seule l'influence de l'épaisseur de platine sur l'évolution des interfaces est sondée dans les structures brutes de dépôts. Il faut rappeler que les franges de Kiessig sont dues aux interférences constructives et destructives entre les amplitudes diffusées au niveau de l'interface air/multicouche et au niveau de l'interface multicouche/substrat. Dans cette étude, nous nous sommes limités aux mesures classiques de réflectivité spéculaire X comme pour les études de structures Pt/Co/AlO_x présentées dans le chapitre précédent (variation couplée de manière symétrique avec celle du détecteur).

L'analyse s'est portée sur l'étude de franges de kiessig [Kie31] par l'observation qualitative et d'ajustements numériques [Uly06, LEP04]. Ces ajustements conduisent à extraire l'état de rugosité, de densités et d'épaisseurs des interfaces. Bien entendu, on pourra accéder aux différentes interfaces des ces multicouches et notamment évaluer (ou estimer) par des ajustements numériques, les rugosités interfaciales que l'inter-diffusion (entre deux couches adjacentes) en combinant épaisseurs et rugosités.

La XRR sur les interfaces métal/oxyde semblent bien adaptée, comme vu précédemment ([chapitre IV](#)) par le suivi d'une même structure en série où les états d'oxydation étaient variables (grâce au temps d'oxydation et/ou recuit). Ici, le paramètre de la série est X_{Pt} qui va agir directement sur le paramètre d'ajustements épaisseur de Pt, ainsi que la rugosité de la couche de Pt par voie de conséquence. Ainsi, par comparaison de données et d'ajustements, l'étude XRR se révèle pertinente ici dans la série Ta/Pt/Co/MgO/Ta à épaisseur de Pt X_{Pt} variable.

En outre, des études plus approfondies et supplémentaires à l'aide de "rocking curves" (variations de θ à détecteur fixe autour d'une frange donnée) et de la réflectivité hors spéculaires (variation de θ et du détecteur en 2θ) auraient permis de mieux déterminer les contributions spéculaires et hors spéculaires diffuses liées au caractère très rugueux et/ou aux importantes inter-diffusion des couches [BHT⁺02]. Malheureusement, du fait des épaisseurs de couches très réduites (surtout 5Å de Co), il a été difficile d'obtenir des signaux exploitables dans les domaines hors spéculaires.

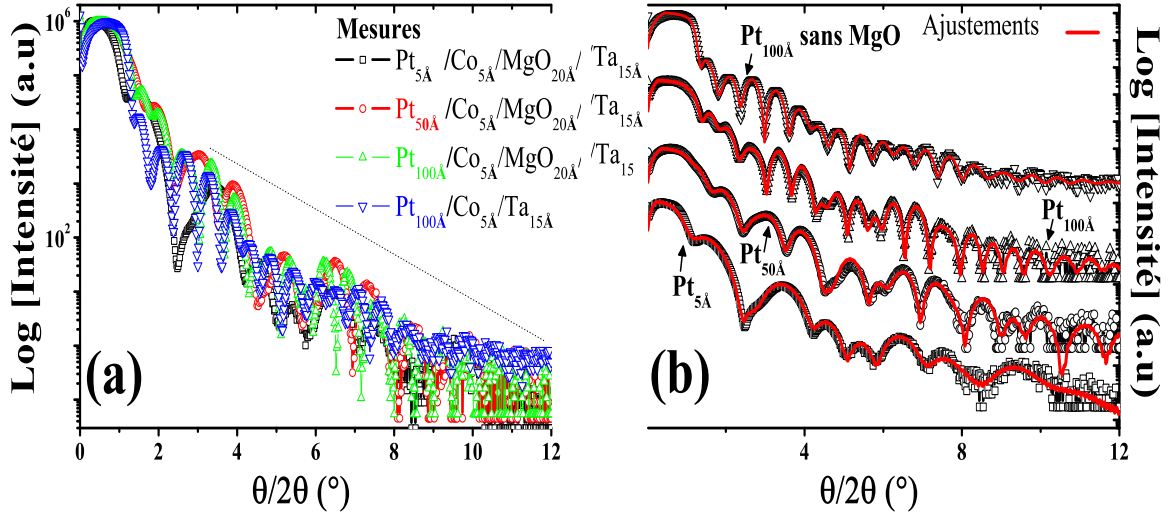


Figure V.5 – Spectres de réflectivité spéculaire XRR : (a) mesures et (b) mesures et ajustements décalés verticalement pour trois structures Ta/Pt_X/Co/MgO/Ta déposées à $X_{Pt} = \{5-50-100\text{Å}\}$. Une tricoche de référence Pt/Co/Pt a été ajoutée pour comparaison.

4.2 Évolution d'interface, épaisseur et densité

La [figure V.5](#) présente les mesures de la réflectivité X spéculaire de trois structures à épaisseur de Pt variable, $X_{Pt} = \{5-50-100\text{Å}\}$. La référence sans oxyde a également été ajoutée pour comparaison. Le graphe de gauche [Fig V.5(a)] permet de comparer les quatre structures, afin de se faire une idée qualitative sur la chute globale d'intensité. Une vue générale de ces données montre que le signal décroît dans les mêmes proportions. Comme indiqué sur le schéma de Fig. V.5(a), une droite oblique en pointillé chute approximativement avec la même pente que ces courbes. Ceci témoigne des états de rugosités globales cumulées relativement comparables pour l'ensemble de ces quatre structures.

Afin de rendre lisible données et ajustements, on a artificiellement décalé ces courbes, et les ajustements sont réalisés sur l'intervalle $[0.5-12]^\circ$ [Fig. V.5(b)]. Le modèle d'ajustements privilégié est celui à interfaces abruptes de Nevot et Croce [NPC88] ([Voir chapitre 3](#)). En fait, dans ces différents ajustements, il a été testé dans un premier temps un modèle intégrant les couches nominales telles que déposées, Ta/Pt/Co/MgO/Ta. Les épaisseurs étaient assez proches des valeurs nominales avec densité et rugosité acceptables (et variables). Il a été constaté, pour toutes les structures, que la couche protection de Ta n'était pas conservée. Il a fallu ajouter une couche d'oxyde de Ta pour obtenir un ajustement convenable. En effet, le Ta est chimiquement stable, inerte et résiste une fois formée exceptionnellement à la corrosion [Fai67]. Et l'oxyde protecteur de type Ta₂O₅ se forme spontanément lors de l'oxydation naturelle [DDC71]. C'est un oxyde amorphe, très adhérent au métal qui ne progresse plus après sa formation. Dans notre cas la couche de Ta étant très mince, il est alors raisonnable de supposer une consommation totale de la couche de Ta par l'oxyde. Rappelons que l'enthalpie de formation de Ta₂O₅ $-\Delta H \sim 314.7\text{kJ/atome}$, et qu'elle est comprise entre celle du CoO (137.7kJ/atome) et du MgO (491.8kJ/atome). Au passage, les couches d'oxydes MgO et Ta₂O₅ étant au-dessus du Co, avec le Ta en couche de protection, il est moins favorable d'un point de vue énergétique qu'un alliage de CoO se forme. Revenons aux ajustements de Fig. V.5(b) qui se révèlent

être de bonne qualité. Nous avons rassemblé l'ensemble des résultats des paramètres de ajustements dans le tableau V.1.

Matériau	Paramètres	Pt _{5Å}	Pt _{50Å}	Pt _{100Å}	Pt _{100Å} sans MgO
Ta ₂ O ₅	$Th(\text{\AA})$	33.8	33.7	34.7	25.0
	$\sigma_{Ta/air}(\text{\AA})$	3.1	3.1	3.2	3.4
	$\rho (g/cm^3)$	6.02	6.5	7.5	6.8
MgO	$Th(\text{\AA})$	14.3	13.2	13.4	—
	$\sigma_{MgO/Ta}(\text{\AA})$	3.4	2.5	2.0	—
	$\rho (g/cm^3)$	2.1	1.6	2.4	—
Co	$Th(\text{\AA})$	7.7	5	5.3	7.5
	$\sigma_{Co/MgO}(\text{\AA})$	2.4	2.7	2.8	1.8
	$\rho (g/cm^3)$	7.7	8.3	8.9	8.6
Pt	$Th(\text{\AA})$	4.6	49.1	97.2	97.8
	$\sigma_{Pt/Co}(\text{\AA})$	3.0	2.3	2.8	4.4
	$\rho (g/cm^3)$	19.3	20.7	21.1	20.6
Ta	$Th(\text{\AA})$	28.2	27.8	26.2	26.5
	$\sigma_{Ta/Pt}(\text{\AA})$	2.9	4.9	3.3	4.4
	$\rho (g/cm^3)$	14.1	15.6	26.0	15

Tableau V.1 – Différents paramètres (densité ρ , rugosité σ et épaisseur Th) extraits d'ajustements de mesures de réflectivité spéculaire XRR de structures Ta/Pt_X/Co/MgO/Ta déposées à $X_{Pt}=\{5-50-100\text{\AA}\}$, en fonction de l'épaisseur de Pt (voir Fig V.5).

D'un examen attentif de ce tableau, il ressort que :

(1) Pour les empilements avec MgO, l'épaisseur de Ta₂O₅ est relativement importante ($Th \approx 35\text{\AA}$) au regard de l'épaisseur de nominale de départ de Ta ($15\text{\AA}$). En outre, pour l'échantillon de référence sans oxyde, $Th(MgO)$ chute à $25\text{\AA}$.

(2) Simultanément, l'épaisseur de MgO est inférieure à celle attendue ($20\text{\AA}$), on estime $Th(MgO) \approx 14\text{\AA}$. Ces deux points combinés ensemble peuvent s'expliquer par une migration (ou pompage) de l'oxygène contenue dans la couche de MgO vers la couche de Ta. Outre cet apport d'oxygène par MgO, la formation de Ta₂O₅ peut être aussi facilitée par une source d'oxydation naturelle (air ambiant) en raison de la très faible épaisseur de la couche de Ta ($15\text{\AA}$). Ce qui conduirait à $Th(MgO) \approx 25\text{\AA}$ pour un empilement sans MgO et à $\approx 35\text{\AA}$ pour un empilement avec MgO.

(3) Enfin les épaisseurs de Co, du Ta Tampon et de la couche de Pt enfouie semblent avoir des épaisseurs réelles proches des valeurs nominales.

(4) Les densités des couches augmentent assez sensiblement avec l'épaisseur de Pt. Une amélioration en terme de densité est donc observée d'après les ajustements de données XRR. Avec cependant un bémol pour $\rho(\text{MgO})$ qui semble abaissée pour l'échantillon déposé à $X_{Pt}=50\text{\AA}$.

4.3 Évolution de la rugosité d'interface avec l'épaisseur de platine

Pour les premières couches déposées sur le substrat, la rugosité de la couche de Pt semble reproduire la rugosité imposée par la couche inférieure de Ta. Avec un point particulier de la tricouche déposée à $X_{Pt}=50\text{\AA}$. Ceci est dû au fait que la couche de Pt épouse celle de Ta, comme deux tôles ondulées d'oscillations voisines. En s'intéressant aux couches au contact du Cobalt, à savoir Pt et MgO, la rugosité à l'interface Pt/Co, $\sigma_{Pt/Co}$, et celle à l'interface Co/MgO, $\sigma_{Co/MgO}$, semblent être relativement proches. Toutefois, cette rugosité extraite des ajustements est néanmoins assez élevée car elle représente $\approx 50\%$ de l'épaisseur de Co. Ce rapport σ/Th peut avoir une influence non négligeable dans l'empilement Pt/Co/MgO où l'on cherchera à minimiser ce rapport avec une faible rugosité particulièrement devant l'épaisseur de Pt. Or, ceci s'avérera critique pour la structure $X_{Pt}=5\text{\AA}$, du fait notamment de la faible épaisseur de Platine.

Cette méthode XRR macroscopique à caractère multicouche est à présent combinée à la spectroscopie d'absorption X, méthode plus locale autour de l'atome d'absorption (seuil K du Co). C'est ce que l'on aborde dans la section suivante.

5 Études structurales à l'ordre local par la spectroscopie d'absorption X : EXAFS et XANES

Nous présentons les résultats d'absorption X obtenus pour les trois systèmes $X_{Pt}=\{5-50-100\text{\AA}\}$ de multicouches métal-oxyde au seuil K du Co. Les échantillons de référence sans oxygène sont également ajoutés pour éclairer les résultats. Nous nous intéresserons également aux analyses XANES et d'études de structures par la polarisation de faisceau, pour caractériser l'anisotropie chimique et structurale. Les mesures menées ici sont faites, de la même manière que précédemment pour le chapitre Pt/Co/ AlO_x , dans la configuration de fluorescence. Pour extraire les données analysables, on a utilisé la méthode habituelle consistant à lisser les oscillations EXAFS [CS81] pour en trouver la valeur moyenne des mesures effectuées. Pour chaque spectre, nous avons effectué 4 mesures que nous avons moyennées.

5.1 EXAFS

5.1.1 Étude des spectres de $\chi(E)$ et $\chi(k)$

La figure V.6 représente les signaux EXAFS mesurés $\chi(E)$ [voir fig V.6(a)] et $\chi(k)$ [voir fig V.6(b)] de multicouches $\text{Ta}_{30\text{\AA}}/\text{Pt}_{x\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{20\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$ à l'état brut de dépôt. Nous rappelons que les structures sont à épaisseur de Co constante ($5\text{\AA}$), et comme

déduit de ajustements XRR (Tab.V.1). D'après la figure V.6(a), les spectres montrent des oscillations identiques pour toutes les structures, ce qui est du à l'épaisseur nominale et réelle proche de Cobalt. Toutefois en regardant de plus près (on reviendra sur les études autour de seuil) la raie blanche, on remarque une différence entre les 3 structures. En effet la structure à $X_{Pt}=5\text{\AA}$, présente une raie blanche la plus basse, alors qu'aux épaisseurs de $50\text{\AA}$ et $100\text{\AA}$ la raie blanche est de niveau plus haute et similaire. C'est ce qui est visible sur l'insert de la figure V.6(a) où l'on a décalé volontairement les données en ordonnée pour une question de lisibilité. En outre, on note une cassure de pente entre le maximum (raie blanche) et la descente. Cette cassure n'est pas présente sur les courbe des références sans MgO, Ta/Pt/Co/Ta et Pt/Co/Pt. Une hypothèse possible (à confirmer) est qu'il s'agit de la signature de liaisons Co-Mg.

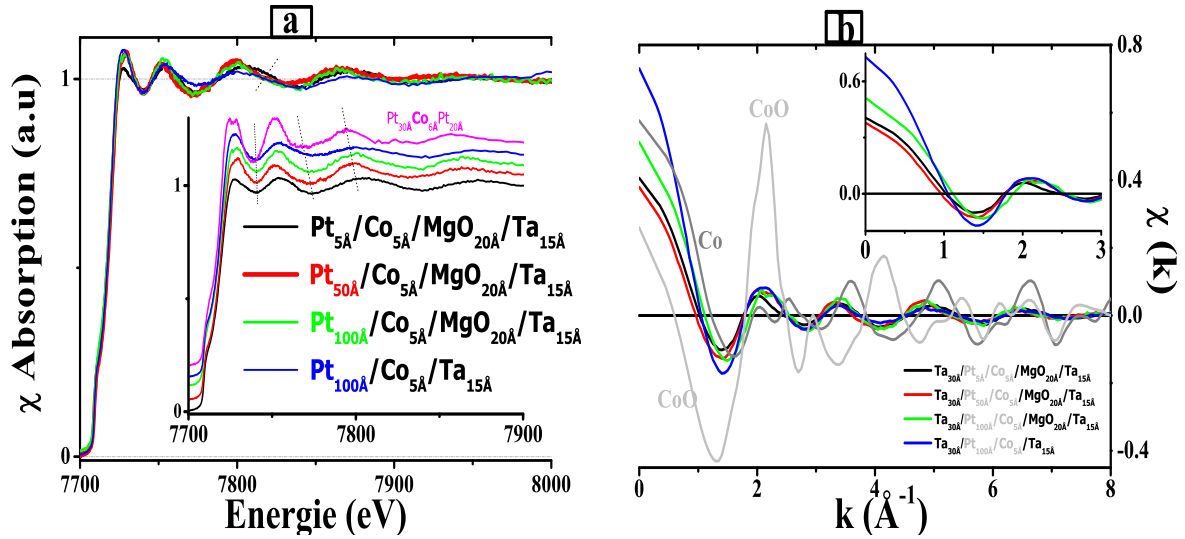


Figure V.6 – (a) : Spectres d'absorption $\chi(E)$ de structures $Ta_{30\text{\AA}}/Pt_{X\text{\AA}}/Co_{5\text{\AA}}/MgO_{20\text{\AA}}/Ta_{15\text{\AA}}$ brutes de dépôt, mesurées en mode fluorescence (température ambiante), en fonction de l'épaisseur nominale de platine $X_{Pt}=\{5 - 50 - 100\}\text{\AA}$. Insert : Mêmes données décalées en ordonnée avec référence $Ta_{30\text{\AA}}/Pt_{100\text{\AA}}/Co_{5\text{\AA}}/Ta_{15\text{\AA}}$ et $Pt_{30\text{\AA}}/Co_{5\text{\AA}}/Pt_{20\text{\AA}}$ mesurées dans les mêmes conditions pour comparaison. (b) : Spectres $\chi(k)$ représentés dans l'espace des k sans pondérations avec références simples de Co, CoO et $Ta_{30\text{\AA}}/Pt_{100\text{\AA}}/Co_{5\text{\AA}}/Ta_{15\text{\AA}}$. Insert : Zoom de ces mêmes courbes sur l'intervalle $(0-3)\text{\AA}^{-1}$.

Pour pointer les différences dans ces structures, on a aussi ajouté des spectres références de feuilles de Co et CoO massifs dans les signaux $\chi(k)$ pour comparaison [Fig V.6(b)]. Ces spectres dans l'espace des k ($\text{\AA}^{-1}$) nous donnent une idée plus précise sur les périodes (ou fréquences) des oscillations qui caractérisent la nature de l'élément. En effet, la période d'oscillation est directement caractéristique de voisins de l'atome absorbeur. Dans un premier temps, on note que les courbes de ces 4 structures n'ont pas tout à fait la même allure au début entre 0 et $3\text{\AA}^{-1}$. Mais au-delà, toutes les structures adoptent une période identique (comme un rattrapage de période). En se limitant à k compris entre 0 et $3\text{\AA}^{-1}$, on constate que le spectre de $X_{Pt}=50\text{\AA}$ est en avance (voir insert de Fig V.6(b), courbe rouge) sur celui de $X_{Pt}=100\text{\AA}$ (voir courbe verte). La distance reliant les premiers voisins à l'atome de Co dans la structure $X_{Pt}=50\text{\AA}$ est donc plus petite que celle reliant le même atome diffuseur de Co à ses premiers voisins dans le cas $X_{Pt}=100\text{\AA}$. On note que le premier minimum du spectre de CoO est également en avance de phase par rapport au minimum

du spectre de Co. De plus, le minimum des 5 tricouches Pt/Co se trouvent compris entre ces deux minima de références purs (Co et CoO). Pour comprendre et interpréter ces différentes observations, on analyse à présent les modules de la Transformée de Fourier de ces mesures EXAFS.

5.1.2 Étude de la transformée de Fourier (TF)

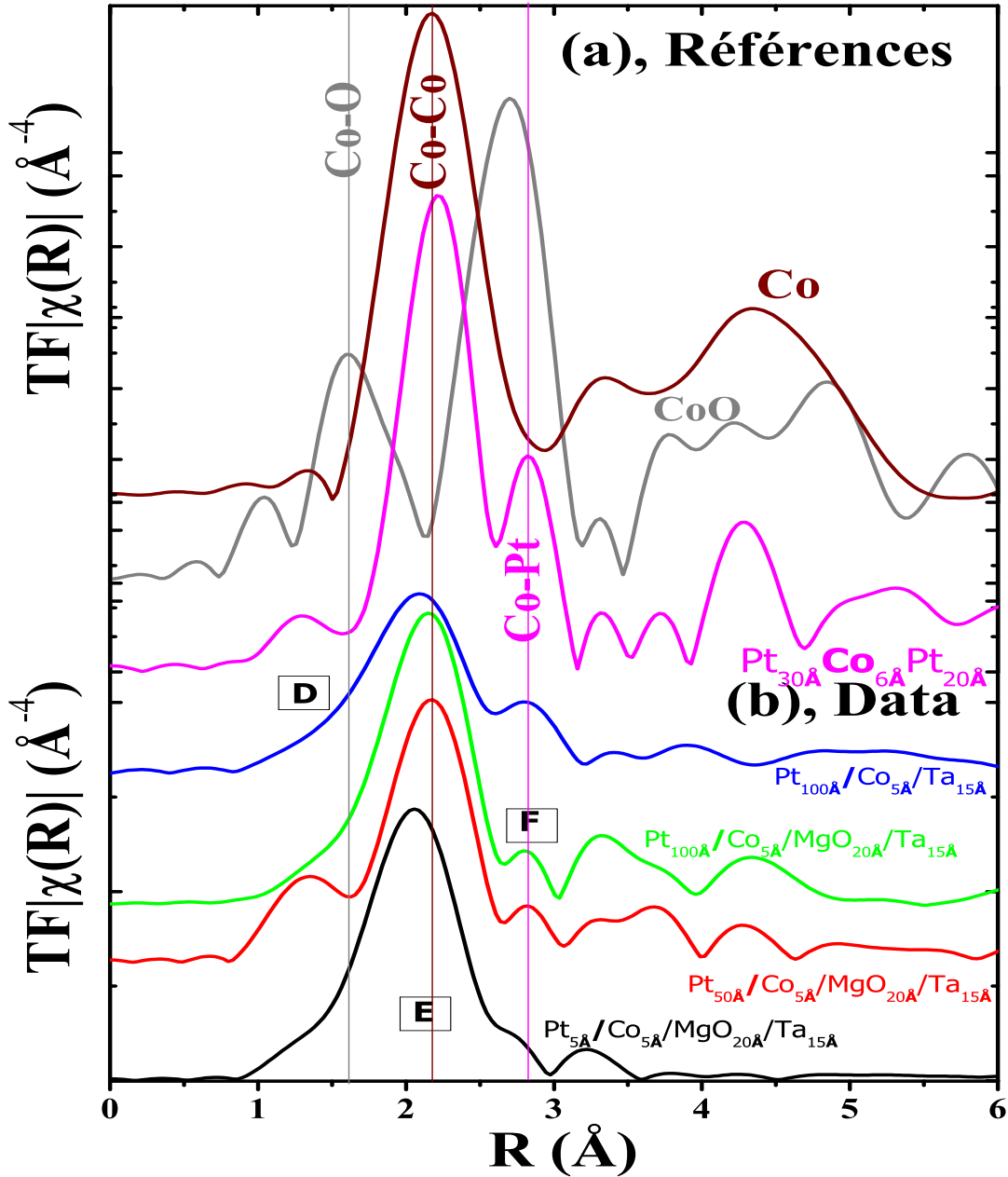


Figure V.7 – Module de la transformée de Fourier des signaux d'absorption X : (a) : Références Co et CoO massifs, et Pt_{30Å}Co_{5Å}Pt_{20Å} sans oxygène. (b) : Structures Ta_{30Å}/ Pt_{xÅ}/ Co_{5Å}/ MgO_{20Å}/ Ta_{15Å} à épaisseur de platine X_{Pt} variable dans la gamme {5 – 50 – 100}Å avec référence Ta_{30Å}/ Pt_{xÅ}/ Co_{5Å}/ Ta_{15Å} sans oxygène.

