



HAL
open science

Films ultraminces épitaxiés de MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 et NiFe_2O_4 pour le filtrage de spin à température ambiante

Matzen Sylvia

► To cite this version:

Matzen Sylvia. Films ultraminces épitaxiés de MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 et NiFe_2O_4 pour le filtrage de spin à température ambiante. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT: . tel-00644352

HAL Id: tel-00644352

<https://theses.hal.science/tel-00644352>

Submitted on 24 Nov 2011

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.

UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE - PARIS VI
Ecole Doctorale de Physique et Chimie des Matériaux - ED 397

Thèse de doctorat présentée par

Sylvia MATZEN

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris VI

Spécialité: Science des Matériaux

Films ultraminces épitaxiés
de MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 et NiFe_2O_4
pour le filtrage de spin
à température ambiante

Soutenue le 16 septembre 2011 en présence du jury composé de

Albert FERT	Président du jury
Stéphane ANDRIEU	Rapporteur
Dafiné RAVELOSONA	Rapporteur
Victor ETGENS	Examineur
Jagadeesh MOODERA	Examineur
Jean-Baptiste MOUSSY	Directeur de thèse
Michel VIRET	Directeur de thèse (invité)

Résumé

Dans le domaine de l'électronique de spin, le filtrage de spin est un phénomène physique qui permet de générer des courants d'électrons polarisés en spin grâce au transport dépendant du spin à travers une barrière tunnel ferromagnétique. Alors que le filtrage de spin à température ambiante est très attractif pour les applications, il existe peu de matériaux ayant les propriétés électriques et magnétiques requises. Les ferrites isolants $X\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($X = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), qui présentent des températures de Curie nettement supérieures à 300 K, sont de bons candidats pour jouer le rôle de filtre à spin à température ambiante.

Dans cette thèse, je présente une étude approfondie des ferrites MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 en films ultraminces épitaxiés pour le filtrage de spin à température ambiante, en me penchant sur leur croissance par épitaxie par jets moléculaires. Les propriétés structurales, chimiques, magnétiques et électriques ont été étudiées par plusieurs méthodes de caractérisation *in situ* et *ex situ*, qui ont permis de démontrer le fort potentiel de ces oxydes pour jouer le rôle de barrière tunnel magnétique à température ambiante. Les filtres à spin ont ensuite été intégrés dans des jonctions tunnel afin de faire des mesures de transport tunnel polarisé en spin, soit par la méthode de Meservey-Tedrow, soit par des mesures de magnéto-résistance tunnel (TMR). Ces mesures ont révélé pour la première fois un effet de filtrage de spin à travers $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ et des effets de TMR ont été obtenus dans des nano-jonctions tunnel à base de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$, permettant d'obtenir la plus forte polarisation en spin actuelle à température ambiante par effet de filtrage de spin.

Mots clefs : spintronique, filtre à spin, ferrite, film mince d'oxyde, épitaxie, jonction tunnel magnétique.

Thèse réalisée au : CEA Saclay, DSM, IRAMIS, SPCSI, 91191 Gif-sur-Yvette, FRANCE.

Abstract

Epitaxial MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 ultrathin films for room temperature spin filtering

In spintronics, spin filtering is a physical phenomenon which has the potential to produce highly spin-polarized electron currents by the spin-selective transport of electrons across a ferromagnetic tunnel barrier. While spin filtering at room temperature is highly attractive for applications, the selection of materials having the necessary magnetic and electronic properties is quite limited. The insulating ferrites XFe_2O_4 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) whose Curie temperatures are well above 300 K are promising candidates for spin filtering at room temperature.

In this thesis, I present an in-depth study of epitaxial MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 and CoFe_2O_4 ultrathin films for room temperature spin filtering, by optimizing their crystalline growth by molecular beam epitaxy. The structural, chemical, magnetic and electrical properties were studied by a number of *in situ* and *ex situ* characterization techniques, demonstrating the potential of these oxides to act as magnetic tunnel barriers at room temperature. The spin filters were then integrated into tunnel junctions in order to perform spin-polarized tunneling transport experiments, involving either the Meservey-Tedrow technique or tunneling magnetoresistance (TMR) measurements. These experiments revealed for the first time the spin filtering capability of $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ tunnel barriers and TMR effects were also observed at room temperature in nanometric tunnel junctions based on $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ spin filter, showing the highest spin polarization value for a tunnel current at room temperature by spin filtering.

Key-words : spintronics, spin filter, ferrite, oxide thin film, epitaxy, magnetic tunnel junction.

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier les membres du jury : tout d'abord Albert Fert pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, Stéphane Andrieu et Dafiné Ravelosona d'avoir bien voulu être rapporteurs, Victor Etgens pour ses conseils en matière de croissance épitaxiale et enfin Jagadeesh Moodera qui a fait le déplacement des Etats-Unis spécialement pour la soutenance.

Mes remerciements chaleureux à mes directeurs de thèse, Jean-Baptiste Moussy et Michel Viret.

Merci Jean-Baptiste pour ta grande disponibilité, tes encouragements et ton soutien en toutes circonstances : à la MBE au quotidien, sur les côtes est et ouest aux Etats-Unis, ou en manips synchrotron.

Michel, merci beaucoup d'avoir été mon directeur de thèse officiel, tes conseils m'ont été très précieux.

Je remercie Serge Palacin de m'avoir accueillie au sein du SPCSI pour y effectuer cette thèse.

Je tiens à remercier Luc Barbier pour ses conseils très utiles en matière de communication, en particulier au moment de préparer ma soutenance de thèse.

Merci à tout le groupe " oxydes " : Hélène Magnan, Antoine Barbier, Dana Stanescu, et merci à Frédéric Merlet pour son aide pratique.

Je remercie aussi toutes les personnes du service qui m'ont accompagnée et soutenue pendant ces trois années de thèse au SPCSI. Merci à Sylvain, Cyril, Daniel, Ludovic, ainsi qu'à mes amis doctorants : Camille, Parwana et Guillaume. Je tiens à remercier Fabien Silly pour ses remarques et ses conseils précieux, et pour m'avoir donné envie d'aller faire un post-doc à Groningen.

Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans de nombreuses collaborations qui ont fait de ces trois années de thèse une expérience très enrichissante.

Je tiens à remercier particulièrement nos collègues de l'UMR CNRS/Thalès.

Merci tout d'abord à Frédéric Petroff de m'avoir permis de réaliser une partie importante de mon travail de thèse au laboratoire et de m'avoir accueillie

dans l'équipe de la fin de mon contrat CEA jusqu'au début de mon post-doc. J'ai ainsi eu la chance de commencer et de finir ma thèse par le colloque Louis Néel.

Un grand merci à Richard Mattana pour son aide constante pendant ces trois années de thèse : pour les mesures de magnéto-transport, les expériences sur rayonnement synchrotron et la relecture précise de l'ensemble de mon manuscrit de thèse.

Merci à Karim Bouzehouane pour les mesures de résiscope et la préparation des nano-jonctions.

Merci à Cyrile Deranlot pour le dépôt des précieux films de platine.

Je remercie Agnès Barthélémy qui m'a fait découvrir l'électronique de spin en cours de master et qui m'a donné l'envie de faire une thèse dans ce domaine de recherche passionnant.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont aidée lors des mesures dans ce laboratoire et tous les doctorants qui m'ont accueillie dans cette grande famille, en particulier Clément Barraud et Julie Allibe.

Tous mes remerciements à Jagadeesh Moodera. Merci de m'avoir accueillie si chaleureusement au laboratoire Francis Bitter et de m'avoir initiée aux expériences de Meservey-Tedrow. Un grand merci pour sa disponibilité et pour toutes les discussions scientifiques très intéressantes sur le filtrage de spin.

Je tiens également à remercier vivement Guoxing Miao pour ses enseignements précieux, son aide indispensable à la préparation des échantillons, et pour son enthousiasme communicatif.

Je remercie aussi les stagiaires, doctorants et post-doctorants que j'ai rencontrés à chacune de mes visites et qui ont participé à la bonne ambiance dans l'équipe : Karthik, Iris, Joost, Pascal, David, Jean-Baptiste, Alexander. Ces semaines de manip au M.I.T. resteront une expérience inoubliable.

Un grand merci à Christophe Gatel et à Bénédicte Warot-Fonrose du CEMES à Toulouse pour toutes les études de microscopie électronique à transmission réalisées sur nos échantillons. Cette analyse structurale approfondie a été indispensable à la compréhension des propriétés physiques des films. Merci en particulier pour la belle étude des contraintes.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé aux expériences sur rayonnement synchrotron.

Je remercie particulièrement Julio Cezar d'avoir bien voulu mesurer nos nombreux échantillons par XMCD en temps *in house*, et Nick Brookes le responsable de la ligne ID08 à l'ESRF. Ces manip nous ont apporté des informations très précieuses.

Merci à Stefan Stanescu et à Antoine Barbier d'avoir participé à une série d'expériences.

J'aimerais remercier Marie-Anne Arrio et Philippe Sainctavit de l'IMPMC pour leur aide dans l'analyse quantitative des résultats au moyen des calculs multiplets.

Merci également à Loïc Le Guyader et Frithjof Nolting de la ligne SIM à SLS pour les manip X-PEEM.

Merci à Yun-Lin Zheng (INSP) et Bertrand Dupé (SPMS, Ecole Centrale Paris) pour la caractérisation des échantillons par diffraction de rayons X.

Je remercie Claude Fermon, Olivier Rousseau et Aurélie Solignac pour leur aide lors des mesures de réflectivité de rayons X au SPEC. Enfin, je remercie Frédéric Ott du LLB pour les mesures de réflectivité de neutrons polarisés et Ludovic Tortech pour l'étude des jonctions tunnel magnétiques hybrides ferrites/organiques.

Un grand merci à mes amis qui ont partagé avec moi ces trois années de bonheur. Merci aux PC'12 de l'ESPCI : ma binôme Aurélie, Emeline, Ben, Julien, Arnaud, Myriam, Maxime, Damien, Amélie, Aude, Alex, Eric, Elise. Je remercie mes amis de plus longue date, Agnès, Mickaël, Steve et Laurence, qui sont toujours présents malgré la distance qui peut nous séparer. Je remercie aussi mes copains thésards du CEA.

Un grand merci à Fabien pour être présent à mes côtés et pour m'avoir toujours soutenue. Je tiens enfin à remercier toute ma famille, en particulier mon père, ma mère et ma sœur : merci pour vos encouragements pendant toutes ces années d'études puis de thèse.

Introduction générale

Depuis quelques années, une partie de la communauté scientifique mène d'actives recherches dans une nouvelle branche de l'électronique, appelée **électronique de spin** ou **spintronique**. Depuis l'avènement de la mécanique quantique, il est bien connu que l'électron possède non seulement une charge mais également un moment angulaire : le spin. Alors que l'électronique classique repose uniquement sur l'utilisation de la charge des électrons, la spintronique, aujourd'hui en pleine expansion, est basée sur *l'exploitation du spin des électrons comme un nouveau vecteur d'information*. Dans les dispositifs à semiconducteurs de l'électronique classique, un champ électrique est utilisé pour contrôler le transport des électrons. Dans les matériaux magnétiques, les courants électriques deviennent polarisés en spin du fait des différences de populations entre les électrons de spin " up " et " down ". Dans ce cas, un champ magnétique peut être utilisé pour manipuler des courants électriques polarisés en spin. L'électronique de spin exploite ainsi la dépendance en spin de la conduction dans des structures artificielles telles que des multicouches magnétiques, des jonctions tunnel ou des hétérostructures métal/semiconducteur. Cette technologie présente plusieurs avantages par rapport à l'électronique classique, tels que la non-volatilité du signal, la rapidité du traitement de l'information et une plus faible consommation électrique.

Depuis sa découverte en 1988 qui a valu le prix Nobel à Albert Fert et Peter Grünberg, **la magnétorésistance géante (GMR, Giant Magneto Resistance en anglais)** [1, 2], qui est l'un des principes physiques à la base de l'électronique de spin, a déclenché un engouement important pour cette nouvelle technologie, en particulier dans le domaine de la miniaturisation des systèmes de stockage et de détection de l'information. La GMR est à la base du fonctionnement de structures appelées **vannes de spin**, qui sont composées de deux couches magnétiques séparées par une couche métallique non magnétique. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, un changement de résistance important est observé lorsque les aimantations macroscopiques des deux couches magnétiques basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle. La magnétorésistance géante est ainsi un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faibles amplitudes. L'application principale de l'effet de GMR concerne les têtes de lecture capables de lire une information

0. INTRODUCTION GÉNÉRALE

stockée avec une très haute densité sur des disques durs. Depuis leur première commercialisation en 1997, plus de 600 millions de têtes de lecture GMR sont actuellement fabriquées chaque année.

Un effet de magnétorésistance similaire à la GMR, appelé **magnétorésistance tunnel (TMR, Tunnel Magneto Resistance en anglais)** a été observé dans d'autres structures [3, 4], appelées **jonctions tunnels magnétiques**, dans lesquelles deux électrodes métalliques magnétiques sont séparées par une couche isolante non magnétique. Ces structures permettent d'obtenir une variation plus importante de la résistance du dispositif selon l'orientation relative des aimantations des couches ferromagnétiques. Elles sont actuellement envisagées dans des dispositifs de stockage d'information sous forme de mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires appelées **MRAM (Magnetic Random Access Memories en anglais)** [5], l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans une jonction tunnel magnétique.

Un des développements futurs de la spintronique est conditionné par la **génération de courants électriques fortement polarisés en spin**. Cela se fait en sélectionnant un canal de spin dans des hétérostructures magnétiques. Pour obtenir des effets de magnétorésistance plus importants en vue d'applications, il est nécessaire de trouver des matériaux avec une plus forte polarisation en spin que celle des métaux ferromagnétiques traditionnels. Une approche originale consiste à créer un courant fortement polarisé en spin à partir d'une source non polarisée en utilisant une barrière tunnel d'isolant ferro- ou ferromagnétique : c'est **le concept de filtre à spin** [6]. Cette approche est basée sur la transmission préférentielle d'une direction de spin par effet tunnel à travers une couche d'un matériau à la fois isolant et magnétique. Un des principaux avantages des structures de type " filtre à spin " est qu'il est théoriquement possible d'obtenir de très fortes polarisations en spin du courant. De plus, à l'inverse des autres dispositifs magnéto-résistifs, les filtres à spin ne nécessitent pas d'électrode magnétique, ce qui facilite l'injection de courants de spin dans les semiconducteurs [7]. Cette approche a été peu explorée jusqu'à présent en raison du nombre limité de matériaux étant à la fois isolants et magnétiques [8, 9, 10, 11, 12, 13].

Alors que le filtrage de spin à température ambiante est très attractif pour les applications, il existe peu de matériaux ayant les propriétés électriques et magnétiques requises à température ambiante. Les **ferrites isolants $X\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($X = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$)**, qui présentent des températures de Curie nettement supérieures à 300 K (793 K, 850 K et 573 K respectivement), semblent être de bons candidats pour jouer le rôle de filtre à spin à température ambiante, et des résultats prometteurs de filtrage de spin ont récemment été obtenus à basses températures par NiFe_2O_4 [12] et à température ambiante par CoFe_2O_4 [13].

Afin d'être utilisés comme barrières tunnel magnétiques dans des filtres à spin, ces oxydes complexes doivent être élaborés en films ultraminces de haute qualité structurale conservant les propriétés magnétiques et électriques requises. Cela nécessite un grand travail d'**optimisation des matériaux à des épaisseurs de quelques nanomètres**. Les recherches en électronique de spin sont donc indissociables des études en sciences des matériaux. Ainsi, le développement de la spintronique doit beaucoup aux progrès réalisés ces deux dernières décennies dans l'élaboration de couches minces et multicouches de bonne qualité structurale, présentant des surfaces et interfaces parfaitement contrôlées. L'optimisation des propriétés structurales, magnétiques et électriques de matériaux complexes en films ultraminces est donc indispensable à la réalisation de dispositifs de hautes performances en spintronique.

Au cours de ce travail de thèse, j'ai réalisé une étude approfondie des ferrites MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 en films ultraminces épitaxiés pour le filtrage de spin à température ambiante, en me penchant sur leur croissance par épitaxie par jets moléculaires et sur l'optimisation de leurs propriétés physiques, en vue de les intégrer dans des dispositifs de filtrage de spin. Ce manuscrit est organisé en sept chapitres :

1. Le premier chapitre a pour objectif d'introduire les concepts fondamentaux du transport tunnel polarisé en spin et de présenter un état de l'art sur le filtrage de spin et les matériaux utilisés en films ultraminces. Les ferrites MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 y seront présentés comme candidats potentiels pour filtrer les spins à température ambiante.
2. Le chapitre 2 a pour but d'introduire l'ensemble des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse. De la croissance des films ultraminces de ferrites à leur intégration dans des jonctions tunnel, nous avons eu recours à un grand éventail de techniques, qui étaient soit disponibles au CEA, soit accessibles grâce à des collaborations. Certaines mesures ont aussi été faites sur de grands instruments, en utilisant le rayonnement synchrotron.
3. Le chapitre 3 est dédié à l'optimisation rigoureuse de la croissance des films ultraminces de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 à des épaisseurs de barrières tunnel (3-5 nm). Comme les propriétés physiques de ces oxydes de structure spinelle sont très sensibles à la présence de défauts chimiques ou structuraux, il a été indispensable de consacrer une grande part de ce travail de thèse à l'optimisation de la croissance des films ultraminces et à leur caractérisation approfondie, tant d'un point de vue structural que chimique.
4. Le chapitre 4 est consacré à l'étude détaillée des propriétés magnétiques et électriques des films ultraminces de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 dont l'optimisation est essentielle pour mesurer un effet de filtrage de spin. Cette étude approfondie des

0. INTRODUCTION GÉNÉRALE

films ultraminces a démontré le fort potentiel de ces oxydes pour jouer le rôle de barrière tunnel magnétique à température ambiante.

5. Dans le chapitre 5, nous avons étudié l'effet de contraintes épitaxiales sur le magnétisme des films ultraminces de CoFe_2O_4 déposés sur substrat spinelle. Ce chapitre souligne le rôle prépondérant des contraintes pour contrôler le magnétisme dans des films d'oxydes, permettant même de restaurer les propriétés magnétiques du matériau massif dans des films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ de seulement quelques nanomètres d'épaisseur.
6. L'optimisation des propriétés physiques de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 en films ultraminces nous ayant permis d'envisager leur intégration dans des jonctions tunnel de type "filtres à spin", le chapitre 6 est consacré aux mesures de transport tunnel polarisé en spin qui ont été effectuées sur ces trois matériaux. Deux techniques (directe à basse température, et indirecte à température ambiante) ont été utilisées pour mesurer la polarisation en spin du courant tunnel.
7. Finalement, le chapitre 7 établit une conclusion sur l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse, en présentant quelques perspectives de travail à plus ou moins long terme dans le domaine du filtrage de spin par des barrières de ferrites.

Table des matières

Introduction générale	ix
1 Introduction au filtrage de spin	1
1.1 Transport tunnel polarisé en spin	1
1.1.1 Modèles de l'effet tunnel	1
1.1.2 Mesure de la polarisation en spin du courant tunnel	4
1.1.2.1 Méthode Meservey-Tedrow	4
1.1.2.2 Magnéto-résistance tunnel	7
1.1.3 Rôle des interfaces sur la polarisation en spin du courant tunnel	10
1.2 Filtrage de spin	13
1.2.1 Principe du filtrage de spin	14
1.2.2 Mise en évidence du filtrage de spin	15
1.2.2.1 Jonctions tunnel supraconductrices	15
1.2.2.2 Jonctions tunnel magnétiques	16
1.2.3 Double filtre à spin	19
1.3 Etat de l'art sur le filtrage de spin	21
1.3.1 Les chalcogéniures d'euprium	21
1.3.1.1 Simple filtre à spin	21
1.3.1.2 Double filtre à spin	26
1.3.2 Les pérovskites	28
1.3.3 Les ferrites	30
1.4 Les oxydes CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4	37
1.4.1 Structure cristallographique	37
1.4.2 Propriétés magnétiques	37
1.4.3 Structure de bandes	40
1.4.4 Propriétés des films minces	42
1.4.4.1 Parois d'antiphase	42
1.4.4.2 Etat de l'art sur CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4	43

TABLE DES MATIÈRES

2	Techniques expérimentales	45
2.1	Croissance épitaxiale	45
2.1.1	Epitaxie par jets moléculaires (MBE)	45
2.1.2	Conditions de croissance	47
2.2	Caractérisations structurales et chimiques <i>in situ</i>	49
2.2.1	Diffraction RHEED	49
2.2.2	Caractérisations chimiques	52
2.2.2.1	Spectroscopie d'électrons Auger : AES	52
2.2.2.2	Spectroscopie de photoélectrons : XPS	53
2.3	Caractérisations structurales <i>ex situ</i>	55
2.3.1	Diffraction et réflectivité des rayons X	55
2.3.2	Microscopie électronique à transmission	57
2.4	Caractérisations magnétiques	59
2.4.1	Magnétométrie VSM	59
2.4.2	Spectroscopie d'absorption et dichroïsme magnétique circulaire des rayons X : XAS et XMCD	61
2.4.2.1	Spectroscopie d'absorption des rayons X : XAS	61
2.4.2.2	Dichroïsme magnétique circulaire des rayons X : XMCD	63
2.4.2.3	Conditions expérimentales	65
2.4.2.4	Spectromicroscopie par photo-émission d'électrons : XMCD-PEEM	66
2.5	Caractérisations électriques par AFM à pointe conductrice	67
2.6	Méthodes de mesure de la polarisation en spin du courant tunnel	68
2.6.1	Magnéto-résistance tunnel (TMR)	68
2.6.1.1	Préparation des jonctions tunnel magnétiques par nano-indentation	68
2.6.1.2	Mesures de magnéto-transport	70
2.6.2	Technique Meservey-Tedrow	70
2.6.2.1	Préparation des jonctions tunnel supraconductrices	71
2.6.2.2	Mesures de magnéto-transport	73
3	Caractérisations structurales et chimiques des couches ultraminces de ferrites	75
3.1	Caractérisations <i>in situ</i> des films de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4	76
3.1.1	Analyse par diffraction RHEED	76
3.1.1.1	Croissance sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$	76
3.1.1.2	Croissance sur Pt(111)	78
3.1.2	Caractérisations chimiques par spectroscopie XPS	79

3.2	Caractérisations <i>ex situ</i> des films de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4	81
3.2.1	Diffraction et réflectivité des rayons X	81
3.2.2	Analyse par microscopie électronique à transmission	83
3.3	Etude des systèmes Ferrite/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$	87
3.4	Absorption et dichroïsme magnétique circulaire des rayons X	90
3.4.1	Films $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$	91
3.4.2	Films $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$	95
3.4.3	Films $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$	99
3.4.4	Effet du buffer Pt(111)	101
3.4.5	Effet de l'oxydation	103
4	Propriétés physiques des films minces de ferrites	107
4.1	Propriétés magnétiques	107
4.1.1	Magnétisme des films minces de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4	107
4.1.2	Magnétisme des films ultraminces de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4	111
4.1.3	Optimisation des propriétés magnétiques par une sous-couche de Pt(111)	112
4.1.4	Magnétisme des bicouches Ferrite/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$	114
4.1.5	Propriétés magnétiques à basses températures	115
4.1.6	Imagerie des domaines magnétiques par microscopie X-PEEM	118
4.1.6.1	Structure en domaines magnétiques des films " épais " de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4	118
4.1.6.2	Effet de la réduction d'épaisseur des films sur la structure magnétique	120
4.2	Propriétés électriques	121
4.2.1	Barrières tunnel de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$	122
4.2.2	Barrières tunnel de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$	124
4.2.3	Barrières tunnel de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$	126
5	Effet des contraintes sur le magnétisme des barrières tunnel de CoFe_2O_4 déposées sur substrat spinelle	129
5.1	Croissance et magnétisme des films minces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur substrats de MgO et MgAl_2O_4	130
5.1.1	Analyse <i>in situ</i> par diffraction RHEED	130
5.1.2	Cycles d'aimantation	132
5.1.2.1	Films $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$	132
5.1.2.2	Films $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$	133
5.1.3	Imagerie des domaines magnétiques par microscopie X-PEEM	135
5.1.4	Etude par dichroïsme magnétique circulaire (XMCD)	137

TABLE DES MATIÈRES

5.1.4.1	Films $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$	138
5.1.4.2	Comparaison entre les films $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ sur substrat de MgAl_2O_4	141
5.2	Effet des contraintes sur le magnétisme des films minces de CoFe_2O_4	143
5.2.1	Analyse par diffraction X	144
5.2.2	Analyse par microscopie électronique à transmission	145
5.2.2.1	Films $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$	145
5.2.2.2	Films $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$	147
5.3	Conclusions	149
6	Transport tunnel polarisé en spin à travers des barrières tunnel de fer-rites	153
6.1	Mesure directe de la polarisation en spin dans MnFe_2O_4 et NiFe_2O_4	154
6.1.1	Filtrage de spin par des barrières de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$	154
6.1.1.1	Première mesure de polarisation en spin	154
6.1.1.2	Oxydation et qualité des barrières	156
6.1.2	Filtrage de spin par des barrières de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$	160
6.1.2.1	Première mesure de polarisation en spin	160
6.1.2.2	Oxydation et qualité des barrières	162
6.1.3	Discussions sur le signe des polarisations en spin	163
6.2	Mesure indirecte de la polarisation en spin dans CoFe_2O_4	167
6.2.1	Filtrage de spin à température ambiante dans des nano-jonctions tunnel magnétiques	168
6.2.2	Evolution de la TMR avec la température	171
6.2.3	Micromagnétisme des films de CoFe_2O_4 sondé par des mesures de magnéto-résistance	173
7	Conclusions et perspectives	177
7.1	Conclusions et perspectives à court terme	177
7.1.1	Les barrières tunnel magnétiques de MnFe_2O_4	177
7.1.1.1	Croissance épitaxiale et étude des propriétés en films ul- tramincés	177
7.1.1.2	Filtrage de spin par des barrières tunnel magnétiques de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$	179
7.1.1.3	Perspectives à court terme	180
7.1.2	Les barrières tunnel magnétiques de NiFe_2O_4	181
7.1.2.1	Principaux résultats	181
7.1.2.2	Perspectives à court terme	183
7.1.3	Les barrières tunnel magnétiques de CoFe_2O_4	183

7.1.3.1	Propriétés en films ultraminces	184
7.1.3.2	Filtrage de spin à température ambiante dans des nano- jonctions	185
7.1.3.3	Restauration des propriétés magnétiques de CoFe_2O_4 mas- sif dans des barrières tunnel par contraintes épitaxiales . .	186
7.1.3.4	Perspectives à court terme	188
7.2	Perspectives à long terme et applications	189
7.2.1	Doubles filtres à spin à base de ferrites	189
7.2.2	Injection de courants de spin dans des semi-conducteurs	190
7.2.3	Contrôle électrique de jonctions tunnel de type filtres à spin	192
Références		208

Chapitre 1

Introduction au filtrage de spin

Ce chapitre a pour objectif d'introduire les concepts fondamentaux du transport tunnel polarisé en spin et de présenter un état de l'art sur le filtrage de spin et les matériaux utilisés. Après une brève introduction au transport tunnel polarisé en spin, ce chapitre abordera le principe du filtrage de spin par une barrière tunnel magnétique. Nous présenterons en particulier les méthodes utilisées pendant cette thèse pour mesurer la polarisation en spin du courant tunnel. Nous passerons ensuite en revue les matériaux étudiés pour le filtrage de spin, en nous penchant sur les ferrites (CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4) de structure spinelle. Comme nous le verrons, ces matériaux sont de bons candidats pour le filtrage de spin à température ambiante, à condition de maintenir les propriétés physiques requises en films ultraminces, ce qui a constitué l'un des premiers objectifs de cette thèse.

1.1 Transport tunnel polarisé en spin

1.1.1 Modèles de l'effet tunnel

L'effet tunnel est un des phénomènes les plus utilisés de la mécanique quantique, particulièrement étudié dans le domaine de l'électronique de spin. L'effet tunnel traduit la probabilité non nulle qu'ont les électrons de traverser une barrière de potentiel, alors que leur énergie est inférieure à cette barrière. Ainsi, par effet tunnel, un courant électrique peut passer d'une électrode à une autre, les deux étant séparées par une fine couche isolante. Un tel système, constitué d'un film isolant de faible épaisseur entre deux électrodes métalliques ($M_1/I/M_2$), est qualifié de jonction tunnel. Une façon simple de comprendre l'effet tunnel est de considérer une fonction d'onde Ψ (associée à un électron) arrivant sur une barrière de potentiel Φ (figure 1.1(a)). Il est alors possible de calculer le flux d'électrons réfléchis et transmis par la barrière. Le coefficient de transmission $T(E)$ pour un électron d'énergie E peut s'exprimer de la façon suivante :

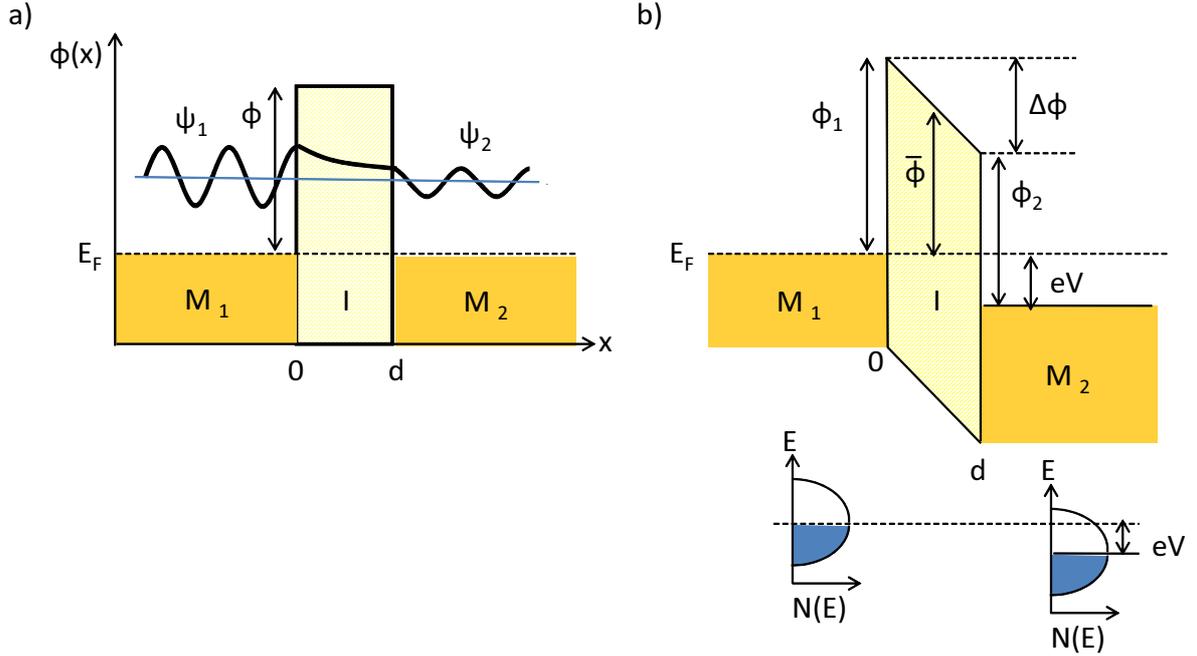


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de l’effet tunnel. (a) Transmission de la fonction d’onde à travers une barrière de potentiel à tension nulle. (b) Profil de potentiel d’une jonction tunnel Métal₁/Isolant/Métal₂ ($M_1/I/M_2$) sous une tension de polarisation V .

$$T(E) \propto \exp\left(-\frac{2d}{\hbar}\sqrt{2m^*(\Phi - E)}\right) \quad (1.1)$$

Dans cette expression, d correspond à l’épaisseur de la barrière, m^* à la masse effective de l’électron et Φ représente la hauteur de barrière. On observe donc que le coefficient de transmission dépend exponentiellement de la hauteur et de l’épaisseur de la barrière. Ainsi, pour une couche isolante suffisamment fine (typiquement de quelques nanomètres d’épaisseur), les électrons ont une probabilité non nulle de traverser la barrière de potentiel.

Lorsqu’une tension de polarisation V est appliquée aux bornes de la jonction (figure 1.1(b)), le courant traversant la structure peut s’exprimer en utilisant la règle d’or de Fermi et le formalisme développé par Bardeen [14]. Le courant dépend alors du produit des densités d’état $N_{1,2}(E)$ des deux électrodes, multipliées par leur probabilité d’occupation f (régie par la statistique de Fermi-Dirac) et par la probabilité de transmission à travers la barrière (définie comme le carré de la matrice de transmission tunnel M) :

$$I_{1 \rightarrow 2}(V) = \int_{-\infty}^{+\infty} N_1(E) \cdot N_2(E + eV) |M|^2 f(E) [1 - f(E + eV)] dE \quad (1.2)$$

En considérant que le courant tunnel est déterminé par les électrons proches du niveau de Fermi ($\sim E_F$), la fonction de Fermi peut être approchée par la fonction de Dirac

$f(E) \sim eV\delta(E-E_F)$ et le courant tunnel total I peut s'exprimer, après intégration, par la formule ci-dessous :

$$\frac{I}{V} \propto |M|^2 N_1(E_F) N_2(E_F) \quad (1.3)$$

Bardeen a en effet montré que la matrice de transmission est indépendante de l'énergie E [14]. Cette formule met en évidence le rôle fondamental de la densité d'états (DOS) des électrodes sur le courant tunnel.