En fait, on doit faire preuve de prudence dans l'interprétation de spectres EXAFS

quantitativement, via l'amplitude de la transformée de fourrier FT. L'amplitude de la TF est une fonction de distribution radiale des atomes autour de l'atome absorbeur. En effet, il y a habituellement un pic correspondant à la première couronne d'atomes avec une valeur R liée à la distance inter-atomique. Dans notre cas, il s'agit de Co-Co qui devrait être situé $\approx 2.11\text{\AA}$. Dans notre manuscrit, on s'est limité à opter pour une analyse qualitative, tout en prenant soin d'extraire la TF dans la même gamme de k ($k_{min}=0\text{\AA}^{-1}$ et $k_{max}=10\text{\AA}^{-1}$). Nous précisons que seules les TF extraites à pondération $k^3 \chi(k)$ seront présentées dans ce manuscrit. De plus, pour conforter nos analyses, les mesures sur des structures références ont été faites dans les mêmes conditions (référence des mêmes empilements mais sans oxydes). Comme il a été montré lors des études EXAFS faites sur les structures Pt/Co/AlO_x ([chapitre IV](#)), des calculs théoriques de la TF par FEFF [[ZRA⁺95](#)] pour du Co et CoO purs sont également pris en considération.

Les modules des transformées de Fourier (TF) des spectres $k^3 \chi(k)$ sont comparés pour les structures à l'état brut sur la [figure V.7](#). Les TF des structures à platine variable sont comparées avec celles de structures références (Pt/Co/Pt et Ta/Pt/Co/Ta). Ainsi, les pics pointés D, E et F représentent les pics apparaissant sur les courbe de ces structures étudiées. Ces noms de pics ont été gardés par rapport à l'étude faite dans le précédent chapitre à base de Pt/Co/AlO_x (Voir Fig. IV.6 du [chapitre IV](#)).

Les pics principaux (E) de ces structures correspondent aux liaisons Co-Co comme attendu. En outre, on peut noter que ces pics, pour les différents structures n'ont pas la *même position* [Fig. V.7(b)]. Les distances inter-atomique d'un même élément n'est pas fixe et fluctue autour d'une valeur moyenne (ici autour de $2.11\text{\AA}$ pour Co-Co). Cette distance dépend très fortement de l'environnement local tel que voisin direct (et 2nd, et 3nd voisins), et aussi du désordre structural local. Il faut garder à l'esprit qu'ici le Co est en sandwich entre Pt et MgO ou entre Pt et Ta. C'est la raison pour laquelle le pic de liaisons Co-Co dans les multicouches étudiées (avec $X_{Pt} = \{5 - 50 - 100\}$) n'est pas identique au pic de Co de référence ($\approx 2.11\text{\AA}$). En outre, on note une large ouverture du pic dans ces structures (qui se traduit par un largeur à mi-hauteur large), comparativement au Co pur.

Sur la structure $X_{Pt}=50\text{\AA}$ (courbe rouge), le pic D serait décalé vers les faibles distances de $0.3\text{\AA}$, ce qui indiquerait une trace d'oxyde Co-O. Sur les autres structures $X_{Pt}=5$ et $100\text{\AA}$, ce pic ne semble pas exister clairement. Néanmoins, on devine la trace de l'oxyde par l'étendue du pic principal (queue très large du pic E principal). Et cela a lieu même lorsque le Co n'est pas en contact avec le MgO (structure Ta_{30\text{\AA}}/Pt_{100\text{\AA}}/Co_{5\text{\AA}}/Ta_{15\text{\AA}}). Par ailleurs, le pic principal est fin dans le cas de la tricouche Pt/Co/Pt où à priori le Co est vierge de liaisons Co-oxygène. En fait, comme on l'a vu précédemment par les études de réflectivité X XRR, la couche de Ta supérieure n'est pas assez épaisse pour éviter une oxydation totale de cette même couche. C'est d'autant plus vrai que lorsque qu'il n'y a pas de MgO. Pour les 2 multicouches déposées à $X_{Pt}=100\text{\AA}$, le pic principal est plus étendu dans le cas de l'échantillon sans MgO en raison de l'influence de l'oxygène sur le Co. Concernant le pic F, attribué aux liaisons Co-Pt, sa présence semble apparente sur toutes les structures. Toutefois elle est moins marquée sur la structure à épaisseur de Pt fiable, $5\text{\AA}$. Cela s'expliquerait par les épaisseurs de même ordre de grandeur pour le Co et le Pt, proche de $5\text{\AA}$, donc des liaisons Co-Pt moins disponibles.

Focalisons nous sur les caractéristiques XANES autour du seuil : pré-pics, seuil et post-seuil pour une énergie $\approx$ de 50 eV après le seuil. Cette technique permet de résoudre la structure locale et électronique de composés, difficilement accessibles par d'autres tech-

niques de caractérisations structurales

5.2 XANES

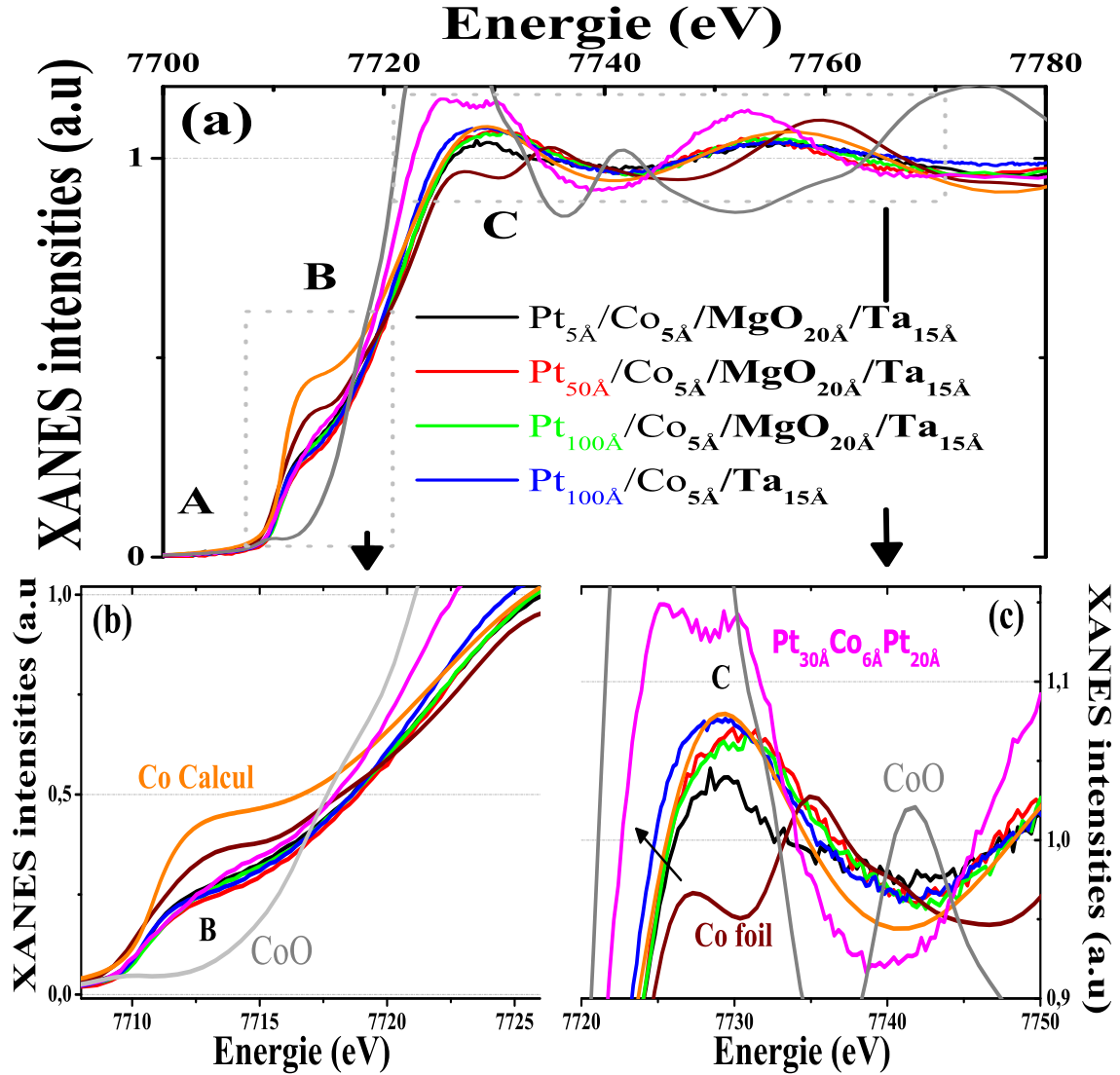


Figure V.8 – Spectres XANES en polarisation hors du plan des plans de couches. (a) : Structures $\text{Ta}_{30\text{\AA}}/\text{Pt}_{x\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{20\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$ à épaisseur de platine variable $x_{\text{Pt}} = \{5 - 50 - 100\}$ Å. Des références de structures de Co et CoO massifs, Co calculé par le code fdmnes [Jol01], ainsi que $\text{Pt}_{30\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{Pt}_{20\text{\AA}}$ et $\text{Ta}_{30\text{\AA}}/\text{Pt}_{100\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$ sont ajoutées pour comparaison. Zooms de ces mesures dans la gamme (b) : [7708-7727] eV et (c) : [7720-7750] eV autour du maximum de la raie blanche.

Le signal XANES est notamment caractéristique de sites de coordination particuliers. L'analyse quantitative du seuil et du profil XANES par des simulations est délicate. Cependant un grand avantage peut être tiré de la comparaison entre spectres expérimentaux et spectres mesurés de composés de référence. La discussion autour de la structure de Co ayant été faite dans le chapitre IV, on rappelle qu'à cette épaisseur, le Co est plutôt stable

avec une structure Cubique (cfc). Il convient cependant de garder à l'esprit la diminution de la *taille métallique* à la fois sur la structure électronique et l'environnement [KP88] pour ce Co sub-nanométrique.

Sur la figure V.8, les signatures XANES traduisent les données des 3 multicouches Ta/ Pt_{xÅ}/ Co/ MgO/ Ta [avec (X=5-50-100)Å] ainsi que diverses références (Co par un calcul fdmnes [Jol01], CoO, Pt/Co/Pt et Ta/Pt/Co/Ta). Pour le calcul du Co cfc, on a considéré 2 couronnes et un rayon d'agrégat de 2.53Å. Pour commenter de façon approfondie les spectres XANES, on nomme par **A**, **B** et **C** les trois domaines intéressants porteurs d'informations depuis le niveau 1s (fondamental) du Co. La zone **A** correspond à la transition 1s → 3d et l'intensité de son niveau est très faible (quasi nulle). Ceci est dû à des distorsions négligeables de l'octaèdre de coordination du cobalt. Comme on le voit sur la figure V.8(b) qui n'est autre qu'un zoom de Fig. V.8(a), le premier régime apparaît à ≈ 7711 eV qui est désigné par l'épaule **B**, situé au niveau du seuil et dans une approximation atomique correspondant à la transition 1s → 4s. En comparant les spectres correspondant aux structures de X_{Pt}= {5-50-100}Å d'une part, et ceux des références (Co, CoO et Co calculé) d'autre part, on remarque bien une similitude avec le Co pur. Toutefois, leur allure n'est pas parfaitement superposable avec celui de Co pur. La forme des signaux XANES de ces structures sont plus proches du Co que de CoO. En outre le niveau du seuil qui est représenté par la zone **C** (localisée ≈ 7713 eV), est quasi identique au Co calculé. Les analyses XANES vont dans le sens de ce que l'on a vu précédemment par des analyses EXAFS et XRR. D'une façon globale, les spectres de structures étudiées sont similaires et semblables entre eux, excepté celui de X_{Pt}=5Å. En effet, pour cette multicouche déposée à faible épaisseur de Pt, le niveau **C** diffère. Ce qui en quelque sorte signifie que le Co dans ces structures est de même coordinence (même épaisseur de Co) pour X_{Pt}=(50-100)Å. Et un désordre structural et morphologique apparaît pour X_{Pt}=5Å [voir Fig. V.8(c)].

Enfin, l'analyse suivant deux polarisations distinctes du faisceau incident (planaires et perpendiculaire) ne montrent aucune différence. Le dichroïsme linéaire va dans le sens d'une isotropie du Co du fait que dans ces structures le Co soit cubique.

6 Origine de l'anisotropie magnétique

Il ressort des études magnétiques de ces structures le passage d'une anisotropie planaire à perpendiculaire avec l'augmentation de l'épaisseur de platine X_{Pt} :

- Pour X_{Pt}=5Å, l'anisotropie magnétique est dans le plan des couches.
- Pour X_{Pt}=50Å, l'anisotropie magnétique transite hors du plan des couches.
- Pour X_{Pt}=100Å, l'anisotropie magnétique est hors du plan des couches.

Les corrélations entre anisotropie magnétique d'une part, et caractéristiques structurales d'autre part sont très importantes pour l'interprétation des comportements magnétiques de ces films ultra-minces. Par phénomènes structuraux on entend structure chimique (nature des couches, densité et environnement atomique local) et morphologie (rugosité, inter-diffusion). On s'intéresse à des modifications intrinsèques liées à l'épaisseur de la couche Tampon de Pt aux moyens de mesures locales (EXAFS) et macroscopiques 2d (XRR). Ici, dans cette partie, on fait abstraction de modifications chimiques extrinsèque comme le recuit thermique. Nous avons trouvé en premier lieu que la couche de Ta supérieure de protection n'était pas assez épaisse (15Å) pour protéger efficacement

l'architecture. Néanmoins, au total il existe une double barrière $\text{MgO}(14\text{\AA})/\text{Ta}_2\text{O}_5(35\text{\AA})$ au dessus la tricouche $\text{Ta}(30\text{\AA})/\text{Pt}_X/\text{Co}(5\text{\AA})$. Au final, la couche de Co est bien protégée d'une oxydation provenant de l'air ambiant. Mais quand est-il de l'oxygène à l'interface entre MgO et Co ?

Afin de comprendre amplement les comportements magnétiques *5 sources d'anisotropie interfaciale* sont à prendre en compte de type : (1) Pt/Co, (2) Co/(MgO ou oxygène), (3) Co/Ta₂O₅, (4) Co/Co, et/ou éventuellement (5) Co/Ta. Sont également prises en compte l'anisotropie de forme et l'anisotropie de contrainte (irrégularités, rugosités, inter-diffusion). On néglige ici le terme d'anisotropie de contrainte comme discuté au (section 3.4 du chapitre I). Et une description de l'interaction dipolaire montre que l'anisotropie de forme dépend fortement de l'arrangement des atomes et de la rugosité du film dans le cas de basses épaisseurs. Ainsi épaisseur, rugosité et environnement local tridimensionnel autour du Co sont les 3 données à prendre en considération.

Or, la PMA est due à une forte corrélation d'interfaces entre couche magnétique (comme le Co) et métal lourd de transition (Pt ou Pd) [CMS85]. Elle est surtout portée par le couplage spin-orbite où existe l'hybridation entre bandes Co-3d et bandes Pt-5d [Bru89]. Dans des multicouches Co/Pt avec de telles épaisseurs de Co ($\sim 5\text{\AA}$) [dBHB91, STH+99], l'anisotropie hors du plan est plutôt favorisée. En outre, à l'interface Co/oxyde ou Co/oxygène, la PMA est attribuée aux orbitales O-2p et Co-3d [YCD+11]. Ce qui conduit alors à ce que les 3 premières sources d'anisotropie interfaciale, listées précédemment [Pt/Co, Co/(MgO ou oxygène), Co/Ta₂O₅] deviennent prépondérantes. Ce qui favorise alors la PMA. Cette dernière source est probablement peu efficace au vu de l'anisotropie planaire à RT comme trouvé à la figure V.3. Les 2 autres sources d'anisotropie, à interfaces purement métallique autre que le Pt (Co/Co, Co/Ta), sont alors moins efficaces pour induire une anisotropie planaire. En outre, dans nos multicouches Ta/Pt_X/Co/MgO/Ta, on a également vu que la couche de Co n'était pas excessivement oxydée. Néanmoins, une trace formelle est remarquée sur la structure à $X_{Pt}=50\text{\AA}$. Une interface Co/MgO sous-oxydée ou idéalement séparée tout en étant en contact devra favoriser une très forte anisotropie hors de plan des couches [YCD+11]. C'est le cas de la multicouche déposée à $X_{Pt}=100\text{\AA}$. On conclut alors par fait que les 2 sources majoritaires à l'origine de la PMA pour les 2 multicouches déposées à $X_{Pt}=(50-100)\text{\AA}$ sont : Co/Pt et Co/MgO. De possibles liaisons entre Co et Co-Oxygène peuvent réduire la PMA dans celle élaborée à $X_{Pt}=50\text{\AA}$ comme trouvé par absorption X. Nous reviendrons sur ce point lors de la présentation des mesures magnétiques à température appliquée variable. Ces états d'interfaces lisses sont à l'origine de la PMA comme montrés dans les références [YOSY93, CB88].

Au contraire dans la structure $X_{Pt}=5\text{\AA}$, l'anisotropie est dans les plans de couches. En effet, l'inter-diffusion et les rugosités au niveau des interfaces entre le Co et le Pt sont relativement importants. On remarque également que pour l'interface entre Co et MgO, inter-diffusion et rugosité (par rapport à l'épaisseur) sont assez marqués, avec un rapport σ/Th pour le Co de 31%. Ceci se comprend comme une rugosité de la couche de Co induite par celle du Pt (rugosités en cascades vrai dans le cas de faibles épaisseurs). L'anisotropie planaire dans la structure $X_{Pt}=5\text{\AA}$ est probablement favorisée par la forte rugosité à l'interface Co/Pt. Ce qui signifie une très forte imbrication entre Co/Pt, et en conséquence une forte proximité entre Co et le Ta enfouie. Et ces liaisons Co-Ta induiraient une anisotropie planaire. Des exemples d'études STM (Scanning Tunneling Microscope) ont en effet montré que les films minces $\text{Pt}_X/[\text{Pt}(4\text{\AA})/\text{Co}(13\text{\AA})]_{10}$ étaient assez rugueuses

[PGCM91]. Avec notamment une forte augmentation de la rugosité (comparativement aux épaisseurs de Pt) pour de faibles épaisseurs de Pt.

En outre, la structure $X_{Pt}=5\text{\AA}$ est la multicouche qui présente la moins de trace de liaisons de Co-Pt (voir Fig. V.7). Ainsi, au regard de la faible importance de l'anisotropie des interfaces Co/Pt et du rôle important de l'interface Co/Ta, l'anisotropie est planaire pour cet échantillon à $X_{Pt}=5\text{\AA}$. En fait, des interfaces à profil non abrupt (Profil de Densité électronique étalé, que l'on peut aussi estimé à partir des ajustements XRR) causent l'éparpillement atomique au niveau des interfaces, et peut causer une diminution substantielle de la PMA [BS94, BSPS95].

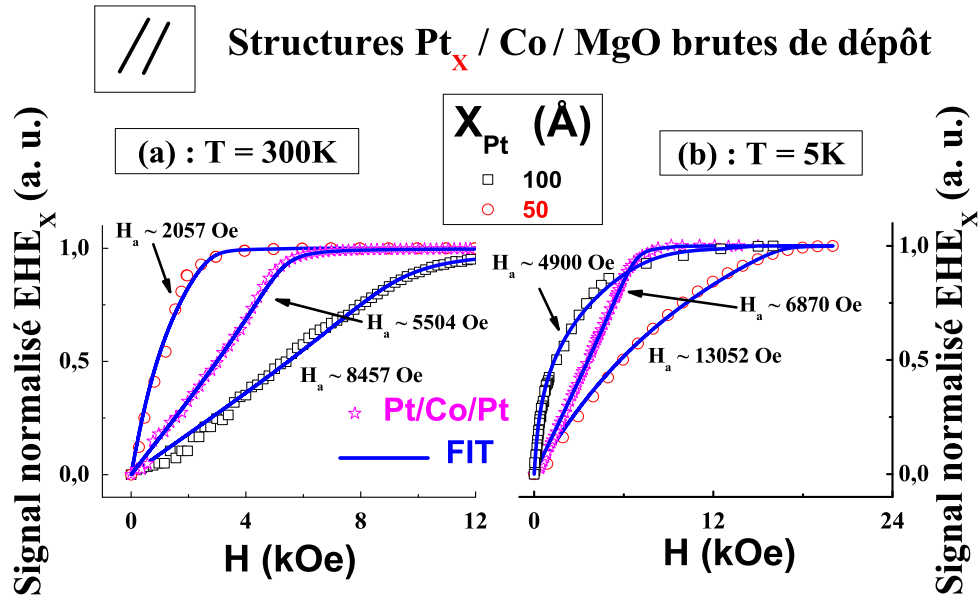


Figure V.9 – Cycles d'hystérésis normalisés et mesurés par EHE de structures $X_{Pt}=\{50-100\}\text{\AA}$ avec référence Pt/Co/Pt. Ici géométrie de champ magnétique parallèle aux plans de couches, et le signal est EHE_x/M_x avec $EHE_x=[1-EHE_z^{2/0.5}]^{0.5}$. (a) : $T=300\text{ K}$. (b) : $T=5\text{ K}$. Les ajustements d'anisotropie ont été effectués avec l'équation I.19 du chapitre I.