L'approche de Simmons [15] est la plus fréquemment utilisée afin d'exprimer le courant tunnel à une tension V , dans une jonction tunnel comportant deux électrodes différentes (M_1 et M_2). Cette approche est basée sur un modèle simple de barrière trapézoïdale en considérant une hauteur moyenne $\bar{\Phi}$. En utilisant l'approximation de Brillouin, Kramers et Wentzel (approximation BKW) afin d'exprimer la matrice de transmission, la densité de courant tunnel J est donnée par la relation suivante :

$$J(V) = \frac{J_0}{d^2} \left(\bar{\Phi} - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-Ad\sqrt{\bar{\Phi} - \frac{eV}{2}} \right] - \frac{J_0}{d^2} \left(\bar{\Phi} + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-Ad\sqrt{\bar{\Phi} + \frac{eV}{2}} \right], \quad (1.4)$$

dans laquelle $J_0 = e/2\pi\hbar$ et $A = 4\pi\sqrt{2m^*\hbar}$. Dans le modèle de Simmons, le courant tunnel dépend toujours exponentiellement de l'épaisseur de la barrière et de la racine carré de la masse effective de l'électron et de la hauteur de barrière. Ainsi, de faibles changements de ces paramètres affecteront très fortement le courant tunnel.

A faible tension, c'est-à-dire dans le régime tunnel direct (pour $eV \leq \bar{\Phi}$), la densité de courant tunnel s'exprime de la façon suivante :

$$J \sim \alpha V + \beta V^3, \quad (1.5)$$

si bien que les courbes de conductance $G = dI / dV$ présentent une forme parabolique en fonction de la tension.

Dans le régime tunnel direct, décrit par l'équation 1.2, les électrons passent du niveau de Fermi de l'électrode 1 vers un état de l'électrode 2 à une énergie eV au-dessus du niveau de Fermi (figure 1.1(b)). Néanmoins, dans des cas non idéaux, les électrons peuvent interagir avec des phonons, ou des états de défauts existant dans la barrière si celle-ci n'est pas parfaite. Les électrons peuvent alors perdre de l'énergie et le transport tunnel devient inélastique. Il est ici important de mentionner que le transport tunnel assisté par des défauts induit une forte baisse de la conductance des jonctions lorsque la température diminue. En régime tunnel direct, l'influence de la température est beaucoup plus faible

[16]. Plus de détails sur le régime tunnel assisté par des défauts peuvent être trouvés dans la référence [17].

Quand la tension appliquée devient plus élevée que $\bar{\Phi}/e$, le passage des électrons ne se fait plus par effet tunnel direct, mais selon le régime Fowler-Nordheim, dans lequel la densité de courant s'exprime selon la formule suivante :

$$J = \frac{e^3 V^2}{16 \Pi^2 d^2 \hbar \bar{\Phi}} \exp \left[- \frac{\Pi d \sqrt{m^* \bar{\Phi}}^{3/2}}{2 \sqrt{2} e \hbar V} \right] \quad (1.6)$$

Le défaut majeur du calcul de Simmons est de ne pas prendre en compte l'asymétrie de la barrière tunnel du fait de la différence des deux électrodes ($M_1 \neq M_2$). Dans ce but, Brinkman et Dines [18] ont introduit un paramètre supplémentaire $\Delta\Phi$ (figure 1.1(b)) afin de traduire l'asymétrie de la barrière. Dans le modèle de Brinkman, plus complexe, l'expression de la conductance tunnel fait alors intervenir un grand nombre de paramètres variables, qui rendent plus difficile l'analyse des caractéristiques courant-tension obtenues expérimentalement.

1.1.2 Mesure de la polarisation en spin du courant tunnel

1.1.2.1 Méthode Meservey-Tedrow

La découverte de l'effet tunnel polarisé en spin a été initiée par les expériences pionnières de Giaever dans les années 1960. Ses travaux sur des jonctions tunnel de type Métal/Isolant/Supraconducteur (Al/Al₂O₃/Pb) ont mis en évidence pour la première fois la densité d'état de quasi-particules d'un supraconducteur. L'étude des caractéristiques courant-tension ($I(V)$) et de leurs dérivées (dI/dV) dans l'état supraconducteur ont montré que les courbes de conductances ($dI/dV(V)$) sont proportionnelles à la densité d'états du supraconducteur, confirmant pour la première fois les prédictions théoriques de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) (figure 1.2(a)) [19, 20]. Ces travaux qui furent couronnés par le prix Nobel de physique en 1973, ouvrirent la voix aux premières expériences de Meservey et Tedrow et ainsi à l'étude du transport tunnel polarisé en spin.

En appliquant un champ magnétique à la structure Métal/Isolant/Supraconducteur, Meservey et Tedrow observèrent une levée de dégénérescence de la densité d'états du supraconducteur par effet Zeeman, la densité d'états correspondant à la superposition des densités d'états de spin " up " et de spin " down ". Ayant en tête le rôle de la densité d'états des électrodes dans l'effet tunnel, Meservey et Tedrow utilisèrent alors la densité d'états du supraconducteur Al comme un détecteur de spin pour le courant tunnel provenant d'une électrode ferromagnétique de nickel [21]. Ils étudièrent donc un nouveau type de jonction tunnel (FM/I/SC), en remplaçant l'électrode métallique par une électrode ferromagnétique (FM). Cette expérience (figure 1.2(b)) mit en évidence la

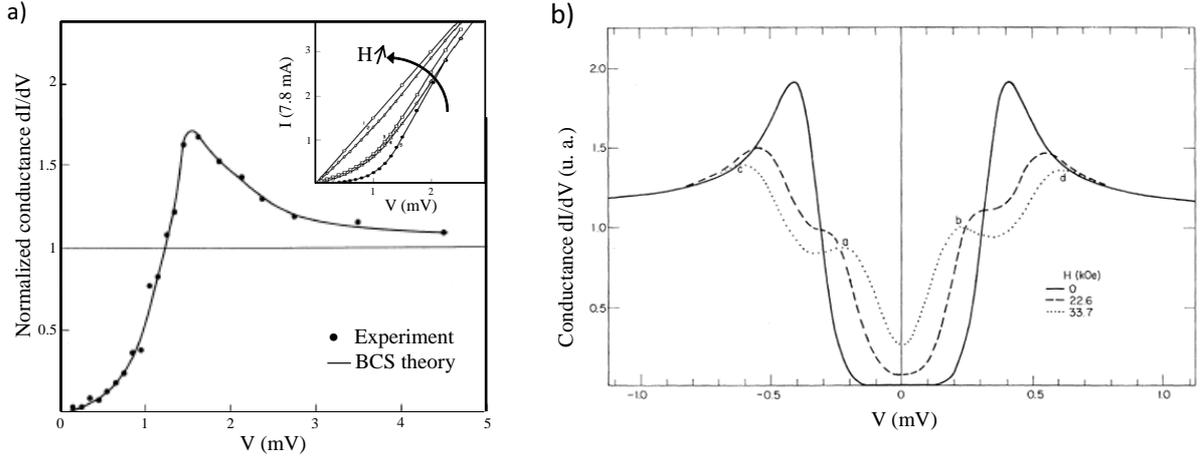


FIGURE 1.2 – (a) Expérience de transport conduite par Giaever [19] dans une jonction tunnel $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pb}$. La courbe dI/dV mesurée à 1.6 K et pour un champ magnétique nul ($\mu_0 H=0$) montre la présence du gap d'énergie BCS à faible tension, dans l'état supraconducteur. En insert, les courbes $I(V)$ obtenues sous un champ magnétique allant jusqu'à 0.27 T, révèlent la transition de l'état supraconducteur à l'état normal du film de Pb. (b) Premières expériences de transport tunnel polarisé en spin réalisées par Meservey et Tedrow [21] dans une jonction tunnel $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$. L'asymétrie des courbes dI/dV mesurées pour un champ magnétique non nul prouve que le courant tunnel provenant de l'électrode Ni est polarisé en spin.

conservation du spin lors du passage des électrons par effet tunnel, démontrant pour la première fois un effet de transport tunnel polarisé en spin. Cette technique (appelée alors technique Meservey-Tedrow) fut ensuite utilisée pour mesurer la polarisation en spin de nombreux matériaux (métaux de transition $3d$ et composés, terres rares [22, 23, 24]).

La technique Meservey-Tedrow consiste à mesurer la conductance différentielle (dI/dV) dans une jonction tunnel FM/I/SC. En l'absence de champ magnétique, la densité d'états de quasi-particules du supraconducteur présente deux pics étroits, définissant le gap conformément à la théorie BCS (figure 1.3(a)). Lorsque l'on applique un champ magnétique dans le plan des films, on observe une décomposition de chaque pic en deux pics distincts positionnés à $\pm\mu_B B$ des pics principaux. Ces pics correspondent aux densités d'états de spin "up" et de spin "down" (figure 1.3(b)), séparées par effet Zeeman. Cela permet donc de séparer les contributions des deux canaux de spin ("up" et "down"). Etant donné que la conductance est proportionnelle au produit de la densité d'états des deux électrodes au niveau de Fermi, elle n'est pas équivalente pour les canaux de spin "up" et de spin "down" dans le cas d'une électrode ferromagnétique où $N_\uparrow(E) \neq N_\downarrow(E)$ (asymétrie en spin de la structure de bandes liée à l'interaction d'échange) (figure 1.3(d)). Comme N_\uparrow et N_\downarrow déterminent le nombre d'électrons passant par effet tunnel dans chaque canal de spin, la conductance est pondérée par la densité d'états pour les deux directions de spin. Lorsque le courant tunnel est polarisé en spin, les pics de conductance deviennent

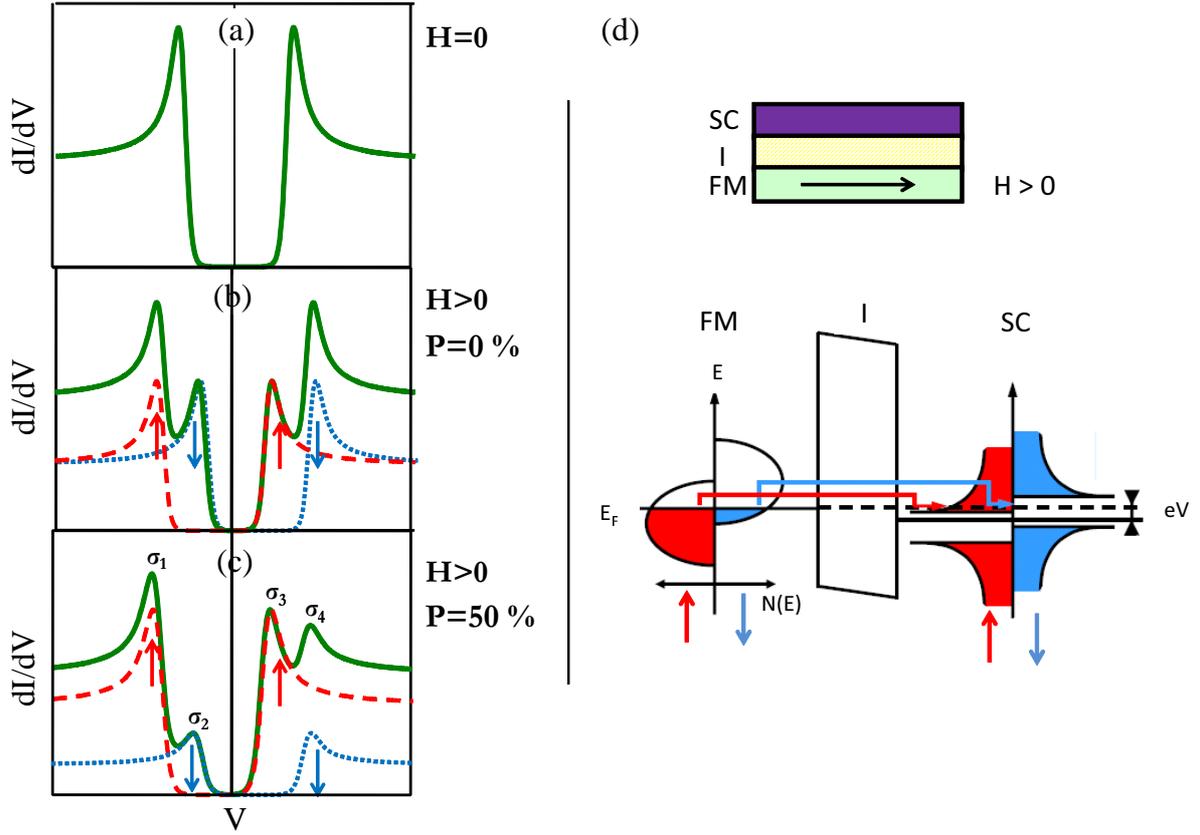


FIGURE 1.3 – Conductance différentielle (dI/dV) mesurée par la technique Meservey-Tedrow dans une jonction tunnel FM/I/SC. (a) Courbe à champ nul correspondant à la densité d'états de quasi-particules du supraconducteur, avec la présence du gap d'énergie centré à $V=0$. (b) Courbe dI/dV en présence d'un champ magnétique, montrant la levée de dégénérescence par effet Zeeman. Les courbes bleue et rouge en traits pointillés montrent la déconvolution des densités d'états de spin " up " et " down ", tandis que la courbe verte correspond à la conductance totale. La symétrie de la courbe indique que la polarisation en spin (P) du courant est nulle. (c) Conductance dI/dV en présence d'un champ magnétique dans le cas d'une jonction tunnel FM/I/SC. L'asymétrie des pics σ_1 , σ_2 , σ_3 et σ_4 révèle une polarisation en spin non nulle ($P=50\%$ dans cet exemple). (d) Représentation schématique de la structure de bandes d'une jonction tunnel FM/I/SC.

asymétriques (figure 1.3(c)). En supposant que le spin est conservé dans le transport tunnel, c'est-à-dire que la conductance totale est la somme des conductances des deux canaux de spin, il est alors possible d'estimer la polarisation en spin du courant à partir des hauteurs relatives des 4 pics de conductance ($\sigma_{1,2,3,4}$) en utilisant la formule suivante :

$$P(E_F) \sim \frac{(\sigma_4 - \sigma_2) - (\sigma_1 - \sigma_3)}{(\sigma_4 - \sigma_2) + (\sigma_1 - \sigma_3)} \quad (1.7)$$

Une détermination plus rigoureuse de la polarisation en spin peut être obtenue en modélisant les courbes de conductance à partir de la théorie de Maki-Fulde [25]. Cette théorie décrit la densité d'états d'un supraconducteur en prenant en compte l'effet Zeeman,

mais également l'interaction spin-orbite, des effets à N corps ainsi que l'effet du champ magnétique sur les propriétés supraconductrices (effets de " depairing ").

La technique Meservey-Tedrow est donc une méthode directe de mesure de la polarisation en spin d'un courant tunnel, basée sur l'utilisation d'un film supraconducteur comme détecteur de spin dans une jonction tunnel de type FM/I/SC. Dans cette structure, la polarisation en spin du courant tunnel provient de la différence entre les densités d'états au niveau de Fermi pour les électrons de spin " up " et " down " dans l'électrode ferromagnétique. En supposant que la conductance pour chaque canal de spin est proportionnelle à la densité d'états, la polarisation en spin du courant tunnel mesurée par cette technique devrait être égale à la polarisation en spin de la densité d'états au niveau de Fermi de l'électrode ferromagnétique :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (1.8)$$

L'aluminium est le matériau le plus utilisé comme analyseur de spin en raison de ses grandes valeurs de champ critique (de l'ordre de 5 T) et de température critique (2-4 K) en films minces, et de son faible couplage spin-orbite qui permet d'obtenir de grandes longueurs de cohérence.

1.1.2.2 Magnéto-résistance tunnel

Jullière étudia en 1975 un autre type de jonction tunnel en remplaçant le film supraconducteur par une autre électrode ferromagnétique, créant ainsi une structure FM/I/FM. L'idée était d'utiliser comme détecteur de spin, non plus la densité d'états d'un supraconducteur séparée par effet Zeeman, mais l'asymétrie en spin de la structure de bandes d'un film ferromagnétique liée à l'interaction d'échange. Dans ce cas, le courant tunnel devrait dépendre de l'orientation relative de l'aimantation des deux électrodes ferromagnétiques, donnant lieu à un effet de magnéto-résistance tunnel (TMR). C'est ce qu'observa Jullière pour la première fois dans une jonction tunnel à base de Fe/Ge/Co, en obtenant une TMR de 14% à 4.2 K [3]. Ces mesures constituent la première mise en évidence expérimentale d'un effet de magnéto-résistance tunnel.

Pour interpréter ses résultats, Jullière proposa un modèle simple basée sur deux hypothèses.

- Il supposa que le spin des électrons est conservé pendant le transport tunnel. Cela mène donc à considérer que le transport tunnel des électrons de spin " up " et " down " correspond à deux processus indépendants. Un tel modèle, basé sur deux canaux de courant, est aussi utilisé pour interpréter le phénomène de magnéto-résistance géante (GMR) dans des systèmes de type Electrode ferromagnétique/Métal/Electrode ferromagnétique ou vannes de spin. D'après cette hypothèse, les électrons provenant

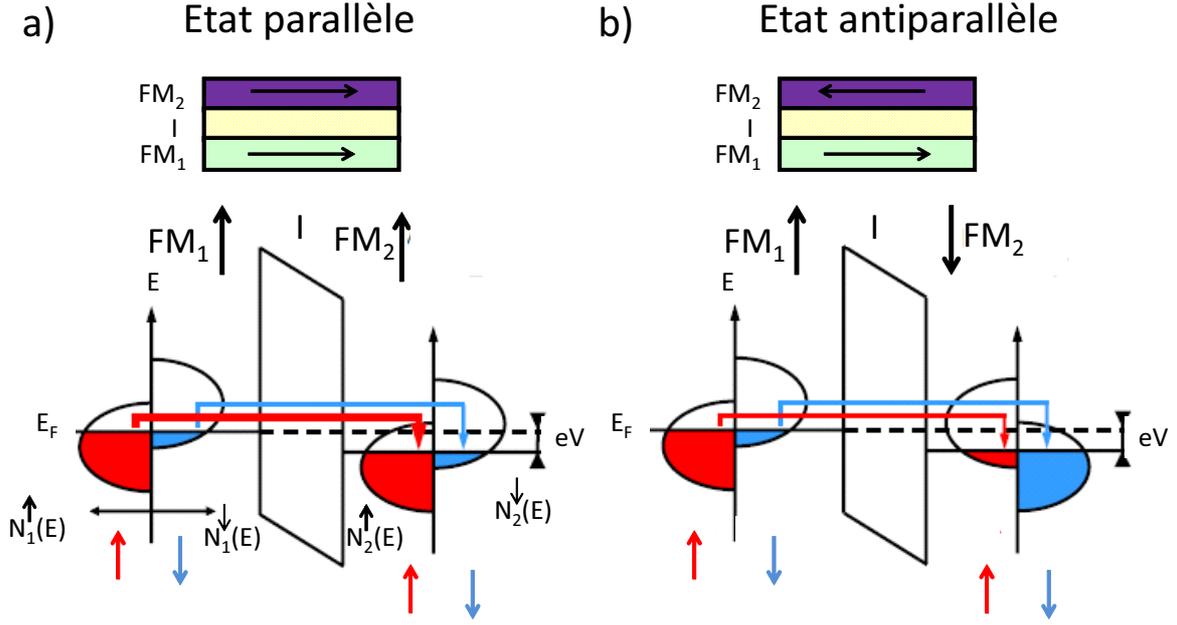


FIGURE 1.4 – Représentation schématique d’une jonction tunnel magnétique $FM_1/I/FM_2$, expliquant l’effet de magnéto-résistance tunnel (TMR). (a) Dans la configuration magnétique parallèle, les électrons de spin majoritaire passent facilement d’une électrode à l’autre, induisant une faible résistance R_P du système. (b) Dans l’état antiparallèle, les électrons de spin ” up ” et ” down ” circulent difficilement, si bien que la résistance de la jonction est plus élevée (R_{AP}).

d’un état de spin de la première électrode ferromagnétique sont acceptés dans des états inoccupés de même spin de la deuxième électrode (figure 1.4). Si les aimantations des deux films ferromagnétiques sont orientées parallèlement (configuration P), les électrons de spin ” up ” domineront le transport tunnel. Si les aimantations des deux films sont orientées antiparallèlement (configuration AP), l’axe de quantification en spin des deux électrodes est opposé, si bien qu’il y a peu d’états disponibles dans la deuxième électrode pour accepter les électrons de spin opposé provenant de l’électrode source. Le passage des électrons par effet tunnel est donc plus difficile dans la configuration AP.

- Jullière considéra également que pour une direction de spin, la conductance est proportionnelle au produit des densités d’états des deux électrodes ferromagnétiques ($N_1 N_2$).

D’après ce modèle simple, les conductances dans les états magnétiques P et AP peuvent s’exprimer de la façon suivante :

$$G_P = G^{\uparrow\uparrow} + G^{\downarrow\downarrow} \propto N_1^{\uparrow} N_2^{\uparrow} + N_1^{\downarrow} N_2^{\downarrow} \quad (1.9)$$

$$G_{AP} = G^{\uparrow\downarrow} + G^{\downarrow\uparrow} \propto N_1^{\uparrow} N_2^{\downarrow} + N_1^{\downarrow} N_2^{\uparrow} \quad (1.10)$$

Les jonctions tunnel magnétiques présentent donc des conductances différentes dans les états P et AP. On définit alors la magnéto-résistance tunnel (TMR) comme la variation relative de résistance entre les deux configurations magnétiques :

$$TMR \equiv \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (1.11)$$

D'après cette définition, des valeurs négatives de TMR seront obtenues pour des électrodes ferromagnétiques de polarisation opposée. En combinant les équations 1.8, 1.9, 1.10 et 1.11, la TMR peut être reliée à la polarisation en spin (P) des deux électrodes par la formule suivante :

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (1.12)$$

Cette formule est très utilisée pour avoir une estimation de la polarisation en spin d'un matériau ferromagnétique à partir des mesures de magnéto-résistance tunnel.

Les premières expériences de TMR (à basse température) datent ainsi des années 1975, mais c'est seulement 20 ans plus tard que des effets de TMR reproductibles à température ambiante ont été observés. Moodera *et al.* [4] et Miyazaki *et al.* [26] montrèrent des effets de TMR dépassant 10% à température ambiante dans des jonctions comportant une barrière d'alumine (Fe/Al₂O₃/Fe et Co/Al₂O₃/CoFe, figure 1.5(a)).

L'obtention de deux états de résistances stables (R_P et R_{AP}) à champ magnétique nul ouvre ainsi un grand éventail d'applications dans le domaine de l'électronique de spin. Les valeurs de magnéto-résistance obtenues dans des jonctions tunnel atteignent jusqu'à 70% en utilisant des barrières de Al₂O₃ et des électrodes de Co₆₀Fe₂₀B₂₀ [27]. Ces valeurs dépassant celles des vannes de spin, les efforts de recherche de ces dernières années se sont orientés vers l'obtention de TMR importantes [28]. En vue d'améliorer les performances des dispositifs, des matériaux de forte polarisation en spin sont requis pour augmenter les effets de TMR. Ainsi, il y a eu ces dernières années un vrai engouement pour les matériaux dits demi-métalliques, qui ne possèdent qu'une bande de spin au niveau de Fermi, et qui devraient par conséquent donner une polarisation de 100% [29]. Ce comportement a été prédit dans un certain nombre de composés, mais peu d'électrodes demi-métalliques se sont révélées efficaces (composés Heusler, CrO₂, Fe₃O₄ et La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃). Un des résultats les plus probants a été obtenu dans des jonctions de La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSMO)/SrTiO₃/LSMO [30] donnant une TMR de l'ordre de 2000%, correspondant à une polarisation de 95% à 4.2 K (figure 1.5(b)). Pour plus d'informations sur les demi-métaux, le lecteur pourra consulter les revues de Coey *et al.* [31] et de Katsnelson *et al.* [32]. La recherche de matériaux présentant de fortes polarisations en spin a ainsi mené à l'introduction d'oxydes magnétiques complexes en électronique de spin. Il est toutefois important de mentionner que les effets de TMR observés dans les jonctions tunnel

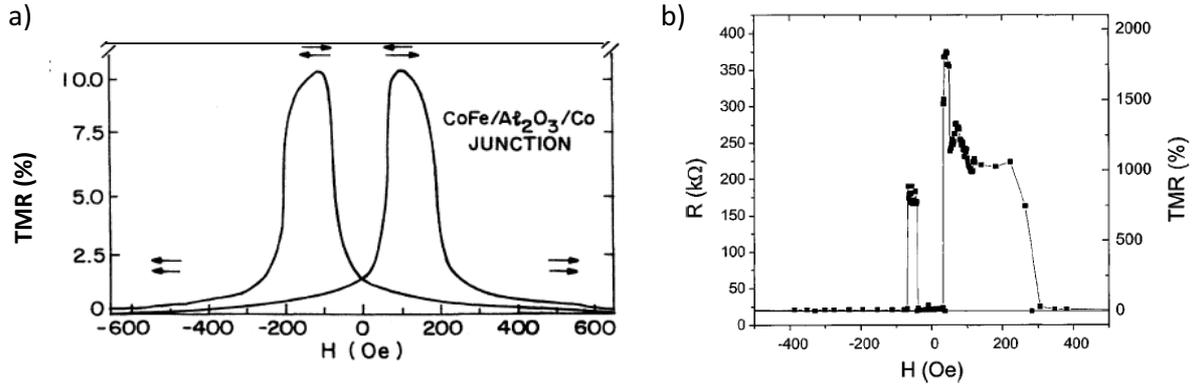


FIGURE 1.5 – (a) Courbe de magnéto-résistance tunnel à température ambiante, mesurée dans une jonction tunnel $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ [4]. (b) Courbe de magnéto-résistance mesurée à 4.2 K dans une jonction $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [30].

magnétiques à base de manganites ne sont forts qu'à basses températures et disparaissent à 300 K [33].

Le défaut majeur du modèle simple introduit par Jullière est de ne considérer que la densité d'états électroniques des électrodes sans prendre en compte les effets des interfaces ou la nature de la barrière dans le transport tunnel. Le premier calcul rigoureux de magnéto-résistance tunnel considérant l'effet des interfaces a été fait par Slonczewski en 1989 [34] dans un modèle d'électrons libres. Le résultat principal de ce calcul est que la polarisation en spin n'est pas une caractéristique intrinsèque de l'électrode (comme cela avait été présenté jusqu'alors), mais dépend également des paramètres de la barrière. Les travaux de Slonczewski sont donc les premiers à avoir mentionné le rôle crucial des interfaces dans le transport polarisé en spin. Dans le paragraphe suivant, nous allons voir que les propriétés de transport tunnel sont en fait essentiellement dominées par la densité d'états locale au voisinage des interfaces électrode/barrière et qu'il est par conséquent nécessaire de revoir la définition de la polarisation en spin du courant tunnel (équation 1.8).

1.1.3 Rôle des interfaces sur la polarisation en spin du courant tunnel

Le transport tunnel polarisé en spin est un phénomène extrêmement sensible à l'interface entre l'électrode et la barrière tunnel [35], si bien que la polarisation en spin du courant tunnel correspond à la polarisation au niveau de Fermi à l'interface électrode/barrière. Meservey et Tedrow ont mis en évidence la sensibilité des mesures de polarisation en spin à l'interface, en étudiant la polarisation en spin du courant tunnel en fonction de l'épaisseur de l'électrode ferromagnétique dans des structures FM/I/SC [24]. Ils ont montré qu'à

des épaisseurs de seulement 1 nm, les polarisations en spin atteignent déjà les valeurs obtenues pour les matériaux ferromagnétiques massifs. Comme le transport tunnel est gouverné par les dernières monocouches de l'électrode ferromagnétique, la qualité structurale et chimique de l'interface FM/I joue donc un rôle crucial sur la polarisation en spin du courant tunnel. Moodera *et al.* montrèrent que la polarisation en spin diminue rapidement lorsque deux monocouches d'or sont insérées à l'interface Fe/Al₂O₃ dans des jonctions tunnel de type Fe/Au/Al₂O₃/Al [36]. Par des mesures de TMR, LeClair *et al.* étudièrent également l'effet des interfaces dans des jonctions tunnel magnétiques, et observèrent une diminution exponentielle des valeurs de magnéto-résistance lorsqu'une mono-couche de Cu ou de Cr est introduite à l'interface entre l'électrode et la barrière [37, 38].

La nature des liaisons présentes à l'interface entre l'électrode ferromagnétique et la barrière peut affecter fortement le signe et l'amplitude de la polarisation en spin du courant tunnel. En étudiant théoriquement l'effet tunnel à partir d'électrodes ferromagnétiques de métaux de transition, Tsymbal et Pettifor ont prédit que la nature des liaisons à l'interface déterminent la transmission des électrons de type *s* ou *d* [39]. Le résultat expérimental le plus remarquable est celui de de Teresa *et al.* [40] qui montra que la polarisation en spin du courant tunnel dépend explicitement de la nature de la barrière, dans des jonctions de type Co/I/LSMO. Le demi-métal LSMO a été utilisé comme une des électrodes, avec une barrière de Al₂O₃ ou de SrTiO₃, ou une barrière composite Al₂O₃/SrTiO₃. Comme LSMO ne possède qu'une bande de spin majoritaire au niveau de Fermi, sa polarisation en spin doit être positive et proche de 100%, quelle que soit la barrière tunnel utilisée. Comme attendu, de Teresa *et al.* ont observé une TMR positive pour toutes les tensions appliquées dans des jonctions tunnel Co/Al₂O₃/LSMO (figure 1.6(a)). De façon surprenante, les jonctions Co/SrTiO₃/LSMO ont donné des valeurs négatives de TMR à 10 mV (figure 1.6(b)), suggérant une polarisation négative de l'interface Co/SrTiO₃. Ces résultats mettent ainsi en évidence le rôle du couple électrode/barrière dans le transport tunnel polarisé en spin et l'effet déterminant des liaisons à l'interface.

Toutes les mesures Meservey-Tedrow réalisées avec une barrière de Al₂O₃ sur les métaux ferromagnétiques 3*d* (Ni, Co, Fe, [41]) ont donné des valeurs positives de polarisation en spin. Ce signe positif signifie que le transport tunnel se fait préférentiellement pour les électrons de spin majoritaire. D'après la définition de la polarisation en spin du courant tunnel introduite précédemment (équation 1.8), ces résultats semblent donc indiquer une densité d'états de spin " up " plus forte au niveau de Fermi ($N_{\uparrow} \geq N_{\downarrow}$). Ces résultats sont en réalité en contradiction avec les calculs de structure de bandes effectués sur Co et Ni, qui prédisent une contribution majoritaire des spins " down " au niveau de Fermi.

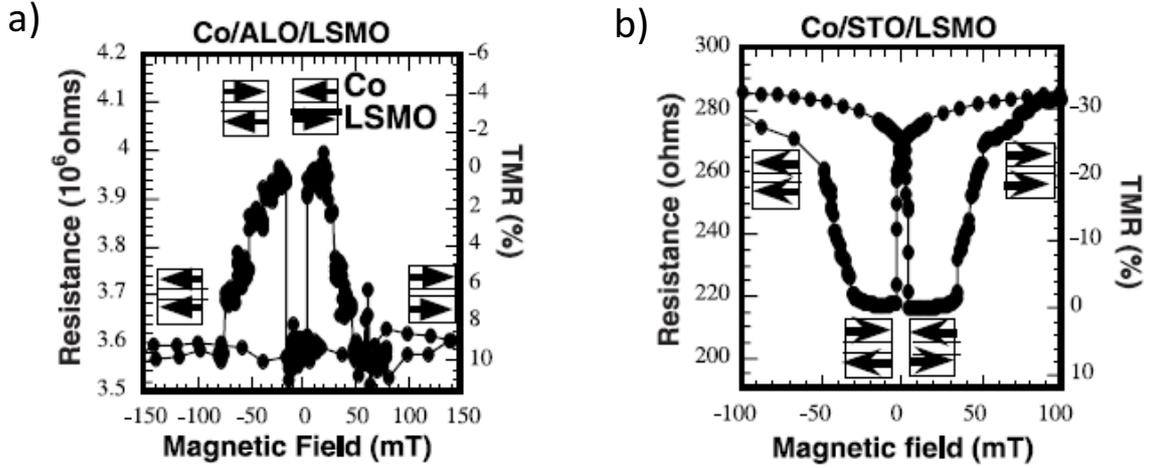


FIGURE 1.6 – Courbes de TMR mesurées à 40 K et 10 mV dans des jonctions tunnel (a) Co/Al₂O₃/LSMO et (b) Co/SrTiO₃/LSMO [40].

Cette contradiction apparente entre les valeurs expérimentales et théoriques de la polarisation en spin provient du fait que la conductance tunnel ne dépend pas seulement du nombre d'électrons au niveau de Fermi, mais aussi des probabilités de transmission tunnel, qui sont différentes selon les états. La structure électronique des métaux ferromagnétiques $3d$ est caractérisée par des bandes s étendues, qui sont hybridées avec des bandes d plus localisées. Ces dernières donnent une contribution importante aux électrons de spin "down" au niveau de Fermi, induisant une polarisation en spin négative d'après la densité d'états des matériaux. L'effet de la structure de bandes a été pris en compte par Stearns [42], dans un modèle traitant la polarisation en spin du courant tunnel à partir de différentes électrodes ferromagnétiques. Stearns mit ainsi en évidence la dépendance de la probabilité de transmission tunnel avec la masse effective des électrons, celle-ci étant différente selon les bandes. Les électrons de type d , localisés, ont une masse effective plus grande ce qui induit une atténuation plus rapide dans la barrière, par comparaison avec les électrons de type s . Les travaux de Stearns montrèrent donc qu'une connaissance précise de la structure de bandes des jonctions tunnel est indispensable pour comprendre les mesures de transport tunnel polarisé en spin.

En partant du modèle de Stearns, Mazin [43] donna une meilleure définition de la polarisation en spin du courant tunnel, en pondérant la densité d'états par des éléments de matrice M dépendant du spin :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F)|M_{\uparrow}|^2 - N_{\downarrow}(E_F)|M_{\downarrow}|^2}{N_{\uparrow}(E_F)|M_{\uparrow}|^2 + N_{\downarrow}(E_F)|M_{\downarrow}|^2} \quad (1.13)$$

Dans cette définition, la polarisation en spin du courant tunnel ne dépend plus seulement de la densité d'états de l'électrode au niveau de Fermi, mais également des éléments

de matrice M traduisant la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière tunnel, prenant ainsi en compte les effets d'interface électrode/barrière. Mazin montra que la densité d'états des électrodes doit être pondérée par la vitesse de Fermi au carré v^2 pour les deux directions de spin, constituant le terme prédominant dans les éléments de matrice. Dans cette définition de la polarisation tunnel, Mazin inclua donc l'idée que ce sont les électrons les plus mobiles (v^2 élevé) qui dominent le transport tunnel, autrement dit les électrons ayant une masse effective m_e^* proche de celle des électrons libres. Dans le cas des métaux ferromagnétiques $3d$, ces " électrons itinérants " sont généralement attribués aux bandes hybridées $sp-d$ à l'interface électrode/barrière, issues majoritairement des bandes de spin " up ". Ainsi, les électrons fortement localisés, qui sont généralement les électrons d issus principalement des bandes de spin " down " ne participent pas ou très peu au transport tunnel, expliquant les valeurs positives mesurées de la polarisation en spin [41].

Le choix de la barrière est donc très important pour le transport tunnel polarisé en spin puisque cela modifie la structure électronique à l'interface électrode/barrière, et affecte donc les mobilités des électrons, déterminant ceux qui vont dominer le transport tunnel.

Pour être tout à fait complet, notons que l'utilisation de barrières tunnel cristallines, en particulier de MgO, a constitué une autre avancée considérable pour l'augmentation des effets de TMR. De fortes magnéto-résistances tunnel avaient été prédites par Butler [44] et Mathon [45] en 2001, en raison de la symétrie des structures de bandes de Fe et MgO, produisant une très faible atténuation des électrons de spin majoritaire par la barrière par rapport aux électrons de spin minoritaire. En 2001, Bowen *et al.* [46] observèrent un premier effet de TMR à température ambiante (27%) dans des jonctions tunnel Fe/MgO/FeCo(100). Ces premiers résultats furent rapidement suivis par de nombreuses recherches sur le système épitaxié Fe/MgO/Fe [47]. Actuellement, des effets de TMR dépassant 600% à température ambiante sont obtenus dans des jonctions tunnel comportant une barrière de MgO et une électrode de CoFeB [48]. Pour plus d'informations sur les jonctions tunnel à base de barrière de MgO, la revue de Nagahama et Moodera [49] pourra être consultée. Ces recherches sur les jonctions tunnel épitaxiées à base de MgO montrent à nouveau le rôle prédominant de l'interface électrode/barrière dans le transport tunnel polarisé en spin. Dans ce cas particulier, les électrons sont " filtrés " par la barrière tunnel de MgO, selon la symétrie de leur fonction d'onde. La barrière joue donc un rôle actif, permettant de générer des courants tunnel très fortement polarisés en spin.

1.2 Filtrage de spin

Une autre approche récente, qualifiée de " filtrage de spin ", permet de générer des courants polarisés en spin par transport tunnel à travers un isolant ferromagnétique. Cette

technique offre une alternative à l'utilisation d'électrodes ferromagnétiques comme source de courant polarisé en spin. Un filtre à spin est constitué d'une barrière tunnel qui est magnétique et qui va permettre de filtrer les électrons selon leur direction de spin. Il est important de noter que cette approche n'a rien à voir avec le filtrage de spin par effet de symétrie qui est obtenu par les barrières de MgO non magnétiques dans des jonctions tunnel FM/I/FM. Le filtrage de spin ouvre de prometteuses perspectives, tant d'un point de vue fondamental que technologique, puisque les filtres à spin ont le potentiel de générer des courants polarisés en spin à 100% [9], et peuvent être combinés à toutes électrodes métalliques non magnétiques.

1.2.1 Principe du filtrage de spin

Contrairement aux dispositifs habituels de transport tunnel polarisé en spin dans lesquels un métal ferromagnétique agit comme une source d'électrons polarisés, cette nouvelle approche utilise une barrière tunnel ferromagnétique pour générer un courant polarisé en spin. Dans une telle barrière ferromagnétique (figure 1.7), l'interaction d'échange lève la dégénérescence des bandes de conduction, si bien que la hauteur de barrière est différente pour les deux directions de spin (Φ_{\uparrow} et Φ_{\downarrow}), induisant des probabilités de transmission tunnel différentes selon la direction de spin [6]. Plus précisément, pour une hauteur de barrière moyenne Φ_0 , les hauteurs de barrières Φ_{\uparrow} et Φ_{\downarrow} sont séparées d'une énergie $2\Delta\Phi_{ex}$, correspondant à l'interaction d'échange des bandes de conduction au-dessus du niveau de Fermi. En supposant que le spin est conservé pendant le transport tunnel et en utilisant à nouveau le modèle de conductance à deux canaux de spin, la conductance tunnel pour chaque direction de spin (J_{\uparrow} et J_{\downarrow}) dépend exponentiellement de la hauteur de barrière correspondante et de son épaisseur :

$$J_{\uparrow(\downarrow)} \propto \exp\left(-\Phi_{\uparrow(\downarrow)}^{1/2} d\right) \quad (1.14)$$

En raison de cette dépendance exponentielle, même une faible interaction d'échange peut donner une grande différence de transmission tunnel entre les électrons de spin \uparrow et \downarrow , menant à une forte polarisation en spin (P_{FS}) du courant tunnel, définie comme l'écart relatif entre les conductances pour les deux directions de spin :

$$P_{FS} = \frac{J_{\uparrow} - J_{\downarrow}}{J_{\uparrow} + J_{\downarrow}} \quad (1.15)$$

Cette polarisation en spin du courant tunnel caractérise donc l'efficacité de filtrage de spin de la barrière tunnel ferromagnétique. A l'inverse des jonctions tunnel magnétiques classiques comportant une électrode ferromagnétique dont la densité d'états au niveau de Fermi à l'interface avec la barrière détermine la polarisation en spin du courant, les filtres

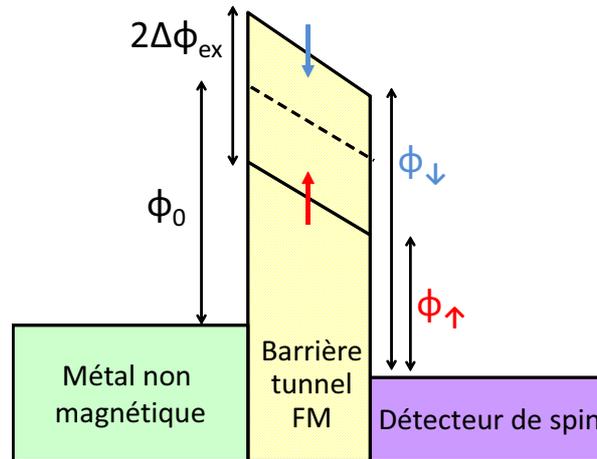


FIGURE 1.7 – Représentation d’une structure de type ” filtre à spin ” comportant une électrode métallique non magnétique comme source de courant, une barrière tunnel ferromagnétique (FM) et un analyseur de spin pour mesurer la polarisation en spin du courant tunnel.

à spin donnent des efficacités de filtrage qui dépendent directement des caractéristiques de la barrière tunnel magnétique (hauteur moyenne Φ_0 , interaction d’échange $\Delta\Phi_{ex}$ et épaisseur d). En combinant une électrode métallique non magnétique à la barrière tunnel (figure 1.7), il est ainsi possible de créer un demi-métal artificiel, pouvant générer des courants tunnel fortement polarisés en spin. A condition d’optimiser les paramètres de la barrière utilisée (en particulier Φ_0 et $\Delta\Phi_{ex}$), ce dispositif a donc le potentiel de délivrer des polarisations en spin atteignant 100%.

1.2.2 Mise en évidence du filtrage de spin

Un analyseur de spin peut être intégré à la structure Métal/Filtre-à-Spin (M/FS) afin de mesurer la polarisation en spin du courant tunnel et ainsi de caractériser l’efficacité de filtrage de spin du dispositif. Comme nous l’avons présenté précédemment, la polarisation en spin d’un courant tunnel peut être mesurée directement en utilisant un analyseur de spin supraconducteur par la technique Meservey-Tedrow (partie 1.1.2.1) ou en effectuant des mesures de TMR grâce à une électrode ferromagnétique (partie 1.1.2.2). Nous allons reprendre brièvement le principe de ces deux techniques de mesure, dans le cas particulier d’un filtre à spin. Les détails expérimentaux des mesures seront quant à eux présentés dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

1.2.2.1 Jonctions tunnel supraconductrices

La mesure la plus directe de l’efficacité de filtrage de spin d’une barrière tunnel ferromagnétique reste la technique Meservey-Tedrow, dont le principe a été présenté dans la partie 1.1.2.1. A partir de la mesure de la densité d’états dépendant du spin d’un analyseur

1. INTRODUCTION AU FILTRAGE DE SPIN

supraconducteur, cette technique permet de sonder la densité des électrons de spin " up " et de spin " down " dans le courant tunnel produit par la barrière filtre à spin. D'un point de vue expérimental, le principe de mesure et l'analyse des courbes Meservey-Tedrow d'une structure de type filtre à spin (M/FS/SC) sont identiques à ceux d'une jonction tunnel FM/I/SC. On utilise ainsi l'équation 1.7 pour déterminer, à partir des courbes expérimentales dI/dV , la polarisation en spin du courant tunnel et donc l'efficacité de filtrage de spin de la barrière. Cette technique a été utilisée avec succès pour étudier des filtres à spin à base de chalcogénure d'euporium (EuS, EuSe, EuO) et de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4). Ces études seront présentées dans la partie 1.3 consacrée à un état de l'art des résultats de filtrage de spin.

1.2.2.2 Jonctions tunnel magnétiques

Il est également possible de mesurer l'efficacité de filtrage de spin d'une barrière tunnel magnétique en effectuant des mesures de TMR dans des jonctions tunnel magnétiques comportant une électrode ferromagnétique (FM) servant d'analyseur de spin. Un schéma de la structure M/FS/FM est représenté sur la figure 1.8. Afin de mesurer des effets de TMR, il faut que la jonction tunnel magnétique présente deux états de résistances (R_P et R_{AP}), c'est-à-dire deux configurations magnétiques correspondant à des orientations parallèle et antiparallèle entre les aimantations du filtre à spin (FS) et de l'électrode ferromagnétique (FM). Dans l'état parallèle, il y a une grande densité d'états disponibles dans l'électrode FM correspondant au courant de spin majoritaire dans la barrière. La conductivité est alors importante et la jonction est dans un état de basse résistance. Inversement, dans l'état antiparallèle, la densité d'états disponibles est faible et la jonction est dans un état de plus haute résistance (figure 1.8). Comme dans le cas des jonctions tunnel classiques, le courant traversant la jonction dans l'état P et AP peut être exprimé en utilisant un modèle simple à deux canaux de spins :

$$J_P \propto J_{\uparrow}N_{\uparrow} + J_{\downarrow}N_{\downarrow} \quad (1.16)$$

$$J_{AP} \propto J_{\uparrow}N_{\downarrow} + J_{\downarrow}N_{\uparrow} \quad (1.17)$$

$J_{\uparrow,\downarrow}$ correspond au courant tunnel de chaque canal de spin dans la barrière et $N_{\uparrow,\downarrow}$ représente la densité d'états de l'électrode FM pour les deux directions de spin. Par analogie avec les jonctions tunnel classiques, la TMR peut s'exprimer à partir du modèle de Jullière en fonction de la polarisation en spin de la barrière (P_{FS} , relation 1.15) et de la polarisation en spin de l'électrode FM (P_{FM}) :

$$TMR = \frac{J_P - J_{AP}}{J_{AP}} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_{FS}P_{FM}}{1 - P_{FS}P_{FM}} \quad (1.18)$$

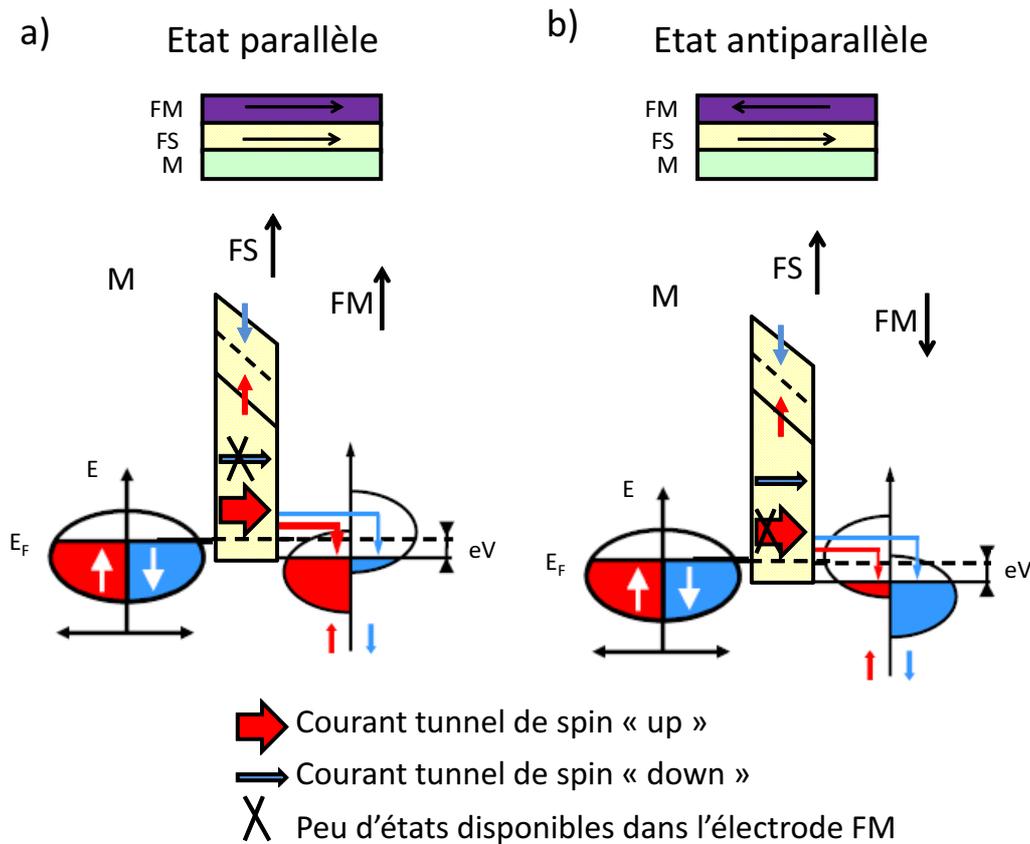


FIGURE 1.8 – Jonction tunnel magnétique de type ” filtre à spin ”, comportant une électrode métallique non magnétique (M), la barrière ferromagnétique filtrant les spins (FS) et une électrode ferromagnétique (FM) servant d’analyseur de spin. Les courants pour les deux canaux de spin sont schématisés pour les configurations parallèle (a) et antiparallèle (b) des aimantations de la barrière et de l’électrode FM.

Par rapport aux mesures Meservey-Tedrow, la technique de TMR offre l’avantage de pouvoir étudier des filtres à spin à plus hautes températures et permet en principe de mesurer des courants polarisés en spin à température ambiante. Afin de mesurer des effets de TMR, il faut donc que la jonction présente deux configurations magnétiques (parallèle et antiparallèle entre les aimantations du filtre à spin et de l’électrode ferromagnétique). Cela impose des contraintes sur le choix de l’électrode FM. Dans la pratique, l’obtention des deux états magnétiques peut nécessiter d’insérer une couche supplémentaire afin d’assurer un découplage magnétique entre le filtre et l’électrode FM. De plus, comme dans le cas des jonctions tunnel magnétiques classiques, il est important de choisir un métal ferromagnétique dont les propriétés de polarisation en spin sont bien connues, afin de pouvoir caractériser l’efficacité de filtrage de spin de la barrière. A ce titre, les métaux de transition $3d$ sont souvent utilisés comme analyseur de spin.

La première description théorique d’une jonction tunnel de type ” filtre à spin ” a été proposée par Saffarzadeh [50] dans le cadre d’un modèle d’électrons libres, similaire

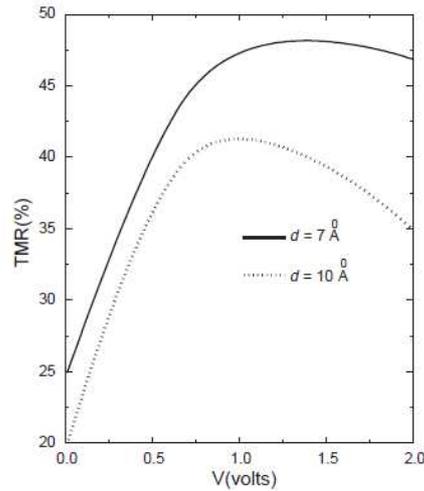


FIGURE 1.9 – Dépendance de la TMR en fonction de la tension appliquée dans un filtre à spin, calculée par Saffarzadeh [50] dans le système modèle Al/EuS/Fe pour deux épaisseurs (d) de barrière tunnel EuS.

à celui de Slonczewski, en introduisant une interaction d'échange dans la barrière. En supposant toujours la conservation du spin pendant le transport tunnel, Saffarzadeh utilisa la méthode des matrices de transfert pour calculer les coefficients de transmission tunnel dépendant du spin. Il étudia le système modèle Al/EuS/Fe dans lequel EuS sert de barrière tunnel ferromagnétique et Fe d'électrode FM. Saffarzadeh prédit ainsi une propriété intéressante des systèmes de type " filtre à spin " M/FS/FM, à savoir que l'amplitude de la TMR augmente avec la tension appliquée jusqu'à une certaine valeur au-delà de laquelle la TMR diminue. La dépendance calculée de la TMR en fonction de la tension est représentée sur la figure 1.9. L'augmentation de la TMR avec la tension appliquée est une caractéristique intéressante des filtres à spin puisqu'une évolution opposée est observée dans les jonctions tunnel classiques. Dans les jonctions tunnel conventionnelles, la TMR décroît habituellement lorsque la tension appliquée augmente [51]. Cela est généralement attribué à l'excitation de magnons à l'interface entre la barrière et l'électrode ferromagnétique, induisant une perte de l'information de spin des électrons [52, 53]. L'augmentation de la TMR avec la tension, prédite dans les jonctions tunnel de type " filtre à spin ", s'explique par la séparation en énergie des bandes de conduction selon le spin, produisant des hauteurs de barrière différentes pour les électrons de spin " up " et " down ". Pour une valeur suffisante de tension appliquée, les électrons dont la direction de spin correspond à la plus faible hauteur de barrière (spin " up " pour EuS) traversent facilement la barrière puisque la bande de conduction qui leur est associée (de spin " up " pour EuS) s'approche du niveau de Fermi. Le transport ne se fait alors plus par effet tunnel direct pour ces électrons, mais selon un mécanisme de transport tunnel indirect appelé régime Fowler-Nordheim [54]. La probabilité de passage de ces électrons à travers la barrière tunnel augmente donc par rapport à celle des électrons de spin op-

posé. Il en résulte une augmentation de la TMR avec la tension. Pour des tensions plus élevées, la bande de conduction de l'autre direction de spin (spin " down " pour EuS) s'approche également du niveau de Fermi. Lorsque les électrons de spin opposé peuvent également traverser la barrière par leur bande de conduction associée, la TMR commence à diminuer. Cette décroissance de la TMR provient également des excitations de magnons comme dans les jonctions tunnel classiques. L'augmentation de la TMR à faible tension est donc une signature d'un effet de filtrage de spin par une barrière magnétique.

1.2.3 Double filtre à spin

Dans les jonctions tunnel magnétiques de type " filtre à spin ", une électrode ferromagnétique conventionnelle est utilisée comme détecteur de spin. On peut alors imaginer un dispositif de magnéto-résistance uniquement basé sur des filtres à spin, sans avoir à utiliser d'électrodes ferromagnétiques. Worledge et Geballe [55] proposèrent un tel dispositif, qualifié de " double filtre à spin ", ayant le potentiel de générer des effets de TMR encore plus élevés que dans les jonctions tunnel de type " simple filtre ". Dans leur modèle, Worledge et Geballe proposent un système comportant deux électrodes non magnétiques séparées par deux barrières tunnel magnétiques adjacentes (filtres à spin FS1 et FS2). Une représentation schématique de ce système est donnée sur la figure 1.10 en supposant que les deux filtres à spin possèdent une hauteur de barrière plus faible pour les électrons de spin " up ". Dans la configuration parallèle, les électrons de spin " up " rencontrent une hauteur de barrière plus faible que les électrons de spin " down ". Dans ce cas, le courant tunnel présente une forte polarisation positive. Inversement, lorsque les deux filtres à spin sont en configuration antiparallèle, les hauteurs de barrière de spin " up " et " down " sont inversées dans les deux filtres, si bien que la probabilité de passage des électrons est très faible quel que soit leur spin. D'après ce modèle, la dépendance exponentielle de la transmission tunnel avec la hauteur de barrière devrait produire de très forts effets de TMR lorsque les deux filtres à spin passent de l'état P à l'état AP, pouvant atteindre 10⁵% [55, 56].

La réalisation pratique de doubles filtres à spin s'accompagne de plusieurs contraintes sur le choix des barrières tunnel magnétiques, une des principales étant l'obtention d'un découplage magnétique entre les deux filtres à spin directement en contact. Dans le but d'obtenir des retournements d'aimantations indépendants dans les deux filtres, il est nécessaire de choisir des matériaux ayant des champs coercitifs différents, la direction d'aimantation d'une des deux couches restant alors fixée. En réalité, lorsque deux couches magnétiques sont en contact, il y a de fortes probabilités d'observer un couplage magnétique entre les deux. Le choix des matériaux constituant les deux filtres à spin est donc critique. Afin de s'affranchir des effets de couplages, une possibilité est d'insérer une

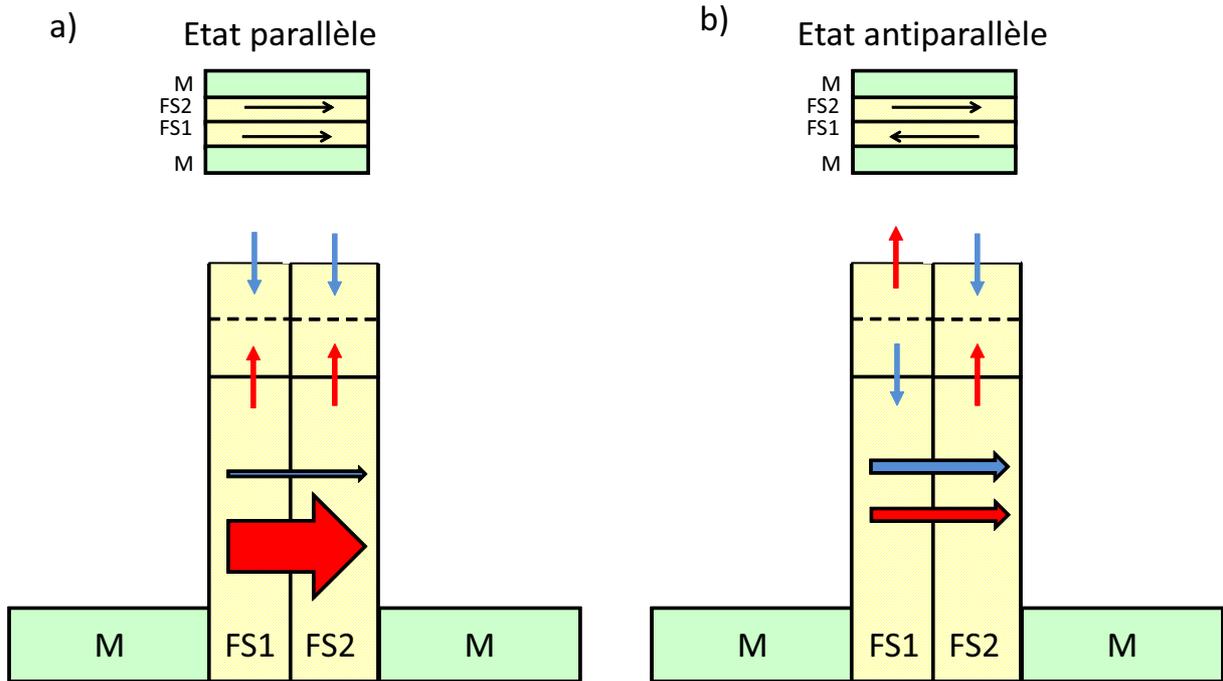


FIGURE 1.10 – Représentation schématique d’une jonction tunnel de type ” double filtre à spin ” proposée par Worledge et Geballe [55], dans les états magnétiques parallèle et antiparallèle. FS1 et FS2 correspondent aux deux barrières tunnel filtre à spin. La première possède une aimantation pouvant être retournée, alors que la seconde est fixée.

couche non magnétique entre les deux filtres à spin. Une autre contrainte est de réaliser des films ultraminces de haute qualité et qui présentent les propriétés physiques requises. Comme les électrons doivent passer par effet tunnel, l’épaisseur totale de la barrière doit être limitée à quelques nanomètres. Dans le cas de doubles filtres, cela impose donc des épaisseurs très faibles pour chacune des deux barrières tunnel magnétiques.

Les jonctions tunnel de type ” filtre à spin ” (simple et double) ont le potentiel de générer des courants tunnels très fortement polarisés en spin, permettant d’obtenir des effets importants de TMR. Toutefois, cela nécessite d’utiliser des matériaux ayant des propriétés très spécifiques. Pour servir de filtre à spin, le matériau constituant la barrière tunnel magnétique doit en effet être ferromagnétique et isolant. De plus, pour obtenir une forte polarisation en spin, le filtre doit présenter une faible hauteur de barrière moyenne et une grande interaction d’échange (forte séparation des barrières selon le spin). D’autre part, il doit être élaboré en film très mince de haute qualité et conserver les propriétés physiques requises à des épaisseurs tunnel (de seulement quelques nanomètres). En vue d’applications, il est donc intéressant de trouver des matériaux remplissant tous ces critères à température ambiante. Nous allons voir dans la partie suivante que le choix des matériaux pouvant servir de filtre à spin est en réalité limité.

1.3 Etat de l'art sur le filtrage de spin

Jusqu'à présent, seulement trois classes de matériaux ont permis d'observer un effet de filtrage de spin : les chalcogéniures d'euporium (EuS, EuSe, EuO), les pérovskites (BiMnO₃) et les ferrites (NiFe₂O₄ et CoFe₂O₄). Cette partie reprend les principaux résultats de filtrage de spin obtenus par ces matériaux.

1.3.1 Les chalcogéniures d'euporium

1.3.1.1 Simple filtre à spin

Des effets de filtrage de spin ont été démontrés expérimentalement dans des simples barrières tunnel de EuS, EuSe et EuO.

EuS

Mesures Meservey-Tedrow La première mesure directe d'un effet de filtrage de spin a été faite en 1988 par la technique Meservey-Tedrow dans des jonctions Al/EuS/Al [8]. Cela explique pourquoi la majorité des études théoriques portent sur le filtre à spin EuS. Une polarisation en spin de 80% a été déterminée à 0.4 K à partir des courbes dI/dV mesurées. La figure 1.11(a) représente les mesures Meservey-Tedrow réalisées sur le système à 0.4 K sous un champ magnétique nul ou de 0.07 T. Dans la jonction tunnel Al/EuS/Al, le film supraconducteur est directement en contact avec la couche ferromagnétique, si bien qu'un champ d'échange interne apparaît dans le film d'Al en raison de l'interaction d'échange avec les cations Eu²⁺ fortement ferromagnétiques ($\mu=7-8\mu_B$). Le film supraconducteur d'épaisseur d ressent un champ d'échange uniforme qui agit sur le spin des électrons, dans le cas où l'épaisseur du film est plus faible que la longueur de cohérence du supraconducteur (ξ) (figure 1.11(a)). Ce champ d'échange interne produit une levée de dégénérescence dans la densité d'états des quasi-particules du supraconducteur, de telle sorte qu'on observe l'effet d'une interaction Zeeman même en l'absence de champ magnétique extérieur appliqué [8]. Ce champ d'échange interne a également pour effet de diminuer la valeur du champ magnétique critique dans le film d'Al, comme on peut le voir sur la courbe (figure 1.11(a) en pointillés) mesurée à un champ magnétique de seulement 0.15 T. Le champ magnétique effectif dans la couche d'Al, induit par le film ferromagnétique de EuS, est en réalité bien supérieur au champ magnétique extérieur appliqué. Comme l'interaction Zeeman correspond à $2\mu_B H_0$, il est possible de déterminer le champ effectif H_0 d'après l'analyse des courbes dI/dV obtenues. Par exemple, pour un champ magnétique extérieur de 0.07 T, le champ magnétique effectif H_0 vaut en réalité 3.46 T.

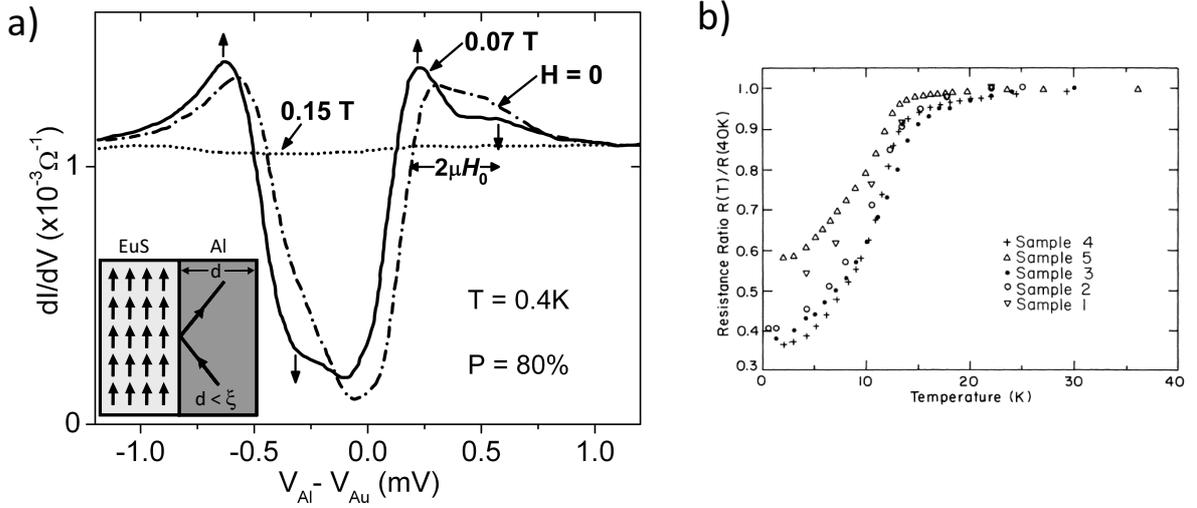


FIGURE 1.11 – Expériences de transport tunnel polarisé en spin dans des barrières de EuS. (a) Courbes dI/dV mesurées à 0.4 K par la technique Meservey-Tedrow dans une jonction filtre de spin Al/EuS(2.5 nm)/Al [8]. La densité d'états de quasi-particules dans le film d'Al supraconducteur montre la présence d'une interaction d'échange avec la couche de EuS, mise en évidence par une augmentation de la levée de dégénérescence par effet Zeeman sur les courbes à 0 T et 0.07 T. (b) Evolution des résistances des jonctions avec la température, confirmant un effet de filtrage de spin par les barrières de EuS en-dessous de la température T_c (~ 15 K) [57].

La signature d'un effet de filtrage de spin par EuS a aussi été observée à partir de l'évolution des résistances des jonctions avec la température [57] (figure 1.11(b)). Pour des températures supérieures à la température de Curie de EuS ($T_c = 16.6$ K), on observe le comportement caractéristique des semi-conducteurs, à savoir une augmentation des valeurs de résistances lorsque la température diminue. Par contre, pour des températures inférieures à T_c , les résistances des jonctions baissent avec la température. Ce comportement peut s'expliquer par l'augmentation de l'interaction d'échange dans la bande de conduction à basse température, produisant un abaissement de la hauteur de barrière Φ_{\uparrow} , et ainsi une diminution de résistance. Dans les jonctions à base de EuS, une baisse de 65% de la résistance par rapport à la valeur mesurée à T_c a ainsi été observée à basses températures, indiquant un effet de filtrage de spin du fait de l'interaction d'échange dans la bande de conduction des barrières de EuS.