Ainsi, les propriétés magnétiques de multicouches Ta/Pt/Co/MgO/Ta sont fortement dépendantes de l'état des interfaces. La rugosité peut aussi s'apparenter à une interdiffusion à l'interface Pt/Co donnant une idée sur l'imbrication entre les couches adjacentes.

L'augmentation de l'épaisseur de Pt ($X_{Pt}=50$ et $100\text{\AA}$), permet tout au moins de négliger la rugosité ($\sigma_{Ta/Pt}$), qui n'influerait que modestement sur l'effet d'interface entre Co et Pt. L'augmentation de la contribution de l'anisotropie uniaxiale pourrait être expliquée par l'augmentation des épaisseurs. Ainsi, des interfaces lisses dans les films plus épais sont induites, du moins négligeables par rapport à l'épaisseur du Pt. W.G. Vichie et al ont observé une augmentation substantielle de l'anisotropie avec l'augmentation de l'épaisseur du platine [GLW+06] dans une multicouche de Co/Pt avec une épaisseur fixe de Co de $5\text{\AA}$. Ces auteurs extirpent un champ d'anisotropie $H_A=25\text{ kOe}$ pour $X_{Pt}=5\text{\AA}$ alors que $H_A=40\text{ kOe}$ pour $X_{Pt}=10\text{\AA}$, pour un empilement Pt(X_{Pt})/Co($2\text{\AA}$). En effet, avec l'augmentation de l'épaisseur de Pt il y a une augmentation du nombre de liaisons

de Co-Pt, couplé avec des liaisons Co/MgO et non Co-CoO. Ceci provoque une augmentation automatique du couplage spin-orbite à l'interface. Ces sources d'anisotropie Co/Pt et Co/MgO sont alors très favorables au renforcement de la PMA observée expérimentalement. C'est exactement ce qui se passe pour les multicouches déposées à $X_{Pt}=50\text{\AA}$ et $X_{Pt}=100\text{\AA}$. Pour aller plus loin d'un point de vue quantitatif, qu'en est-il des valeurs de champ d'anisotropie dans le cas de nos multicouches ?

La [figure V.9](#) indique les variations de l'EHE_x = $([1-EHE_z^2]^{0.5})$ normalisé à T=300 K [(a)] et T=5 K [(b)] des 2 échantillons Ta/Pt_x/Co/MgO/Ta à anisotropie perpendiculaires. Soit $X_{Pt}=(50-100)\text{\AA}$ et une référence de Pt/Co/Pt a été ajoutée pour comparaison. A T=300 K, la multicouche à plus fort X_{Pt} possède le plus fort champ d'anisotropie H_A . De plus, la tricouche de référence sans oxygène a un H_A intermédiaire entre les valeurs des H_A des 2 empilements à interface Co/MgO. Plus quantitativement, en utilisant notre modèle du [chapitre I](#) développé à l'équation I.19, les ajustements des données se révèlent être de bonne qualité sur les courbes de la [figure V.9](#). Et nous estimons comme H_A à T=RT : 2057, 5504, et 8457 Oe, pour respectivement les échantillons à $X_{Pt}=50\text{\AA}$, la référence et celui à $X_{Pt}=100\text{\AA}$. Cette situation est similaire à celle de la référence [\[GLW+06\]](#). De façon surprenante, la situation à basse température (5 K) s'inverse. Cette fois-ci, c'est le H_A de la tricouche à X_{Pt} le plus faible ($X_{Pt}=50\text{\AA}$) qui est le plus grand : 13052 Oe (comparé à 4900 Oe de $X_{Pt}=100\text{\AA}$). La tricouche de référence a toujours son H_A entre ces 2 valeurs. On suspecte que les liaisons Co-Oxygène et Co-MgO, plus nombreuses dans l'échantillon à $X_{Pt}=50\text{\AA}$ que dans celui à $X_{Pt}=100\text{\AA}$, causent une augmentation de la PMA. Car des liaisons Co-oxygène renforcent la PMA [\[YCD+11\]](#), et cette augmentation de la PMA est observée à basse température où l'ordre magnétique des oxydes de Co (CoO et Co₃O₄) est renforcé en raison de l'état antiferromagnétique des oxydes de Co.

Parallèlement, pour les mesures magnétiques en champ magnétique perpendiculaire, les variations de champ coercitif H_C avec la température T renforcent l'existence de ce couplage FERRO/ANTIFERRO et l'augmentation de la PMA pour cette multicouche particulière à $X_{Pt}=50\text{\AA}$. La [figure V.10](#) témoigne du comportement de $H_C(T)$ de nos empilements bruts de dépôt et où X_{Pt} varie dans la gamme (5-50-100) $\text{\AA}$. Encore une fois les 2 références sont adjointes dans cette figure. On note une brusque augmentation de H_C en abaissant T pour les multicouches déposées à $X_{Pt}=(5-50)\text{\AA}$. Et les pentes sont plus douces dans le cas de la tricouche de référence Pt/Co/Pt et l'empilement à $X_{Pt}=100\text{\AA}$. En se basant sur l'analyse des mesures de $H_C(T)$ des tricouches Pt/Co/AlO_x, une loi exponentielle est supposée. Cela correspond à des phénomènes d'activation thermique aidant au retournement d'aimantation. La loi est la suivante :

$$H_C(T) \sim H_C(T \sim 0 \text{ K}) \cdot \exp[-(T/T_0)] + H_C(T \gg T_0) \quad (\text{V.1})$$

$H_C(T \sim 0 \text{ K})$ est le champ dans la limite des basses températures, $H_C(T \gg T_0)$ est le champ dans la limite des hautes températures. Le paramètre T_0 indique la forme de décroissance de $H_C(T)$. On a constaté que dans le cas d'une PMA, le paramètre T_0 est faible avec une valeur de $H_C(T \sim 0 \text{ K})$ renforcée. Des ajustements apparaissant en traits continus sur Fig. V.10, nous estimons $T_0=40-41.3-86.2-88.5 \text{ K}$ et $H_C(T \sim 0 \text{ K})=2516.4-60.6-1747.3-1012 \text{ Oe}$ pour respectivement $X_{Pt}=50-5-100\text{\AA}$ et Pt/Co/Pt. La faible valeur de T_0 de l'échantillon déposé à $X_{Pt}=5\text{\AA}$ est simplement expliquée par une anisotropie planaire. On constate bien que parmi les multicouches à PMA, c'est $X_{Pt}=50\text{\AA}$ qui possède

une pente la plus marquée (T_0 plus petit d'un facteur 2) et une faible valeur de champ coercitif à basse température [$H_C(T \sim 0 \text{ K})$ le plus fort].

Une forte variation de H_C entre l'ambiante ($\sim$ quelques Oe) et 10 K ($\sim 12 \text{ kOe}$) a été mise en évidence pour une bicouche $\text{Co}(12 \text{ Å})/\text{MgO}(30 \text{ Å})_{30}$ [COKS01]. A température ambiante également, des effets de phases antiferromagnétiques localisées ont également été suspectées dans des interfaces Co/AlO_x [YJYK04]. Tout comme notre multicouche déposée à $X_{\text{Pt}}=50 \text{ Å}$, ceci pourrait être relié à un mécanisme d'échange où existe des liaisons Co-oxygène. Cette forte variation du champ coercitif (H_C) est donc reliée à une instabilité thermique, où l'anisotropie d'échange est prépondérante à basse température.

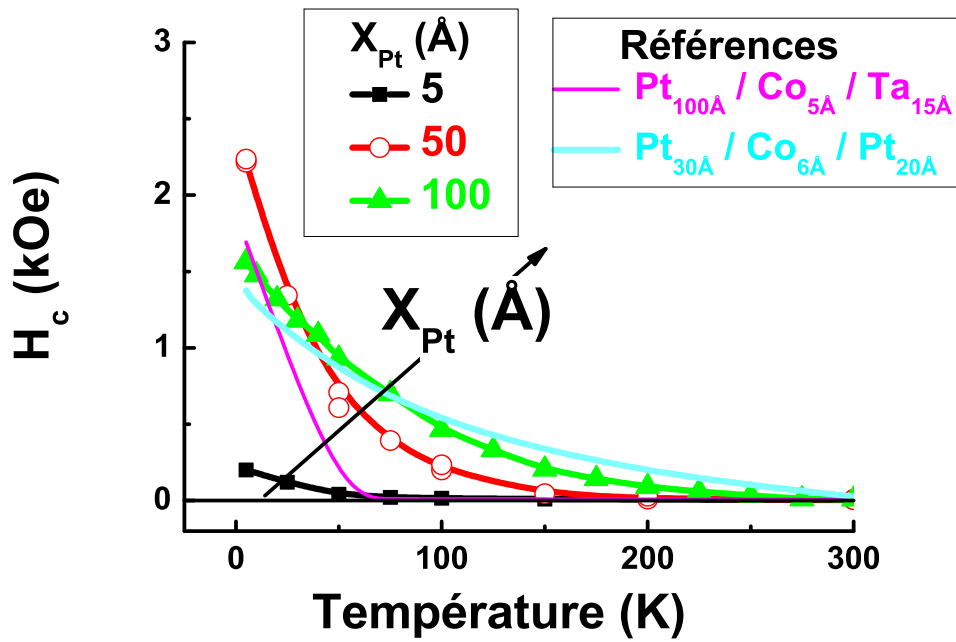


Figure V.10 – Variation du champ coercitif H_C en fonction de la température de mesure déduit de cycles d'hystérésis pour des multicouches $\text{Ta}_{30\text{Å}}/\text{Pt}_{X\text{Å}}/\text{Co}_{5\text{Å}}/\text{MgO}_{20\text{Å}}/\text{Ta}_{15\text{Å}}$ brutes de dépôt, avec référence $\text{Pt}/\text{Co}/\text{Pt}$ et $\text{Pt}/\text{Co}/\text{Ta}$. Ici, $X_{\text{Pt}}=\{5-50-100\} \text{ Å}$. Géométrie de champ magnétique perpendiculaire. Les traits continus représentent des ajustements avec une loi en exponentielle (activation thermique).

La structure $\text{Pt}/\text{Co}/\text{Ta}$ sans MgO présente également un comportement tout aussi extraordinaire avec la température. On a vu, en raison de la faible épaisseur de Ta (15 Å), que l'oxyde Ta_2O_5 se formait. Cette oxydation de Ta provient de l'oxydation naturelle. Les contributions dominantes interfaciales conduisant à l'anisotropie planaire sont influencées par Co-Ta ou Co-O (dû à l'oxydation de Ta) du moins à la température ambiante. Il faut aller à basse température pour avoir une SRT et une PMA. L'existence de cette réorientation de spin est induite par la température à partir d'une température plus basse que $T=50 \text{ K}$. Des liaisons Co-oxygène et/ou Co-oxyde induisent une anisotropie hors du plan du fait de température d'ordre antiferromagnétique à basse température. On note en effet une augmentation importante du coercitif à partir de 50 K (fig. V.10).

Un dernier résultat concernant les mesures physiques est le fait que la résistivité de Hall ainsi que la résistivité longitudinale adoptent un comportement métallique, comme observé sur la figure V.11. Il s'agit justement de la multicouche à $X_{\text{Pt}}=50 \text{ Å}$ qui semble

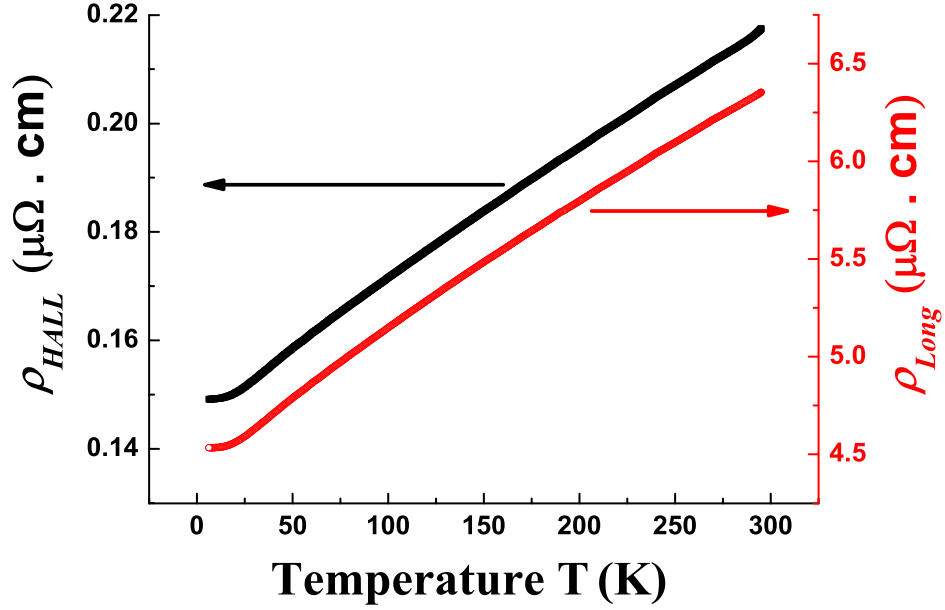


Figure V.11 — Résistivité Hall (à gauche) ρ_{EHE} et résistivité longitudinale (à droite) ρ_{LONG} en fonction de la température T d'une multicouche Ta_{30Å}/ Pt_{50Å}/ Co_{5Å}/ MgO_{20Å}/ Ta_{15Å} brute de dépôt.

posséder des liaisons Co-oxygène. Au vu des valeurs de résistivité longitudinales (courbe de droite) et des variations de ρ_{Long} et de ρ_{EHE} avec T , on peut conclure à un comportement métallique par "skew scattering". Un point notable est l'absence d'accident en température contrairement au système Pt/Co/AlO_x. On suppose que le processus d'oxydation dans le cas du MgO modifie peu la résistivité du Co, et n'altère pas en profondeur la structure en spin du Co. On peut raisonnablement supposer également que le Ta absorbe l'oxygène d'une part, et que le processus d'oxydation est probablement plus doux dans le cas du MgO (plutôt que AlO_x). Par voie de conséquence, les effet d'effet hall de Spin sont minimes dans le cas de ces empilements à base de Co/MgO. On observe également un état minimum de résistivité à basse température attribué aux défauts et impuretés [GSM⁺08].

Après avoir analysé les caractéristiques de structures et magnétiques des multicouches brutes de dépôt, on s'intéresse à présent aux mêmes structures recuites.

Caractérisations magnétiques et
structurales de multicouches
Ta/Pt/Co/MgO/Ta à épaisseur de
Pt et températures de recuit
variables

Dans cette partie, outre le paramètre intrinsèque d'épaisseur de couche de Pt, un paramètre extrinsèque est à présent étudié - l'effet du recuit thermique sur ces mêmes structures. De la même manière que précédemment, les comportements magnétiques induits par ces deux paramètres (X_{Pt} et T_{ann}) seront corrélés aux études structurales. Dans ce qui suit, nous présentons les résultats à épaisseur de Pt fixé et température de recuit variable. Nous commençons par l'échantillon à $X_{Pt}=5\text{\AA}$.

7 Étude de la structure $X_{Pt}=5\text{\AA}$ recuite

7.1 Propriétés magnétiques

Cette structure, dans son état brut de dépôt, présente une direction de facile aimantation planaire. Et les études structurales (XRR, EXAFS, XANES) n'ont permis de déceler aucune présence nette de liaisons Co-O (absence de raie blanche et signatures des pics de la TF de l'EXAFS) à l'interface Co/MgO. Il semble qu'une liaison de continuité entre ces deux couches ait lieu préférentiellement. L'orientation planaire de l'aimantation est due à l'effet de rugosité et donc à la proximité entre Co et Ta (enfouie) qui est à l'origine de cette anisotropie planaire. Cette proximité est due à la faible épaisseur de Pt combinée à une forte rugosité ($X_{Pt} \approx 5\text{\AA}$, $\sigma_{Pt/Co} \approx 3\text{\AA}$). Ce qui conduit à un rapport de $\sigma_{Pt/Co}/X_{Pt} \approx 60\%$ à l'interface Pt/Co. Ceci facilite le rapprochement entre Co et Ta et l'arrivée d'une anisotropie dans le plan des couches.

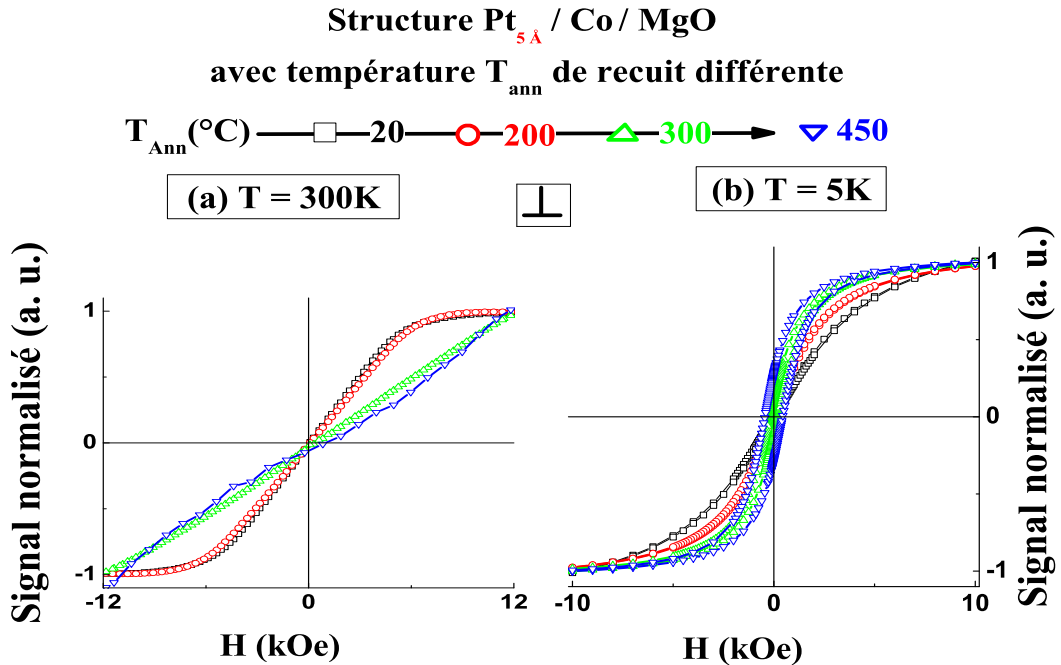


Figure V.12 — Cycles d'hystérésis mesurés et normalisés à la température ambiante [(a), à gauche] et à basse température [(b), à droite] de structures $\text{Ta}_{30\text{\AA}}/\text{Pt}_{5\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{20\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$ brute de dépôt (20°C) et recuites à T_{Ann} dans la gamme (200-300-450) $^{\circ}\text{C}$. Géométrie de champ magnétique perpendiculaire aux plans des couches de l'échantillon.

La [figure V.12](#) présente les cycles d'hystérésis de la structure $X_{Pt}=5\text{\AA}$ à différentes

températures de recuit. L'effet de recuit a un effet mineur sur ces mesures à basse température (5 K) et température ambiante. On note globalement une persistance de l'anisotropie planaire dans la gamme (5-300) K. Le recuit à 200°C n'a quasiment aucun effet sur ces mesures, tout comme la structure brute de dépôt. Il faut pousser la température de recuit à 300°C et au-delà pour remarquer un effet thermique sensible. A $T=300\text{ K}$, les états de recuit à $T_{Ann}=(300-450)^\circ\text{C}$ semblent renforcer l'anisotropie planaire. Par contre ces mêmes états de recuit montrent une contribution légère de l'anisotropie hors du plan à 5 K. Toutefois la rémanence et le champ coercitif restent faibles avec en accompagnement un champ de saturation important (atteignant une fraction de teslas). Les mesures par magnétométrie SQUID en champ magnétique planaire confirment ces résultats sans ambiguïté (mesures non présentées).

7.2 Structure $X_{Pt}=5\text{\AA}$ par réflectivité X XRR

La [figure V.13](#) montre les 4 courbes de la même structure $X_{Pt}=5\text{\AA}$ brute de dépôt (20°C) et recuite dans la gamme (200-300-450)°C. Le graphe de gauche [[fig. V.13\(a\)](#)] présente les données brutes pour donner une idée de l'évolution des oscillations et de la pente globale en fonction du recuit. Et le graphe de droite montre les mesures et ajustements associés décalés verticalement de façon volontaire pour pointer les différences. En regardant l'ensemble des données, il semble que la rugosité cumulée change peu selon le recuit [[fig. V.13\(a\)](#)]. De façon plus fine, dans cette structure, le recuit à 200°C a un effet minime comparé à la structure brute de dépôt. Et les recuits 300°C et 450°C modifient légèrement les interfaces avec un changement apparent entre 4.33° et 7° [[fig. V.13\(b\)](#)]. En effet on remarque un déplacement progressif des franges vers les bas angles par rapport à celles des données 20°C et 200°C.