Mesures de TMR En 2002, Leclair *et al.* étudièrent l'efficacité de filtrage de spin des barrières de EuS par des mesures de TMR [58]. Ces travaux constituent une avancée majeure dans le développement des filtres à spin puisqu'il s'agit de la première intégration d'une barrière de type " filtre à spin " dans une jonction tunnel magnétique. Dans des jonctions tunnel Al/EuS(5 nm)/Gd, une TMR de près de 100% a été mesurée à 2 K (figure 1.12(a)), correspondant à une polarisation en spin P_{FS} de 87%. La valeur de P_{FS} obtenue

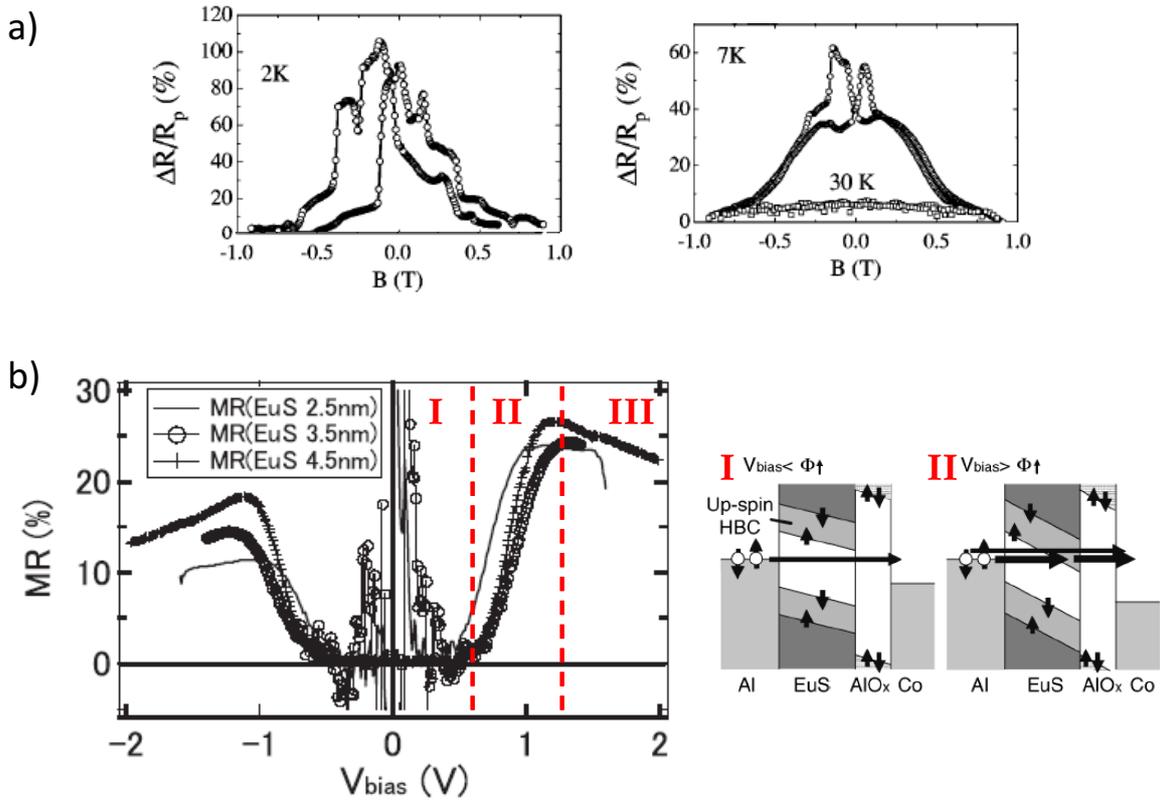


FIGURE 1.12 – Mesures de TMR dans des jonctions tunnel magnétiques à base de EuS. (a) Mesures de TMR réalisées à 2 K, 7 K et 30 K en appliquant une tension de 5 mV dans une jonction tunnel filtre à spin Al/EuS/Gd [58]. (b) Mesures de TMR en fonction de la tension appliquée dans des jonctions tunnel Al/EuS/Al₂O₃/Co comportant des barrières de EuS de différentes épaisseurs [59]. Les courbes TMR(V) se décomposent en trois régimes : (I) le régime tunnel direct à travers la barrière EuS/Al₂O₃, (II) le régime Fowler-Nordheim pour les électrons de spins \uparrow , produisant une augmentation de la TMR(V), (III) le régime Fowler-Nordheim pour les deux directions de spin, menant à une diminution de la TMR avec la tension appliquée.

par Leclair *et al.* est donc en accord avec les précédentes mesures de Meservey-Tedrow. Les effets de TMR diminuent ensuite fortement à plus hautes températures et finissent par disparaître au-dessus de la température de Curie de EuS.

Plus récemment, Nagahama *et al.* étudièrent des jonctions tunnel filtres à spin Al/EuS/Al₂O₃/Co et observèrent pour la première fois une augmentation de la TMR avec la tension V appliquée [59]. Ces résultats correspondent à la première observation expérimentale de la signature du filtrage de spin prédite par Saffarzadeh dans des jonctions tunnel de type filtres à spin. Dans les jonctions tunnel de Nagahama, les courbes TMR(V) représentées sur la figure 1.12(b) se décomposent en trois régimes selon la valeur des tensions appliquées. Pour de faibles tensions appliquées (inférieures à 0.8 V), les électrons de spin \uparrow et \downarrow traversent la barrière EuS/Al₂O₃ par effet tunnel direct (régime I). Un second régime tunnel (II) apparaît ensuite lorsque la tension est suffisante (à partir de ± 0.8 V) pour

que les électrons de spin \uparrow passent à travers la bande de conduction de EuS. Ce régime, de type Fowler-Nordheim, est caractérisé par une augmentation de la TMR avec la tension. Finalement, pour des tensions encore plus élevées, la bande de conduction de spin \downarrow passent également par le niveau de Fermi (régime III), si bien que les électrons de spin \downarrow traversent aussi la barrière par leur bande de conduction. La TMR décroît alors avec la tension appliquée. A partir des courbes TMR(V), il est possible d'extraire quantitativement les paramètres de la barrière. Ainsi, la tension à laquelle commence le régime II indique la plus faible hauteur de barrière ($\Phi \uparrow = 0.8$ eV pour EuS). La plage de tensions correspondant au régime Fowler-Nordheim pour une direction de spin renseigne également sur l'amplitude de l'interaction d'échange ($2\Delta\Phi_{ex}$). Nagahama *et al.* ont obtenu une valeur expérimentale beaucoup plus faible que la valeur théorique ($2\Delta\Phi_{ex} = 0.36$ eV), déterminée par des calculs de structure de bandes, en raison de la contribution des magnons à tensions élevées. Les travaux de Nagahama *et al.* ont ainsi montré qu'il est possible d'extraire directement des informations quantitatives sur les paramètres des barrières filtres à spin, à partir des courbes expérimentales TMR(V).

EuSe

EuSe est le deuxième chalcogénure d'euporium qui a été considéré pour le filtrage de spin [60]. Son comportement est assez différent de celui de EuS, puisque EuSe est un matériau antiferromagnétique à champ magnétique nul. Néanmoins, EuSe possède un diagramme de phases magnétiques très intéressant car il passe d'un état antiferromagnétique à un état ferrimagnétique à faible champ, et à un état ferromagnétique à fort champ. Autrement dit, une interaction d'échange se développe dans la bande de conduction de EuSe sous l'application d'un champ magnétique. Cela est schématisé sur la figure 1.13(a). Il en résulte ainsi une augmentation de la polarisation en spin du courant tunnel P_{FS} avec le champ magnétique, passant de 0% à près de 100% à 1.2 T (figures 1.13(b) et (c)). L'interaction d'échange de la bande de conduction produite par le champ magnétique s'accompagne ainsi d'une diminution de la résistance des jonctions avec le champ magnétique appliqué (figure 1.13(c)). Ce résultat de Moodera *et al.* constitue la première mesure expérimentale d'un courant totalement polarisé en spin dans une jonction tunnel de type filtre à spin.

EuO

EuS et EuSe sont des filtres à spin pouvant générer de fortes polarisations en spin, mais leur faible température d'ordre magnétique ($T_c^{EuS} = 16.6$ K et $T_N^{EuSe} = 4.6$ K) restreint leur utilisation à des températures proches de l'hélium liquide. Afin d'obtenir des

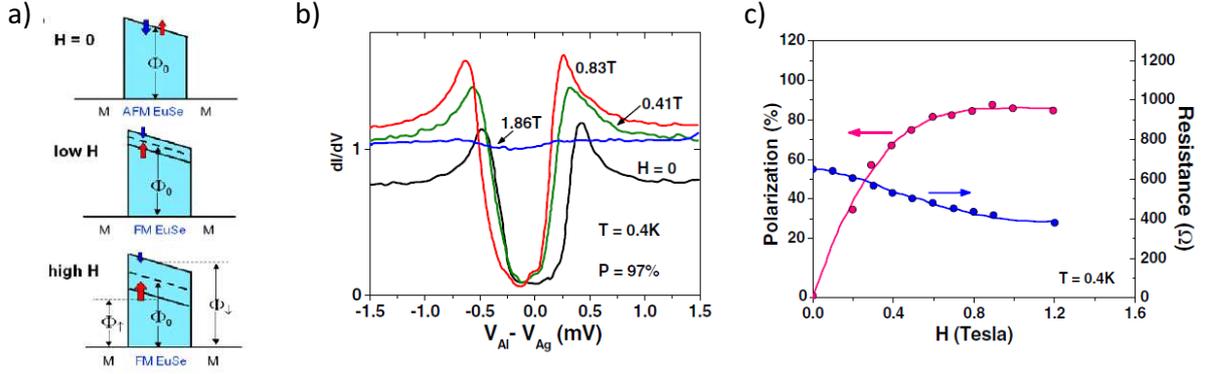


FIGURE 1.13 – (a) Représentation schématique de l’interaction d’échange dans la bande de conduction de EuSe, induisant une hauteur de barrière dépendante du spin qui est différente selon le champ magnétique appliqué. (b) Courbes de conductance dI/dV mesurées à 0.4 K dans une jonction Ag/EuSe/Al, en appliquant différentes valeurs de champ magnétique. (c) Evolution de la polarisation du courant tunnel et de la résistance des jonctions Ag/EuSe/Al en fonction du champ magnétique appliqué. D’après [60].

effets de filtrage de spin à des températures plus élevées, T.S. Santos et J. S. Moodera ont cherché à élaborer des filtres à spin à base de l’oxyde EuO, qui a l’avantage de présenter une température de Curie plus élevée (69 K) et une plus forte valeur d’interaction d’échange ($2\Delta\Phi_{ex}=0.54$ eV). L’élaboration de barrières tunnel de EuO de haute qualité est plus difficile que celle de EuS ou EuSe en raison de la forme métastable de EuO et de la formation préférentielle de l’oxyde Eu_2O_3 (plus stable mais non magnétique). Santos et Moodera ont montré après optimisation de la croissance que l’insertion d’un film de 5 nm d’épaisseur d’yttrium entre la barrière tunnel et l’électrode permet de stabiliser l’oxyde d’euporium sous la forme EuO. Des mesures de Meservey-Tedrow ont été réalisées sur des jonctions tunnel Al(10 nm)/Y(5 nm)/EuO(4.5 nm)/Al(4.2 nm) et ont révélé un effet de filtrage de spin par les barrières de EuO, avec une polarisation en spin de 29% [10]. Ces mesures sont représentées sur la figure 1.14(a). Comme dans le cas de EuS et EuSe, l’interaction d’échange entre la barrière tunnel magnétique et le film supraconducteur d’Al produit une séparation de la densité d’états par effet Zeeman même à champ magnétique nul.

Plus récemment, l’étude de l’évolution des résistances des jonctions Al/Y/EuO/Al avec la température [61], ainsi qu’une analyse approfondie de leurs caractéristiques courant-tension [62] ont permis d’étudier plus quantitativement les paramètres des barrières tunnel de EuO. La figure 1.14(b) représente la diminution significative de la résistance des jonctions à des températures inférieures à T_c , signature du filtrage de spin par EuO [61].

Santos *et al.* ont également fait des mesures de TMR dans des jonctions tunnel magnétiques à base de EuO [63], en utilisant une contre-électrode magnétique de Gd, de façon analogue aux travaux de LeClair *et al.* sur les jonctions tunnel à base de EuS. Dans des jonctions Cu/EuO/Gd, de fortes valeurs de TMR ont été mesurées, atteignant

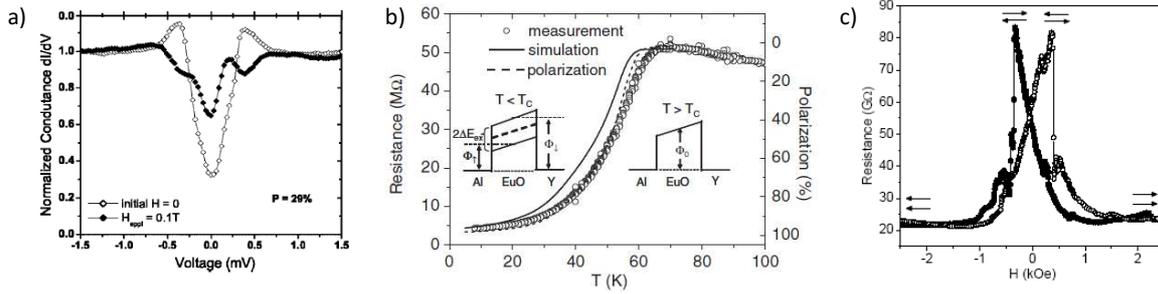


FIGURE 1.14 – Expériences de transport tunnel polarisé en spin dans des barrières de EuO. (a) Courbes de conductance dI/dV mesurées à 0.4 K dans une jonction Al/Y/EuO/Al, démontrant la capacité de filtrage de spin de EuO [10]. (b) Etude de l'évolution de la résistance des jonctions Al/Y/EuO/Al avec la température, permettant d'extraire les caractéristiques des barrières tunnel de EuO [61]. (c) Courbe de magnéto-résistance mesurée à 8 K dans une jonction tunnel magnétique Cr/Cu(5 nm)/EuO(7.5 nm)/Gd(12 nm)/Al(14 nm) sous une tension de 40 mV, donnant une valeur de TMR de 280% [63].

280% à faible tension (40 mV). Une courbe de TMR est représentée sur la figure 1.14(c). L'augmentation progressive de la résistance avec le champ magnétique correspond au retournement progressif de l'aimantation du film de Gd, alors que la chute brutale correspond au renversement abrupt de l'aimantation de EuO. En raison de la faible rémanence des films de Gd et du retournement progressif de leur aimantation, le système EuO/Gd n'est jamais dans une configuration magnétique antiparallèle. La courbe de TMR présente alors des pics de résistance puisqu'il n'y pas d'état antiparallèle bien défini. Des problèmes d'instabilités dans les jonctions n'ont pas permis d'étudier la dépendance de la TMR avec la tension appliquée. Des études récentes de réflectivité de neutrons polarisés [64] ont également mis en évidence la présence d'un couplage magnétique entre les films de EuO et de Gd, permettant d'expliquer l'allure des courbes de TMR.

1.3.1.2 Double filtre à spin

L'idée des doubles filtres à spin avait déjà été proposée en 2000 par Worledge et Deballe [55], mais aucun résultat concret n'a pu être obtenu jusqu'en 2009 en raison des difficultés pratiques pour réaliser de tels dispositifs (partie 1.2.3). En 2009, le premier effet de filtrage de spin par un double filtre à spin a été démontré expérimentalement par G. X. Miao, M. Müller et J. S. Moodera [65]. Ils firent des mesures de TMR en utilisant deux filtres de EuS compris entre deux électrodes non magnétiques d'Al, et séparés par une barrière de Al_2O_3 de 0.6 nm d'épaisseur servant à découpler magnétiquement les deux filtres à spin. Afin d'obtenir un état magnétique antiparallèle bien défini, le retournement d'aimantation des deux films de EuS doit se faire à des valeurs de champs coercitifs différents. Cela a été possible en élaborant les deux films de EuS à des températures différentes : un film a été déposé à la température de l'azote liquide (77 K) et l'autre à

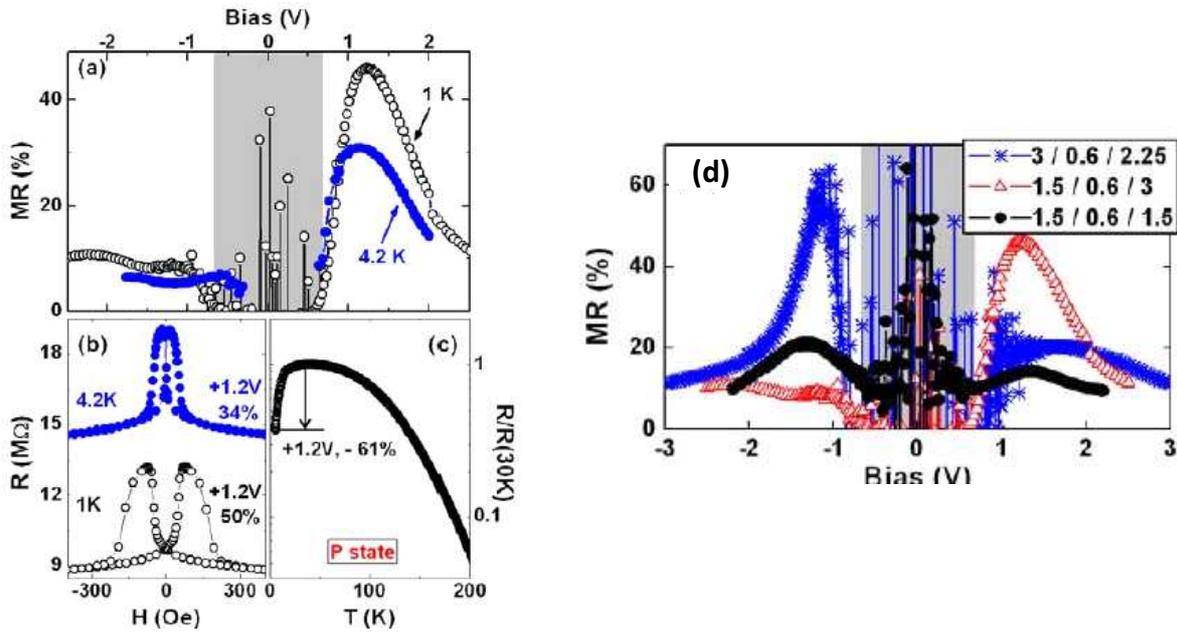


FIGURE 1.15 – Magnéto-résistance dans un double filtre à spin Al(10 nm)/EuS(1.5 nm)/Al₂O₃(0.6 nm)/EuS(3 nm)/Al(10 nm) [65]. (a) Evolution avec la tension appliquée à 1 K et 4.2 K. La zone grisée correspond au régime tunnel direct dans lequel les gammes de résistances sont très élevées et les mesures bruitées. (b) Courbe de TMR à 1 K et 4.2 K sous une tension de +1.2 V. (c) Evolution de la résistance de la jonction (normalisée) avec la température, mesurée dans l'état parallèle, sous une tension de +1.2 V. (d) Courbes TMR(V) obtenues dans des doubles filtres EuS/Al₂O₃(0.6 nm)/EuS de différentes épaisseurs. Les chiffres de gauche à droite indiquent les épaisseurs des films de bas en haut dans la structure EuS/Al₂O₃/EuS.

température ambiante. Des mesures de cycles d'hystérésis ont révélé que ces deux types de films ont des caractéristiques magnétiques différentes [66] : les films déposés à 77 K ont des renversements d'aimantations plus abrupts et à des valeurs de champ plus faibles que les films déposés à température ambiante. Cette différence peut être attribuée à une variation du mode de croissance des films.

Des valeurs de TMR atteignant 50% ont été obtenues à 1 K dans les doubles filtres à spin EuS/Al₂O₃/EuS. Les figures 1.15(a) et (b) représentent les courbes de TMR et leur dépendance avec la tension appliquée, mesurées à 1 K et 4.2 K sur un double filtre à spin Al(10 nm)/EuS(1.5 nm)/Al₂O₃(0.6 nm)/EuS(3 nm)/Al(10 nm). La zone grisée de la figure 1.15(a) correspond au régime tunnel direct. Dans ce régime (aux faibles tensions), les mesures sont très bruitées en raison des hautes valeurs de résistances des jonctions (dépassant 10⁹Ω). L'augmentation de la TMR avec la tension (figure 1.15(a)) ainsi que la baisse significative des résistances des jonctions en-dessous de la température de Curie de EuS (figure 1.15(c)) prouvent l'effet de filtrage de spin à travers EuS/Al₂O₃/EuS. Dans cette jonction, le film de EuS du haut est plus épais que le film du bas, ce qui induit une plus grande valeur de TMR pour les tensions positives (quand les électrons vont du

haut vers le bas de la structure). L'évolution de la TMR avec la tension pour des doubles filtres à spin de différentes épaisseurs a également été étudiée (figure 1.15(d)). Lorsque les deux filtres de EuS ont une épaisseur différente, la courbe est asymétrique et présente une TMR plus élevée lorsque les électrons traversent la structure en allant du filtre le plus épais vers le filtre le plus fin.

G. X. Miao et J. S. Moodera proposèrent un modèle basé sur l'approximation de Brillouin, Kramers et Wentzel (approximation BKW) permettant d'étudier l'évolution de la TMR avec la tension dans des doubles filtres à spin asymétriques (en faisant varier la hauteur, l'épaisseur et l'interaction d'échange des barrières) [67]. Ils montrèrent que l'efficacité de filtrage de spin et les effets de TMR peuvent être améliorés en augmentant l'épaisseur et l'interaction d'échange des filtres, ou en baissant leur hauteur de barrière. Ils mirent également en évidence l'asymétrie des courbes TMR(V) qui présentent un pic plus prononcé pour une polarité de tension, la valeur maximale de TMR étant toujours obtenue lorsque les électrons vont du filtre à spin le plus efficace (plus épais et/ou avec le plus grand écart en énergie des bandes de conduction selon le spin) vers le filtre le moins efficace. Ce modèle simple permet de reproduire qualitativement les résultats expérimentaux et d'expliquer l'origine de l'asymétrie observée des courbes TMR(V) dans les doubles filtres EuS/Al₂O₃/EuS.

Dans les doubles filtres à spin à base de EuS, les valeurs de TMR atteignant 60% restent inférieures de deux ordres de grandeur aux prédictions théoriques qui ont été faites sur des doubles filtres idéaux. Miao *et al.* proposèrent plusieurs explications à cette réduction de TMR. Plusieurs facteurs peuvent réduire l'efficacité de filtrage : interfaces non parfaites, défauts dans les barrières induisant des états par lesquels le transport peut se faire par "hopping", excitation de phonons ou magnons aux fortes tensions utilisées provoquant une perte de l'orientation des spins. Dans les doubles filtres à spin (constitués de trois barrières), les grandes épaisseurs de barrières tunnel rendent impossible un transport tunnel en une seule étape. Cela apparaît donc être le facteur limitant pour obtenir de fortes valeurs de TMR dans des doubles filtres à spin.

Pour résumer, les travaux de Miao *et al.* ont montré qu'il est possible de réaliser des doubles filtres à spin à condition d'optimiser les propriétés des films ultraminces à des épaisseurs inférieures à 3 nm et de trouver un moyen d'obtenir des états magnétiques parallèle et antiparallèle bien définis entre les deux filtres.

1.3.2 Les pérovskites

Le principal inconvénient des filtres à spin à base de chalcogéniures d'euporium est leur faible température de Curie, limitant les effets de filtrage de spin aux basses températures. Des recherches ont alors été faites pour trouver des matériaux isolants et ferromagnétiques

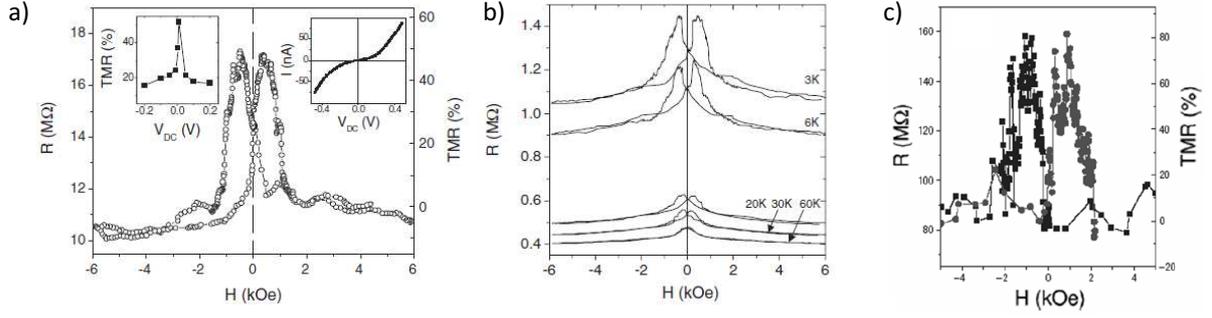


FIGURE 1.16 – Courbes de magnéto-résistance mesurées dans des jonctions tunnel de type filtre à spin à base de barrières pérovskites [11]. (a) Courbe de TMR à 10 mV, dépendance avec la tension et caractéristique courant-tension à 3 K d'une jonction LSMO(25 nm)/STO(1 nm)/BMO(3.5 nm)/Au. (b) Evolution des effets de magnéto-résistance de cette même jonction avec la température. (c) Courbe de TMR obtenue à 4 K et 10 mV dans une jonction LSMO(25 nm)/STO(1.6 nm)/LBMO(4 nm)/Au [68].

à plus hautes températures. Dans la famille des pérovskites, BiMnO_3 a suscité un vif intérêt en raison de sa température de Curie de 105 K et sa possible élaboration en films ultraminces de bonne qualité. Des films de quelques nanomètres d'épaisseur ont été élaborés par Gajek *et al.* et utilisés comme barrières tunnel magnétiques avec des électrodes de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ et Au [11]. Comme dans le cas de EuS et EuO, des mesures de TMR ont démontré un effet de filtrage de spin par BiMnO_3 . Une TMR atteignant 50% à 3 K (figure 1.16(a)) a été mesurée dans des jonctions tunnel $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{BiMnO}_3/\text{Au}$ (LSMO/STO/BMO/Au) en utilisant une barrière de STO de 1 nm d'épaisseur afin de découpler magnétiquement les deux films (LSMO et BMO). En utilisant le modèle de Jullière (équation 1.18) et en prenant une polarisation en spin de 90% pour l'électrode de LSMO [30], une polarisation en spin P_{FS} de 22% a été obtenue pour BMO à partir des mesures de TMR. Le signe positif de la polarisation en spin est cohérent avec la plus faible hauteur de barrière attendue pour les électrons de spin " up ". Comme on peut le voir sur la figure 1.16(a), la TMR de ces filtres à spin décroît avec la tension appliquée, contrairement à ce qui est attendu pour un filtre à spin. Une augmentation de la TMR avec la tension avait été prédite par Saffarzadeh et observée dans les simples et doubles filtres à spin à base de EuS. Cela semble suggérer la présence de défauts dans les barrières de BMO, qui peuvent générer des processus de " spin-flip " et ainsi masquer l'effet de filtrage de spin dans la $\text{TMR}(V)$. De plus, comme on peut l'observer sur la figure 1.16(b), l'amplitude de la TMR diminue fortement quand la température augmente et disparaît complètement autour de 60 K, c'est-à-dire pour des températures bien inférieures à T_c . Cette disparition rapide des effets de TMR a été attribuée à une diminution de la coercitivité des films de BMO quand la température augmente, ainsi qu'à une réduction probable de la température de Curie en films minces par rapport à la valeur du matériau massif (105 K). Cette baisse de T_c est en accord avec les faibles valeurs d'aimantation à satura-

tion des films de 3 nm d'épaisseur, qui n'atteignent que la moitié de la valeur du matériau massif ($3.6 \mu_B$ par formule unité). On observe également sur la figure 1.16(b) que la résistance des jonctions augmente quand la température diminue, ce qui est contraire au comportement attendu pour un filtre à spin.

Une amélioration notable de l'efficacité de filtrage de spin des barrières a été obtenue en substituant une partie des cations Bi^{3+} par des cations La^{3+} , de façon à former $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$ (LBMO) [68, 69, 70]. Des valeurs de TMR plus élevées ont ainsi été mesurées dans des jonctions tunnel comportant des électrodes de LSMO, avec ou sans la barrière de STO. La figure 1.16(c) représente une courbe de TMR atteignant 81% dans une jonction LSMO/STO/LBMO/Au. Cette valeur correspond à une polarisation en spin de 35% pour LBMO. L'amélioration de l'efficacité de filtrage de spin de LBMO par rapport à BMO a été attribuée à une amélioration de la qualité des films. Les jonctions à base de LBMO présentent cette fois-ci une diminution de leur résistance avec la température, ce qui confirme la meilleure qualité des barrières. Néanmoins, comme dans le cas de BMO, les effets de TMR disparaissent en-dessous de 100 K.

1.3.3 Les ferrites

Les recherches les plus récentes portent sur les ferrites de structure spinelle. Ces matériaux possèdent les propriétés magnétiques et électroniques requises pour servir de filtres à spin à température ambiante. Les ferrites de structure spinelle sont une classe d'oxydes de formule générale XFe_2O_4 dans laquelle X est un cation divalent de métal de transition, tel que Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} ou Co^{2+} . A l'exception de Fe_3O_4 , qui a largement été étudié en tant qu'électrode demi-métallique dans des jonctions tunnel classiques [71], MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 sont des matériaux isolants et ferrimagnétiques dont les températures de Curie sont bien au-dessus de 300 K. A ce jour, des effets de filtrage de spin ont déjà été démontrés dans NiFe_2O_4 à basses températures ($T \leq 140$ K) et dans CoFe_2O_4 à température ambiante. Dans cette partie, nous présentons un bilan des résultats de filtrage de spin qui ont été obtenus avec des barrières tunnel de ferrites.

NiFe_2O_4

Le premier effet de filtrage de spin par une barrière de ferrite a été démontré par Lüders *et al.* en faisant des mesures de TMR dans des jonctions tunnel de type LSMO/ NiFe_2O_4 /Au [12]. Lüders *et al.* ont montré que les propriétés physiques des films ultraminesces de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(001)$ sont très sensibles aux conditions de croissance, en particulier à leur état d'oxydation. En effet, selon la pression d'oxygène utilisée lors de la croissance, les films peuvent passer d'un comportement métallique [72, 73] à isolant [12]. Ces résultats

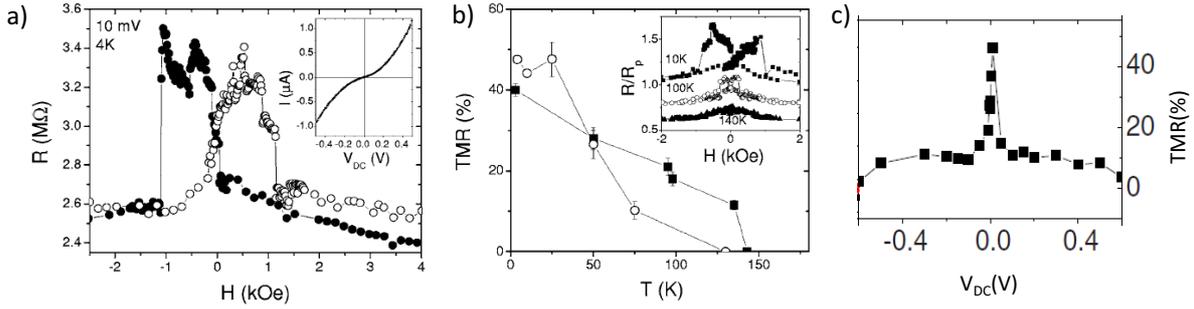


FIGURE 1.17 – (a) Courbe de magnéto-résistance mesurée à 4 K dans une jonction LSMO/NiFe₂O₄(5 nm)/Au, correspondant à une TMR de 40% et à une polarisation en spin de 19% pour NiFe₂O₄. La caractéristique courant-tension est indiquée en insert. [12] (b) Evolution de la TMR avec la température pour une jonction LSMO/NiFe₂O₄/Au avec (cercles) et sans (carrés) barrière de STO à l'interface LSMO/NiFe₂O₄(5 nm) [12]. (c) Dépendance de la TMR avec la tension appliquée pour une jonction LSMO/STO/NiFe₂O₄/Au à 4 K [74].

ont ainsi permis de mettre en évidence le rôle critique de l'oxydation pour optimiser les propriétés des films afin de les utiliser comme barrières tunnel.

La figure 1.17(a) représente une courbe de magnéto-résistance mesurée à 4 K dans une jonction tunnel LSMO/NiFe₂O₄/Au. A partir de la formule de Jullière et en prenant une polarisation de 90% pour l'électrode LSMO, une polarisation en spin P_{FS} de +19% a été déterminée pour NiFe₂O₄. Des valeurs de TMR atteignant 50% (correspondant à une polarisation en spin de +22%) ont pu être obtenues à basses températures en insérant une barrière de STO entre LSMO et NiFe₂O₄. Dans les deux cas, les effets de TMR diminuent fortement lorsque la température augmente (figure 1.17(b)), et disparaissent au-dessus de 140 K, c'est-à-dire bien en-dessous de la température de Curie de NiFe₂O₄ (850 K). Cette disparition de la TMR pourrait provenir d'une réduction de la coercivité des films de NiFe₂O₄ à plus hautes températures ou d'une baisse de la température de Curie de LSMO en surface en raison d'un écart à la stœchiométrie à l'interface LSMO/NiFe₂O₄. La présence de défauts dans la barrière et/ou aux interfaces pourrait également donner lieu à des mécanismes de transport sans conservation du spin (états de défauts, spin flip), qui seraient alors responsables d'une baisse de la TMR à plus hautes températures. D'autre part, les jonctions tunnel à base de NiFe₂O₄ présentaient toutes une baisse de la TMR avec la tension appliquée, de la même façon que pour les barrières de BMO. Un exemple est donné sur la figure 1.17(c). Une fois de plus, cette évolution n'est pas celle attendue dans le cas d'un filtre à spin. La présence de défauts pourrait à nouveau expliquer cette diminution de la TMR avec la tension.

Il est important de mentionner que le signe positif obtenu pour la polarisation P_{FS} est en contradiction avec les calculs de structure de bandes de NiFe₂O₄ [75], qui prédisent une hauteur de barrière plus faible pour les électrons de spin " down " et par conséquent une

polarisation négative. Ce raisonnement est basé sur le modèle simple du filtrage de spin déterminé par l'écart entre les hauteurs de barrière selon le spin. Comme nous l'avons mentionné, ce modèle ne permet pas de rendre compte de tous les résultats expérimentaux de transport tunnel polarisé en spin. D'autres facteurs peuvent intervenir dans la polarisation en spin du courant tunnel (effet des interfaces, filtrage par effet de symétrie, ...) et comme l'avait mentionné Mazin, la polarisation en spin du courant tunnel dépend des masses effectives pour les deux directions de spin (équation 1.13). Comme les ferrites possèdent une structure de bandes complexe et dépendante du spin, les masses effectives pour les fonctions d'ondes peuvent être très différentes pour les orientations de spin \uparrow et \downarrow , si bien qu'il est difficile de prévoir quelle type de fonction d'onde sera transmise préférentiellement à travers la barrière tunnel. Des calculs de structure de bandes plus complexes seraient donc utiles pour prédire la polarisation en spin réelle des barrières de ferrites. Pour expliquer le signe positif de la polarisation mesurée, Lüders *et al.* suggérèrent une masse effective plus faible pour les électrons de spin \uparrow ($m_{\uparrow}^* < m_{\downarrow}^*$) [12], qui pourrait l'emporter sur l'influence des hauteurs de barrières. Ils proposèrent un modèle complexe en introduisant une dépendance des coefficients d'atténuation avec l'énergie pour les électrons de spin \uparrow et \downarrow [74], permettant d'obtenir une polarisation positive ainsi qu'une diminution de la TMR avec la tension. En conclusion, l'origine du signe de la polarisation ainsi que sa dépendance avec la tension reste donc peu compris. Néanmoins, ces résultats suggèrent à nouveau que la différence en énergie des bandes de conduction selon le spin ne détermine pas à elle seule la polarisation en spin du courant tunnel obtenue par filtrage de spin.

Pour conclure sur les effets de filtrage de spin par NiFe_2O_4 , je mentionnerai les travaux récents de Nelson-Cheeseman *et al.* [76] qui ont intégré des barrières de NiFe_2O_4 dans des jonctions tunnel comportant deux électrodes magnétiques. Dans des structures tricouches de type $\text{LSMO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, des effets de TMR de -14% ont été mesurés à 80 K. Ces effets disparaissent à nouveau à plus hautes températures et sont ici difficilement interprétables en raison de l'existence de 3 films magnétiques dans ce type de jonctions tunnel.

L'ensemble des résultats de transport tunnel polarisé en spin dans des jonctions tunnel à base de NiFe_2O_4 montrent l'importance cruciale de la qualité des films ultraminces de ferrites en vue d'obtenir des effets de filtrage de spin à haute température, et si possible à température ambiante.

CoFe_2O_4

CoFe_2O_4 est le seul matériau ayant donné des effets de filtrage de spin à température ambiante. A partir de 2006, des films ultraminces de CoFe_2O_4 ont été intégrés comme barrières tunnel dans des jonctions de type filtre à spin.

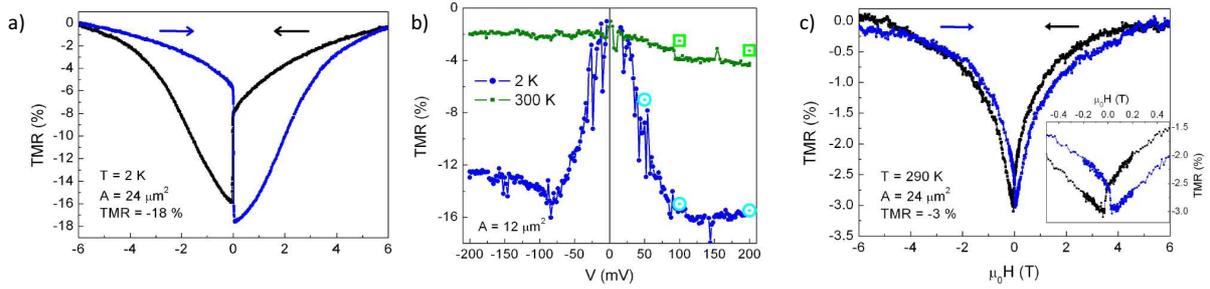


FIGURE 1.18 – Courbes de TMR mesurées sur une jonction tunnel de type Pt(20 nm)/CoFe₂O₄(3 nm)/Al₂O₃(1.5 nm)/Co(10 nm) [13]. (a) Mesure réalisée à 2 K avec une tension appliquée de 200 mV. (b) Dépendance de la TMR avec la tension, à 2 K et 290 K. (c) Courbe de TMR obtenue à 290 K et 200 mV. Un agrandissement a été fait en insert sur le retournement de Co.

Chapline *et al.* ont étudié par des mesures au microscope à force atomique à pointe conductrice (CT-AFM) des barrières de CoFe₂O₄ insérées entre des électrodes de Fe₃O₄ et Au [77]. Ils ont mesuré localement les caractéristiques courant-tension des films et en ont extrait certains paramètres de la barrière en utilisant un modèle basé sur l'équation de Simmons, et permettant de traiter les courbes I(V) dans des systèmes comportant plusieurs couches. Par cette méthode indirecte, ils ont obtenu une TMR de -25% à température ambiante. Toujours par des mesures courant-tension, Chen *et al.* ont obtenu une TMR de 20% à 5 K sur des films de LSMO/CoFe₂O₄ [78].

La première preuve expérimentale d'un effet de filtrage de spin dans des jonctions tunnel à base de CoFe₂O₄(111) a été apportée par Ramos *et al.* en 2007 [13] dans des barrières de ferrite de cobalt élaborées par épitaxie par jets moléculaires au sein de notre laboratoire. Dans des jonctions épitaxiées de type Pt/CoFe₂O₄/Al₂O₃/Co, une TMR de -18% a été mesurée à 2 K (figure 1.18(a)), correspondant à une polarisation en spin P_{FS} de -25% pour CoFe₂O₄, en utilisant le modèle de Jullière et une polarisation $P_{Co}=+40%$ [79]. Le signe négatif de la polarisation est en accord avec les calculs de structure de bandes [75] qui prédisent une hauteur de barrière plus faible pour les électrons de spin \downarrow . De façon tout à fait remarquable, Ramos *et al.* ont mesuré une augmentation des valeurs de TMR avec la tension appliquée (figure 1.18(b)), comme cela avait été prédit par Saffarzadeh [50]. Ces résultats constituent donc la deuxième observation expérimentale d'une augmentation de la TMR(V) dans des filtres à spin puisque Nagahama *et al.* ont obtenu la même année la signature du filtrage de spin dans des jonctions tunnel à base de EuS ([59], figure 1.12(b)). Dans leurs jonctions de type Pt/CoFe₂O₄/Al₂O₃/Co, Ramos *et al.* ont également mesuré un effet de TMR à 290 K (figure 1.18(c)), obtenant ainsi pour la première fois un courant tunnel polarisé en spin à température ambiante par effet de filtrage de spin! Une polarisation de -4% a été mesurée à 290 K avec une TMR qui continue à augmenter avec la tension. La baisse de la polarisation en spin à plus haute

température a été expliquée par l'activation thermique des électrons de spin \uparrow et \downarrow dans leur bande de conduction respective. Ce scénario a été conforté par les faibles valeurs de hauteur de barrière (Φ_0) et d'interaction d'échange ($2\Delta\Phi_{ex}$) qui ont été déterminées expérimentalement à partir des mesures de TMR. L'analyse des dérivées secondes des courbes $I(V)$ a fourni une estimation de la hauteur de barrière ($\Phi_0 \sim 60$ meV) tandis que la valeur de $\Delta\Phi_{ex}$ a été déterminée à partir de la tension à laquelle la TMR commence à décroître avec la tension ($2\Delta\Phi_{ex} \sim 100$ meV). Ces valeurs restent inférieures aux prédictions théoriques [75], très probablement en raison de la présence de défauts dans les barrières de CoFe_2O_4 . L'allure progressive des courbes de magnéto-résistance (figures 1.18(a) et (c)) indique que l'état magnétique antiparallèle n'est pas bien défini. Cela a été attribué à la faible rémanence des films ultraminces de CoFe_2O_4 et au retournement très progressif de leur aimantation. L'ensemble de ces résultats (polarisation négative, TMR(V) croissante, effet de filtrage à température ambiante) prouve la très grande qualité des barrières tunnel de CoFe_2O_4 élaborées par Ramos *et al.*

Le filtrage de spin par les barrières tunnel de CoFe_2O_4 a également été étudié de façon plus directe par des mesures Meservey-Tedrow. Ramos *et al.* mirent en évidence l'influence de l'oxydation sur l'efficacité de filtrage de spin des barrières de ferrites de cobalt [80]. Ils montrèrent que la polarisation en spin du courant tunnel peut être sensiblement améliorée en augmentant la pression d'oxygène lors de la croissance des films. En passant d'une pression d'oxygène de 0.2 Torr à 0.26 Torr, la polarisation en spin du courant tunnel a ainsi pu être augmentée de +6% à +26% à 0.45 K. Les courbes dI/dV mesurées pour deux jonctions Pt/ CoFe_2O_4 / Al_2O_3 /Al élaborées sous des pressions d'oxygène de 0.24 Torr et 0.26 Torr sont représentées sur les figures 1.19(a) et (b). De plus, une forte augmentation de la résistance à basses températures a été observée dans les jonctions les moins oxydées (figure 1.19(c)). Ces résultats ont montré que la présence d'une faible proportion de lacunes d'oxygène peut significativement modifier les propriétés de transport des barrières de ferrites de cobalt et réduire dramatiquement leur efficacité de filtrage de spin. Nous voyons encore une fois que la qualité de l'oxydation des films minces de ferrites est déterminante pour obtenir des effets de filtrage de spin.

Il est important de noter que le signe positif de la polarisation en spin est en contradiction avec les précédentes mesures de TMR et les prédictions théoriques. Ramos *et al.* proposèrent deux explications possibles pour rendre compte de cette différence. Cette apparente contradiction pourrait être liée à l'utilisation de l'analyseur de spin Al au lieu de Co. En raison des symétries de sa structure de bandes, l'analyseur Al pourrait détecter préférentiellement les électrons délocalisés de type $s-p$, induisant alors une polarisation en spin positive du courant tunnel. Une autre explication pourrait résider dans les différentes gammes de tensions qui ont été utilisées pour faire les deux types de mesures. Du fait des larges tensions appliquées lors des expériences de TMR, les électrons traversaient la

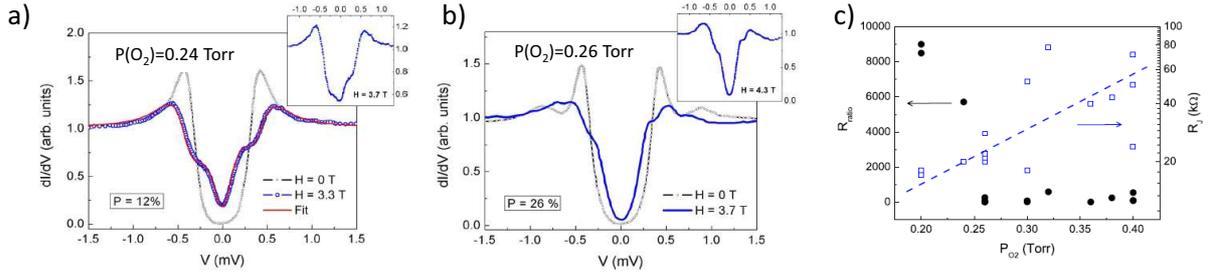


FIGURE 1.19 – Courbes de conductance dynamique dI/dV mesurées par la technique Meservey-Tedrow à 0.45 K dans des jonctions tunnel Pt(20 nm)/CoFe₂O₄(3 nm)/Al₂O₃(1 nm)/Al(4.2 nm), montrant l'effet de l'oxydation sur l'efficacité de filtrage de spin des barrières de CoFe₂O₄. Elles ont été élaborées dans des pressions d'oxygène de 0.24 Torr (a) et 0.26 Torr (b). (c) Variation des résistances des jonctions (R_J) à 4 K selon la pression d'oxygène utilisée lors de leur dépôt. Le rapport entre les résistances à 4 K et 300 K ($R_{ratio}=R_J(4\text{ K})/R_J(300\text{ K})$) est aussi tracé en fonction de la pression d'oxygène. D'après [80].

barrière selon un régime de transport Fowler-Nordheim. Dans ce cas, le transport se faisait par les bandes de conduction de la barrière et on comprend bien le rôle de la densité d'états de CoFe₂O₄ dans la polarisation en spin du courant. Inversement, de très faibles tensions ont été appliquées pour faire les mesures de Meservey-Tedrow, si bien que les électrons passaient par effet tunnel direct à travers la barrière. Dans ce cas, il est probable que les densités de courant dépendantes du spin soient modifiées par les éléments de matrice, évoqués par Mazin ([43], page 12). Même si la raison de l'inversion du signe de la polarisation reste mal comprise, cela renforce l'idée qu'il est extrêmement difficile de prévoir l'efficacité de filtrage de spin d'une barrière tunnel intégrée dans une jonction de type filtre à spin.

Rigato *et al.* [81] ont également étudié l'efficacité de filtrage de spin des barrières de CoFe₂O₄ en utilisant la réflexion d'Andreev, qui est une technique de spectroscopie de contact ponctuel. Je ne détaillerai pas ici cette méthode, qui consiste à mettre en contact une pointe supraconductrice avec la surface du matériau magnétique à analyser et à mesurer le courant tunnel traversant la jonction tunnel ponctuelle ainsi constituée. Par cette technique et en utilisant un modèle pour traiter les données, Rigato *et al.* ont mesuré une polarisation en spin de +13% à 4.2 K dans des barrières de CoFe₂O₄. Ce résultat reste toutefois difficile à interpréter en raison des calculs qui doivent être faits pour analyser les courbes expérimentales.

D'autres travaux sur CoFe₂O₄ ont été récemment effectués par Takahashi *et al.*. Une polarisation en spin de -44% à 10 K et de -4.3% à 300 K a été observée par des mesures de TMR dans des jonctions tunnel Pt/CoFe₂O₄/MgO/Co [82]. Par rapport aux résultats de Ramos *et al.*, ces mesures constituent donc une amélioration de l'efficacité de filtrage de spin de CoFe₂O₄ à basse température. A température ambiante, les effets de filtrage de spin restent faibles et aucune augmentation de la TMR avec la tension n'a été observée.

1. INTRODUCTION AU FILTRAGE DE SPIN

TABLE 1.1 – Matériaux pour le filtrage de spin (caractéristiques théoriques et valeurs expérimentales de polarisation en spin)

Matériaux	Nature magnétique	T_c (K)	μ (μ_B)	Structure	E_g (eV)	$2\Delta E_{ex}$ (eV)	P_{SF} (%)
EuS	FM	16.6	7.0	CFC	1.65	0.36	87 [8, 58]
EuSe	AF	4.6	7.0	CFC	1.8	—	100 [60]
EuO	FM	69.3	7.0	CFC	1.12	0.54	29 [10]
BiMnO ₃	FM	105	3.6	pérovskite	—	—	22 [11]
NiFe ₂ O ₄	Ferri-M	850	2.0	spinelle	0.98	1.2	22 (4K) [12], 0 (300K)
CoFe ₂ O ₄	Ferri-M	793	3.0	spinelle	0.8	1.28	-25 [13], -44 [82], -4 (300K)
MnFe ₂ O ₄	Ferri-M	573	5.0	spinelle	0.08	3.85	pas d'étude

En étudiant l'évolution des résistances des jonctions avec la température, Takahashi *et al.* ont mis en évidence l'existence d'un canal de conduction thermiquement activé, lié à la présence de défauts dans les barrières de ferrites. Ce mécanisme de transport indépendant du spin pourrait ainsi expliquer la diminution de la TMR à haute température.

Une autre signature de la présence de défauts dans les barrières tunnel de CoFe₂O₄ a été observée par Foerster *et al.* [83] en effectuant des mesures par AFM à pointe conductrice sur des films de CoFe₂O₄. L'analyse des caractéristiques courant-tension locales ainsi que les variations de résistance avec l'épaisseur des films, ont montré l'existence d'un canal de conduction non tunnel, qui ne conserve probablement pas le spin, et qui pourrait ainsi expliquer les faibles efficacités de filtrage de spin obtenues jusqu'alors dans des filtres à spin à base de CoFe₂O₄.

Les différents résultats de filtrage de spin obtenus jusqu'à présent dans les chalcogéniures d'europium, les pérovskites et les ferrites sont résumés dans le tableau 1.1. Leur structure et leur nature magnétique (ferromagnétique FM, antiferromagnétique AF ou ferri-magnétique Ferri-M) y sont aussi indiquées, de même que les valeurs des températures d'ordre magnétique, des moments magnétiques (μ), des bandes interdites (E_g) et de l'interaction d'échange des bandes de conduction ($2\Delta E_{ex}$).

La quête de matériaux pouvant servir de filtres à spin à température ambiante a orienté les recherches vers des oxydes de structure complexe dont l'élaboration en films ultraminces de haute qualité nécessite un travail conséquent d'optimisation des matériaux pour atteindre les propriétés physiques indispensables à l'obtention de courant tunnel polarisé en spin. A ce jour, les ferrites CoFe₂O₄, NiFe₂O₄ et MnFe₂O₄ apparaissent des candidats prometteurs pour le filtrage de spin à température ambiante. Mon travail de thèse a consisté à élaborer ces trois ferrites en films ultraminces et à étudier leurs propriétés

structurales, chimiques, magnétiques et électriques afin de caractériser leur potentiel d'utilisation comme filtre à spin à température ambiante. Je me suis particulièrement penchée sur MnFe_2O_4 , puisque ce matériau n'a encore jamais été étudié comme possible filtre à spin.

1.4 Les oxydes CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4

Dans cette partie, je vais présenter les matériaux CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 d'un point de vue structural, magnétique et électronique pour montrer leur potentiel en tant que filtres à spin à température ambiante, en finissant par un bref état de l'art des études réalisées en films minces sur ces trois matériaux.

1.4.1 Structure cristallographique

Les ferrites CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 cristallisent dans une structure spinelle, qui se décrit par un empilement cubique à faces centrées d'anions oxygènes avec une répartition des cations Fe^{3+} et X^{2+} (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) dans les sites tétraédriques (sites A) et octaédriques (sites B). La cellule unité de la structure comporte 56 atomes, parmi lesquels 32 O^{2-} , 16 Fe^{3+} et 8 X^{2+} . On caractérise la répartition des cations dans les sites A et B par le paramètre d'inversion de la structure spinelle, noté y et compris entre 0 et 1, dans la formule $[\text{Fe}_y\text{X}_{1-y}]_A[\text{Fe}_{2-y}\text{X}_y]_B\text{O}_4$. La figure 1.20(a) comporte une représentation schématique de la cellule unité pour une ferrite XFe_2O_4 de structure spinelle. Pour une structure spinelle normale, tous les cations Fe^{3+} sont en sites octaédriques et tous les cations X^{2+} sont en sites tétraédriques. Dans le cas d'une structure spinelle totalement inverse, les cations X^{2+} sont en sites octaédriques, tandis que les Fe^{3+} se répartissent de façon égale entre les sites octaédriques et tétraédriques. Dans les deux cas, seulement la moitié des sites B sont occupés et 1/8 des sites A. CoFe_2O_4 et NiFe_2O_4 ont idéalement une structure spinelle inverse, alors que MnFe_2O_4 a une structure spinelle normale [75]. La figure 1.20(b) représente l'alternance des plans cationiques et anioniques selon les directions [001] et [111] de la structure spinelle inverse de CoFe_2O_4 . Les trois ferrites ont des paramètres de maille proches, valant 8.392 Å pour CoFe_2O_4 , 8.339 Å pour NiFe_2O_4 et 8.511 Å pour MnFe_2O_4 .

1.4.2 Propriétés magnétiques

CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 sont des oxydes ferrimagnétiques à température ambiante, du fait de leur haute température de Curie (respectivement 793 K, 850 K et 573 K). L'ordre magnétique dans ces trois ferrites provient de plusieurs interactions d'échange entre les différents cations. On distingue principalement deux couplages par super-échange

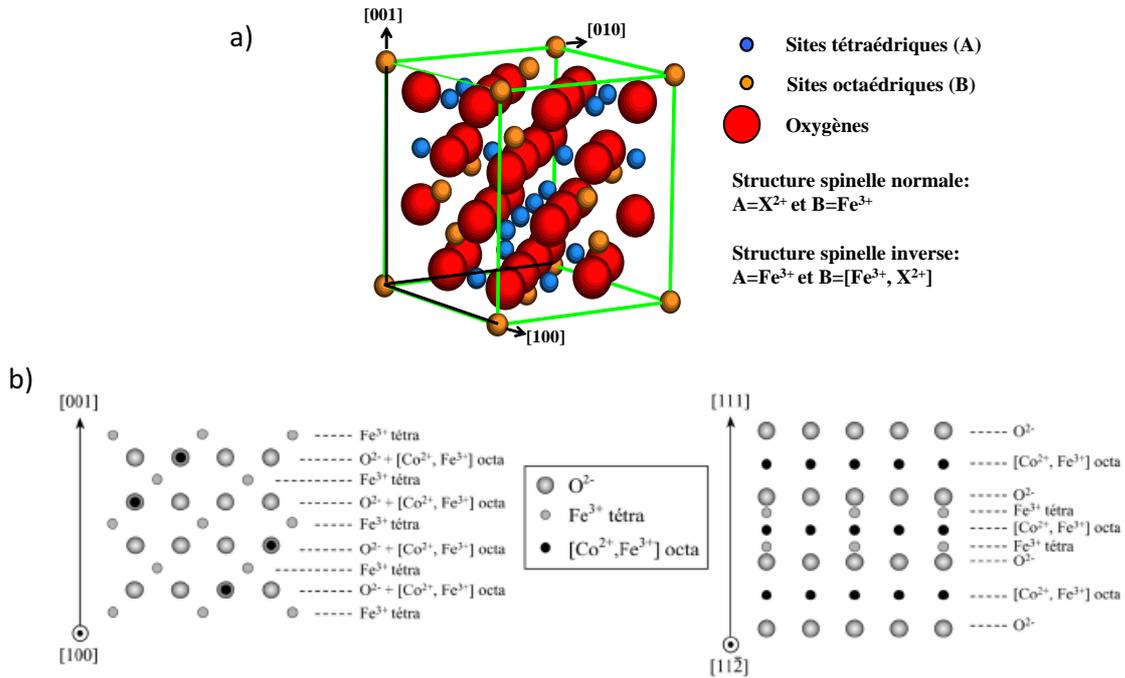
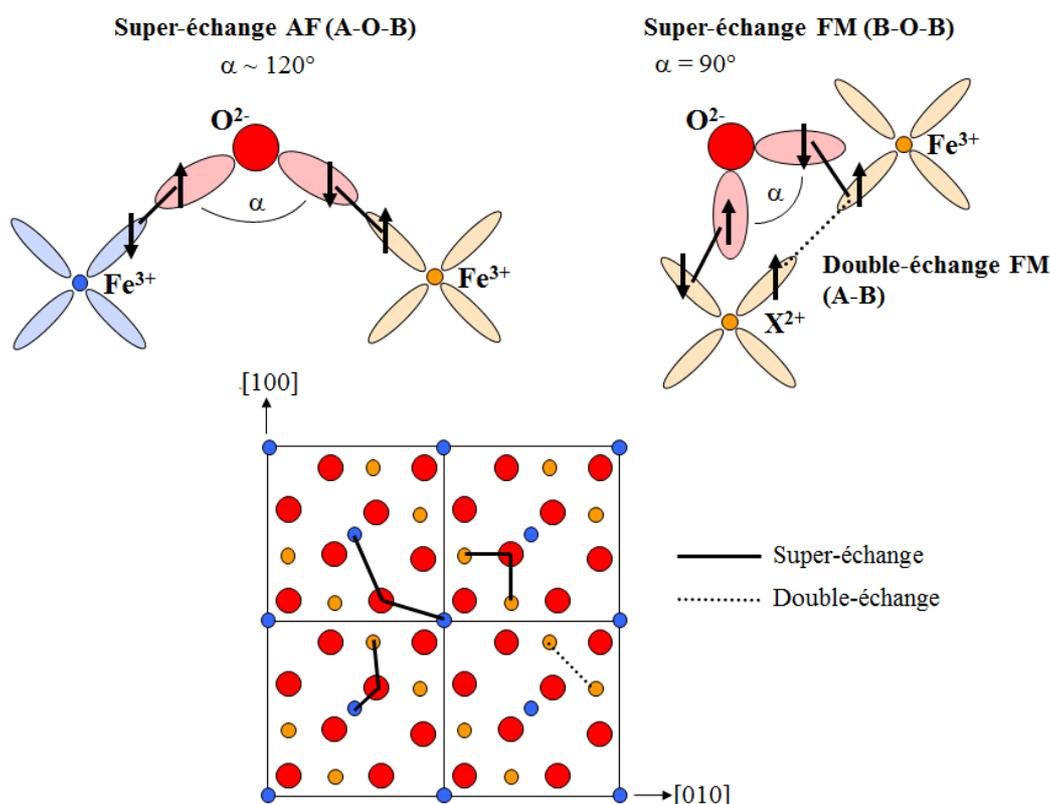
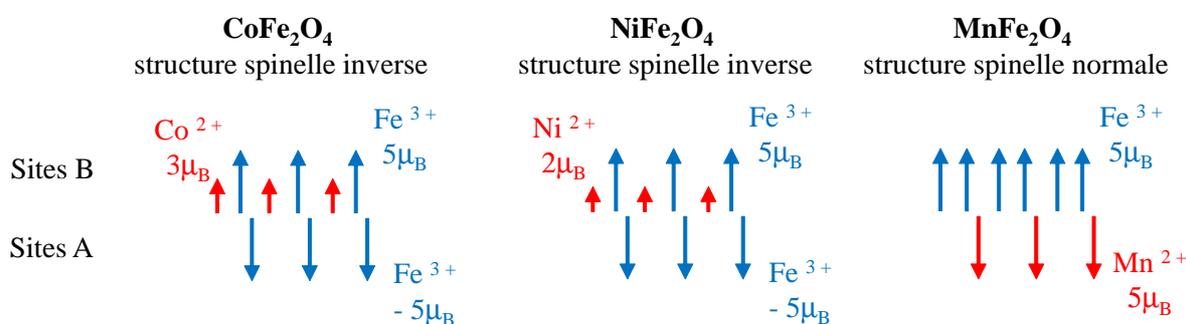


FIGURE 1.20 – (a) Représentation schématique de la cellule unité pour une ferrite XFe_2O_4 ($X=Co, Ni$ ou Mn) de structure spinelle. (b) Schémas des empilements pour les deux directions cristallographiques $[001]$ et $[111]$, dans le cas de la structure spinelle inverse de $CoFe_2O_4$.

et un par double échange. Les interactions par super-échange se font via les anions O^{2-} , par recouvrement entre les orbitales $3d$ des deux cations et les orbitales $2p$ de l'oxygène intermédiaire (figure 1.21). Pour un angle α supérieur à 90° , l'interaction de super-échange donne un couplage antiferromagnétique qui augmente avec l'angle. L'interaction la plus forte est celle entre les sites A et B qui font un angle A-O-B de 125° . Cette interaction donne un fort couplage antiferromagnétique. Il y a aussi un couplage antiferromagnétique plus faible entre les sites A, et un faible couplage ferromagnétique entre les sites B par interaction de super-échange. Cette interaction de super-échange est difficile à séparer de la faible interaction par double-échange entre les sites B. Cette dernière interaction est basée sur le transfert direct d'un électron entre les deux cations en site B. Ces différentes interactions de super-échange et de double-échange sont schématisées sur la figure 1.21.

Pour les ferrites XFe_2O_4 , le moment magnétique net (μ) provient de la somme des contributions de toutes les interactions magnétiques entre les différents cations. Dans le cas d'une structure spinelle inverse (pour $CoFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$), les moments magnétiques des cations Fe_A^{3+} et Fe_B^{3+} (valant $5 \mu_B$) s'annulent en raison du couplage antiferromagnétique entre les sites A et B (figure 1.22). Le moment magnétique net de $CoFe_2O_4$ (resp. $NiFe_2O_4$) est donc déterminé par le moment des cations Co^{2+} ($3 \mu_B$) (resp. Ni^{2+} , $2 \mu_B$). Comme les cations Mn^{2+} portent le même moment magnétique que les cations Fe^{3+} , $MnFe_2O_4$ de structure spinelle normale possède quant à lui un moment de $5 \mu_B$. La contribution des


 FIGURE 1.21 – Interactions d'échange magnétiques dans XFe_2O_4 , représentées dans le plan (001).

 FIGURE 1.22 – Illustration de la configuration magnétique des ferrites CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 , le moment magnétique des cations étant représenté par une flèche.

différents cations au moment magnétique net des ferrites CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 est reprise sur la figure 1.22.

En réalité, les structures spinelles de CoFe_2O_4 et NiFe_2O_4 ne sont pas parfaitement inverses, de même que MnFe_2O_4 n'a pas une structure normale à 100%. Plusieurs études ont révélé une migration des cations X^{2+} entre les sites A et B [84, 85], menant à des structures spinelles " mixtes " dont le moment magnétique et la structure de bandes peuvent varier sensiblement par rapport au cas idéal (tableau 1.23(d)).

CoFe_2O_4 présente une très forte anisotropie magnéto-cristalline par rapport à NiFe_2O_4

et MnFe_2O_4 . La constante d'anisotropie magnéto-cristalline K_1 de CoFe_2O_4 est en effet plus de trente fois supérieure à celle des deux autres ferrites. Elle vaut $2.10^6 \text{ erg.cm}^{-3}$ à température ambiante, par rapport à $-5.10^4 \text{ erg.cm}^{-3}$ pour NiFe_2O_4 et $-3.10^4 \text{ erg.cm}^{-3}$ pour MnFe_2O_4 [86]. De plus, pour CoFe_2O_4 , K_1 augmente fortement lorsque la température diminue. Cela entraîne donc des valeurs de champs coercitifs nettement plus élevées dans CoFe_2O_4 (pouvant atteindre 3000 Oe à 300 K) que dans NiFe_2O_4 ou MnFe_2O_4 . Nous pouvons aussi noter que l'axe de facile aimantation est parallèle aux directions [001] dans CoFe_2O_4 massif, alors qu'il est parallèle aux directions [111] dans NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 .