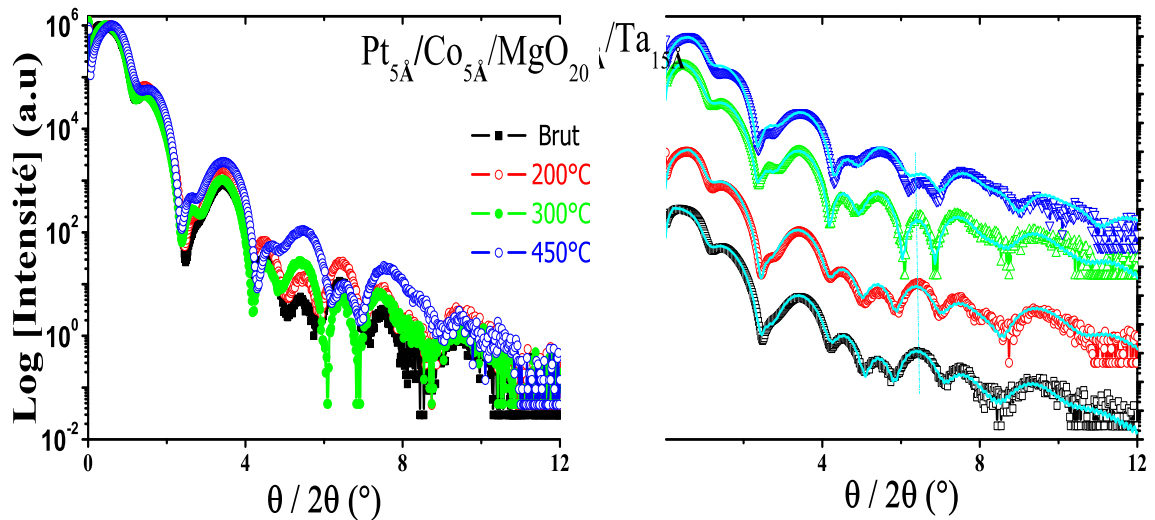


Figure V.13 – Spectres de réflectivité X spéculaire : (a) mesures (symboles) et (b) mesures et ajustements (trait $-$) décalés verticalement pour les structures brute de dépôt (20°C) et recuites à $T_{Ann}=\{200-300-450\}^\circ\text{C}$. Les ajustements figurent en trait continu sur (b).

On s'appuie sur le logiciel LEPTOS [[Uly06](#), [LEP04](#)] pour ajuster les données XRR. En regroupant les résultats des simulations, dans le tableau V.2 sont regroupés les différents paramètres correspondants aux ajustements pour chaque température de recuit.

On remarque globalement que l'effet de recuit a très peu d'effet sur les couche tampon de Ta et de protection Ta_2O_5 . Pour ce qui est de la couche de Cobalt, il apparaît une légère baisse de la rugosité pour T_{Ann} compris entre 20°C et 300°C , pour ensuite remonter légèrement à 450°C . Parallèlement, $Th(\text{Co})$ reste constante jusqu'à 300°C pour ensuite diminuer sensiblement à 450°C . A cette forte température particulière, les tests de ajustements avec une alliage supplémentaire de type CoO ou CoPt semblent avoir peu d'effet, contrairement au cas de tricouches Pt/Co/ AlO_x . On est sans doute à la limite de valeurs détectables par la méthode de réflectivité X où les épaisseurs et rugosités sont très fines, de l'ordre de l' $\text{\AA}$ et où les modifications structuraux sont peu apparents. En ce qui concerne les couches MgO et Pt, il apparaît des modifications minimales des densités et épaisseurs de couches au vu de Tab. V.2. Un point intéressant est que globalement les rugosités des couches de Co, Pt, et MgO deviennent importantes au regard des épaisseurs lorsque T_{Ann} est augmentée pour $X_{Pt}=5\text{\AA}$. Ceci aura une importance pour la persistance de l'anisotropie planaire avec le recuit, ce que l'on discutera plus loin dans la section Bilan de cette partie (section 7.4).

Pour les autres structures à épaisseur de Pt supérieure, vu que l'effet du recuit a peu d'effet sur les couches Ta et Ta_2O_5 , on présentera les résultats des ajustements XRR uniquement pour les couches de Pt, Co et MgO, ce qui est important pour les propriétés magnétiques. Avant cela, en restant focalisé toujours sur l'échantillon $X_{Pt}=5\text{\AA}$ on se tourne vers une approche plus locale et 3d de type EXAFS pour sonder l'environnement atomique du Co. C'est ce que l'on aborde dans la section suivante.

7.3 Structure $X_{Pt}=5\text{\AA}$ par spectroscopie X EXAFS

La [figure V.14\(a\)](#) montre les spectres d'absorption de la structure à épaisseur de platine $X_{Pt}=5\text{\AA}$ en fonction de la température de recuit. Sur cette structure, on observe l'effet de recuit progressivement avec le changement notable de l'intensité des oscillations (voir flèches sur ce graphe), du moins sur les deux premières oscillations de ces différents spectres. Ceci apparaît clairement sur l'insert de la [figure V.14\(a\)](#). On note que la forme globale des courbes ne change quasiment pas pour T_{Ann} variable dans la gamme (20 - 450) $^\circ\text{C}$. Seules les amplitudes (et non les périodes ou les positions en énergie) varient avec T_{Ann} .

Toutefois, autour du seuil $E=(7720-7740)$ qui correspond au premiers extremas après le seuil, on assiste à une contraction des courbes avec le recuit (flèche $\nearrow$ et $\swarrow$) vers les bases énergies (voir insert de [fig V.14\(a\)](#)). Dans l'espace des k, cela se traduit par le retard que prend progressivement les courbes correspondant aux recuits [voir [fig V.14\(b\)](#)]. Le recuit commence à avoir un effet soudain à partir de 300°C . Les courbes $\chi(k)$ brute de dépôt (20°C) et recuite à 200°C sont tout à fait en phase, confirmant ainsi l'absence d'impact remarqué sur les mesures magnétiques ([fig. V.12](#) et [fig. V.13](#)). Alors qu'à 300°C et 450°C , on note un retard montrant une évolution au voisinage de l'atome absorbeur (Co). L'augmentation de l'intensité est attribuée à l'amélioration de la cristallisation de la structure avec le recuit.

Ce qui est intéressant dans cette structure, c'est l'absence de double bosse autour du seuil caractéristique de la formation d'alliage Co-Pt, que l'on a observé pour la structure Pt/Co/ AlO_x ([voir chapitre IV](#)). Cette absence de la double oscillation rapprochée en énergie autour de la raie blanche est également constatée pour les autres structures à $X_{Pt}=50\text{\AA}$ et $100\text{\AA}$, pour lesquelles on les caractérisera dans les sections suivantes.

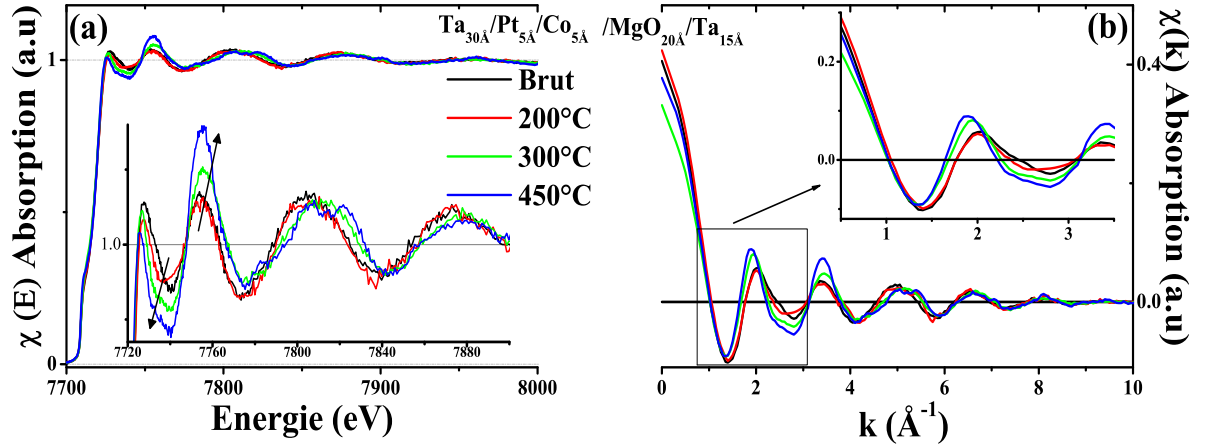


Figure V.14 – Spectres EXAFS de la structure $\text{Ta}_{30\text{\AA}}/\text{Pt}_{5\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{20\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$ dans l'espace de l'énergie (a) et de k (b). Insert (a) : Zoom des spectres $\chi(E)$ sur la gamme (7720-7900) eV. Insert (b) : Zoom des spectres $\chi(k)$ sur l'intervalle (0-4) $\text{\AA}^{-1}$. La température de recuit est variable dans la gamme (20-450)°C.

Les mesures de réflectivité XRR et absorption EXAFS montrent très peu d'évolution avec le recuit dans cette structure contenant de fines épaisseurs de Pt et Co (5Å). On comprend dès lors pourquoi l'anisotropie planaire évolue si modestement avec le recuit.

7.4 Bilan $X_{Pt}=5\text{\AA}$

L'effet de recuit dans cette structure ($X_{Pt}=5\text{\AA}$) ne provoque pas un renversement d'aimantation. Cependant, avec le recuit apparaît une légère amélioration de l'aimantation planaire à 300 K alors que dans le même temps on note la perte de cette contribution planaire à basse température (à 5 K) et un léger apport de l'anisotropie hors du plan apparaît. On a vu le changement d'interface qui s'opère avec le recuit, avec les études structurales. Ces changements se matérialisent par une légère réduction de rugosité à l'interface Co/Pt, et une cristallisation (réorganisation) avec le recuit qui s'illustre par une oscillation plus soutenue (EXAFS).

8 Étude de la structure $X_{Pt}=50\text{\AA}$ recuite

8.1 Propriétés magnétiques

On a noté précédemment que la structure brute de dépôts déposée à $X_{Pt}=50\text{\AA}$ présentait plus de trace d'oxydes de Co par rapport aux deux autres multicouches (voir section 5.1.2). La très grande variation du champ coercitif que l'on a vu corrobore la présence de ces oxydes (CoO et Co_3O_4). En revanche la trace de l'oxyde n'a pu être élucidée par XRR, du fait justement de sa faible présence décelée par les TF de mesures EXAFS (fig.V.7).

A $T=300\text{ K}$ [fig. V.15(a)] et $T=5\text{ K}$ [fig. V.15(b)] sont résumés les cycles magnétiques normalisés de multicouches brute de dépôt (20°C) et recuites dans la gamme (200-450)°C. Le champ est appliqué perpendiculairement aux plans des couches. Avec le recuit, on note une nette amélioration de l'ouverture du cycle qui se matérialise par l'augmentation du

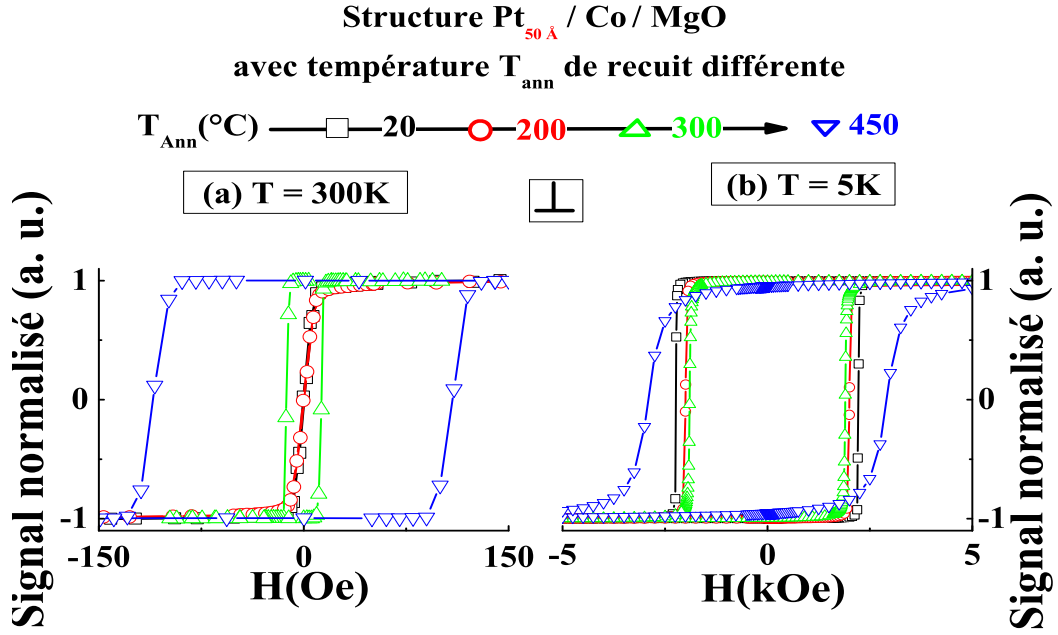


Figure V.15 – Cycles d’hystérésis mesurés et normalisés par EHE et SQUID de multicouches $Ta_{30\text{\AA}}/Pt_{50\text{\AA}}/Co_{5\text{\AA}}/MgO_{20\text{\AA}}/Ta_{15\text{\AA}}$ brute de dépôt ($20^{\circ}C$) et recuites dans la gamme (200-300-450) $^{\circ}C$. Mesures en champ magnétique perpendiculaire à 300 K (a) et à 5 K (b).

champ coercitif, et principalement à la température ambiante. Cependant l’ouverture du cycle est différente entre 5 K et 300 K. Une remarquable augmentation du coercitif (ouverture du cycle) pour la mesure à 300 K est observée pour le recuit à $450^{\circ}C$ par rapport aux autres états de recuits. Et l’ouverture est moins bien marquée à basse température, même si on note un comportement particulier uniquement pour la tricouche recuite à $450^{\circ}C$.

Un point intéressant est l’existence d’une courbe en S (faible rémanence, et faibles champ coercitif et de saturation) des échantillons faiblement recuits uniquement à $T=RT$ [Fig. V.15(a)]. On peut faire une analogie entre ces échantillons et les tricouches $Pt/Co/AlO_x$ fortement oxydées qui possèdent un tel signal à l’ambiante. Outre la présence d’oxygène au contact du Co, un état multi-doamines de la couche de Co a été supposée avec des domaines de petites tailles. Comme éventuellement nos multicouches $Ta_{30\text{\AA}}/Pt_{50\text{\AA}}/Co_{5\text{\AA}}/MgO_{20\text{\AA}}/Ta_{15\text{\AA}}$ faiblement recuites.

8.2 Structure $X_{Pt}=50\text{\AA}$ par réflectivité X XRR

Des mesures XRR d’échantillons recuits, on ne présente que les données des recuits à $300^{\circ}C$ et $450^{\circ}C$. L’échantillon recuit à $200^{\circ}C$ a un signal trop faible car trop petit (problème de clivage), le signal obtenu étant inexploitable. La figure V.16 de gauche illustre les évolutions de franges de Kiessig de mesures XRR avec le recuit thermique.

Les courbes illustrent une évolution progressive des franges qui se produit avec les recuits. A nouveau des ajustements (via le logiciel LEPTOS [Uly06, LEP04]) apparaissant en trait continu sur fig. V.16, on extrait les densités, rugosité et épaisseur des couches, ces valeurs sont rassemblées dans le tableau figurant à droite de fig. V.16. On se rend

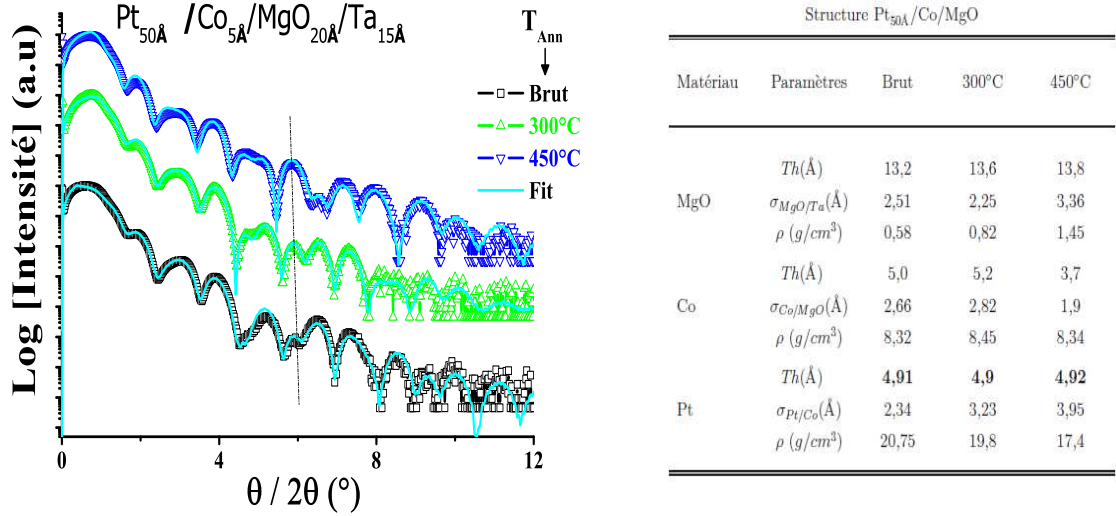


Figure V.16 – Réflectivité X spéculaire de multicouches $Ta_{30\text{\AA}}/Pt_{50\text{\AA}}/Co_{5\text{\AA}}/MgO_{20\text{\AA}}/Ta_{15\text{\AA}}$. A gauche, (a) : Mesures et ajustements (traits continus) décalés verticalement pour les structures recuites dans la gamme $T_{Ann}=\{20-300-450\}$ °C. A droite, (b) : Tableau présentant les paramètres extraits des ajustements de ces mesures.

compte qu'avec le recuit, a lieu une légère augmentation de la densité de MgO. De façon remarquable, on note cependant que $\rho(MgO)$ est abaissée quasiment d'un facteur 2 par rapport à la densité de la tricouche déposée à $X_{Pt}=5\text{\AA}$. Et les rugosités des couches de MgO et Pt semblent augmenter avec T_{Ann} . En outre, on remarque à nouveau la chute de $Th(Co)$ et la diminution notable de $\rho(Pt)$ à 450 °C. Or, les ajustements avec un alliage supplémentaire de type CoO ou Co-Pt n'améliorent pas les ajustements. En outre, le blocage de l'épaisseur de Co à une valeur plus forte et proche de celles trouvées à l'état brute et à 300 °C, ne permet pas d'obtenir un ajustement convenable. Il est alors possible qu'une couche superficielle d'alliage Co-Pt puisse se former. Et notre technique XRR devient insuffisante au regard de couches et rugosité fines. Et probablement cette couche additionnelle est tellement fine (par rapport aux autres épaisseurs de couche comme le Pt et Ta matériaux plus denses donc dominant le signal de réflectivité) que c'est difficile de la détecter par des ajustements XRR. En fait, on confirmera par des études de la TF d'EXAFS et par des simulations XANES qu'un alliage Co-Pt se forme à l'interface Pt/Co.

Cette dissimilitude manifeste que l'on observe avec la XRR à 450 °C, est en accord avec la différence explicite que l'on a noté avec le comportement magnétique à $T=RT$ pour une telle haute température de recuit (voir fig. V.15).

8.3 Structure $X_{Pt}=50\text{\AA}$ par spectroscopie X EXAFS

On a séparé sur la figure de gauche [(a)] le spectre EXAFS en énergie et sur la partie droite [(b)] celui en vecteur d'onde k (voir fig. V.17). L'effet de recuit a un impact brusque qu'à partir de 300 °C d'après la forme de l'allure de la courbe. On observe une augmentation de l'intensité des oscillations et un déplacement de ces dernières vers les faibles énergies (voir flèche sur l'insert de fig V.17(a)).

Contrairement à la structure précédente à X_{Pt} plus faible (5 Å), à 450 °C on note une apparition d'un pallier présentant un double saut rapproché en énergie (double bosse)

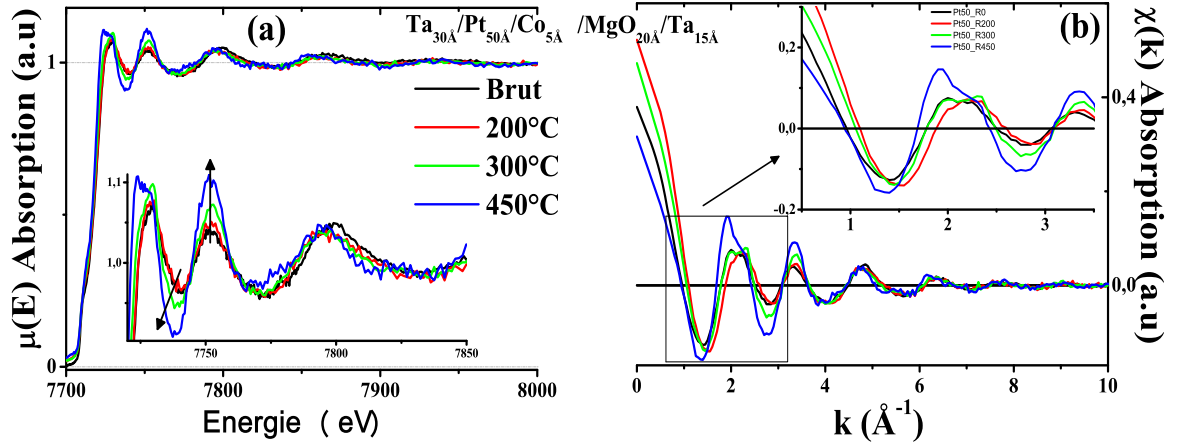


Figure V.17 – Spectres EXAFS de la structure $\text{Ta}_{30\text{\AA}}/\text{Pt}_{50\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{20\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$ dans l'espace de l'énergie (A gauche) et du vecteur d'onde k (a droite). Insert de gauche : Zoom de $\chi(E)$ sur la gamme (7720-7900) eV ; Insert de droite : Zoom de $\chi(k)$ sur l'intervalle $[0-4]\text{\AA}^{-1}$.

autour du saut du seuil. Cette double bosse avait été mise en évidence pour les systèmes $\text{Pt}/\text{Co}/\text{AlO}_x$ recuits ([voir chapitre V](#)), et sont caractéristiques de l'alliage Co-Pt . On remarque également ces effets thermiques sur le spectre en vecteur d'onde k sur [fig. V.17\(b\)](#). Les 2 premières oscillations et la forme particulière dissymétrique de la première oscillation (liée à la double bosse) apparaissent d'autant plus claires que T_{Ann} augmente, et ce de façon prononcée à partir de 300°C . On discutera plus en détail cette structure à la [section 10](#) de ce chapitre lors de la présentation des transformées de fourrier TF de spectre EXAFS. Cette double bosse (ou du moins un palier avec une double oscillation) correspond à l'amplification des pics correspondants aux liaisons Co-Pt d'après des simulations XANES.