1.4.3 Structure de bandes

Les ferrites CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 sont des oxydes isolants, contrairement à Fe_3O_4 dont les propriétés de conduction proviennent de la valence mixte des cations de fer. Peu de calculs de structure de bandes ont été effectués sur ces oxydes en raison de la complexité de leur structure. Les travaux théoriques [87] reproduisaient assez mal les propriétés expérimentales des ferrites CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 , puisque la plupart des calculs leur prédisaient des propriétés de demi-métallicité. Ces dernières années, les méthodes de calculs se sont perfectionnées [75, 88], permettant d'obtenir des résultats plus cohérents avec les données expérimentales. Les calculs de Szotek *et al.* [75] (par approximation SIC-LSD, *self interaction corrected local spin density*) ont en particulier révélé l'effet prépondérant de l'arrangement cationique des ferrites sur leur structure de bandes et leur moment magnétique. La figure 1.23 représente les densités d'états dépendantes du spin calculées pour CoFe_2O_4 (figure 1.23(a)), NiFe_2O_4 (figure 1.23(b)) et MnFe_2O_4 (figure 1.23(c)) dans le cas d'une structure spinelle inverse et normale. Le tableau 1.23(d) résume les valeurs de moments magnétiques, bandes interdites et énergies d'échange pour les 3 ferrites selon l'inversion de la structure spinelle. De façon générale, on constate que la bande interdite (E_g) augmente tandis que l'énergie d'échange (ΔE_{ex}) diminue lorsque les cations passent d'une structure spinelle normale à inverse. Les moments magnétiques sont également plus faibles dans la structure inverse, à l'exception de MnFe_2O_4 dont le moment vaut $5 \mu_B$ quel que soit l'arrangement des cations Fe^{3+} et Mn^{2+} dans les sites A et B. Dans tous les cas, les ferrites CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 présentent un caractère isolant avec une hauteur de barrière plus faible pour les électrons de spin " down ". Ces calculs de structure de bandes sont donc encourageants pour l'efficacité de filtrage de spin des ferrites, et prédisent une polarisation en spin négative pour les trois matériaux. La structure spinelle normale de MnFe_2O_4 entraîne une hauteur de barrière encore plus faible pour les spins minoritaires et plus élevée pour les spins majoritaires. D'après ces prédictions, on s'attend donc à obtenir une forte polarisation en spin par filtrage à travers

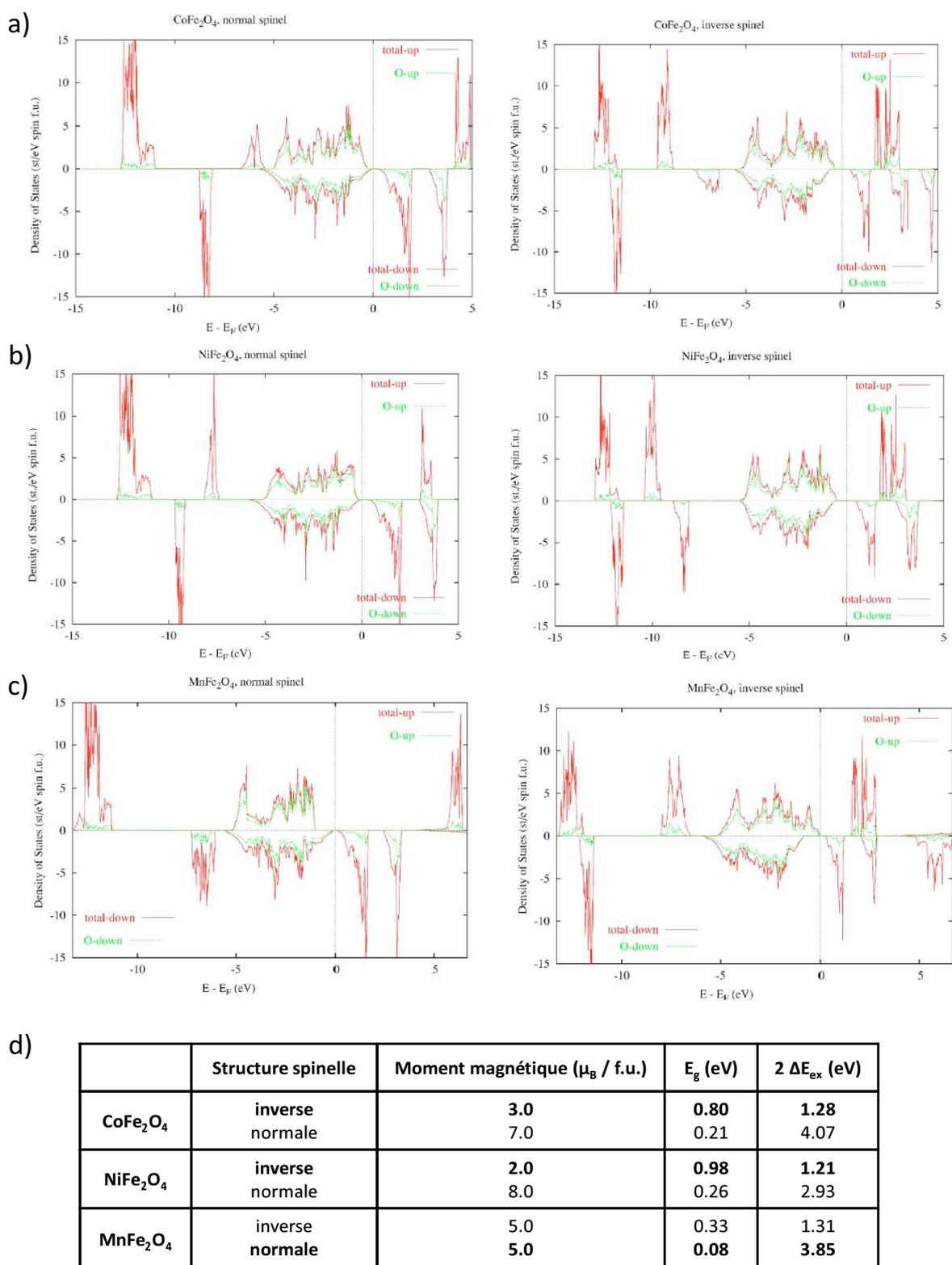


FIGURE 1.23 – Densités d'états dépendantes du spin par formule unité pour CoFe_2O_4 (a), NiFe_2O_4 (b) et MnFe_2O_4 (c), calculées dans le cas d'une structure spinelle normale (à gauche) et inverse (à droite) par Szotek en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité [75]. Les paramètres extraits de ces calculs sont résumés dans le tableau (d) qui révèle l'effet prépondérant de l'arrangement cationique des ferrites sur leur structure de bandes et leur moment magnétique.

MnFe₂O₄. En pratique, ce sont les propriétés physiques des matériaux en films ultraminces qui déterminent leur capacité de filtrage de spin.

La partie suivante présente brièvement l'effet de la réduction d'épaisseur sur les propriétés physiques des films de ferrites, ainsi qu'un état de l'art des études réalisées en films minces sur ces matériaux.

1.4.4 Propriétés des films minces

1.4.4.1 Parois d'antiphase

La paroi d'antiphase (*Anti Phase Boundary* ou APB) est un défaut très courant dans les ferrites. La structure des APBs a surtout été étudiée dans Fe₃O₄ déposé sur MgO(001) [89, 90, 91] même si les APBs sont également présentes dans les couches de magnétite élaborées sur d'autres substrats (Al₂O₃ [92], MgAl₂O₄ [93]). La présence d'APBs a aussi été mise en évidence dans des films de CoFe₂O₄ [94] et de NiFe₂O₄ [95]. Dans tous les cas, l'APB est due à un décalage d'un ou de plusieurs vecteurs 1/4 [110] par rapport à la maille de la ferrite.

L'observation d'APBs a été attribuée à la présence de sites de nucléation équivalents pour des matériaux de structure spinelle déposés sur des substrats de symétrie différente (tel que MgO [96]). Dans les premiers stades de croissance de Fe₃O₄, des îlots sont déposés sur la surface (001) de MgO. A cause de la différence de paramètre de maille et de symétrie cristalline, ces différents îlots sont reliés par un vecteur qui n'est pas forcément un vecteur de translation du réseau, de sorte que les APBs se forment à la coalescence des îlots. Il est important de noter que le décalage affecte uniquement le sous-réseau des cations, le sous-réseau d'oxygène restant inchangé à travers l'APB. La structure reste donc monocristalline. La structure de la paroi d'antiphase est déterminée par son vecteur de décalage et par la direction du décalage par rapport au plan de la paroi (parallèle ou perpendiculaire). En raison de l'existence de six vecteurs de décalage initiaux et de toutes les combinaisons possibles entre eux, de nombreuses sortes d'APBs ont pu être recensées [91].

Plusieurs paramètres semblent jouer un rôle sur la densité d'APBs, tels que la méthode d'élaboration (croissance hors ou proche de l'équilibre thermodynamique, vitesse de dépôt, température), l'épaisseur des films ou la nature du substrat. Des travaux ont prouvé que la taille des domaines délimités par les APBs croît avec l'augmentation de l'épaisseur du film [92, 97, 98]. En déposant des couches de Fe₃O₄ à des températures différentes, Eerenstein *et al.* [98] ont montré que l'accroissement de la taille des domaines provient d'une migration thermiquement activée des APBs, par diffusion des espèces cationiques sur des sites interstitiels inoccupés. La densité des parois d'antiphase et donc la taille des domaines dépendent ainsi fortement de la température de croissance. Quelques travaux ont montré

que le substrat n'est pas sans influence sur la valeur de la densité d'APBs. En utilisant $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ de structure spinelle comme Fe_3O_4 , on s'attendait à réduire significativement la présence d'APBs. Néanmoins, des travaux récents [93] ont révélé l'existence d'APBs dans des films de Fe_3O_4 déposés sur MgAl_2O_4 , par formation de dislocations partielles en raison du désaccord de paramètre de maille entre le substrat et la ferrite. Dans ce cas, le mécanisme de formation des APBs est donc différent de celui observé dans les systèmes $\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ pour lesquels les APBs sont une conséquence de l'existence de plusieurs sites de nucléation sur le substrat séparés par des vecteurs ne correspondant pas à des translations de réseau. La formation d'APBs dans des films de NiFe_2O_4 déposés sur différents substrats (dont MgAl_2O_4) a aussi été récemment observée par Datta *et al.* [95].

Les propriétés magnétiques des ferrites en couches minces présentent des modifications importantes par rapport aux propriétés en volume. On observe une diminution de l'aimantation à saturation et de la rémanence ainsi que la difficulté d'atteindre un état saturé même en appliquant un champ magnétique fort [89, 92]. Ces effets sont d'autant plus marqués que les épaisseurs des films sont faibles. Margulies *et al.* ont attribué ce comportement magnétique anormal, à la présence d'APBs en films minces qui modifient les couplages d'échange [89, 97]. Ainsi, la chute de l'aimantation à saturation semble proportionnelle à la densité d'APBs. En effet, deux domaines structuraux séparés par une paroi d'antiphase peuvent être couplés ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement en fonction des liaisons établies à travers la paroi. Certaines parois forment par exemple de nouvelles liaisons $\text{Fe(B)}-\text{O}-\text{Fe(B)}$ à 180° permettant une très forte interaction antiferromagnétique par super-échange. Des domaines magnétiques se créent et les parois de domaines sont piégées sur les APBs " antiferromagnétiques ". La saturation de la couche de Fe_3O_4 est ainsi rendue très difficile. Bobo *et al.* ont montré une corrélation entre l'évolution de la taille des domaines magnétiques et la densité d'APBs [99]. Ils ont observé que la taille moyenne des domaines magnétiques est d'un ordre de grandeur supérieure à celle des domaines délimités par les APBs, ce qui suggère que les APBs ne participent pas toutes à un couplage antiferromagnétique. Les APBs affectent aussi les propriétés de magnéto-transport, en induisant des effets de magnétorésistance dans des films minces de Fe_3O_4 . Plus de détails sur ces aspects peuvent être trouvés dans les références [100, 101, 102].

1.4.4.2 Etat de l'art sur CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4

Peu d'études ont été réalisées sur des films de quelques nanomètres d'épaisseur de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 . On reporte de nombreuses études sur des couches épitaxiées épaisses de CoFe_2O_4 (de l'ordre de 100 nm), comme les travaux de Chambers *et al.* [103], Horng *et al.* [104], Suzuki *et al.* [105] et Hu *et al.* [84]. Comme CoFe_2O_4 a un très fort

coefficient de magnétostriction [103, 106], ses propriétés magnétiques peuvent être très fortement affectées par la présence de contraintes épitaxiales. L'effet de contraintes en tension ou en compression a ainsi été étudié pour des films " épais " de CoFe_2O_4 (100 nm ou plus) déposés sur substrat de MgO (001) [84, 103, 104, 107, 108, 109] ou de SrTiO_3 (001) [106, 109]. Depuis la démonstration de l'effet de filtrage de spin de CoFe_2O_4 , l'étude de la croissance et des propriétés de ce matériau s'est orientée vers des épaisseurs de films de plus en plus faibles, l'élaboration des couches se faisant essentiellement selon la direction de croissance [001] par évaporation [110], ablation laser [111] ou plus rarement par épitaxie par jets moléculaires [112] (selon la direction de croissance [111]).

L'étude de couches minces épitaxiées de NiFe_2O_4 a été initiée par Suzuki *et al.* [113], puis approfondie récemment, lors de la thèse d'U. Lüders [114] qui a démontré l'efficacité de filtrage de spin de ce matériau. Ces films ont été élaborés par pulvérisation cathodique selon la direction de croissance [001] [72, 115, 116].

Concernant les films de MnFe_2O_4 , les études sont encore moins nombreuses. MnFe_2O_4 n'ayant jamais été étudié comme barrière tunnel magnétique, ce matériau n'a été élaboré qu'à des épaisseurs de films supérieures à 100 nm pour des applications micro-ondes [117, 118] (croissance par ablation laser sur substrat de MgO (001)).

Dans le cadre de ma thèse, j'ai réalisé la croissance des trois ferrites (CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4) en films ultraminces (3-5 nm) par épitaxie par jets moléculaires, essentiellement selon la direction de croissance [111], afin d'étudier le potentiel de ces trois matériaux pour le filtrage de spin à haute température. L'élaboration des films sera présentée dans le chapitre suivant de ce manuscrit. Je me suis particulièrement intéressée à la caractérisation des films, en faisant une étude approfondie de leurs propriétés structurales et chimiques (chapitre 3), ainsi que magnétiques et électriques (chapitre 4) puisque leur optimisation est essentielle pour obtenir des effets de filtrage de spin. Je montrerai en particulier que l'existence de contraintes épitaxiales permet de modifier fortement le magnétisme des barrières tunnel de CoFe_2O_4 (chapitre 5). Dans ces différentes parties, j'analyserai les propriétés des films au regard des résultats existants dans la littérature. Le dernier chapitre de ce manuscrit (chapitre 6) sera consacré aux mesures de transport tunnel polarisé en spin que j'ai effectuées au sein de jonctions tunnel intégrant ces films ultraminces de ferrites.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Ce chapitre décrit l'ensemble des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse. De la croissance des films ultraminces de ferrites à leur intégration dans des jonctions tunnel, j'ai eu recours à un grand éventail de techniques, qui étaient soit disponibles au CEA-Saclay, soit accessibles grâce à des collaborations. Certaines mesures ont été faites sur de grands instruments, en utilisant le rayonnement synchrotron. Je commencerai par présenter la croissance cristalline des films minces de ferrites par épitaxie par jets moléculaires (MBE), qui a constitué une part très importante de ce travail de thèse. Des caractérisations *in situ* ont été faites sous ultravide afin d'obtenir des informations très précieuses sur les propriétés structurales et chimiques des films avant leur exposition à l'air. Dans ce chapitre, les techniques expérimentales *ex situ* ont ensuite été regroupées selon la nature de la caractérisation qu'elles apportent : caractérisation structurale, magnétique et électrique. Pour finir, je présenterai une description détaillée des techniques de magnéto-transport qui ont été utilisées pour mesurer la polarisation en spin du courant tunnel et ainsi étudier la capacité de filtrage de spin de nos différentes barrières tunnel magnétiques de ferrites.

2.1 Croissance épitaxiale

2.1.1 Epitaxie par jets moléculaires (MBE)

Tous les films minces d'oxydes étudiés pendant cette thèse (MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ont été élaborés par épitaxie par jets moléculaires (acronyme anglais MBE) assistée par un plasma d'oxygène atomique. La sous-couche conductrice de Pt(111) nécessaire pour les mesures de transport a, quant à elle, été déposée par pulvérisation cathodique sur substrat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ à l'UMR CNRS/Thales par Cyrille Deranlot, ainsi que les films de cobalt et d'or utilisés dans les jonctions tunnel nanométriques.

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

La particularité de la MBE est de permettre l'élaboration de films minces dans d'excellentes conditions de vide. La pression de base dans l'enceinte MBE est en effet de l'ordre de 10^{-10} mbar, grâce à l'utilisation de plusieurs types de pompes à vide (turbo-moléculaires, ioniques, à sublimation de titane). L'utilisation de l'ultravide permet donc de limiter la présence de contaminant lors des dépôts et également de rendre possible diverses caractérisations de surface (RHEED, AES, XPS).

Le principe de base de l'élaboration par MBE est de générer des flux atomiques d'éléments, par évaporation des matériaux solides disposés dans des cellules de Knudsen, chauffées à très haute température. La condensation des jets atomiques sur un substrat cristallin permet de faire croître des films minces cristallins. On parle d' "épitaxie" lorsqu'il y a cohérence entre les réseaux cristallins du film et du substrat.

L'élaboration d'oxydes par MBE peut se faire par évaporation directe du matériau désiré, mais les conditions d'ultravide entraînent souvent des pertes en oxygène qui rendent difficile la croissance de films d'oxydes avec la bonne stœchiométrie. Une autre méthode consiste à évaporer uniquement des flux atomiques de métaux, tandis que l'oxydation se fait par un flux d'oxygène introduit dans la chambre MBE. Cette méthode de dépôt par co-évaporation présente l'avantage de pouvoir contrôler la stœchiométrie des films par ajustement de l'intensité des flux atomiques et d'oxygène. Lors de cette thèse, nous avons utilisé de l'oxygène atomique comme agent oxydant grâce à une source plasma. Par rapport à de l'oxygène moléculaire, l'oxygène atomique a l'avantage d'être beaucoup plus réactif. Cette méthode permet également de maintenir une faible pression au cours du dépôt (de l'ordre de 10^{-7} mbar). La source plasma utilisée pendant cette thèse est une source radiofréquence commercialisée par la société Addon. Une décharge, produite au sein d'une cavité en quartz, permet de générer le flux d'oxygène atomique qui quitte la cavité par un trou d'effusion conique de $100 \mu\text{m}$ de diamètre (fig. 2.1(a)). La quantité d'oxygène atomique introduite dans la chambre MBE détermine les conditions d'oxydation lors de la croissance et elle peut être contrôlée par deux paramètres : la puissance fournie par l'alimentation radiofréquence (variant de 250 à 450 W) et la pression dans la cavité (de 0.1 à 0.5 Torr) contrôlable par un baratron. La vitesse d'évaporation des métaux est quant à elle contrôlable par la température des cellules de Knudsen et mesurable en positionnant une balance à quartz à l'emplacement occupé par l'échantillon pendant le dépôt. Des mesures d'épaisseurs sont également faites par réflectivité de rayons X afin de vérifier les épaisseurs d'oxydes déposées. Au début de ma thèse, nous avons ajouté au bâti de croissance un nouveau cluster comportant 4 cellules de Knudsen supplémentaires. Ce cluster (photographie 2.1(b)) a été utilisé pour l'évaporation des éléments Fe, Co et Mn. Le nickel qui s'évapore à plus haute température a été séparé des autres éléments, et placé dans une cellule isolée du cluster. L'aluminium est également dans une cellule à part, qui possède son propre système de refroidissement. Pour l'élaboration des films minces

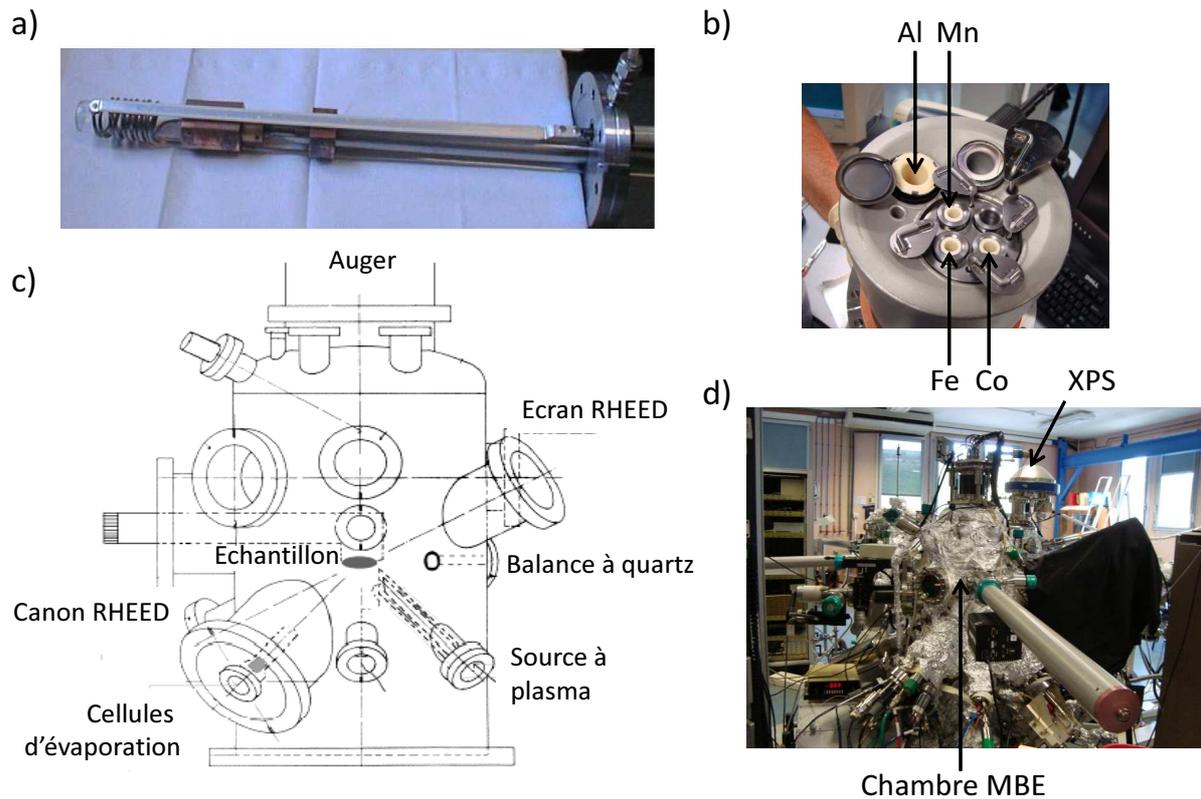


FIGURE 2.1 – (a) Photographie de la source plasma d’oxygène utilisée pour la croissance des films minces d’oxydes. La cavité rf en quartz, visible à l’extrémité de la source, contient un trou d’effusion qui permet de libérer le flux d’oxygène atomique dans la chambre MBE. (b) Photographie du cluster de cellules de Knudsen permettant l’évaporation des éléments Co, Fe et Mn. (c) Vue schématique du dispositif de MBE du laboratoire. (d) Photographie de l’ensemble du bâti ultravide du laboratoire.

d’oxydes, le porte-échantillon est placé sur un manipulateur permettant de basculer le substrat dans les faisceaux d’oxygène et de métaux. Comme les faisceaux n’arrivent pas sous incidence normale, l’échantillon est mis en rotation pendant la croissance des films, afin d’homogénéiser le dépôt. La figure 2.1(c) correspond à une vue schématique de la chambre de croissance et la photographie 2.1(d) représente l’ensemble du bâti ultravide du laboratoire, qui permet de faire des caractérisations *in situ* des échantillons dans d’excellentes conditions de vide (diffraction RHEED, spectroscopies Auger et XPS). Grâce à ces techniques *in situ*, les propriétés structurales et chimiques des films peuvent être étudiées avant leur remise à l’air.

2.1.2 Conditions de croissance

La croissance par MBE de films minces de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 a été optimisée sur substrat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$. Les mêmes conditions de croissance ont ensuite été utilisées pour les dépôts sur la sous-couche de Pt(111). Différents dépôts de CoFe_2O_4 ont

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

également été réalisés sur des substrats de $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ et $\text{MgO}(001)$, lors de l'étude des propriétés magnétiques de CoFe_2O_4 , présentée au chapitre 5. Tous les films ont été élaborés avec des épaisseurs allant de 50 nm à 3 nm. Avant dépôt, les substrats de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ sont nettoyés en deux étapes :

- Par un traitement chimique dans une solution aqueuse $\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}_2$. Cette procédure est réalisée avant de fixer le substrat sur le porte-échantillon.
- Par un nettoyage à l'aide du plasma d'oxygène atomique dans la chambre MBE, en chauffant le substrat à une température de 450 °C. Nous avons déterminé les conditions d'oxydation nécessaires pour ne plus observer de pic de carbone par analyse de surface par spectroscopie Auger (AES) : 5 minutes d'exposition, sous une pression d'oxygène de 0.15 Torr, avec une puissance rf de 350 W. Ce nettoyage plasma a aussi été utilisé pour les substrats présentant un buffer de platine.

Lors des dépôts de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, l'échantillon est porté à une température de 450 °C. Les vitesses de croissance choisies sont très faibles, de l'ordre de 0.1 nm/min pour les flux des métaux. Les procédures d'élaboration des films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ avaient été optimisées lors de la thèse d'A. Ramos [119]. Nous avons utilisé des vitesses de dépôt équivalentes pour MnFe_2O_4 et NiFe_2O_4 , avec une vitesse d'évaporation d'oxydes de l'ordre de 0.15 nm/min, correspondant à 0.05 nm/min de Fe et 0.025 nm/min de Mn, Ni ou Co, afin de garantir un rapport cationique de 1/2 entre les atomes de Mn (Ni ou Co) et Fe. Les températures des cellules de Knudsen ainsi que les vitesses d'évaporation des différents éléments utilisés pour la croissance de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 sont reportées dans le tableau 2.2. Le flux métallique total étant fixé, l'optimisation de la croissance des oxydes se fait donc en variant la pression d'oxygène. A l'inverse de Fe_3O_4 , la phase spinelle de CoFe_2O_4 peut être obtenue de façon stable dans une large gamme de pressions d'oxygène, allant de 0.2 à 0.44 Torr. La croissance de NiFe_2O_4 est similaire et nous avons remarqué qu'il est aussi possible de faire varier les conditions d'oxydation dans une large gamme. Par contre, la croissance de MnFe_2O_4 est beaucoup plus délicate et le réglage de la pression d'oxygène est critique pour obtenir la phase spinelle. L'optimisation de la croissance de MnFe_2O_4 a donc été plus laborieuse et un grand nombre d'échantillons ont été nécessaires pour déterminer les conditions de croissance optimales. Nous avons ainsi déterminé la gamme de pression d'oxygène, très restreinte, utilisable pour la croissance de MnFe_2O_4 . La pression d'oxygène doit en effet être comprise entre 0.16 et 0.20 Torr. Cela vient peut-être de la tendance du manganèse à présenter plusieurs états de valence (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}).

Les bicouches $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ ont été réalisées en une seule étape de croissance, à 450 °C. Après le dépôt des films de ferrites, la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est déposée à une vitesse de 0.1 nm/min,

Paramètres pour le dépôt de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4	Fe	Mn	Ni	Co
T(°C)	1185	730	1380	1145
v (nm/min)	0.05	0.025	0.025	0.025

FIGURE 2.2 – Tableau indiquant les températures des cellules ainsi que les vitesses de dépôt de Fe, Mn, Ni et Co, utilisées pour réaliser la croissance des oxydes MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 .

sous une pression d'oxygène suffisante pour assurer l'oxydation de Al_2O_3 , sans qu'il y ait de réduction de l'état d'oxydation de la couche de ferrite à l'interface.

2.2 Caractérisations structurales et chimiques *in situ*

2.2.1 Diffraction RHEED

La technique de diffraction d'électrons RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*) est la méthode de caractérisation structurale la plus utilisée pour suivre en temps réel la croissance de films minces. Cette technique permet de caractériser à la fois la structure cristalline et la morphologie de surface des films. Le principe est d'envoyer un faisceau d'électrons de haute énergie (30 keV pour le dispositif du laboratoire) sur l'échantillon en incidence rasante (selon un angle compris typiquement entre 1° et 4°) (fig. 2.3(a)). Cette technique est très sensible à la surface et permet de sonder le matériau sur une épaisseur de l'ordre de 0.5 nm dans des films d'oxydes, du fait de la faible valeur du libre parcours moyen des électrons de haute énergie. Les électrons diffractés par la surface sont recueillis sur un écran fluorescent et le cliché de diffraction résultant est numérisé par une caméra CCD. La figure de diffraction correspond à l'intersection du réseau réciproque de la surface avec la sphère d'Ewald.

D'après la théorie de la diffraction à deux dimensions, on s'attend à obtenir des points sur les clichés de diffraction, dans le cas d'une surface cristalline parfaite, correspondant aux intersections des tiges infiniment fines du réseau réciproque de la surface avec la sphère d'Ewald. En réalité, ce cas idéal n'est jamais atteint, pour plusieurs raisons (fig. 2.3(b)). D'une part, le faisceau d'électrons incidents n'est pas rigoureusement monocinétique, si bien que la construction d'Ewald mène à une sphère présentant une faible épaisseur. De plus, aux grandes énergies utilisées, le rayon de la sphère d'Ewald est très grand et celle-ci peut finalement être assimilée à un plan. D'autre part, les tiges du réseau réciproque de surface sont élargies par rapport au cas idéal, puisque les surfaces étudiées des films minces ne sont jamais parfaites. Pour ces raisons, on obtient alors pour une surface lisse un cliché de diffraction expérimental constitué non pas de points mais de tiges (fig. 2.3(c)). Ces tiges sont la preuve d'une bonne qualité cristalline de la surface. A partir de l'espacement

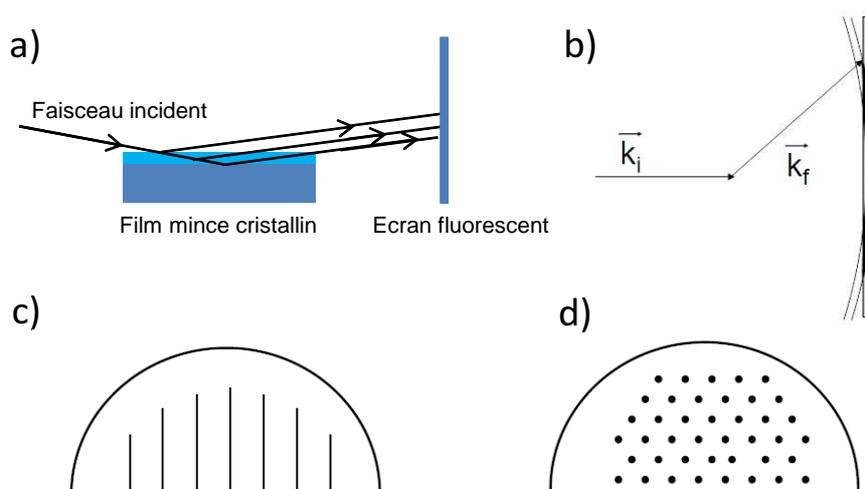


FIGURE 2.3 – (a) Géométrie d'un dispositif RHEED. (b) Construction d'Ewald dans les conditions expérimentales. Allures schématiques des clichés RHEED expérimentaux dans le cas d'une surface lisse (mode de croissance bidimensionnel) (c) et pour une surface rugueuse (mode de croissance tridimensionnel) (d).

des tiges de diffraction et de la symétrie du cliché enregistré selon plusieurs directions de l'espace réciproque, il est possible d'obtenir des informations sur la maille primitive du réseau réel. La technique RHEED permet également de caractériser la morphologie de surface des films, et par conséquent leur mode de croissance, bi- ou tri-dimensionnel. Pour une surface lisse, les clichés de diffraction sont constitués de tiges, tandis que l'apparition de tâches de diffraction sur les clichés indique une rugosité de surface et un mode de croissance tridimensionnel (fig. 2.3(d)). En effet, une surface qui n'est pas parfaitement plane donne lieu à une diffraction tridimensionnelle puisque les électrons traversent alors des îlots de matière.

Lors de la croissance des films minces de ferrites sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ ou $\text{Pt}(111)$, nous avons enregistré les clichés de diffraction selon deux directions de l'espace réciproque, notées D1 et D2 sur la figure 2.4, correspondant aux directions $[10\bar{1}0]$ et $[1\bar{1}00]$ du réseau réciproque hexagonal du substrat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$. Un exemple de clichés de diffraction RHEED d'un substrat de saphir et d'un film de MnFe_2O_4 est représenté sur la figure 2.5 pour les deux directions $[10\bar{1}0]$ et $[1\bar{1}00]$. Les tiges de diffraction observées correspondent aux points verts (pour $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et rouges (pour MnFe_2O_4) de la figure 2.4.

L'étude de ces clichés nous permet donc de suivre la croissance des films et d'ajuster si besoin en temps réel les paramètres de dépôts pour obtenir la meilleure qualité possible.

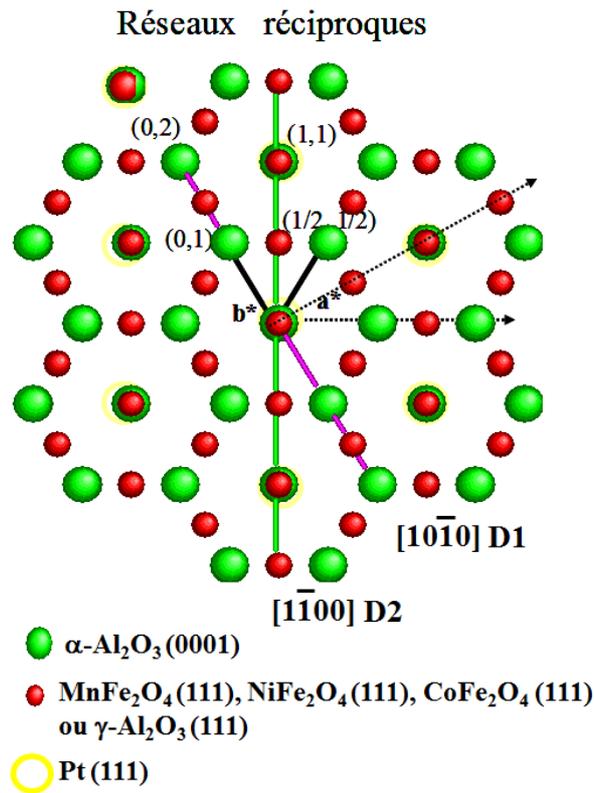


FIGURE 2.4 – Superposition des réseaux réciproques hexagonaux de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (structure corindon) et cubiques de $\text{Pt}(111)$, $(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4(111)$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ (structure spinelle). Les indices sont donnés dans la base hexagonale. Les directions notées D1 et D2 sont les directions d'étude des clichés de diffraction lors de la croissance des films minces.