8.4 Bilan $X_{Pt}=50\text{\AA}$

L'effet de recuit entraîne incontestablement l'ouverture du cycle, c'est à dire le champ de coercitif. Néanmoins, cette réaction est température-dépendante au sens où seulement à 300 K l'état recuit à 450°C présente une ouverture remarquablement supérieure aux autres états. En revanche à 5 K , la différence n'est pas aussi drastique entre les différents états de recuits. Néanmoins, toujours à 5 K , $H_C(T_{Ann}=450^\circ\text{C})$ sort du lot par rapport aux autres températures de recuit, mais avec des coercitifs proches les uns des autres. Il faut garder à l'esprit qu'à cet état de recuit (450°C), les études structurales par EXAFS et XRR nous indiquent un changement important de la couche de Co induit par le recuit : Baisse de son épaisseur (d'après XRR) en raison d'une formation d'alliage de Co-Pt (d'après EXAFS), ou du moins d'une forte imbrication entre Co et Pt . Ce qui cause une augmentation de l'ensemble de la rugosité de l'empilement avec les hautes température de recuit. Il est possible que les interactions d'échange à basse température (en raisons de liaisons Co-oxydes) imposent à basse température un champ coercitif voisin pour la série à T_{Ann} variable. Et cette interaction l'emporte majoritairement sur le coercitif intrinsèque lié aux liaisons Co-Pt (soit Co/Pt soit alliage Co-Pt). A haute température, ce couplage magnétique étant plus faible, les liaisons Co-Pt dans l'alliage induit par le recuit favorisent un fort champ de retournement.

9 Étude de la structure $X_{Pt}=100\text{\AA}$ recuite

9.1 Propriétés magnétiques

Les courbes d'hystérésis normalisées pour ces multicouches à $X_{Pt}=100\text{\AA}$ recuites dans la gamme (20-450) $^{\circ}\text{C}$ possèdent une PMA marquée autant à $T=\text{RT}$ [Fig. V.18(a)] qu'à $T=5\text{ K}$ [Fig. V.18(b)]. Le champ magnétique est aligné perpendiculaire aux plans des couches. Les cycles dans ces deux états présentent un cycle bien carré. Ce qui traduit une conservation de la PMA avec le recuit. Pour T_{Ann} relativement faibles (20-200 $^{\circ}\text{C}$), le signal évolue de la même manière aux 2 températures de mesure. En revanche les états fortement recuits (300-450 $^{\circ}\text{C}$) ont un cycle un peu plus penché. Et le champ coercitif $H_C(T_{Ann}=300^{\circ}\text{C}) > H_C(T_{Ann}=450^{\circ}\text{C})$ à $T=300\text{ K}$ alors que la situation s'inverse à basse température à $T=5\text{ K}$.

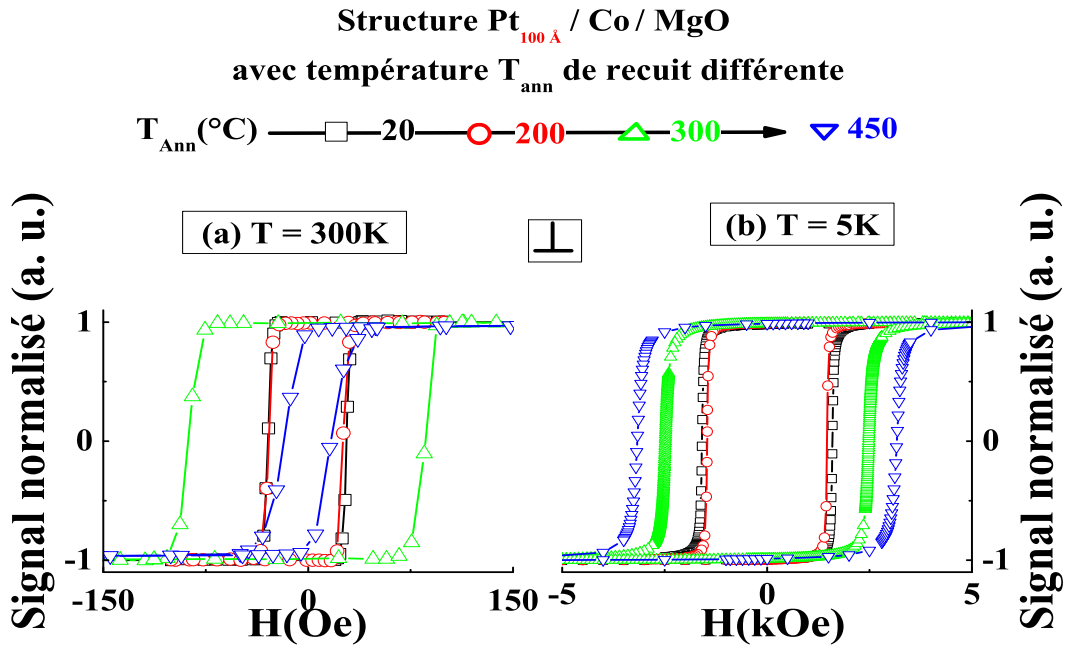


Figure V.18 — Cycles d'hystérésis mesurés et normalisés par EHE et SQUID de multicouches $\text{Ta}_{30\text{\AA}}/\text{Pt}_{100\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{20\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$ brute de dépôt (20 $^{\circ}\text{C}$) et recuites dans la gamme (200-300-450) $^{\circ}\text{C}$. Mesures en champ magnétique perpendiculaire à 300 K (a) et à 5 K (b).

Ce qui est surprenant c'est l'apparition du signal penché dans la mesure à 300 K de l'état recuit à 450 $^{\circ}\text{C}$ (en même temps qu'une baisse du champ de retournement comparé à 300 $^{\circ}\text{C}$). On peut suspecter une légère perte d'anisotropie perpendiculaire, ou une petite contribution planaire, ou encore l'existence de multi-domaines de tailles moyenne en raison éventuellement de domaines d'alliages Co-Pt induit par le recuit.

Il faut noter que cette structure à $X_{Pt}=100\text{\AA}$ se comporte différemment de celle à $X_{Pt}=50\text{\AA}$, principalement à $T=\text{RT}$ et pour les hautes températures de recuit. Entre 300 $^{\circ}\text{C}$ et 450 $^{\circ}\text{C}$ de température de recuit, H_C chute (ainsi que la rémanence) sensiblement pour $X_{Pt}=100\text{\AA}$ alors que H_C augmente nettement pour $X_{Pt}=50\text{\AA}$. Nous reviendrons sur cette différence un peu plus loin dans le manuscrit.

9.2 Structure $X_{Pt}=100\text{\AA}$ par réflectivité X XRR

Nous allons à présent aborder les résultats obtenus à la suite de l'analyse de mesures XRR de structures à $X_{Pt}=100\text{\AA}$. L'allure générale des données XRR pour chacun des états recuits change très peu. C'est ce qui ressort de la [figure V.19](#) de gauche montrant les profils XRR spéculaire décalés en ordonnée des multicouches à $X_{Pt}=100\text{\AA}$ et T_{Ann} variable dans la gamme (20-200-300-450) $^{\circ}\text{C}$.

Du fait de la couche dense de Pt, d'épaisseur $100\text{\AA}$ bien plus forte que celle des autres couches, le signal XRR mesuré est dominé par les contributions provenant du Pt. Et ce quelque soit la température de recuit. Néanmoins, une modification légère s'opère, comme mis en évidence par les pointillés verticaux.

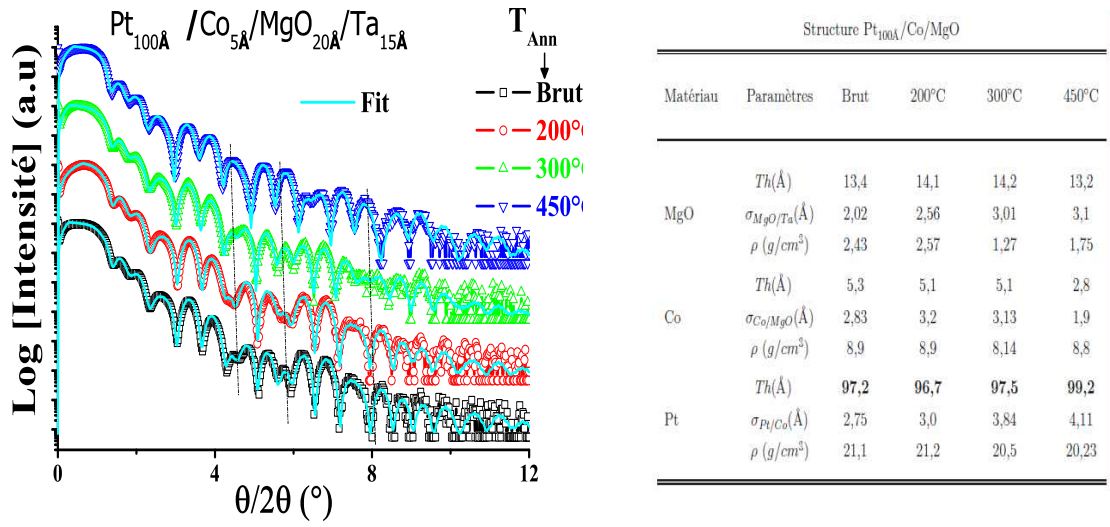


Figure V.19 – Réflectivité X spéculaire de multicouches $Ta_{30\text{\AA}}/Pt_{100\text{\AA}}/Co_5\text{\AA}/MgO_{20\text{\AA}}/Ta_{15\text{\AA}}$. A gauche : Mesures et ajustements (traits continus) décalés verticalement pour les structures recuites dans la gamme $T_{Ann}=\{20-200-300-450\}^{\circ}\text{C}$. A droite, (b) : Tableau présentant les paramètres extraits des ajustements de ces mesures.

Encore une fois le logiciel LEPTOS [Uly06, LEP04] a permis d'ajuster ces données, les résultats des ajustements figurent en trait continu sur Fig. V.19. Les paramètres extraits d'ajustements (voir Tableau à droite de Fig. V.19) confortent les changements progressifs des caractéristiques magnétiques qui se produisent pour cette structure pour les forts T_{Ann} . Pour une telle température de recuit, on note une abaissement de l'épaisseur de Co de 50% comme on l'avait également noté pour la structure à $X_{Pt}=5-50\text{\AA}$. Voilà pourquoi le champ coercitif à $T=RT$ chute pour cet échantillon fortement recuit [Fig.V.18(a)]. Ajoutons en dernier lieu que les autres paramètres de ajustements sont relativement stables hormis les rugosité des couches de MgO et Pt qui semblent augmenter avec T_{Ann} .

Enfin, il a été difficile d'améliorer les ajustements en ajoutant une couche supplémentaire d'alliage Pt-Co ou oxyde de type CoO, comme on l'avait trouvé pour les échantillons à épaisseur de Pt plus fine. Voyons ce qu'apportent les profils EXAFS de ces multicouches à $X_{Pt}=100\text{\AA}$.

9.3 Structure $X_{Pt}=100\text{\AA}$ par spectroscopie X EXAFS

On a découpé sur la figure de gauche [(a)] le spectre EXAFS en énergie et sur la partie droite [(b)] celui en vecteur d'onde k (voir Fig. V.20). Dans cette structure, comme observé précédemment, les structures brute de dépôt et recuite à 200°C semblent présenter des signaux EXAFS très semblables, à la fois en énergie et en vecteur d'onde. A 300°C , le comportement illustré par les oscillations prend un léger retard et son intensité augmente dans le même temps (voir insert de Fig. V.20 de gauche) par rapport aux états de plus faible température de recuit. Ce retard de phase s'accroît de façon plus claire à 450°C et l'intensité augmente brusquement. Ces mêmes caractéristiques se retrouvent sur les spectres en k . En s'intéressant aux premières oscillations et en se servant des spectres de $\chi(k)$, on voit que la période (ou la pseudo-période) augmente avec le recuit. Les évolutions des spectres avec T_{Ann} sont données par des flèches sur l'insert de Fig. V.20 de gauche.

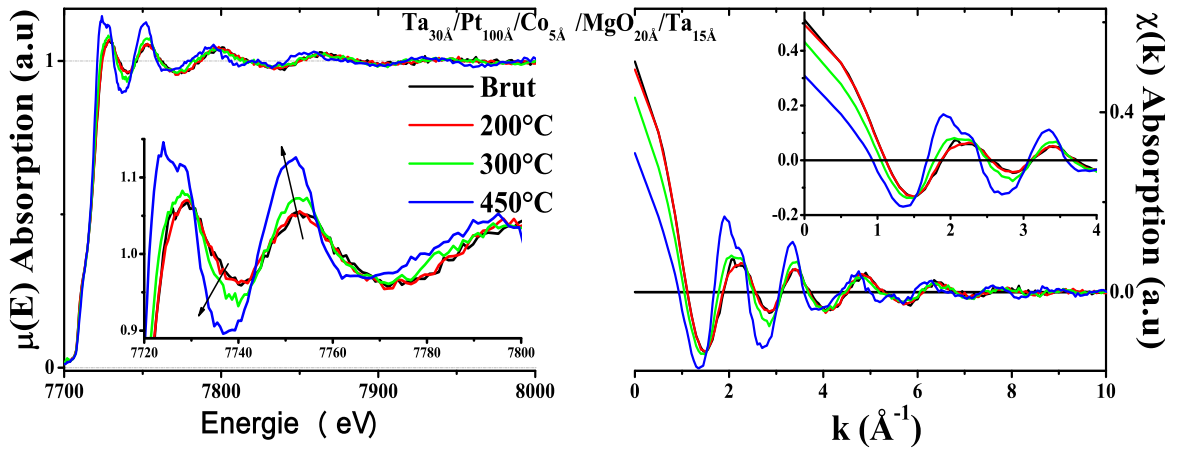


Figure V.20 – Spectres EXAFS de la structure $\text{Ta}_{30\text{\AA}}/\text{Pt}_{100\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{20\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$ dans l'espace de l'énergie (A gauche) et du vecteur d'onde k (a droite). Insert de gauche : Zoom de $\chi(E)$ sur la gamme (7720-7900) eV ; Insert de droite : Zoom de $\chi(k)$ sur l'intervalle $[0-4]\text{\AA}^{-1}$.

De façon similaire à l'échantillon déposé à $X_{Pt}=50\text{\AA}$, à $T_{Ann}=450^\circ\text{C}$, on assiste à une formation d'une double bosse autour de seuil [E compris dans la gamme (7723-7729) eV]. Ce qui correspond comme on l'a dit précédemment à l'alliage Co-Pt. Si l'on compare les deux multicouches à forts PMA ($50\text{\AA}$ et $100\text{\AA}$), il semble que cet alliage CoPt apparaisse plus facilement avec le recuit (dès 300°C) pour une épaisseur modérée de Pt ($50\text{\AA}$). Alors qu'il faut pousser à 450°C pour faire apparaître cet alliage pour l'échantillon à $X_{Pt}=100\text{\AA}$. Comme si une couche importante de Pt retardait la formation de l'alliage Co-Pt lors d'un processus de recuit thermique.

Ces analyses vont se poursuivre avec les analyses de la TF extraites de ces mêmes mesures.

9.4 Bilan $X_{Pt}=100\text{\AA}$

Le double saut autour du seuil K du cobalt de l'état recuit à 450°C (via l'EXAFS), couplé à la chute de l'épaisseur de Co et sa densité nominale (via la XRR) montrent une nette réorganisation de ces structures. Cela s'accompagne par une augmentation des rugosités de couches avec le recuit. Et il y a une formation d'un alliage qui s'apparente à

CoPt comme on l'avait noté dans la structure Pt/Co/AlO_x (voir chapitre 4 section ???). Nous constaterons que l'augmentation de liaisons Co-Pt sera confirmée dans l'analyse de la TF (voir Fig. V.21). C'est qui explique les comportements extraordinaires à l'état 450°C par rapport aux autres états de Fig. V.18.

10 Synthèse des études de spectroscopie d'absorption : TF

Les effets combinés de l'épaisseur de platine X_{Pt} et de la température de recuit T_{Ann} induisent donc des changements importants en terme de nature chimique et de topologie. C'est ce qui découle de signaux $\mu(E)$ et $\chi(k)$. Une caractéristique tout aussi pertinente dans l'EXAFS est le module de la transformée de fourrier TF. Ainsi est porté en ordonnée le module de la TF en fonction de la distance radiale R d'empilements multicouches Ta_{30Å}/Pt _{X} /Co_{5Å}/MgO_{20Å}/Ta_{15Å} [Fig. V.21(b)]. Ici, X_{Pt} vaut 5, 50 et 100Å, alors que la température de recuit prend les valeurs 20, 200, 300 et 450°C. Des références Pt_{30Å}/Co_{5Å}/Pt_{20Å} sont ajoutées (à T_{Ann} variable) pour comparaison [Fig. V.21(a)].

Les mêmes notations que la figure V.7 ont été conservés avec des pics attendus de certains types de liaisons (voir pics D, E, F). Le pic principal (à intensité la plus élevée) est noté E, il correspond aux liaisons principales Co-Co. Nos pics principaux diffèrent en distance radiale avec le pic E attendu. En fait, les liaisons atomiques sont décalées à gauche ou à droite par rapport à la valeur théorique suivant les voisinages directs ou les désordres locaux autour de l'atome absorbeur. En outre, la position du pic de liaisons peut être dû aussi à la nature de structure et également à la valeur du paramètre de maille (dilatation ou contraction). Ainsi par exemple, les valeurs théoriques de liaisons Co-Co sont : $d_{Co-Co}=2.17\text{\AA}$ pour le Co_{hcp} et $d_{Co-Co}=2.086\text{\AA}$ pour Co_{fcc}. Les calculs FEFF [ZRA⁺95] de ces différents éléments ont été présentés dans le chapitre précédent (voir chapitre 4 section ???).

Comme explication de décalages possibles autour du Co-Co (pic E), citons par exemple les alliages CoAl, CoO ou encore CoPt. L'environnement local composé de cobalt est désordonné à l'état brut de dépôt (vu sa faible épaisseur). C'est pour cela que le pic E est très large (largeur à mi hauteur grande). L'environnement local composé d'oxygène est limité à une seule couche d'atomes d'oxygène dans le voisinage immédiat des atomes de cobalt, du fait justement de l'interface Co/MgO. Comme on l'a dit précédemment, la trace de l'oxyde semble la plus présente dans l'architecture à $X_{Pt}=50\text{\AA}$, rendant remarquable cette multicouche.

Dans cette dernière structure, à 200 °C, le pic d'oxyde D augmente légèrement. Avec l'augmentation de la température de recuit, le poids de l'environnement composé de cobalt avec le Pt (car alliage formé) augmente au détriment de celui de l'environnement composé Co et oxygène. Ce pic D diminue alors en intensité lorsque la température de recuit $T_{Ann}>200\text{ °C}$.

A 450 °C (—), l'intensité générale des pics F de la TF correspondant à l'environnement en atomes de Co-Pt est maximale. En revanche même si l'épaulement (correspondant à Co-Pt) est présent pour la structure $X_{Pt}=5\text{\AA}$, il n'est pas aussi affirmé que pour les deux autres structures ($X_{Pt}=50-100\text{\AA}$). Cela confirme l'absence du double saut que l'on a noté dans l'étude de signaux EXAFS. Pour les grandes valeurs de R ($R>3.5\text{\AA}$), l'augmentation des nombres d'oscillations et des intensités de ces dernières avec le recuit, prouvent une

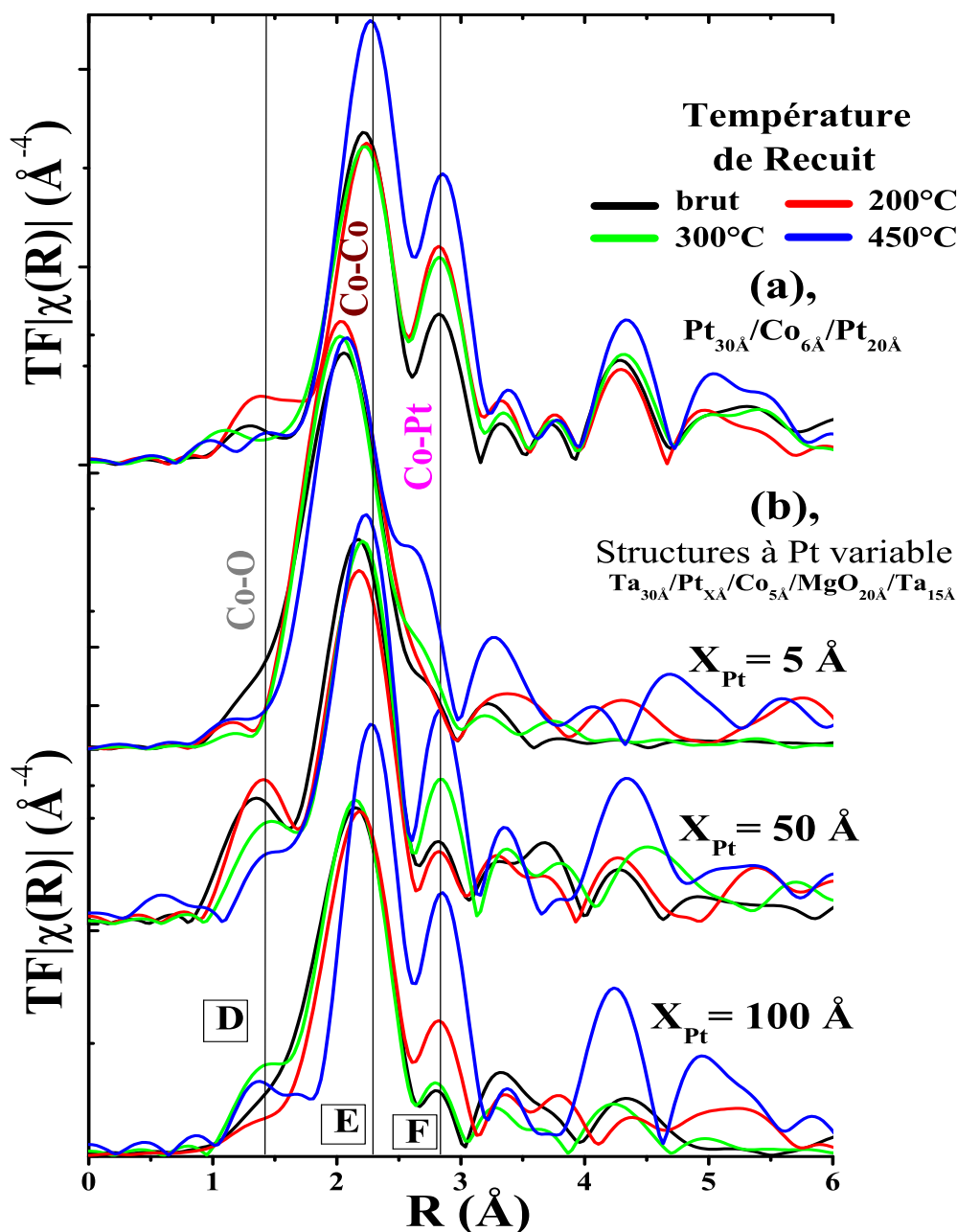


Figure V.21 – Modules de la TF de multicouches $\text{Ta}_{30\text{\AA}}/\text{Pt}_X/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{20\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$ (b) et de références $\text{Pt}_{30\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{Pt}_{20\text{\AA}}$ (a). Ici $X_{\text{Pt}} = \{5 - 5 - 100\} \text{ \AA}$ et la température de recuit varie dans la gamme $T_{\text{Ann}} = \{20 - 200 - 300 - 450\} \text{ }^\circ\text{C}$. Des traits verticaux indiquent certaines liaisons attendues (Co-Co, Co-Pt, Co-Co).

légère recristallisation des structures, surtout très forte comparativement à la structure $5 \text{ \AA}$. Pour prolonger les études et compléter les études EXAFS, on va s'intéresser dans la section suivante à l'étude autour de seuil (XANES).