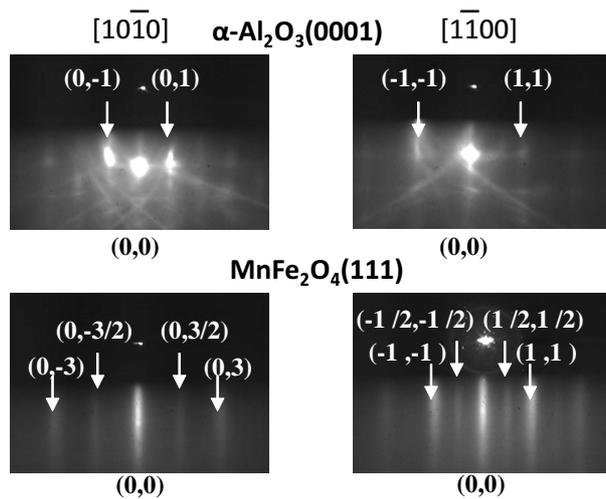


FIGURE 2.5 – Exemples de clichés RHEED obtenus selon les directions $[10\bar{1}0]$ (D1) et $[\bar{1}100]$ (D2) pour un substrat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ et un film de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ (5 nm). Les tiges observées correspondent aux réseaux réciproques des structures corindon et spinelle, représentés sur la figure 2.4.

2.2.2 Caractérisations chimiques

2.2.2.1 Spectroscopie d'électrons Auger : AES

La spectroscopie d'électrons Auger (AES pour *Auger Electron Spectroscopy*) est une technique d'analyse chimique de surface, basée sur la détection d'électrons secondaires émis suite à un processus d'ionisation après une excitation extérieure (par des photons ou des électrons). Au laboratoire, nous avons utilisé un faisceau d'électrons d'énergie 2-3 keV comme source excitatrice. Le principe de l'effet Auger qui est un processus en trois étapes est schématisé sur la figure 2.6 :

1. Un électron incident de haute énergie arrache un électron d'un niveau de cœur, puis est réfléchi, laissant ainsi l'atome dans un état instable.
2. Un électron d'un niveau plus élevé comble alors le trou de cœur, fournissant de l'énergie à l'atome par désexcitation.
3. La désexcitation peut alors s'accompagner de deux processus. Soit l'atome émet un photon (c'est le cas de la fluorescence). Soit la désexcitation est de type non radiative et l'énergie est transférée à un autre électron, appelé électron Auger, qui est à son tour éjecté de l'atome. Les électrons Auger sont émis avec une énergie cinétique, dépendant de l'écart énergétique entre les niveaux électroniques de l'atome. La figure 2.6 illustre le processus Auger dans la cas d'une raie KLL.

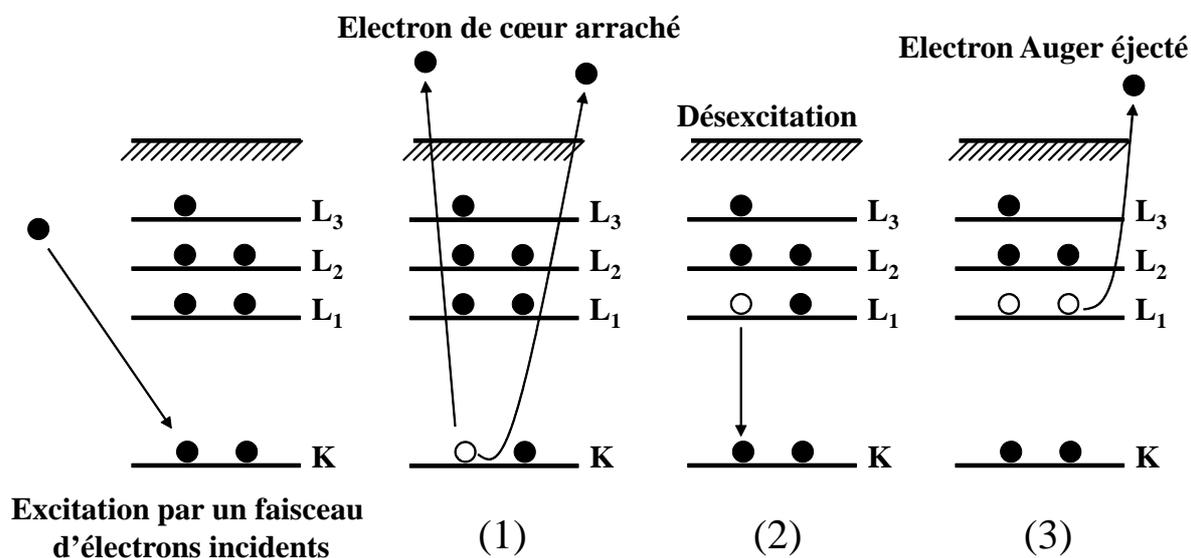


FIGURE 2.6 – Représentation schématique des trois étapes de l'effet Auger après excitation par un faisceau d'électrons incidents (transition KLL).

Pour les éléments légers, le processus de relaxation Auger est plus probable que la désexcitation par fluorescence. La spectroscopie d'électrons Auger est donc une technique

très utilisée pour détecter des contaminations de surface par des atomes de type carbone, azote et oxygène. Nous avons en particulier utilisé cette technique pour vérifier la surface des substrats avant dépôt. La spectroscopie d'électrons Auger permet aussi de caractériser l'état d'oxydation d'éléments légers, tel que l'aluminium. Cette technique nous a été très utile pour caractériser l'oxydation de nos barrières ultraminces de Al_2O_3 , puisqu'elle permet de distinguer clairement la présence d'aluminium métallique ou oxydé. De plus, c'est une méthode d'analyse extrêmement sensible à la surface, puisque la profondeur d'échappement des électrons Auger est de typiquement 1 nm, pour la transition LMM de l'aluminium en utilisant un faisceau d'électrons de 3 keV.

Dans l'enceinte de croissance du laboratoire, les électrons émis par effet Auger sont filtrés par un analyseur cylindrique et multipliés par un channeltron, fournissant un signal proportionnel à $N(E)$, c'est-à-dire au nombre d'électrons émis à une énergie E . Il est ensuite plus commode de représenter les spectres en mode dérivé dN/dE , grâce à une dérivation informatique des spectres acquis.

2.2.2.2 Spectroscopie de photoélectrons : XPS

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le bâti sous ultravide est équipé d'une chambre d'analyse XPS permettant de faire une analyse chimique de surface des films minces avant leur exposition à l'air. La spectroscopie de photoélectrons, appelée aussi XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) consiste à sonder les énergies de liaison des électrons (E_l) dans un matériau donné, en analysant l'énergie cinétique des électrons photoémis (E_c) sous l'effet d'une irradiation par un faisceau monoénergétique de photons dans la gamme d'énergie des rayons X. De façon simplifiée, un matériau émet un photoélectron si l'énergie du photon incident ($h\nu$) est suffisante pour arracher un électron d'un niveau de cœur vers le vide (fig. 2.7). Ce processus se fait par conservation de l'énergie, selon la relation suivante :

$$E_c = h\nu - E_l - \varphi \quad (2.1)$$

avec E_c l'énergie cinétique du photoélectron émis, $h\nu$ l'énergie excitatrice (fixée), E_l l'énergie de liaison de l'électron de cœur et φ le travail de sortie de l'analyseur.

Chaque élément chimique dans un matériau est donc caractérisé par un spectre présentant des énergies de liaison et des formes de pics particulières. En comparant les aires relatives des différents pics, il est possible de faire une analyse quantitative de la composition chimique des échantillons.

Lors de la mesure d'échantillons isolants, les charges positives créées au sein de l'échantillon et résultantes de la photo-ionisation ne sont pas complètement neutralisées par les électrons présents dans l'échantillon ou capables de transiter à travers l'échantillon à partir de la masse. Le potentiel résultant à la surface de l'échantillon a alors pour effet de

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

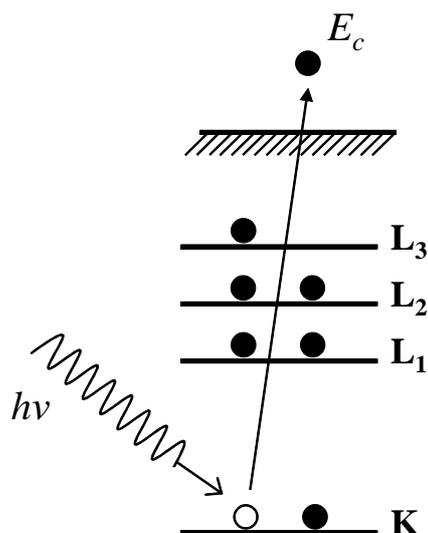


FIGURE 2.7 – Représentation schématique de l'effet photoélectrique à la base de la spectroscopie de photoélectrons (XPS).

diminuer l'énergie cinétique des photoélectrons. Ce décalage en énergie est donc à prendre en compte dans l'analyse des spectres.

La spectroscopie de photoélectrons est une technique limitée à l'analyse de matériaux en surface, en raison de la faible profondeur d'échappement des photoélectrons. Cette profondeur est de l'ordre de quelques nanomètres et dépend des matériaux étudiés. Par exemple, la profondeur sondée dans nos oxydes en utilisant la raie Fe $2p$ est de l'ordre de 3 nm dans nos conditions expérimentales. Pour effectuer les mesures, nous avons utilisé deux sources de rayons X monochromatiques selon les échantillons étudiés. Une anode d'aluminium ($h\nu$ (Al K_α)=1486 eV) a été utilisée pour caractériser les films de $MnFe_2O_4$ alors qu'une anode de magnésium ($h\nu$ (Mg K_α)=1250 eV) a été nécessaire pour l'étude de $CoFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$ afin d'éviter la superposition entre les raies $2p$ du manganèse et du nickel avec les raies Auger du fer. Pour étudier l'état d'oxydation des films, nous nous sommes intéressés aux raies correspondant aux niveaux de cœur $2p$ des éléments Fe, Mn, Ni et Co, car leurs formes sont très sensibles à l'état d'oxydation des éléments. En raison du couplage spin-orbite, les raies $2p$ sont dédoublées en $2p^{1/2}$ et $2p^{3/2}$. La figure 2.8 représente trois spectres Fe $2p$ de référence, correspondant à différents états d'oxydation du fer. L'apparition de pics satellites permet d'identifier la présence de Fe^{3+} (dans Fe_2O_3) et de Fe^{2+} (dans FeO). Ces deux satellites se compensent dans le cas de Fe_3O_4 puisque les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont présents dans les mêmes proportions. L'étude des raies $2p$ des éléments Fe, Mn, Ni et Co nous permettra donc de déterminer l'état d'oxydation de nos différents films de ferrite.

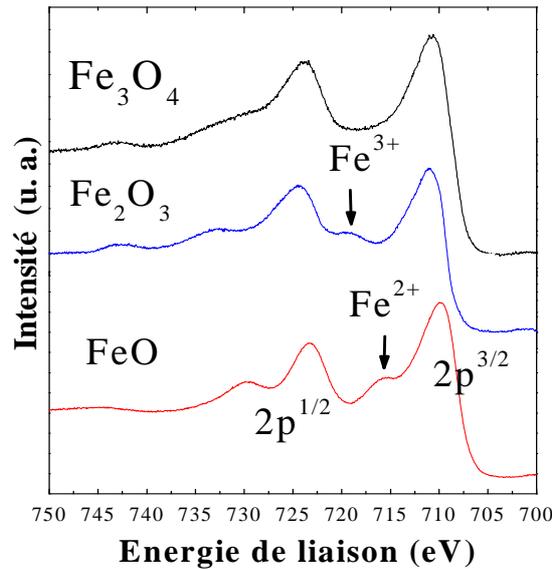


FIGURE 2.8 – Spectres XPS de référence pour des raies $2p$ du fer correspondant à différents états d'oxydation.

Les techniques de caractérisations *in situ* disponibles dans notre bâti sous ultravide nous permettent donc d'obtenir des informations très précieuses sur les propriétés structurales et chimiques des films avant leur exposition à l'air. Alors que l'analyse RHEED nous donne des informations indispensables sur la structure des films en surface, les études par spectroscopies Auger et XPS sont essentielles pour déterminer la composition chimique des films.

2.3 Caractérisations structurales *ex situ*

D'autres caractérisations structurales *ex situ* (diffraction et réflectivité des rayons X, microscopie électronique à transmission) ont été réalisées afin d'étudier la structure et l'orientation cristallographique des films sur toute leur épaisseur.

2.3.1 Diffraction et réflectivité des rayons X

La qualité structurale des films de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 a été étudiée par diffraction de rayons X. La diffraction de rayons X est une technique de base utilisée en science des matériaux puisqu'elle permet une analyse non-destructive des différentes phases et orientations cristallographiques dans des films. Un diffractomètre 4 cercles a été utilisé pour les mesures effectuées dans le cadre de cette thèse, en collaboration avec Yun-Lin Zheng de l'INSP (CNRS UMR7588, Paris) et Bertrand Dupé au laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (UMR CNRS-Ecole Centrale Paris).

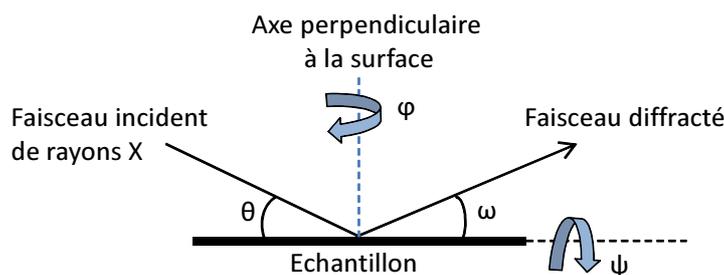


FIGURE 2.9 – Représentation schématique d’une mesure de diffraction des rayons X.

Pour obtenir des informations sur la structure des films, des spectres θ - 2θ ont été enregistrés en envoyant sur l’échantillon (sous un angle θ) un faisceau de rayons X filtré par un monochromateur, à une longueur d’onde de 0.15406 nm correspondant à la raie $K\alpha_1$ du cuivre. Une représentation schématique du principe de la mesure est indiquée sur la figure 2.9 : θ correspond à l’angle d’incidence du faisceau, ω à l’angle du faisceau diffracté, la rotation de l’échantillon autour de l’axe normal est caractérisée par l’angle φ tandis que l’angle ψ indique la rotation autour d’un axe dans le plan du film. Lors des mesures θ - 2θ (effectuées sur une plage d’angle 2θ allant de 5° à 85°), on se place en réflexion spéculaire (avec $\omega=\theta$). L’intensité du faisceau diffracté est alors maximale pour certaines valeurs d’angle θ correspondant aux conditions de diffraction de Bragg. Les ondes sont en effet réfléchies par les plans atomiques de l’échantillon et interfèrent de manière constructive pour des angles θ vérifiant la loi de Bragg ci-dessous :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.2)$$

dans laquelle d correspond à la distance entre les plans atomiques, θ est la position du pic sur le spectre de diffraction, λ la longueur d’onde des rayons X et n l’ordre de diffraction. La position des raies de diffraction sur les spectres θ - 2θ donne donc accès au paramètre de maille hors-plan du matériau. Nous avons également fait des scans appelés "rocking curves" en faisant varier l’angle ω autour du pic de Bragg à θ . La valeur de la largeur à mi-hauteur des pics ($\Delta\omega$) donne alors des informations précieuses sur la qualité monocristalline des films.

La réflectivité des rayons X est une autre technique utilisée pour caractériser l’épaisseur et la rugosité de films minces. Ces mesures correspondent à des spectres θ - 2θ enregistrés sous de très faibles angles d’incidence (inférieures typiquement à 7°). On observe alors la formation d’interférences entre les ondes incidentes réfléchies sur le dioptre air-film et les ondes réfractées transmises jusqu’à l’interface film-substrat puis réfléchies. Cela se traduit par des oscillations d’intensité, dont la période dépend de l’épaisseur du film. Le rayonnement incident ne peut pénétrer dans le matériau que lorsque son vecteur d’onde est

réel, c'est-à-dire lorsque l'angle d'incidence est supérieur à un angle critique (de l'ordre de 0.3°). En-dessous de l'angle critique, le faisceau est totalement réfléchi et on observe sur les spectres expérimentaux un plateau de réflectivité avant que les oscillations débutent pour des angles plus grands. La rugosité du film affecte aussi les mesures de réflectivité en provoquant une diminution de l'amplitude des oscillations par rapport à une couche plane. Les mesures de réflectivité ont été effectuées sur le réflectomètre du SPEC au CEA, en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre. Les spectres expérimentaux ont été simulés grâce au logiciel SimulReflec, développé par le laboratoire Léon Brillouin au CEA-Saclay pour simuler les mesures de réflectivité de rayons X et de neutrons [120]. Ce programme permet de calculer les spectres de réflectivité d'un échantillon modélisé par un empilement de couches, caractérisées par leur épaisseur, densité et rugosité. En ajustant ces paramètres de simulation pour reproduire les données expérimentales (en particulier la période des oscillations et leur amortissement), il est ainsi possible de connaître l'épaisseur et la rugosité des films étudiés.

2.3.2 Microscopie électronique à transmission

La qualité structurale des films minces épitaxiés de $MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$ a été étudiée par microscopie électronique à transmission en haute résolution (HRTEM) par C. Gatel et B. Warot-Fonrose au CEMES à Toulouse. Les observations ont été faites sur un microscope FEI Technai 200 kV, permettant une résolution de 0.12 nm, équipé d'un canon à émission de champ et d'un correcteur d'aberration sphérique, limitant les effets de délocalisation aux interfaces. Ces études TEM ont apporté des informations très précieuses sur la croissance épitaxiale des films ultraminces de ferrites, permettant leur optimisation en vue de leur intégration dans des dispositifs de filtrage de spin. Nous avons en particulier pu étudier :

- la structure des films (qualité cristalline, rugosité, épaisseur),
- la présence de défauts structuraux, tels que des dislocations ou des parois d'antiphase,
- l'état de contrainte des couches épitaxiées,
- la qualité des interfaces mises en jeu selon les hétérostructures.

Très brièvement, la microscopie électronique à transmission permet, grâce à l'utilisation de correcteurs d'aberration, d'atteindre la résolution atomique et ainsi de faire des images en haute résolution de la structure cristalline des films, avec des grossissements allant jusqu'à 10^6 . Le mode image haute résolution permet ainsi d'étudier la structure des films et de distinguer des défauts à l'échelle atomique. Cette technique offre aussi la possibilité de travailler en mode diffraction et donc d'étudier l'échantillon dans l'espace réciproque afin d'analyser sa structure cristallographique. Dans un microscope

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

électronique à transmission, les électrons sont émis par un canon puis accélérés par une source de haute tension comprise entre 200 et 400 kV. Une série de lentilles magnétiques permet ensuite de traiter le faisceau et de le focaliser sur l'échantillon.

Préparation des échantillons :

Avant de faire des mesures, il faut préparer les échantillons de façon à ce qu'ils soient transparents au faisceau d'électrons. Autrement dit, les échantillons doivent être coupés et polis pour obtenir des couches minces de quelques dizaines de nanomètres. Tous les échantillons observés par microscopie TEM pendant cette thèse ont été préparés en coupe transverse. Cette préparation fait intervenir les étapes suivantes :

- Deux fines lamelles de l'échantillon sont découpées à l'aide d'une scie à fil diamanté, puis collées face contre face.
- L'ensemble est débité en tranches d'environ 500 μm d'épaisseur.
- L'échantillon est aminci mécaniquement jusqu'à 40 μm par un papier abrasif. Cette étape est très sensible à la nature du substrat. Comme l'alumine, utilisé comme substrat pour nos échantillons, est un matériau très dur, il a fallu utiliser du papier diamanté pour l'amincissement.
- L'échantillon est monté sur une grille qui sera utilisée dans le microscope, puis il est aminci à l'aide d'un faisceau d'ions.
- L'amincissement à l'argon est arrêté lorsque l'échantillon est percé. L'observation se fera alors en zone de bord de trou.

Certains échantillons élaborés dans le cadre de cette thèse présentent une sous-couche de platine. Dans ce cas, leur préparation pour les observations TEM n'a pas été facile car les vitesses d'amincissement (lors de l'attaque aux ions) sont vraiment différentes entre le platine et les oxydes. Ainsi quand le platine est mince, les oxydes sont quasiment amorphisés. Pour voir les couches d'oxydes, il faut alors aller dans des zones plus épaisses où le platine n'est pratiquement plus transparent. C'est pour cette raison que la plupart des études TEM qui seront présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sur des couches déposées directement sur saphir.

Analyse des contraintes par la méthode GPA (*Geometric Phase Analysis*) :

En plus des propriétés structurales, les images TEM en haute résolution apportent également de riches informations sur les propriétés mécaniques des films, qu'il est possible d'extraire par des techniques de traitement d'images. La méthode d'analyse de phase géométrique (GPA) [121] permet de visualiser les états de contraintes et d'obtenir les champs de déformations locales dans un film à partir de ses images HRTEM. L'image de phase est obtenue à partir de l'image de base par de nombreux traitements mathématiques basés sur des transformations de Fourier, donnant des informations sur la périodicité de la structure et l'orientation de l'échantillon. Par sélection de certaines tâches de diffraction,

puis transformation de Fourier inverse, il est possible d'obtenir une image de phase qui reflète les déplacements des plans atomiques sélectionnés. Cette méthode est très utilisée pour étudier des champs locaux de contraintes, liés à des défauts tels que des dislocations ou des parois d'antiphase. La méthode GPA permet également d'analyser les contraintes dans des structures épitaxiées. Cette méthode se révélera très utile pour étudier le mode de croissance de nos films de ferrites et obtenir des informations précieuses sur leur état de contrainte.

2.4 Caractérisations magnétiques

L'étude et l'optimisation des propriétés magnétiques des films minces de ferrites a constitué une grande part de ce travail de thèse. Plusieurs techniques de mesure ont donc été utilisées afin de sonder les propriétés magnétiques des films à différents niveaux :

- La magnétométrie VSM a permis de caractériser à l'échelle macroscopique le magnétisme des films, à partir de mesures de cycles d'hystérésis.
- La spectroscopie d'absorption et le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X sont des techniques qui ont donné accès au magnétisme local des ions et à leur environnement, fournissant des informations très précises sur l'ordre cationique dans les films et sur la contribution des différents atomes aux moments magnétiques globaux (en différenciant moments de spin et moments orbitaux).
- La spectromicroscopie XMCD-PEEM a été très utile pour imager les domaines magnétiques dans les films de ferrites.

2.4.1 Magnétométrie VSM

A l'échelle macroscopique, un matériau magnétique est caractérisé, entre autres, par son cycle d'hystérésis correspondant à la mesure de l'aimantation du matériau en fonction d'un champ magnétique appliqué. Pour un matériau ferro- ou ferrimagnétique, un cycle d'hystérésis s'analyse essentiellement par trois grandeurs (fig. 2.10(a)) : le champ coercitif (H_c), l'aimantation à saturation (M_s) et l'aimantation rémanente (M_r).

La magnétométrie VSM (*Vibrating Sample Magnetometry*) nous a permis d'accéder aux propriétés magnétiques des films minces, par des mesures de cycles d'hystérésis à différentes températures. Cette méthode présente l'avantage d'être beaucoup plus rapide que d'autres techniques de magnétométrie telles que le SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*).

Principe : Le magnétomètre VSM comporte un électroaimant ou une bobine supraconductrice qui génère un champ magnétique H . Le principe de la mesure consiste à faire vibrer verticalement à une fréquence f et avec une amplitude constante un échantillon

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

magnétique placé au centre du bobinage de mesure. En vibrant périodiquement dans l'entrefer, l'échantillon de moment magnétique μ crée une tension induite V qui est reliée au flux magnétique produit ϕ par la relation suivante :

$$V = -\frac{d\phi}{dt} \quad (2.3)$$

Cette tension induite est mesurée par des bobines de détection. Le flux ϕ est relié par le théorème de réciprocité au champ magnétique B créé par un courant fictif I circulant dans les bobines de détection :

$$\phi = \left(\frac{B}{I}\right)\mu \quad (2.4)$$

A partir de la tension V mesurée, on accède donc au moment magnétique μ de l'échantillon en fonction du champ magnétique B . Cette technique permet ainsi de tracer les cycles d'hystérésis des échantillons.

Dispositifs expérimentaux :

Nous disposons au laboratoire d'un magnétomètre VSM fonctionnant à température ambiante (fig. 2.10(b)), équipé de bobines en cuivre qui permettent d'appliquer un champ magnétique allant jusqu'à 2.2 T. Cet appareil offre une sensibilité de 10^{-9} A.m² et comporte un système de rotation qui permet d'effectuer des mesures angulaires dans le plan des films et hors plan, afin de caractériser leur anisotropie magnétique. Ce magnétomètre VSM a servi à faire les caractérisations systématiques des échantillons à température ambiante.

Le laboratoire a également acquis en 2009 un module VSM, qui peut s'intégrer à l'appareil de mesure PPMS (*Physical Properties Measurement System*) (fig. 2.10(c)). Ce système nous a permis de mesurer des cycles d'hystérésis dans le plan avec des champs magnétiques allant jusqu'à 7 T grâce à des bobines supraconductrices, et dans une large gamme de températures (de 1.9 K à 400 K). Cet appareil a été très utile pour étudier les propriétés magnétiques des films à basse température.

Traitement des données :

Afin de mesurer des valeurs correctes de moments magnétiques, il faut effectuer une calibration en utilisant une pastille de nickel de référence, fournie avec l'appareil, dont le moment magnétique est connu. Lors du traitement des données, il faut également extraire du signal magnétique mesuré, la contribution du film. En effet, le signal magnétique brut est la somme des signaux provenant de la couche, du substrat, de la canne en pyrex et du scotch qui sert à fixer l'échantillon. Ces trois derniers signaux donnent une pente diamagnétique qu'il faut soustraire au signal mesuré pour obtenir uniquement le signal magnétique du film. Ensuite, à partir des mesures de moments magnétiques (qui

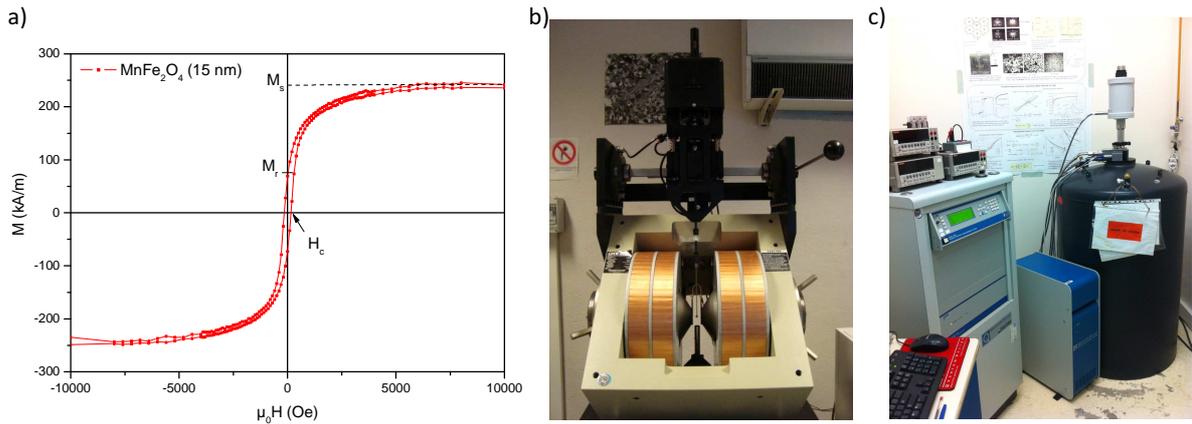


FIGURE 2.10 – (a) Exemple de cycle d’hystérésis dans le plan d’un film de MnFe_2O_4 (15 nm) déposé sur substrat de saphir, caractérisé par ses valeurs de champ coercitif (H_c), d’aimantation à saturation (M_s) et d’aimantation rémanente (M_r). (b, c) Photographie des appareils VSM dédiés aux caractérisations magnétiques à température ambiante (b) et à basses températures (c).

s’expriment en A.m^2) et des dimensions des échantillons, il est possible de connaître l’aimantation des films (en A.m^{-1}), c’est-à-dire le moment magnétique par unité de volume. C’est en effet l’aimantation qui est la grandeur physique intéressante et intrinsèque des matériaux.

2.4.2 Spectroscopie d’absorption et dichroïsme magnétique circulaire des rayons X : XAS et XMCD

La spectroscopie d’absorption et le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X sont des techniques offrant une sélectivité chimique et orbitale, qui nous ont permis de caractériser l’environnement local des différents atomes présents dans les films de ferrites. En exploitant la polarisation de la lumière, nous avons également pu obtenir de précieuses informations sur les propriétés magnétiques des couches minces.

2.4.2.1 Spectroscopie d’absorption des rayons X : XAS

La spectroscopie d’absorption des rayons X (XAS, *X-ray Absorption Spectroscopy*) consiste à mesurer le coefficient d’absorption d’un matériau en fonction de l’énergie des photons incidents, produits par rayonnement synchrotron. L’énergie des photons incidents est sélectionnée par un monochromateur et varie de quelques centaines d’eV à quelques dizaines de milliers d’eV dans le domaine des rayons X. Le signal d’absorption peut être mesuré par plusieurs méthodes. Nos expériences ont été réalisées en mode TEY (*total electron yield* ou *rendement total d’électrons*), c’est-à-dire en mesurant le courant résultant de l’éjection par l’échantillon de tous les électrons excités.

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

L'absorption de rayons X induit dans le matériau des transitions électroniques à partir de niveaux de cœur, à des énergies caractéristiques des éléments chimiques. La sélectivité chimique permise par cette technique est donc un atout considérable pour l'étude des matériaux. En effet, les valeurs des énergies des seuils d'absorption mesurées reflètent la composition chimique de l'échantillon. Cette technique permet aussi de différencier des atomes présentant des degrés d'oxydation différents, comme par exemple les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les ferrites, puisque l'augmentation du degré d'oxydation induit un décalage des seuils d'absorption vers les plus hautes énergies.

L'absorption des rayons X présente également une sélectivité orbitale puisque seules certaines transitions sont autorisées par les règles de sélections dipolaires. Ainsi, les seuils d'absorption K correspondent par exemple à des transitions d'un état $1s$ vers des niveaux p vacants. Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les seuils d'absorption $L_{2,3}$ correspondant aux transitions d'électrons $2p$ vers des niveaux d ou s vacants. Les seuils $L_{2,3}$ des ions de transition $3d$ (tels que Mn, Fe, Co, Ni) correspondent ainsi aux transitions de $2p^6 3d^n$ vers $2p^5 3d^{n+1}$. Le couplage spin-orbite dû au trou créé sur la couche $2p$ induit une levée de dégénérescence et sépare les niveaux $2p$ de cœur en $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, ce qui est à l'origine de la séparation des seuils L_2 et L_3 sur le spectre d'absorption. Aux seuils $L_{2,3}$ des éléments de transition, ce sont essentiellement les niveaux d qui sont sondés. Comme ceux-ci sont très sensibles au champ cristallin, la forme des spectres d'absorption dépend de la géométrie du site de l'atome absorbeur. Ainsi, l'analyse des seuils $L_{2,3}$ des éléments (Fe, Mn, Ni et Co dans les systèmes que nous avons étudiés) permet de déterminer la répartition des différents cations dans les sites octaédriques et tétraédriques de la structure spinelle.

Calculs multiplets :

La forme des spectres d'absorption aux seuils $L_{2,3}$ dépend de plusieurs paramètres : la configuration des états $3d$ occupés, le champ cristallin, le couplage spin-orbite, les interactions électron-électron et l'hybridation des électrons $3d$ avec les autres électrons de valence. Il est possible de simuler la structure des spectres en utilisant la théorie des multiplets [122], qui prend en compte des états multi-électroniques des configurations atomiques initiales ($p^6 d^n$) et finales ($p^5 d^{n+1}$). La contribution des différents cations peut ainsi être calculée pour une valence et une position interstitielle données. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé les spectres élémentaires calculés par Marie-Anne Arrio et Philippe Saintavit (IMPMC, Paris) et nous en avons fait des combinaisons linéaires afin de reproduire au mieux les spectres expérimentaux. Des informations plus précises sur la méthode des calculs multiplets employée par M-A. Arrio et P. Saintavit peuvent être trouvées dans le manuscrit de thèse de S. Brice-Profeta [123].

2.4.2.2 Dichroïsme magnétique circulaire des rayons X : XMCD

En utilisant une source de lumière polarisée, la spectroscopie d'absorption des rayons X permet en plus d'étudier les propriétés magnétiques locales des matériaux. Cela se fait en mesurant le signal dichroïque, c'est-à-dire la variation de l'absorption avec la direction de polarisation de la lumière. Le dichroïsme, qui est lié à une brisure de la symétrie sphérique des orbitales électroniques, peut avoir deux origines :

- L'anisotropie du champ cristallin induit une variation de l'absorption avec la direction du vecteur de polarisation par rapport aux axes cristallins du matériau. Cela peut se produire pour une polarisation linéaire de la lumière, et on parle alors de dichroïsme linéaire naturel [124].
- Un champ magnétique local brise la symétrie. Dans les matériaux magnétiques, l'absorption peut dépendre de l'orientation de la polarisation linéaire de la lumière par rapport au champ magnétique local, on parle alors de dichroïsme magnétique linéaire des rayons X (XMLD) (rencontré dans les matériaux antiferromagnétiques). Dans les matériaux ferro- ou ferrimagnétiques, l'absorption dépend du signe de la polarisation circulaire de la lumière (droite ou gauche), on parle alors de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) [125]. Pour étudier les films minces de ferrites, nous avons donc fait des mesures d'absorption en polarisation circulaire.

Par définition, le signal XMCD à une énergie donnée correspond à la différence des coefficients d'absorption pour une polarisation circulaire droite et pour une polarisation circulaire gauche. Pour faire les mesures, on applique un champ magnétique dans la même direction que le vecteur d'onde des photons incidents. Le principe de la mesure est schématisé sur la figure 2.11(a).