11 Synthèse des études de spectroscopie d'absorption : XANES

De façon complémentaire aux signaux EXAFS, la région XANES permet d'obtenir des informations sur la structure électronique de l'atome de Co sondé et sur l'ordre local autour de ce dernier. Naturellement, cette méthode nous donnera une empreinte digitale [YSL⁺07] de l'élément sondé et sur son éventuelle défaut intrinsèque. Dans la figure V.22, on présente les mesures XANES de chaque structure à X_{Pt} donné pour lequel le recuit thermique varie. Pour mieux comprendre les comportements avec le recuit, on a représenté également une structure référence Pt/Co/Pt qui elle aussi a subi un recuit thermique dans les mêmes conditions. Pour aller encore plus loin dans le qualitatif, on s'est aidé de calcul *ab initio* via le code Fdmnes [Jol01]. En jouant sur le rayon d'agrégat d'élément, il a été possible de pouvoir comparer les signaux théoriques et expérimentales. Nous avons aussi une simple couche de Co par une simulation Fdmnes réalisée sur du Co pur. Le calcul de cet alliage CoPt a été fait en configuration couche (biplan) et non en massif. Pour ne pas réitérer les calculs de l'alliage que j'ai déjà présenté dans le chapitre précédent, j'ai représenté seulement la structure Co₃Pt. Cet alliage a été choisi car il présente une très forte similitude avec les mesures et plus particulièrement autour de la raie blanche (double bosse). Ces courbes théoriques (de Co et CoPt) permettent juste de faciliter les comparaisons et ne sont aucunement utilisées dans l'objectif d'effectuer un ajustement.

La variation de la hauteur de la raie blanche $\sim(7725-7730)$ eV et du seuil $\sim(7709)$ eV nous informent des taux de remplissages des états $4p$ et $3d$ respectivement [KP88]. Les inserts de fig. V.22 aident à observer de façon plus fine le pré-pic. Dans un premier temps, on peut voir que très peu de changement sont occasionnés sur les structures $X_{Pt}=5\text{\AA}$ dans la gamme $T_{Ann}=(20-450)^\circ\text{C}$ [fig.V.22(b)]. Toutefois on remarque une légère augmentation de l'intensité au niveau de seuil (~ 7709 eV) avec le recuit, comme indiqué par une flèche verticale sur ce schéma fig. V.22(b). Ce niveau est beaucoup plus prononcé dans l'état recuit à 450°C (courbe bleue). Par contre, la raie blanche reste légèrement dans le même état, seul encore le spectre de 450°C , recule légèrement vers les faibles énergies (par rapport aux autres spectres). Cet effet pourra être interpréter comme un remplissage léger de l'état $4p$ signifiant (distribution de charge entre Co et Pt). Cette légère distribution correspond au renforcement de liaisons Co-Pt qui a été observé dans l'étude de la TF (voir fig V.21)

L'effet de recuit est plus prononcé sur les structures $X_{Pt}=50\text{\AA}$, [fig. V.22(c)] et $X_{Pt}=100\text{\AA}$ [fig.V.22(d)]. L'impact est plus particulier surtout autour de la raie blanche. Comme on l'a exprimé précédemment, à cette épaisseur de Co ($\sim 5\text{\AA}$), la couche de Co est très désordonnée. Le recuit thermique conduira dans un premier temps à une cristallisation de la couche de Co. Comme vu également précédemment, l'état à 450°C présente un comportement qui se détache de ceux à plus faibles températures de recuit (EXAFS + magnétisme). L'évolution et l'allure de la raie blanche de cet état de recuit reflète les états électroniques. L'augmentation de la raie blanche correspond à la diminution du taux de remplissages des états $4p$ [LCL⁺99, KSCT90, MRHBS93]. On transite par voie de conséquence d'un état Co-Co à Co-Pt. Néanmoins, le transfert de charge n'est pas très drastique et la double bosse est caractéristique d'un alliage où le cobalt est majoritaire donc très proche de la caractéristique Co₃Pt [LLLL03]. D'ailleurs le spectre correspondant à l'état 450°C dans la structure $X_{Pt}=50\text{\AA}$ [fig. V.22(c)] se confond avec le niveau de la raie blanche du spectre

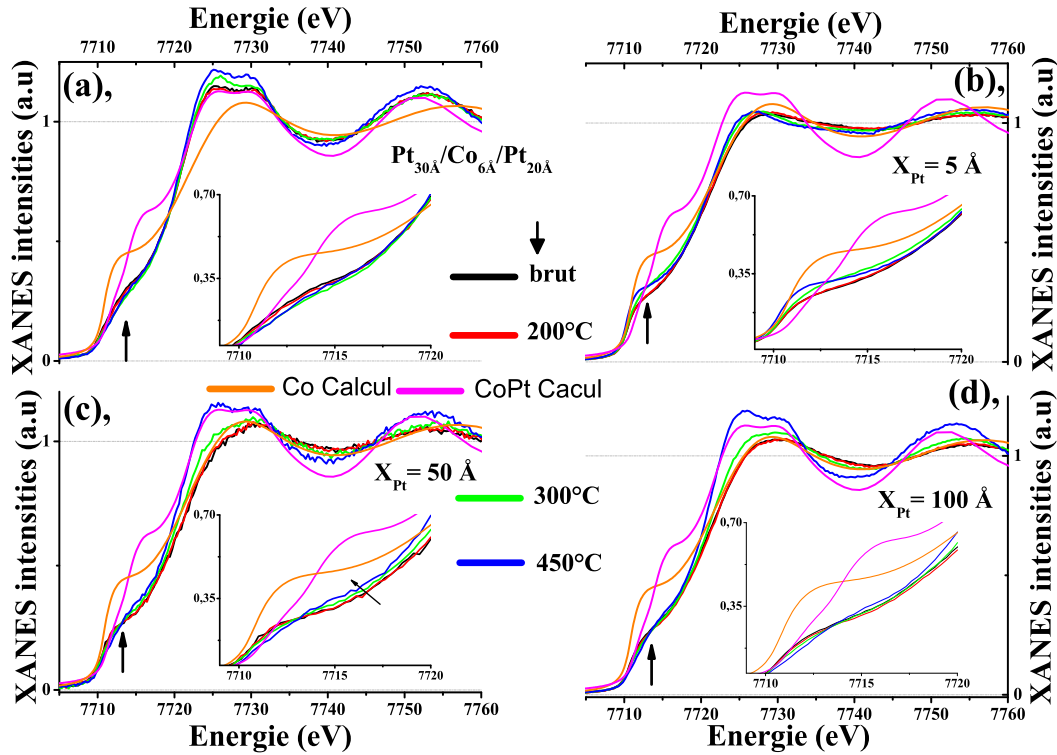


Figure V.22 – Spectres XANES sur la gamme $E=(7705-7760)$, eV (a) de structures références $Pt_{30\text{\AA}}/Co_{5\text{\AA}}/Pt_{20\text{\AA}}$; et de structures $Ta_{30\text{\AA}}/Pt_{X\text{\AA}}/Co_{5\text{\AA}}/MgO_{20\text{\AA}}/Ta_{15\text{\AA}}$ à épaisseur de Pt X_{Pt} variable : (b) : $X_{Pt}=5\text{\AA}$, (c) : $X_{Pt}=50\text{\AA}$, (d) : $X_{Pt}=100\text{\AA}$. Ces échantillons sont recuits dans la gamme (20-450) $^{\circ}\text{C}$. Ont également été ajoutés sur ces graphes des calculs d’alliage CoPt et de Co par via le code Fdmnes [Jol01].

calculé de Co_3Pt . En revanche le spectre de la structure $X_{Pt}=100\text{\AA}$ [fig.V.22(d)] n’est pas totalement superposable au spectre calculé. Son niveau de la raie blanche est inférieure à celui calculé de l’alliage Co_3Pt (donc de la structure $X_{Pt}=50\text{\AA}$). Cela signifie que le nombre d’états occupés des électrons $4p$ du Co diminue lors de la fabrication de l’alliage, en partant d’un Co pur à une formation d’alliage Co_3Pt . C’est ce que l’on a évoqué précédemment lors de discussions des résultats EXAFS de cet échantillon $X_{Pt}=50\text{\AA}$ (voir section 9.3). Cette petite différence, au niveau de la raie blanche pourrait s’expliquer par moins de platine qui s’allie avec le Co ($\sim Co_{80}Pt_{20}$). La réduction des états Co $4p$ et la dégénérescence du prépic (au seuil K) est attribué à l’affaiblissement de l’hybridation p-d sur les sites de Co sur les alliages (plus fortement avec l’oxyde et moins fortement avec le CoPt) [KP88].

D’ailleurs la tricoche de référence Pt/Co/Pt livre bien le double saut, le niveau ainsi que la forme de la raie blanche sur la figure V.22(a). Ceci s’explique par de nombreuses liaisons entre Co et Pt aux 2 interfaces, et la fabrication d’alliage co-Pt par le recuit.

12 Synthèse des études magnétiques par SQUID/ EHE

La figure V.23 présente les mesures d’Effet Hall Extraordinaire EHE_x planaires de deux structures Pt/Co/MgO à PMA. Il s’agit d’une épaisseur de Pt X_{Pt} de $50\text{\AA}$ [fig. V.23(a)] et $100\text{\AA}$ [fig.V.23(b)]. La température de recuit est variable dans la gamme (20-

450)°C. Une tricouche Pt/Co/Pt est également présentée pour comparaison [fig.V.23(c)]. Le champ est appliqué dans le plan des couches après une initialisation en champ magnétique perpendiculaire (pour induire une rotation cohérente et utiliser notre modèle). La température de mesure est l'ambiante. Les ajustements ont été obtenus grâce à la fonction analytique exacte et définie dans le [chapitre I, équation I.19](#) que nous avons déterminée.

Même si les trois structures dont l'EHE représenté sur ces graphes (voir [fig V.23](#)) présentent toutes une PMA, l'impact du recuit n'est pas de la même ampleur. Sur la structure référence Pt/Co/Pt [fig. V.23(c)], l'effet du recuit est faible lorsque la température de recuit varie entre 20°C et 200°C. On déduit des ajustements que le champ d'anisotropie diminue un peu avec le recuit (de 5503.8 à 4042.3 Oe entre 20 et 200°C).

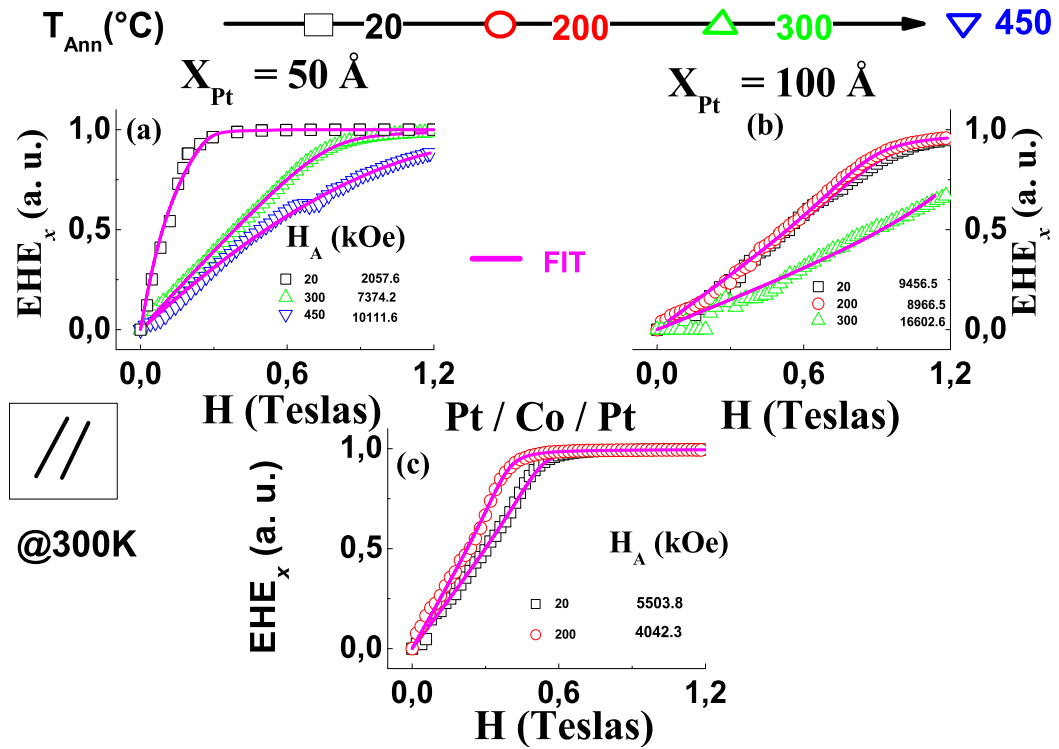


Figure V.23 – Cycles normalisés d'EHE_x de structures (a) $X_{Pt}=50\text{\AA}$ (b) $X_{Pt}=100\text{\AA}$ et (c) Pt/Co/Pt, référence brute de dépôt et recuite. Mesures planaires et température de mesure à RT. La température de recuit varie dans la fenêtre (20-450)°C. Voir l'équation I.19 du chapitre I pour les ajustements. Les valeurs de champ d'anisotropie sont indiqués sur les graphes.

En s'intéressant aux structures $X_{Pt}=50\text{\AA}$ et $X_{Pt}=100\text{\AA}$ l'effet de recuit est très marqué. Cet impact se traduit par un renforcement de l'anisotropie avec le recuit. On peut le voir en regardant la surface comprise entre les courbes à température de recuit extrêmes (entre 5 K et 300 K). C'est l'échantillon $X_{Pt}=50\text{\AA}$ qui possède la plus forte variation du champ d'anisotropie H_A avec la température de recuit T_{Ann} . A $T=RT$, le fait notoire est que $H_A(X_{Pt}=50\text{\AA})$ est bien plus faible que $H_A(X_{Pt}=100\text{\AA})$. Comme la valeur des champs d'anisotropie à $T=5\text{ K}$ est comparable, on en déduit que le rapport $H_A(T=5\text{ K})/H_A(T=300\text{ K})$ de $X_{Pt}=50\text{\AA}$ est bien plus grand que le rapport de $X_{Pt}=100\text{\AA}$: On a respectivement 5 et 1.7 comme rapports. Or, pour de telle structure à interfaces Co/ MO_x , le recuit contribue à améliorer la PMA [NRAD09, RMD⁺09]. Cet effet a également été démontré dans les structures Pt/Co/ AlO_x que l'on a étudié dans le précédent

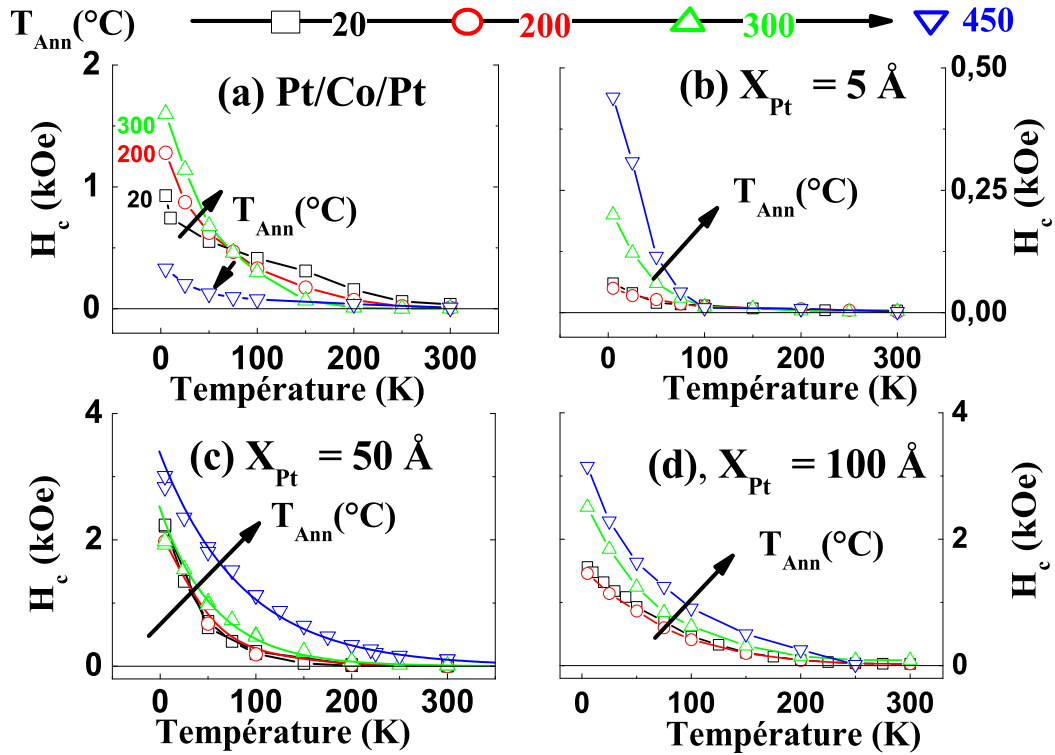


Figure V.24 – (b), (c) et (d) Variation du champ coercitif H_C en fonction de la température de mesure déduite de cycles d’hystérésis pour des multicouches $X_{Pt}=\{5\text{-}50\text{-}100\}\text{Å}$. Une référence Pt/Co/Pt a été ajoutée pour comparaison. (a). Géométrie de champ magnétique perpendiculaire.

chapitre IV. Ainsi la brusque augmentation de H_A lorsque T diminue peut être en partie expliquée par ces liaisons Co-Co oxydes à l’origine d’un couplage FERRO/ANTIFERRO et qui renforce la qualité de la PMA. Ceci s’applique alors sur l’échantillon $X_{Pt}=50\text{Å}$ en raison de liaisons Co-oxygène mises à nu par EXAFS.

Le comportement du champ d’anisotropie avec la température de mesure est riche d’enseignements. En se focalisant sur la multicouche possédant des liaisons Co-oxygène ($X_{Pt}=50\text{Å}$), les mesures d’EHE_x planaires et normalisées de cet échantillon brut de dépôt [Fig. V.25(a)] et recuit à 300 °C [Fig. V.25(b)] et 450 °C [Fig. V.25(c)] indiquent les comportements suivants : (i) Cette fois-ci la fenêtre la plus large des données correspond à l’échantillon brut de dépôt. Et plus la température de recuit augmente, plus cette fenêtre se rétrécit. C’est exactement ce que l’on a porté, à l’aide de ajustements utilisant l’équation I.19 du chapitre I, sur la partie droite de fig. V.25 : Le champ d’anisotropie H_A (tout comme la constante d’anisotropie du premier ordre K_1) varie rapidement lorsque la température diminue pour l’échantillon brut de dépôt (ii) La pente de H_A est d’autant plus forte que le température de recuit est abaissée entre 450 °C et 20 °C, (tout comme pour le champ coercitif discuté ci-après). (iii) Les constantes d’anisotropie du second ordre K_2 restent inférieures à celle du premier ordre K_1 . L’augmentation forte de la PMA est en fait contenue dans K_1 et non dans K_2 . (iv) Pour la forte température de recuit, on observe même une légère augmentation de H_A avec T avec cependant des valeurs moyennes. Ce qui est typique de système métallique magnétique à PMA (car liaisons Co-Pt).

La constante d’anisotropie K_1 atteint jusqu’à 10^7 erg/cm^3 , ce qui constitue une valeur assez forte expliquée par une bonne qualité de PMA pour les échantillons bruts de dépôt

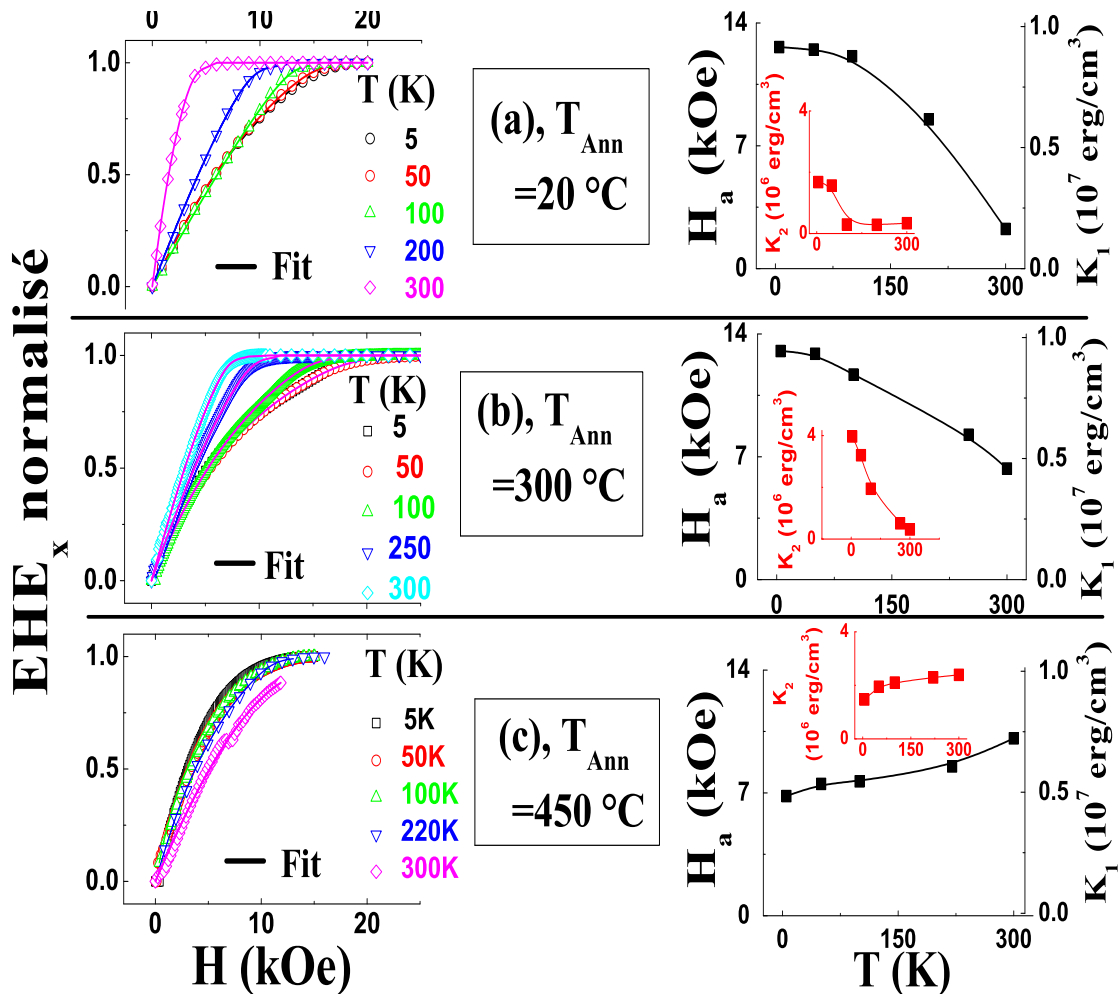


Figure V.25 – À gauche : Cycles normalisés d'EHE_x de la multicouche X_{Pt}=50Å brute de dépôt (a), et recuite à 300 °C (b) et à 450 °C (c). Mesures planaires et température de mesure T de 5 K à 300 K. Voir l'équation I.19 du chapitre I pour les ajustements. À droite : Champ d'anisotropie, Constantes du premier et du second ordre en fonction de la température T.

et recuit jusqu'à 300 °C.

L'anisotropie magnétique étant relié à la coercitivité, il est légitime de comparer le champ coercitif au champ d'anisotropie. A température ambiante, nous avons constaté qu'avec le recuit, l'ouverture de cycle s'élargit, traduisant un fort développement du champ coercitif lorsque la température de recuit monte. Et que se passe-t-il à basse température de mesure? Les mesure de la figure V.24 renseignent le champ coercitif H_C en fonction de la température de mesure. Le champ magnétique est appliqué dans une direction perpendiculaire aux plans des couches. Et les données sont regroupés par échantillon pour lequel seule la température de recuit varie dans la gamme (20-450) °C.

Dans le cas d'interfaces Co/MgO possédant une PMA, la courbe H_C (450 °C) est à chaque fois supérieure aux autres états, surtout à basse température. Au contraire, la structure référence présente l'effet inverse (ce que l'on avait remarqué au vu des cycles magnétiques). Par ailleurs on note 2 points : (1) Les valeurs de H_C en température de mesure sont un peu grands dans le cas de $X_{Pt}=50\text{\AA}$ plutôt que $X_{Pt}=100\text{\AA}$. Et ce quelque soit T_{Ann} (2) La pente de H_C versus T est plus marquée pour $X_{Pt}=50\text{\AA}$. Cela signifie

effectivement qu'il existe des liaisons entre Co et oxydes de Co à l'origine d'une variation de type exponentielle comme l'équation V.1 avec un terme en $\exp(-T/T_0)$ (loi d'activation thermique). On trouve $T_0=40.2-57.0$ K et $T_0=63.1-86.2$ K pour respectivement $X_{Pt}=50\text{\AA}$ et $X_{Pt}=100\text{\AA}$. Les traits continus sur Fig. V.24(c) et Fig. V.24(d) sont des ajustements utilisant une telle loi. Une structure plus métallique à anisotropie perpendiculaire a une pente plus douce (avec $T_0 \sim 89$ K comme argument dans l'exponentielle).

L'effet du recuit et de l'épaisseur de Pt auront deux conséquences importantes : (i) La réorganisation d'interface en facilitation la migration d'O₂ entre Co et MgO favorisant la PMA, le couplage antiferro/ferro avec des variations marquées en température de H_C et H_A . (ii) La formation à forte température de recuit d'un transfert de charge entre de Pt vers Co qui se matérialise par la formation d'alliage CoPt. Ces deux effets combinés expliquent l'effet du recuit dans le profil magnétique à interface Co/MO_x (avec MO_x un métal oxydé) [NRAD09, MDL⁺08, RMD⁺09].

Comme synthèse des mesures à la fois planaires et perpendiculaires présentées ci-avant, on rassemble les champ d'anisotropie H_A et coercitif H_C , ainsi que la rémanence M_r et la susceptibilité χ à **5 K** et à **300 K**. On trace ensuite l'ensemble de ces caractéristiques magnétiques macroscopiques en fonction de l'épaisseur de Pt X_{Pt} de multicouches Ta/Pt/Co/MgO/Ta. C'est ce que montre la figure V.26.

Dans chacun de graphes, les données entourés par un carré correspondent à la position optimum où existe un compromis entre $H_A > 0$ et élevés, fortes rémanence et susceptibilité, et champ coercitif assez élevé (au moins quelques dizaines d'Oe. On constate qu'à température ambiante, on cherchera à déposer une forte épaisseur de Pt (100Å) et une température de recuit T_{Ann} de 300°C semble convenir. Une plus faible épaisseur de Pt (50Å) (toujours avec $T_{Ann}=300^\circ\text{C}$) pourrait aussi convenir mais on aurait un champ d'anisotropie et coercitif abaissés. Mais cela, pourrait convenir. Et à basse température, là plus de doute, c'est la multicouche à $X_{Pt}=50\text{\AA}$ qui satisfasse toutes les conditions. C'est probablement le couplage FERRO/ANTI-FERRO couplé à l'augmentation de la PMA du fait de liaisons Co-oxygène qui rendent cet échantillon particulièrement remarquable de ce point de vue là.

Enfin, sans présenter les résultats, il semble que les résistivités d'EHE et longitudinales soient linéaires avec la température de mesure pour les multicouches recuites à base de Co/MgO. A nouveau, au regard des faibles valeurs de ρ_{LONG} et de la relation $\rho_{EHE} \approx \rho_{LONG}$, des mécanismes simples de type "skew scattering" sont mis en évidence (avec une loi de puissance d'ordre 1 entre ces 2 résistivités). Et on formule l'hypothèse suivante : Dans le cas de désordre en spins aux interfaces Co/oxydes, il peut apparaître un phénomène d'oscillation de $\rho_{EHE}(T)$ comme pour les tricouches Pt/Co/AlO_x où la couche de Co était bien oxydée (processus violent d'oxydation). Il apparaît alors deux pentes différentes à basse et à haute température de part et d'autre de la température d'ordre (ici oxydes de Co). Et dans le cas où les interfaces Co/oxydes contiennent peu de désordre en spin, en raison d'un dépôt de qualité, cet accident de $\rho_{EHE}(T)$ n'apparaît pas. Ce qui pourrait alors induire de bonnes propriétés de magnéto-transport tunnel (mesures résistives autour de $T=RT$ comme sonde pour les bonnes tenues de magnéto-résistance tunnel de MTJ).

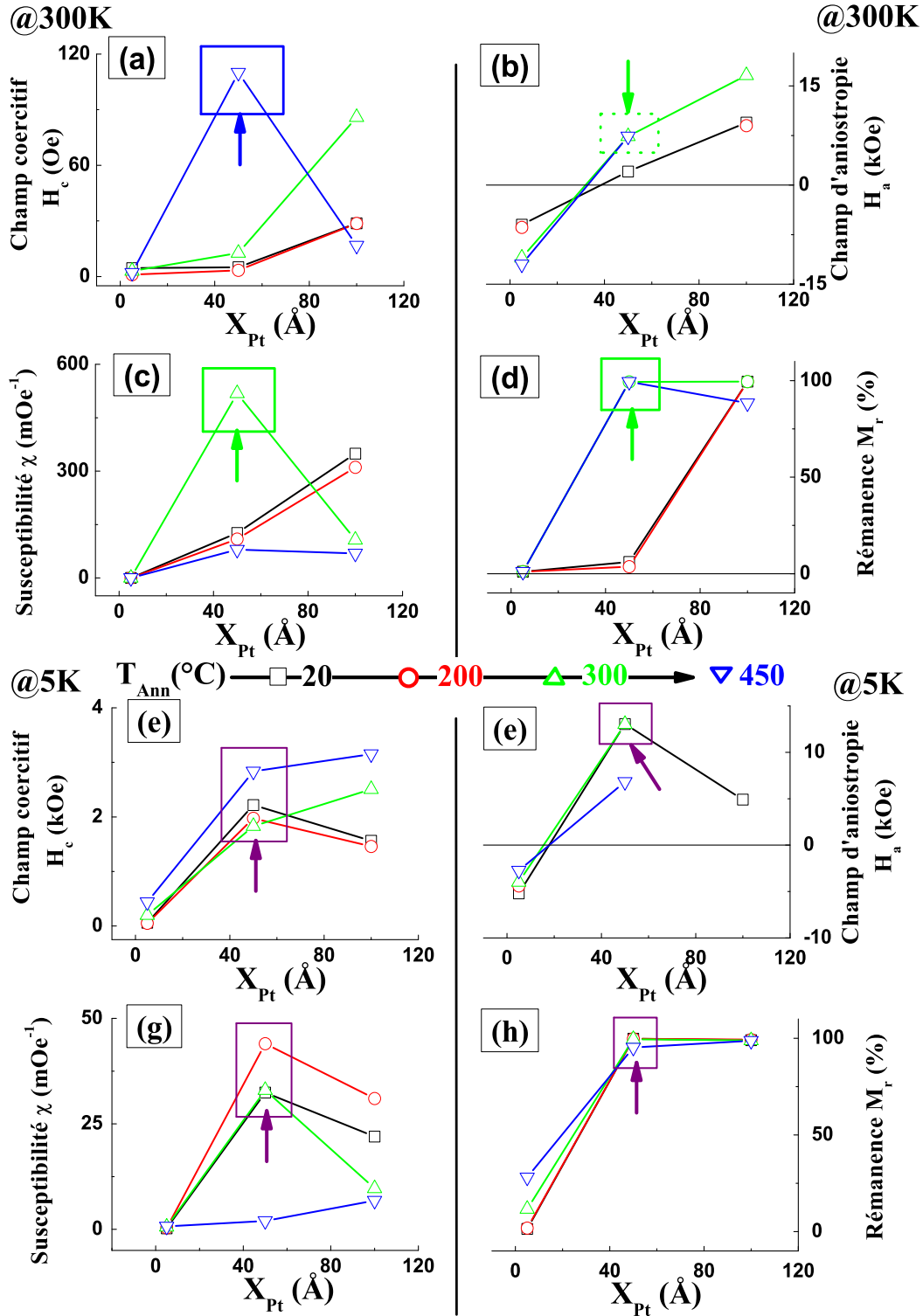


Figure V.26 – Variations des champs coercitifs H_C , de la susceptibilité χ , du champ d'anisotropie H_A , et de la rémanence M_r en fonction de l'épaisseur de Pt X_{Pt} déduits de mesures de cycles d'hystérésis de multicouches Ta/Pt_X/Co/MgO/Ta recuites à T_{Ann} . Ici, X_{Pt} =(5-50-100)Å T_{Ann} =(20-200-300-400) °C et les températures de mesures sont 300 K (4 graphes du haut) et 5 K (4 graphes du bas).

Structure Pt _{5Å} /Co/MgO					
Matériau	Paramètres	Brut	200 °C	300 °C	450 °C
Ta ₂ O ₅	$Th(\text{\AA})$	33.8	34.4	34.4	34.3
	$\sigma_{Ta/air}(\text{\AA})$	3.2	3.5	3.1	3.3
	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	6.0	6.5	5.6	5.6
MgO	$Th(\text{\AA})$	14.3	14.8	14.2	13.3
	$\sigma_{MgO/Ta}(\text{\AA})$	3.4	1.9	1.9	3.5
	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	2.1	2.4	2.9	2.4
Co	$Th(\text{\AA})$	7.7	7.4	7.6	4.0
	$\sigma_{Co/MgO}(\text{\AA})$	2.44	1.9	1.9	2.4
	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	7.7	8.4	8.7	8.6
Pt	$Th(\text{\AA})$	4.6	4.3	4.8	5.9
	$\sigma_{Pt/Co}(\text{\AA})$	3.0	3.03	4.0	4.6
	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	19.3	19.8	17.3	16.8
Ta	$Th(\text{\AA})$	28.2	28.5	28.4	30.2
	$\sigma_{Ta/Pt}(\text{\AA})$	2.9	4.5	6.2	6.2
	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	14.1	13.6	12.9	13.8

Tableau V.2 – Différents paramètres extraits d'ajustements de mesures de réflectivité X spéculaire réalisés sur la structure Ta/ Pt_{5Å}/ Co/ MgO/ (voir Fig. V.13. Il s'agit de multicouches brute de dépôt et recuites dans la gamme (200-300-450) °C.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié les comportements magnétiques en relation avec la structure de multicouches Ta(30Å)/Pt(X_{Pt})/Co(5Å)/MgO(15Å)/Ta(15Å) à épaisseur de Pt X_{Pt} et température de recuit T_{Ann} variables. Cette couche de Ta supérieure est intégralement oxydée induisant dès lors une double barrière d'oxyde MgO/Ta₂O₅. Ce qui peut constituer une réserve d'oxygène à la couche de Co pouvant modifier l'anisotropie magnétique. Enfin, comme paramètre extérieur, la température de recuit entre 20 °C et 450 °C s'est révélée un autre levier de contrôle de la PMA et du couplage d'échange FERRO/ANTIFERRO du fait de liaisons possibles entre Co et oxygène à une certaine épaisseur de Pt (50Å).

[1] Comme premier résultat pertinent, l'épaisseur X a joué un rôle dans l'orientation de l'anisotropie mais également dans le renforcement de l'anisotropie magnétique perpendiculaire selon la température de mesure imposée. En effet, une réorientation de l'anisotropie de planaire à perpendiculaire a été mise en évidence lorsque X est augmentée de (5Å) à (50-100)Å. La source d'anisotropie planaire dans le cas d'une faible épaisseur de Pt est probablement en relation avec la faible épaisseur de Pt (liaisons Co-Pt diminuées) et les rugosités non négligeables devant les épaisseurs. Ce qui favorise des liaisons Co-Ta favorables à une anisotropie planaire.

[2] A basse température, du fait de liaisons Co-oxygène, des phases locales antiferromagnétiques peuvent exister en raison d'oxyde de Co (Co₃O₄ et CoO). Dès lors, à 5 K, une nette amélioration de la PMA est observée pour la multicouche à épaisseur de Pt moyenne (50Å) au vu des comportements de champ d'anisotropie H_A et coercitifs H_C avec la température (modèles simples et analytiques utilisés). Avec des variations rapides de H_A et H_C en abaissant la température (liés à la présence d'oxydes de Co).

[3] Il a été également mis en lumière le rôle de MgO dans la PMA en comparant deux structures avec $X_{Pt}=100\text{Å}$: Un empilement Ta/Pt/Co/MgO/Ta et un autre Ta/Pt/Co/Ta sans MgO. L'interface Co/Ta ne facilite pas la PMA autant que le MgO (du moins à la température ambiante) du fait probablement de liaisons Co-Ta propices à une anisotropie planaire. A basse température ($T < 50\text{ K}$), le système Co/Ta possède alors un axe facile perpendiculaire (réorientation de spin induite par la température). La présence de l'oxyde de MgO revêt donc une importance dans la PMA.

[4] Il y a formation d'un alliage Co₃Pt superficiel au-dessus de la couche de Pt induit par le recuit thermique. Et ce uniquement pour les multicouches à interfaces Co/MgO pour une épaisseur de Pt $X_{Pt}=(50-100)\text{Å}$. Cet alliage ne se forme pas pour la structure $X_{Pt}=5\text{Å}$ et $X_{Pt}=100\text{Å}$ sans MgO. Dans ces dernières structures, l'absence de formation d'alliage s'explique par la très faible épaisseur de Pt dans le premier cas et par l'absence de l'oxyde de MgO dans le second cas favorable à la PMA. Avec le recuit, on assiste à un renforcement de l'anisotropie uniaxiale hors du plan, dans les structures $X_{Pt}=50\text{Å}$ et 100Å . Ce renforcement d'anisotropie s'accompagne d'un renforcement du coercitif.

[5] Un point intéressant est le fait que pour une forte épaisseur de Pt (100Å), il faut monter la température de recuit pour fabriquer cet alliage. Une couche épaisse de Pt semble rigidifier la bicouche Pt/Co évitant la formation de l'alliage Co-Pt. C'est ce l'on a déduit de mesures EXAFS en énergie et vecteur d'onde, simulations XANES, et enfin modules de transformée de Fourier de données EXAFS.

[6] Comparons les systèmes à base de MgO et AlO_x : Les augmentations des champs d'anisotropie H_A et de coercitifs H_C semblent modestes lorsque la température de mesure est diminuée dans le cas du MgO. Et toujours pour le MgO, la pente de H_C avec la température est plus faible que celle du système incluant l'AlO_x. En outre on observe

une linéarité des résistivités longitudinales et d'EHE avec la température pour MgO. Et une loi de puissance 1 ($\rho_{EHE} \approx \rho_{LONG}$), indiquant un mécanisme de type skew scattering dans le cas du MgO. Ces accidents sont observés dans le cas de AlO_x . Or, il apparaît que le processus d'oxydation de l'alumine s'avère violent pouvant induire ce désordre en spin à l'interface et en profondeur dans la couche ferromagnétique de Co. Concernant le MgO (déposé à partir d'une cible alliée), il est possible que le processus de dépôt de cette couche sur le Co se fasse de façon douce. On formule alors l'hypothèse : Le désordre en spin à l'interface de la couche de Co et de l'oxyde est à l'origine de ces accidents de résistivité de Hall (Spin Hall Effects) et de hausse considérable de H_A et H_C en abaissant la température.

BIBLIOGRAPHIE

- [ADL⁺11] Y. An, L. Duan, T. Liuc, Z. Wuc, and J. Liua. *Applied Surface Science*, 257(17) :7427, 2011.
- [All94] R. Allenspach. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 129 :160, January 1994.
- [BHT⁺02] J. D. R. Buchanan, T. P. A. Hase, B. K. Tanner, P. J. Chen, L. Gan, C. J. Powell, and W. F. Egelhoff. *Physical Review B*, 66 :104427, 2002.
- [Bru89] P. Bruno. *Physical Review B*, 39(1) :865, 1989.
- [BS94] G.A. Bertero and R. Sinclair. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 134(1) :173, May 1994.
- [BSPS95] G. A. Bertero, R. Sinclair, C.-H. Park, and Z. X. Shen. *Journal of Applied Physics*, 77(8) :3953, 1995.
- [CB88] C. Chappert and P. Bruno. *Journal of Applied Physics*, 64(10) :5736, 1988.
- [CMS85] P. F. Carcia, A. D. Meinhaldt, and A. Suna. *Applied Physics Letters*, 47 :178, 1985.
- [COKS01] J.-W. Cai, S. Okamoto, O. Kitakami, and Y. Shimada. *Physical Review B*, 63 :104418, 2001.
- [CS81] J.W. Cook and D.E. Sayers. *Journal of Applied Physics*, 52 :5924, 1981.
- [dBHB91] F.J.A. den Broeder, W. Hoving, and P.J.H. Bloemen. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 93 :562, 1991.
- [DDC71] I.F. Danzig, R.M. Dempsey, and A.B. Conti. *Corrosion*, 27 :55, 1971.
- [DdJ88] H.J.G. Draaisma and W.J.M. de Jonge. *Journal of Applied Physics*, 64 :3610, 1988.
- [DdJdB87] H.J.G. Draaisma, W.J.M. de Jonge, and F.J.A. den Broeder. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 66 :351, 1987.
- [Fai67] F. Fairbrother. *The Chemistry of Niobium and Tantalum*. New York, 1967.
- [GLW⁺06] V. W. Guo, B. Lu, X. Wu, G. Ju, B. Valcu, and D. Weller. *Journal of Applied Physics*, 99 :08E918, 2006.
- [GSM⁺08] B. Gopalakrishnan, C. Surgers, R. Montbrun, A. Singh, M.Uhlarz, and H. v. Lohneysen. *Physical Review B*, 77 :104414, 2008.

-
- [IMY⁺10] S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H. D. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura, and H. Ohno. *Nature Materials*, 9 :721, 2010.
- [Jol01] Y. Joly. *Physical Review B*, 63 :125120, 2001.
- [Kie31] H. Kiessig. *Annalen der Physik*, 402(7) :769, 1931.
- [KP88] D.C. Koningsberger and R. Prins. *X-Ray Absorption : Principle, Applications Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. 1988.
- [KSCT90] M. Kuhn, T.K. Sham, J.M. Chen, and K.H. Tan. *Solid State Commun*, 75 :861, 1990.
- [LCL⁺99] Y.S. Lee, Y.D. Chung, K.Y. Lim, C.N. Whang, Y. Jeon, and B.S. Choi. *Journal of Korean Physical Society*, 35 :S560, 1999.
- [LEP04] DIFFRAC PLUS LEPTOS. *Bruker Advanced X-Ray Solutions*, 2004.
- [LHA⁺07] D. Lacour, M. Hehn, M. Alnot, F. Montaigne, F. Greullet, G. Lengaigne, O. Lenoble, S. Robert, and A. Schuhl. *Applied Physics Letters*, 90 :192506, May 2007.
- [LLLL03] Y. S. Lee, Y. S. Lee, Y. S. Lee, and Y. S. Lee. *Physical Review B*, 68 :235111, December 2003.
- [MDL⁺08] A. Manchon, Ducruet, L. Lombard, S. Auffret, B. Rodmacq, B. Dieny, S. Pizzini, J. Vogel, V. Uhler, M. Hochstrasser, and G. Panaccione. *Journal of Applied Physics*, 104(043914) :7, August 2008.
- [MRA⁺02] S. Monso, B. Rodmacq, S. Auffret, G. Casali, F. Fettar, B. Gilles, B. Dieny, and P. Boyer. *Applied Physics letters*, 80(22) :3, JUNE 2002.
- [MRHBS93] B. Moraweck, A.J. Renouprez, E.K. Hill, and R. Baudoin-Savois. *Journal of Physical Chemistry*, 97 :4288, 1993.
- [Nee54] L. Neel. *J. Phys. Radium*, 15 :225, 1954.
- [Nis11] Lavinia Elena Nistor. *Jonctions tunnel magnetiques a aimantation perpendiculaire : anisotropie, magnetoresistance, couplages magnetiques, et renversement d'aimantation par couple de transfert de spin*. PhD thesis, Universite Joseph Fourier, 2011.
- [NPC88] L. Nevot, B. Pardo, and J. Corno. *Revue de Physique Appliquee*, 23 :1675, 1988.
- [NRAD09] L. E. Nistor, B. Rodmacq, S. Auffret, and B. Dieny. *Applied Physics Letters*, 94(1) :012512, 2009.
- [PGCM91] S. L. Pang, P. F. Garcia, D. Coulman, and A. J. McGhie. *Applied Physics Letters*, 59 :2898, 1991.
- [RAD⁺03] B. Rodmacq, S. Auffret, B. Dieny, S. Monso, and P. Boyer. *Journal of Applied Physics*, 93(10) :3, MAY 2003.
- [RMD⁺09] B. Rodmacq, A. Manchon, C. Ducruet, S. Auffret, and B. Dieny. *Physical Review B*, 79(024423) :8, Received 6 June 2008 ; revised manuscript received 17 November 2008 ; published 22 January 2009 2009.
- [STH⁺99] C.S. Shern, J.S. Tsay, H.Y. Her, Y.E. Wu, and R.H. Chen. *Surface Science*, 429 :L497, March 1999.

- [Uly06] A. Ulyanenko. *Applied Surface Science*, 253(106 -111) :6, July 2006.
- [YCD⁺11] H. X. Yang, M. Chshiev, B. Dieny, J. H. Lee, A. Manchon, and K. H. Shin. *Physical Review B*, 84 :054401, 2011.
- [YJYYK04] K. S. Yoon, Chae Ok Kim J. Y. Yang, Won Jun Choi, and Jin Pyo Hong Hyun Jung Kim. *Physical Review B*, 69(1) :012407, 2004.
- [YOSY93] A. Yamaguchi, S. Ogu, W.H. Soe, and R. Yamamoto. *Applied Physics Letters*, 62(9) :1020, 1993.
- [YSL⁺07] W. Yan, Z. Sun, Q. Liu, Z. Li, Z. Pan, J. Wang, S. Wei, D. Wang, Y. Zhou, and X. Zhang. *Applied Physics Letters*, 91 :062113, 2007.
- [ZRA⁺95] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, and M. J. Eller. *Physical Review B*, 52 :2995, 1995.

CHAPITRE

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail de thèse a été de mener de pair les études structurales et physiques sur deux structures distinctes, Pt/Co/AlO_x et Ta/Pt/Co/MgO/Ta. On s'intéresse à différents effets extrinsèques : Oxydation dans Pt/Co/AlO_x via le temps d'oxydation de la couche d'Al, épaisseur de la couche de Tampon de Pt dans Ta/Pt/Co/MgO/Ta, et recuits thermiques ex-situ pour les deux systèmes. Nous avons eu recours à de panoplies de caractérisations : magnétiques (EHE, VSM-SQUID et SQUID Quantum Design) et structurales (XRR, XAS, XMCD, EXAFS, XANES). La compréhension des résultats de structures (morphologie, chimie, densité) a permis d'approfondir les mesures physiques de type magnétique (aimantation) et de transport (résistivités longitudinale et Hall) sous température et champ magnétiques variables.

► La première partie de ce travail a été dédiée à l'étude de tricouches Pt_{30Å} / Co_{6Å} / Al_{16Å}O_x. Ces nanomatériaux sont oxydés par plasma d'oxygène à différents temps d'oxydation T_{Ox} dans la gamme (15-60) s. Puis ces tricouches sont recuites à une température T_{Ann} dans la gamme (150-450) °C. Le profil magnétique en température de mesure variable des tricouches brutes de dépôts montrent :

(i) A température ambiante, le passage d'une anisotropie magnétique planaire à faible T_{Ox} [(15-25) s] à hors du plan à partir de T_{Ox}=(25-30) s a été observé initialement au laboratoire Spintec à mon démarrage de thèse. Le renforcement de cette anisotropie magnétique perpendiculaire (et également du champ coercitif H_C) a lieu autour de T_{Ox}=40 s avec une structure monodomaine du Co. Une structure multi-domaines à plus forts temps d'oxydation [(45-60) s] est supposée avec une baisse du champ d'anisotropie H_A et de H_C.

(ii) En baissant la température de mesure, toujours pour les tricouches brutes de dépôt, un couplage d'échange est à l'origine de brusque augmentations du champ H_C (variation de type exponentiel car loi d'activation thermique), du champ H_A et de la constante d'anisotropie du premier ordre K₁. La valeur K₂ reste proche de la valeur attendue dans le massif. Ces valeurs sont extraites de mesures d'effet Hall extraordinaire en champ magnétique perpendiculaire et planaire. Un modèle analytique simple, où l'expression de l'effet Hall extraordinaire en fonction du champ magnétique extérieur a été proposée (avec des ajustements associés via un loi mathématique sans approximation développé dans le cadre de cette thèse). Cette variation de l'intensité du couplage magnétique avec la température va crescendo avec le temps d'oxydation et pour une température de recuit pas trop grande. A tel point que les valeurs les plus fortes à T=5 K sont enregistrées pour l'échan-

tillon oxydé à 55 s et recuit à 300 °C : $H_C=20$ kOe, $H_A=41.2$ kOe, $K_1=1.5 \cdot 10^7$ erg/cm³ et $K_2=5 \cdot 10^6$ erg/cm³.

(iii) La température de recuit induit une PMA pour les tricouches planaires, par exemple pour la tricouche oxydée 15 s. Cette température T_{Ann} peut aussi renforcer la PMA pour des échantillons qui avant recuit avaient un axe de facile d'aimantation perpendiculaire aux plans des couches. Et pour de fortes températures de recuit (450 °C), les mesures structurales (XANES, EXAFS en k et E, TF, oscillations EXAFS, XRR) et les mesures physiques (résistivités, EHE, cycles d'hystérésis SQUID) tendent vers le même résultat et ce quel que soit la température de recuit. Ceci est simplement dû à une couche de Co₃Pt qui prend le dessus sur d'autres couches à base de Co comme les oxydes de Co lors du processus de recuit thermique.

Les études structurales ont permis de mettre en évidence comment le front d'oxydation avance et parvient à la couche de Co ferromagnétique. On a pu noter dans un premier temps, du fait de la violence du processus d'oxydation, de forte rugosité à l'interface Co/Al. En conséquence, l'oxyde AlO_x est assez proche de la couche de Co même pour un temps d'oxydation faible (25 s). Cet état correspond à la première apparition de l'anisotropie hors de plan. Ceci donne du crédit à l'hypothèse avancée par le laboratoire Spintec sur le rôle prépondérant de la proximité entre atomes d'oxygènes et de Co pour l'apparition de la PMA. Les études des structures recuites présentent deux évolutions de la structure : Soit le système au départ a peu d'oxygène, auquel cas il est thermiquement facile de fabriquer l'alliage CoPt (nul besoin de monter en température). Soit le système possède suffisamment d'oxygène, et dans ce cas il est nécessaire de chauffer suffisamment la nanostructure pour désoxyder l'oxyde CoO au profit de CoPt. Ainsi, selon le temps d'oxydation et la température de recuit, on note une très nette "désoxydation" de Co qui "facilite" la formation de l'alliage CoPt. Assurément, la formation de l'alliage Co-Pt dépend directement de la température de recuit et de la quantité d'oxygène (donc d'oxyde de Co) présent dans la structure. Ainsi :

- A bas temps d'oxydation $T_{Ox}=(15-25)$ s, la formation de l'alliage Co_xPt_{1-x} a lieu vers 300 °C et l'amélioration de cet alliage continue jusqu'à 450 °C.
- A fort temps d'oxydation $T_{Ox}=(40-55)$ s, la formation de l'alliage Co_xPt_{1-x} n'a lieu seulement qu'à 450 °C.

La nature de cet alliage CoPt formé pendant ces recuits est très vraisemblablement à majorité de Co et de type Co₇₅Pt₂₅ (ou Co₈₀Pt₂₀). En résumé, dans un premier temps, l'oxyde est à l'origine de l'anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA) et le recuit intermédiaire renforce cet état d'anisotropie perpendiculaire. Cet état oxydé ne facilite pas l'alliage de CoPt dû justement à la réorganisation de l'interface (cristallisation). La formation d'alliage de CoPt à tout temps d'oxydation à (450 °C) abaisse légèrement l'anisotropie perpendiculaire mais la préserve. L'origine de l'anisotropie passe d'un état Co-O à Co-Pt avec T_{Ann} .

Des signatures de profils XAS et XMCD révèlent l'influence de l'oxyde de Co sur le Co. Et on a mis en évidence par exemple qu'en appliquant un champ magnétique extérieur ou en réduisant la quantité d'oxygène dans la multicouche, cette signature de type multiplet a tendance à s'atténuer fortement. En outre, un comportement de résistivité EHE en température "anormale" a été reproduit sur un même échantillon, et existe sur les différentes séries d'échantillons. Il semble que la structure en spin fortement influencée par l'oxygène modifie profondément la résistivité d'EHE en fonction de la température. Ces effets sont absents à la fois pour ρ_{EHE} des tricouches de référence sans oxygène, et

pour ρ_{LONG} de l'ensemble des échantillons.

► La seconde partie a été dédiée à l'étude de structures à épaisseur de platine et température de recuit variables dans $\text{Ta}_{30\text{\AA}}/\text{Pt}_{x\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{6\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$. Il est classique qu'à cette épaisseur de $\sim 2\text{ML}$ de Co l'anisotropie de la structure Co/Pt facilite plutôt une anisotropie perpendiculaire aux plans de couches. Dans ces structures, on s'est restreint à trois épaisseurs de platine X_{Pt} . On résume nos résultats :

- $X_{Pt}=5\text{\AA}$: l'anisotropie est dans le plan des couches.
- $X_{Pt}=50\text{\AA}$: l'anisotropie est hors du plan des couches.
- $X_{Pt}=100\text{\AA}$: l'anisotropie est hors du plan des couches.

A $X_{Pt}=5\text{\AA}$ les rugosités de Co et Pt ne sont pas négligeables devant leur épaisseur. Ceci induit une anisotropie planaire en raisons de l'épaisseur de Pt trop fine (pas assez de liaisons Pt-Co) et de liaisons Co-Ta favorables à une anisotropie planaire. Dans cette structure les recuits ne modifient quasi pas les propriétés d'anisotropie magnétique.

Dans les deux structures ($X_{Pt}=50\text{\AA}$ et $X_{Pt}=100\text{\AA}$) à aimantation perpendiculaire, les comportements en fonction de la température varient de façon opposée. Le champ d'anisotropie à basse température (5 K) est plus fort dans le cas $X_{Pt}=50\text{\AA}$ que dans le cas $X_{Pt}=100\text{\AA}$. A la température ambiante, la situation s'inverse. Dans ces deux dernières structures, les recuits thermiques provoquent, à partir de 300°C , un très fort changement des propriétés magnétiques. De la même manière que dans les structures $\text{Pt}/\text{Co}/\text{AlO}_x$, ces structures, à épaisseur $X_{Pt}=50\text{\AA}$ et $X_{Pt}=100\text{\AA}$, recuites à haute température (450°C) contiennent en fait un alliage CoPt. Un point intéressant est, alors qu'il y avait compétition par un changement de la température de recuit entre CoPt et oxydes de Co dans $\text{Pt}/\text{Co}/\text{AlO}_x$, cette fois-ci il y a compétition entre ces mêmes alliages mais en faisant varier la quantité de l'épaisseur de Pt. Si bien que pour une épaisseur moyenne de Pt ($50\text{\AA}$), on observe des liaisons Co-oxygène (et non pour $X_{Pt}=100\text{\AA}$).

Dans la structure sans interface MgO, de type $\text{Ta}_{30\text{\AA}}/\text{Pt}_{100\text{\AA}}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$, la structure présente une anisotropie planaire à RT, et cette anisotropie bascule hors du plan à basse température. C'est une réorientation de spin pilotée par la température. On voit donc toute l'importance de la couche de MgO dans la PMA. Les recuits thermiques entraînent un léger changement qui ne permettent aucunement une apparition de la PMA à la température ambiante.

Toutefois nous avons quand même rencontré des difficultés durant cette thèse. **Les problèmes** que l'on a rencontrés ont été les suivants :

(1) Il n'a pas été possible d'affiner ou d'approfondir les études de réflectivité hors spéculaire malgré les tentatives du fait de la dimension très réduites des couches. Le signal s'est avéré difficilement exploitable. Néanmoins, des mesures spéculaires et hors-spéculaires peuvent être prévues sur des jonctions tunnel planaires avec épaisseur de couches ferromagnétiques plus importantes, sans Pt qui domine le signal XRR, et avec un procédé d'oxydation plus doux. C'est ce qui est prochainement prévu.

(2) Malgré le caractère fortement polycristallin ou relativement mal cristallisé de nos échantillons, une continuité possible de ce travail est de réaliser des mesures aux grands angles sur un appareillage très sensible. Et notamment de tenter de mesurer le(s) pic(s) du platine qui devrait(ent) varier avec la température de recuit. En effet ces modifications de nature chimique (alliage Co-Pt) pourraient-elles être observées par GIXRD (diffraction en incidence rasante) ou HAXRD (diffraction aux grands angles classiques) ?

(3) Nous avons un appareillage de diffraction X avec recuit in-situ. Tester et comparer nos résultats est également un objectif visé.

Nous avons également commencé des mesures qui demandent à être approfondies. comme **perspectives à court terme** de ce travail, énonçons :

(1) Des mesures planaires angulaires, avec une variation de cet angle de désorientation, montrent un hystérésis entre descente et montée du champ magnétique, ainsi qu'un mode d'aimantation suivi d'une dés-aimantation (perte d'aimantation) tout à fait particulier. L'étude de cet effet avec l'introduction d'un léger décalage de l'angle fournit des résultats très intéressants avec des variations progressives enregistrées. Un autre façon de tester l'anisotropie de ce système est d'exploiter de tels effets.

(2) Des mesures d'EHE en champ magnétique perpendiculaire en faisant varier le rapport dH/dt ou encore en condition de trainage magnétique enrichissent de façon pertinente les propriétés magnétiques macroscopiques de ces demi-jonctions tunnel.

(3) On confirme ces ruptures de comportement métallique et des effets de "skew scattering" dans une certaine plage de température dans des échantillons recuits. On a également imposé un champ magnétique d'intensité et de signe variables durant les mesures. Ces effets de rupture de résistivité métallique semblent s'atténuer avec le champ magnétique appliqué. Des mesures macroscopiques SQUID en température ne semblent pas expliquer de couplage magnétique par une tenue particulière de l'aimantation en fonction de la température du moins en volume.

A moyen terme, je souhaiterais :

† Tester la réflectivité X spéculaire de jonction tunnel de qualité tout en regardant de près ces effets de ρ_{EHE} (et ρ_{LONG}) en fonction de la température. Existe-t-il un lien entre effets de magnétorésistance tunnel et de tels effets non métalliques ?

†† En transposant mon travail de XRR sur ces échantillons, je souhaiterais dans un environnement de rayonnement synchrotron réaliser des mesures d'EXAFS et XMCD en conditions extrêmes in-situ. Ces conditions seraient essentiellement la température et le champ magnétique (la pression pourrait aussi être un levier intéressant).

Résumé :

Dans le contexte général de l'étude des nanostructures magnétiques, l'analyse des interfaces reste un enjeu majeur en raison de ses spécificités induites par les basses dimensionnalités de l'ordre de grandeur des longueurs d'échelle (comme la longueur de diffusion dépendante de l'électron). Connaître et contrôler la morphologie et la structure (cristalline et électronique) des objets étudiés, ainsi que déterminer ex-situ les propriétés (magnétiques, transport, . . .) sont donc les objectifs que nous avons poursuivis. L'objectif principal est de comprendre et d'élucider l'influence des rôles de l'oxydation dans $\text{Pt}_{30\text{\AA}}/\text{Co}_{6\text{\AA}}/\text{AlOx}_{20\text{\AA}}$ (avec un temps d'oxydation de la couche d'Al variable), et de l'épaisseur de platine dans $\text{Pt}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{20\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$, sur l'anisotropie magnétique (planaire versus perpendiculaire). D'autre part, le recuit thermique ex-situ a été effectué dans ces structures afin de suivre les modifications chimiques (Pt-Co et Co-oxydes comme CoO et Co_3O_4) et magnétiques. Pour cela, nous avons eu recours à de nombreuses caractérisations (réflectivité X, absorption X, dichroïsme, magnétométrie et résistivité). Les modifications des propriétés physiques sont reliées à l'évolution chimique et morphologie, à la fois des interfaces et des couches, en raison de l'oxydation et du recuit. Un résultat majeur est le contrôle de l'anisotropie magnétique perpendiculaire par différents paramètres: (i) Épaisseur de la couche buffer de Pt suffisamment grande ; (ii) recuit au-delà d'une température minimale (iii) Et abaissement de la température de mesure en-deçà de l'ambiante. Un rôle essentiel dans ces signatures magnétiques repose sur les liaisons Co-oxygène (en compétition avec des liaisons Co-Pt) à l'origine d'un couplage magnétique ferromagnétique/antiferromagnétique: Champs coercitif et d'anisotropie atteignant jusqu'à respectivement 20 kOe et 41 kOe à 5 K. Pour cela, un modèle simple est proposé pour déterminer le champ d'anisotropie à partir de mesures d'effet hall sous champ magnétique planaire. Un comportement original de l'Effet Hall Extraordinaire avec la température semble être relié à la configuration désordonnée en spin aux interfaces Co/Co-oxydes.

Mots clés : Anisotropie magnétique perpendiculaire, oxydation et recuit, XRR, XANES, EXAFS, EHE.

Abstract

In the context of studies on magnetic nanostructures, the analysis of interfaces is mandatory due to magnetic phenomena induced by physical dimensions comparable to, or smaller than, the characteristic scale lengths involved in magnetism (spin dependent tunneling...). Knowing how to change the morphology and structure of studied objects, coupled to the magnetic characteristics, constitute our main objective pursued in this manuscript. In this thesis, the goal is to understand and elucidate the influence of the role of oxidation in $\text{Pt}_{30\text{\AA}}/\text{Co}_{6\text{\AA}}/\text{AlOx}_{20\text{\AA}}$ (for different oxidation times of the Al layer), and the Pt thickness in $\text{Pt}/\text{Co}_{5\text{\AA}}/\text{MgO}_{20\text{\AA}}/\text{Ta}_{15\text{\AA}}$ on the perpendicular magnetic anisotropy PMA (planar versus perpendicular to the layers). The role of ex-situ annealing has also been investigated in particular with the modification of Co-Pt and Co-oxide interfaces (as CoO and Co_3O_4). In this way, we have combined several characterizations means such as X-Ray Reflectivity and Absorption, dichroism, magnetometry and resistivity. The major results are that the induced PMA is triggered by: (i) sufficient Pt thickness and annealing temperature (ii) lowered temperature of measurement. Co-oxygen bondings (rather than Co-Pt ones) is at the origin a strong ferromagnetic-antiferromagnetic coupling (coercive and anisotropy fields reach respectively 20 kOe and 41 kOe at 5 K), and the appearance of PMA. A simple model is proposed for evaluating the anisotropy field starting from Extraordinary Hall Effects measurements as a function of planar magnetic field. A break of the metallic behavior of the Extraordinary Hall resistivity with temperature might result from spin reorientation at Co/Co-oxides interfaces.

Keys words: Perpendicular magnetic anisotropy, oxidation and annealing process, XRR, XANES, EXAFS, EHE.