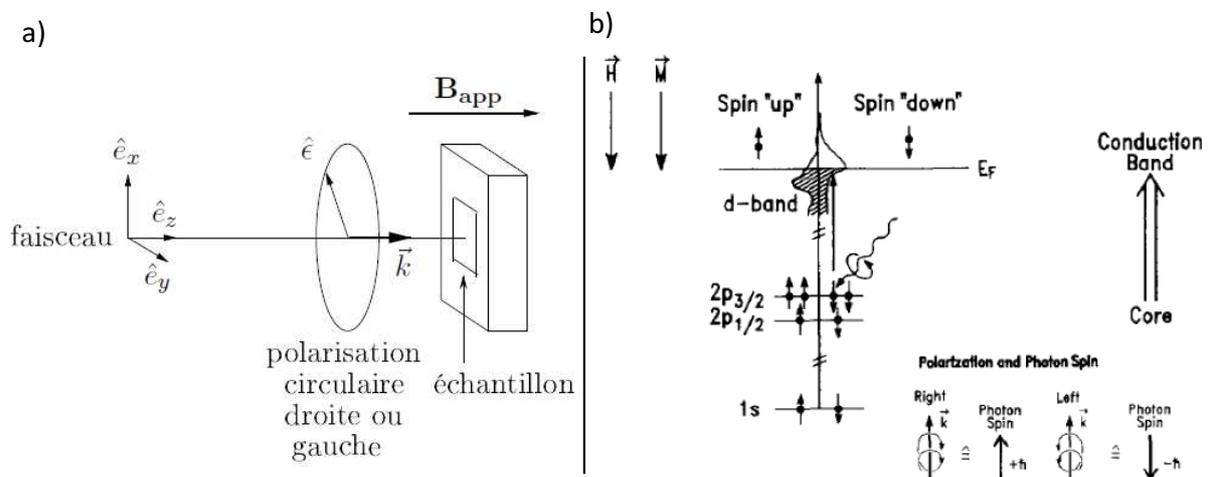


FIGURE 2.11 – (a) Géométrie des mesures XAS et XMCD. (b) Modèle à deux étapes expliquant l'origine du dichroïsme magnétique circulaire [126].

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

En plus de la sélectivité chimique et orbitale, l'absorption de rayons X en polarisation circulaire permet de sonder le moment magnétique des éléments. La figure 2.11(b) illustre le processus d'absorption en polarisation circulaire lors d'une transition aux seuils $L_{2,3}$ pour des métaux de transition $3d$. Cette représentation permet de comprendre l'origine du dichroïsme magnétique circulaire dans les matériaux magnétiques [126, 127, 128]. L'absorption de rayons X de polarisation circulaire droite (respectivement gauche) induit une excitation des électrons de spin " up " (respectivement " down ") des niveaux $2p$ vers des états d . Si le matériau possède une aimantation, les densités d'états des spins " up " et " down " sont différentes dans la bande d , qui joue un rôle d'analyseur de spin. Cela se traduit par un signal XMCD non nul.

Un exemple de spectres d'absorption de rayons X est donné sur la figure 2.12(a) aux seuils $L_{2,3}$ du fer, en polarisation circulaire droite et gauche. L'absorption isotrope est définie comme la moyenne de l'absorption mesurée pour les trois directions orthogonales de la polarisation (circulaire droite, circulaire gauche et linéaire). En l'absence de dichroïsme linéaire, on peut approximer l'absorption isotrope par la moyenne des absorptions en polarisation circulaire droite et gauche. C'est ce qui a été fait pour toutes nos mesures. L'absorption isotrope permet ensuite de normaliser le signal XMCD (fig. 2.12(b)).

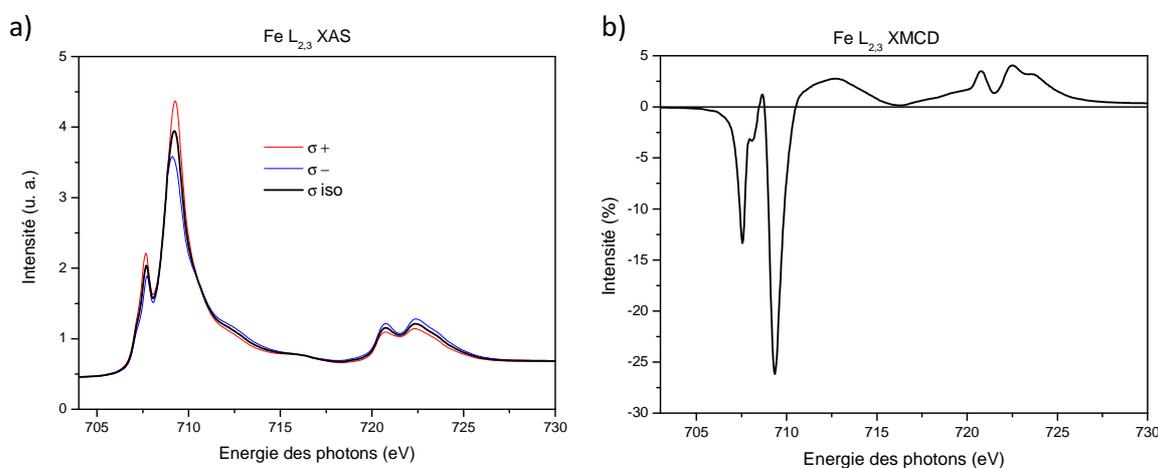


FIGURE 2.12 – Exemple de spectres aux seuils Fe $L_{2,3}$ pour une couche de 5 nm de $MnFe_2O_4$ déposée sur substrat de saphir. (a) Spectres d'absorption obtenus en polarisation circulaire droite (σ^+) et gauche (σ^-). Le spectre isotrope correspond à la moyenne des deux absorptions. (b) Spectre XMCD résultant de la différence entre les deux absorptions, normalisée par l'absorption isotrope.

Pour un atome donné dans un type de site, l'amplitude du signal XMCD est proportionnelle à la projection du moment magnétique total de l'atome sondé (somme du moment magnétique orbital et du moment de spin) dans la direction du champ appliqué. L'analyse des spectres XMCD permet ainsi d'étudier l'alignement entre les moments magnétiques de différents atomes, ou d'un même atome occupant différents sites. Ces mesures permettent

donc de sonder la nature des couplages magnétiques dans la structure spinelle de nos ferrites. Les spectres XMCD peuvent également être traités au moyen des calculs multiplets. Dans le cas de matériaux présentant plusieurs cations, dans différents sites, avec plusieurs valences, il est possible de déterminer l'ordre cationique en utilisant les calculs multiplets à la fois pour les mesures XAS et XMCD. C'est ce que nous avons fait pour l'étude des films minces de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 .

Règles de somme :

A partir des spectres XAS isotropes et XMCD expérimentaux, il est également possible de déterminer quantitativement le moment orbital (m_l) et le moment de spin (m_s) de l'atome sondé par application des règles de sommes. Nous ne présenterons pas ici le détail de cette méthode qui peut être trouvé dans les références [123, 129, 130, 131]. Moyennant certaines approximations, les intégrales des spectres XAS isotropes et XMCD aux seuils L_2 et L_3 permettent de calculer les contributions de m_l et m_s au moment magnétique total de l'atome.

Grâce à des mesures de spectroscopie d'absorption, de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X et à l'utilisation des calculs multiplets, nous avons pu caractériser de manière approfondie les films minces de ferrite. Nous avons ainsi obtenu des informations très précieuses sur l'état d'oxydation des différents cations, avec une meilleure précision que celle de la spectroscopie XPS. Ces expériences nous ont également permis d'étudier l'ordre magnétique des ferrites ainsi que l'arrangement des cations dans les sites de la structure spinelle. Cette information est tout à fait primordiale pour l'étude des films minces de ferrite puisque l'arrangement cationique détermine la structure électronique et par conséquent les propriétés électriques et magnétiques des matériaux.

2.4.2.3 Conditions expérimentales

Les mesures présentées dans cette thèse ont été faites aux seuils $L_{2,3}$ des éléments Fe, Mn, Ni et Co, à température ambiante, sur la ligne ID08 de l'ESRF (Julio Cezar, Nick Brookes). Nous sommes allés plusieurs jours à l'ESRF pour participer aux mesures faites sur les films de CoFe_2O_4 .

Les échantillons ont été exposés à un champ magnétique de 5 Tesla parallèle au vecteur d'onde des photons. Selon les mesures, le champ magnétique était appliqué soit perpendiculairement à la surface des films, soit en incidence rasante (selon un angle de 15°). Les spectres XAS et XMCD ont été enregistrés en utilisant une lumière polarisée circulairement avec un degré de polarisation proche de 100%, en mode rendement d'électrons (mode TEY, *total electron yield*) avec une profondeur sondée d'environ 5 nm, ce qui a permis de caractériser les couches ultraminces de ferrites sur toute leur épaisseur. Les

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

spectres XAS ont été enregistrés en changeant à la fois le signe de la polarisation des rayons X et le sens du champ magnétique, afin de minimiser les phénomènes de dérive. La pression de base était de 5.10^{-10} Torr. La résolution atteinte pour les spectres XAS était de l'ordre de 100 meV et celle pour les spectres XMCD d'environ 120 meV pour les seuils $L_{2,3}$ des éléments considérés.

2.4.2.4 Spectromicroscopie par photo-émission d'électrons : XMCD-PEEM

Nous avons également obtenu du temps de faisceau sur la ligne SIM (Loïc Le Guyader, Frithjof Nolting) du synchrotron SLS (Swiss Light Source) afin d'étudier la structure en domaines magnétiques des films de $MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$ par des mesures de spectro-microscopie XMCD-PEEM (*PhotoElectron Emission Microscopy*). Cette caractérisation des films s'avèrera très précieuse pour étudier leur potentiel en tant que barrières tunnel magnétiques et pour interpréter les résultats de transport polarisé en spin obtenus pendant cette thèse (chapitre 6).

Principe :

La spectromicroscopie X-PEEM (*X-ray PhotoElectron Emission Microscopy*) est une technique basée sur la spectroscopie d'électrons par rayons X et la microscopie électronique. Elle combine ainsi la sélectivité chimique de la spectroscopie et la résolution spatiale [132, 133]. Cette technique consiste à détecter les électrons photoémis d'une région de l'échantillon (résolution spatiale) suite à la désexcitation d'un niveau de cœur après absorption d'un photon à une énergie donnée (sélectivité chimique). En exploitant la polarisation de la lumière, il est possible de visualiser des domaines magnétiques. Les domaines antiferromagnétiques peuvent être sondés en utilisant un rayonnement polarisé linéairement. Dans ce cas, l'utilisation du dichroïsme magnétique linéaire (XMLD) peut permettre de remonter à l'orientation des domaines antiferromagnétiques. Le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) est quant à lui utilisé pour l'étude des domaines ferromagnétiques. Afin de caractériser la structure en domaines magnétiques des films minces de ferrites, nous avons combiné la sensibilité chimique de la technique de dichroïsme magnétique circulaire (XMCD) avec la résolution spatiale de la microscopie par photo-émission d'électrons (PEEM).

L'échantillon est exposé à un faisceau de rayons X monochromatique polarisé circulairement. Afin d'obtenir un bon contraste des images, nous avons d'abord mesuré les spectres d'absorption aux seuils $L_{2,3}$ des éléments Fe, Mn, Ni et Co afin de déterminer l'énergie à laquelle le contraste dichroïque est maximal. Deux images sont alors enregistrées à cette énergie, en polarisations circulaires droite et gauche. Le rapport des deux fournit une image, dite asymétrique, qui reflète la structure en domaines ferromagnétiques de l'échantillon. Un exemple d'image " magnétique " est représenté sur la figure 2.13 pour

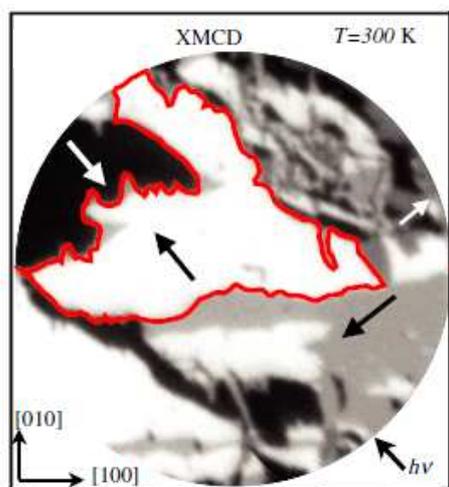


FIGURE 2.13 – Image de domaines magnétiques enregistrée au seuil L_3 du fer à température ambiante, pour 5 monocouches de fer d’après la référence [134].

un film de Fe. Les zones sombres et claires correspondent aux domaines où l’aimantation est respectivement orientée parallèlement ou anti-parallèlement à l’incidence de la lumière.

Conditions expérimentales :

La plupart des films analysés sur la ligne SIM ont été déposés sur une sous-couche conductrice de Pt afin de limiter les effets de charges. Les mesures ont été réalisées à la rémanence des films (c’est-à-dire sans appliquer de champ magnétique extérieur) et à température ambiante. Cette technique, basée sur le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X, est une technique sensible à la surface, permettant de sonder des épaisseurs de quelques nanomètres (typiquement 5 nm pour les films d’oxydes). De plus amples détails sur les caractéristiques techniques de la ligne SIM peuvent être trouvés sur le site internet de SLS [135].

2.5 Caractérisations électriques par AFM à pointe conductrice

En vue d’utiliser nos films minces de ferrites comme barrières tunnel, il a été nécessaire de caractériser leur comportement électrique. Pour cela, nous avons fait des mesures à l’aide d’un microscope à force atomique à pointe conductrice (CT-AFM, *Conductive Tip Atomic Force Microscope*) [136] à l’UMR CNRS/Thalès. Ces mesures ont permis de réaliser des cartographies électriques des films, d’étudier leur homogénéité et leurs caractéristiques courant-tension.

Les mesures ont été réalisées sur des films de ferrites déposés sur une sous-couche conductrice de platine. Les images ont été faites à température ambiante en mode contact

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

sur un AFM Nanoscope III de Digital Instruments par des mesures de courant dans une gamme 10^{-12} - 10^{-4} A, en appliquant une tension (pouvant varier de 0.1 à 10 V) entre la pointe AFM et l'électrode de Pt. Les pointes conductrices sont des pointes standard de Si_3N_4 (de constante de raideur comprise entre 2 et 50 N/m), avec un revêtement de diamant dopé au bore. Ces pointes ont une taille d'environ 100 nm en extrémité, avec des rugosités locales de l'ordre de 10 nm, définissant la résolution spatiale latérale des images.

Nous avons également étudié le comportement électrique des films ultraminces à plus basse température grâce à un AFM à pointe conductrice fonctionnant à 10 K. Ces mesures ont été faites par Karim Bouzehouane à l'UMR CNRS/Thalès.

2.6 Méthodes de mesure de la polarisation en spin du courant tunnel

Deux techniques ont été utilisées pour mesurer la polarisation en spin du courant tunnel à travers les barrières de ferrites, et ainsi étudier leur capacité de filtrage de spin. Nous avons fait des mesures de magnéto-résistance tunnel (en collaboration avec l'UMR CNRS/Thalès) à température ambiante en utilisant une contre-électrode magnétique de cobalt, dans des jonctions tunnel de taille nanométrique réalisées par la technique de nano-indentation par pointe AFM. Nous avons également fait des mesures de transport tunnel polarisé en spin, par la technique Meservey-Tedrow (en collaboration avec le laboratoire Francis Bitter Magnet au M.I.T.), qui nous ont permis d'accéder directement à la polarisation en spin du courant tunnel à très basse température dans des jonctions de taille micrométrique, en utilisant un film d'aluminium supraconducteur comme détecteur de spin. Ces deux principes de mesures ainsi que la préparation requise des échantillons sont présentés dans les deux parties suivantes.

2.6.1 Magnéto-résistance tunnel (TMR)

2.6.1.1 Préparation des jonctions tunnel magnétiques par nano-indentation

Les mesures de transport sont faites sur des jonctions de type $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}(20\text{ nm})/\text{Fer-rite}(111)(3\text{ nm})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1.5\text{ nm})/\text{Co}(15\text{ nm})/\text{Au}(80\text{ nm})$, en configuration CPP (*Current-Perpendicular-to-Plane*), c'est-à-dire en faisant passer le courant perpendiculairement au plan des films. Afin de réaliser les jonctions tunnel, les échantillons doivent donc être structurés par lithographie. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé la technique de nano-indentation pour définir des tailles de jonctions de l'ordre de $10 \times 10\text{ nm}^2$ [137]. Les jonctions ont été préparées par nano-indentation par l'équipe CNRS/Thalès.

2.6 Méthodes de mesure de la polarisation en spin du courant tunnel

Par rapport aux procédés classiques de lithographie optique, cette technique permet des étapes de lithographie plus rapides et plus simples, ainsi qu'une réduction significative de la taille des jonctions tunnel. La nano-indentation offre donc l'avantage de pouvoir sonder très localement les barrières tunnel et ainsi de limiter la contribution des défauts dans le transport à travers les films.

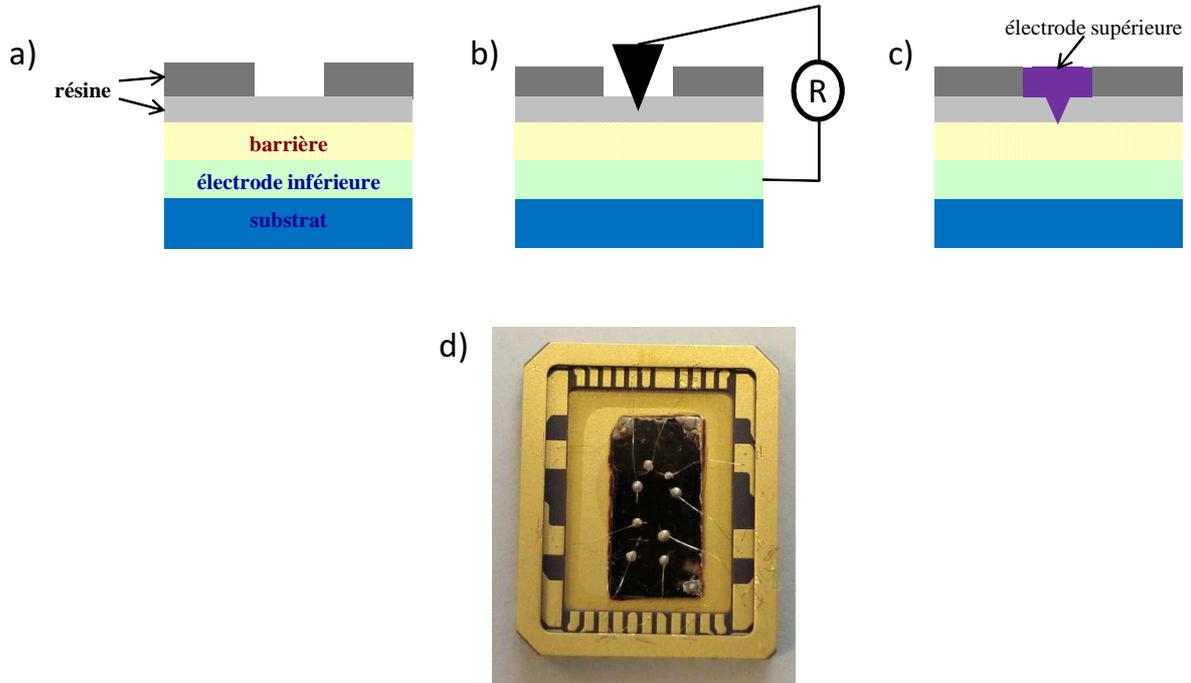


FIGURE 2.14 – Représentation schématique des étapes du procédé de nano-indentation permettant de définir des jonctions tunnel de taille nanométrique : (a) dépôt de résine, (b) indentation du trou, (c) dépôt de l'électrode supérieure. (d) Photographie d'un échantillon connecté pour les mesures de magnéto-résistance.

Avant de réaliser les jonctions, des cartographies électriques du système électrode-inférieure/barrière (α -Al₂O₃/Pt(20 nm)/Ferrite(111)(3 nm)/ γ -Al₂O₃(1.5 nm)) sont faites par AFM à pointe conductrice (comme décrit dans la partie 2.5) afin de mesurer la résistance des barrières. L'empilement α -Al₂O₃/Pt(20 nm)/Ferrite(111)(3 nm)/ γ -Al₂O₃ (1.5 nm) a été élaboré par MBE, comme décrit dans la partie 2.1. Ensuite, un film de résine d'une quarantaine de nanomètres d'épaisseur est déposé sur la surface de l'échantillon et traité thermiquement. Une autre couche de résine est alors utilisée pour définir des zones de 30 μm^2 (fig. 2.14(a)). Ensuite, l'échantillon est indenté par pointe AFM dans chaque emplacement. Cette étape est contrôlée en mesurant en temps réel la résistance entre la pointe et l'électrode inférieure (fig. 2.14(b)). Comme la résine est très isolante, la mesure donne une résistance très élevée tant qu'il y a de la résine entre la pointe AFM et la barrière. On arrête donc l'indentation lorsque la résistance atteint la valeur mesurée précédemment pour le système électrode-inférieure/barrière. De cette façon, la profondeur

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

du trou peut être contrôlée très précisément puisque la résistance baisse rapidement à mesure que la pointe se rapproche de l'électrode inférieure. Après indentation, le trou est élargi à une taille typique de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ par une courte exposition à un plasma d'oxygène. Cette étape permet également de nettoyer la surface de la barrière et ainsi d'assurer une interface de qualité entre la barrière et l'électrode supérieure (Co/Au), celle-ci étant cruciale pour les mesures de magnéto-résistance. L'électrode supérieure (Co(15 nm)/Au(80 nm)) est ensuite déposée par pulvérisation (fig. 2.14(c)).

2.6.1.2 Mesures de magnéto-transport

Une fois les jonctions tunnel magnétiques préparées, j'ai effectué les mesures de magnéto-transport à l'UMR CNRS/Thalès. Pour cela, les échantillons sont fixés sur un porte-échantillon (au moyen d'une résine qui est recuite), permettant de réaliser 10 contacts. On peut alors connecter l'électrode inférieure et les jonctions en utilisant une micro-soudeuse. La figure 2.14(d) représente une photographie d'un échantillon connecté, prêt à être mesuré. Les mesures de transport sont faites en configuration 2 pointes compte tenu des très hautes gammes de résistances des jonctions (de l'ordre du $M\Omega$ à température ambiante) par rapport à la piste de platine et aux contacts. Des tensions comprises typiquement entre 10 et 100 mV ont été appliquées, et les mesures de courant ont été faites au moyen d'un électromètre Keithley dans une plage allant du nanoampère au picoampère. Nous avons ainsi pu mesurer des résistances allant jusqu'à la dizaine de $G\Omega$. Les échantillons ont été connectés de façon à ce qu'une tension positive corresponde au passage du courant de l'électrode supérieure vers la piste de Pt. Les échantillons ont été introduits dans un cryostat à hélium permettant d'effectuer des mesures jusqu'à 2 K, avec un électroaimant pouvant appliquer un champ magnétique de 7 T. Les mesures ont pu être faites à des températures comprises entre 150 K et 300 K, les résistances des nano-jonctions étant trop élevées à plus basse température.

2.6.2 Technique Meservey-Tedrow

J'ai eu la chance d'aller à 3 reprises au M.I.T. pour participer à des mesures de transport tunnel polarisé en spin, utilisant la technique Meservey-Tedrow. Notre groupe bénéficie en effet d'une collaboration avec Jagadeesh S. Moodera du laboratoire Francis Bitter (projet PUF CEA-MIT) qui nous a permis de faire 3 séries d'expériences (de 2 semaines chacune). La technique Meservey-Tedrow a été développée dans ce laboratoire dans les années 1970 [21, 24, 138] et la grande expertise des scientifiques de ce groupe a donc été essentielle pour mener à bien les expériences. Ces mesures permettent d'accéder directement à la polarisation en spin d'un courant tunnel, grâce à une électrode supraconductrice d'aluminium qui sert d'analyseur de spin. Le principe physique de cette technique

a été présenté dans la partie 1.1.2.1 de ce manuscrit de thèse. La mesure de la polarisation en spin d'un courant tunnel repose sur la mesure du gap supraconducteur de l'aluminium et de l'asymétrie entre ses pics de conductance.

2.6.2.1 Préparation des jonctions tunnel supraconductrices

Afin de faire les mesures de transport tunnel basées sur la technique Meservey-Tedrow, il est nécessaire de préparer les échantillons et de définir des jonctions tunnel supraconductrices. Celles-ci ont été obtenues par différents dépôts à travers des masques. Nous avons tout d'abord élaboré par MBE au CEA des films pleine plaque de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}(20\text{ nm})/\text{Ferrite}(111)(3\text{ nm})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1.5\text{ nm})$ (comme décrit dans la partie 2.1). Les échantillons ont ensuite été apportés au M.I.T. pour être structurés en jonctions tunnel avec une électrode supraconductrice d'aluminium comme détecteur de spin. La qualité du film supraconducteur d'aluminium est tout à fait critique pour pouvoir réaliser les expériences de transport et le laboratoire Francis Bitter possède un précieux savoir-faire dans le dépôt de films d'Al de très bonne qualité. La préparation des jonctions tunnel supraconductrices Pt/Ferrite/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ a nécessité trois étapes (fig. 2.15(a)) :

1. *Définition d'une bande de 3 mm de large.* Le système Pt/Ferrite/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est gravé jusqu'au substrat de saphir pour définir une bande de 3 mm de largeur, par gravure aux ions argon en utilisant comme masque une lame de silicium.
2. *Définition de l'électrode inférieure.* Cette étape ainsi que la suivante ont été réalisées par Guoxing Miao dans le bâti d'évaporation du laboratoire Francis Bitter (photographie 2.15(b)). Le film de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est tout d'abord exposé à un plasma d'oxygène dans le but de nettoyer la surface de l'échantillon et d'assurer une bonne qualité de l'interface avec la couche d'aluminium qui sera déposée. Ensuite, un film amorphe d'alumine (de 8 nm d'épaisseur) est déposé par bombardement électronique (à une vitesse de 0.2 \AA/s), afin de définir la largeur de la jonction ($500\text{ }\mu\text{m}$) grâce à l'utilisation d'un masque. Ce dépôt permet également d'isoler le reste de l'échantillon.
3. *Dépôt de l'analyseur de spin.* L'échantillon est ensuite refroidi dans le bâti jusqu'à une température de 77 K à laquelle un film supraconducteur de 4.2 nm d'aluminium est déposé rapidement ($\sim 1\text{ \AA/s}$) à travers un masque. Ce dépôt permet de définir des bandes (de $200\text{ }\mu\text{m}$ de large) perpendiculaires à l'électrode inférieure. A la suite de ces deux étapes, on obtient 6 jonctions par échantillon (fig. 2.15(c)), de taille $500\times 200\text{ }\mu\text{m}^2$.

L'aluminium est ici utilisé comme analyseur de spin supraconducteur du fait de son faible couplage spin-orbite qui permet d'obtenir de grandes longueurs de cohérence (de l'ordre de 50 nm en films minces). A 4 nm d'épaisseur, les films d'aluminium déposés par

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

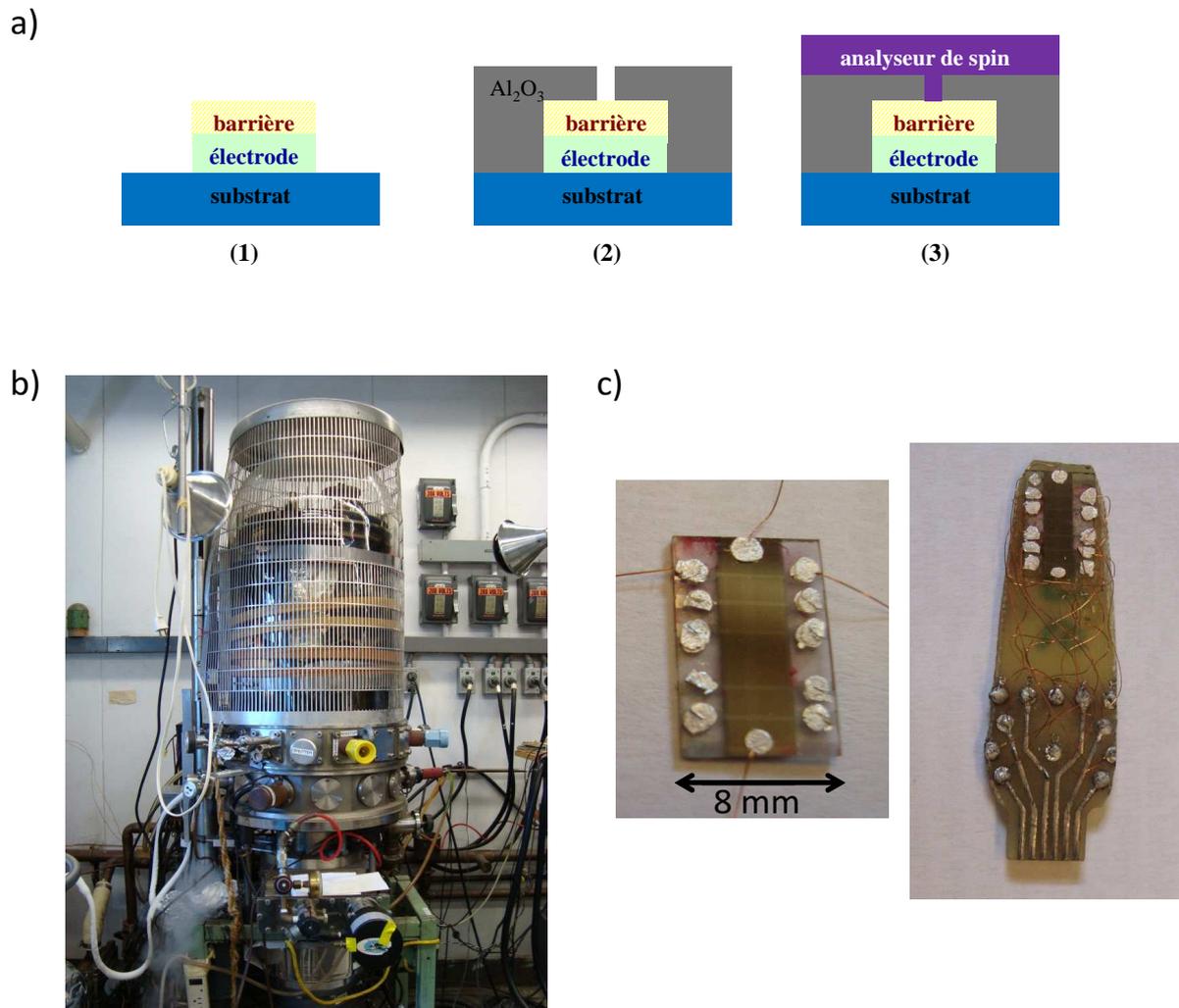


FIGURE 2.15 – (a) Représentation schématique des étapes de préparation des jonctions tunnel pour les mesures Meservey-Tedrow. Les électrodes inférieure et supérieure ont été définies par des masques. (b) Photographie de la chambre d'évaporation du laboratoire Francis Bitter (M.I.T.), utilisée pour le dépôt de l'électrode supraconductrice d'aluminium. (c) Photographies de deux échantillons (5 jonctions) préparés pour les mesures de transport. Celui de droite est connecté sur la carte de branchement et prêt à être introduit dans le cryostat. Les contacts sont faits par de l'indium et des fils de cuivre. La longue bande (de $500 \mu\text{m}$ de large) obtenue lors de l'étape (2) est clairement visible sur la photographie de gauche.

cette méthode sur nos barrières tunnel présentent de très bonnes propriétés supraconductrices, qui ont été essentielles pour pouvoir faire les mesures :

- Le champ critique dans le plan des films passe d'environ 0.01 T (pour Al massif) à 5 T (pour les films de 4 nm d'épaisseur).
- La température critique augmente de 1.18 K en volume à 2.3 K dans les films.

2.6.2.2 Mesures de magnéto-transport

Afin de mesurer précisément la polarisation en spin du courant tunnel, il est nécessaire d'obtenir des pics de conductance bien résolus lors des mesures de transport. Pour cela, nous avons fait les expériences à une température de 0.45 K, bien inférieure à la température critique de l'électrode supraconductrice d'aluminium (~ 2.3 K). L'échantillon a été fixé sur une carte de branchement (fig. 2.15(c)) et refroidi jusqu'à 0.45 K dans une enceinte à ^3He . Une photographie du montage expérimental et un schéma du cryostat sont représentés sur la figure 2.16. L'échantillon est tout d'abord placé dans l'enceinte à ^3He , qui est pompée puis remplie de gaz ^3He , au centre d'une bobine supraconductrice permettant d'appliquer un champ magnétique allant jusqu'à 8 T. Le cryostat possède une double enveloppe : un réservoir d'hélium liquide (^4He) qui entoure l'enceinte à ^3He , est lui-même entouré d'un écran rempli d'azote liquide. En baissant la pression de vapeur au-dessus du bain ^4He , la température peut être réduite à 1.3 K. Dans ces conditions, le gaz ^3He se condense dans l'espace échantillon. En pompant dans cette enceinte, l'échantillon est refroidi à une température de 0.4-0.5 K. Pour faire les mesures, un champ magnétique de l'ordre de 3 T doit être appliqué dans le plan du film d'Al. L'alignement doit être contrôlé très précisément afin d'obtenir des courbes de conductance exploitables. Des réglages très minutieux ont donc été nécessaires pour réaliser les mesures.

Des courbes de conductance dynamique ont été enregistrées en configuration 2 pointes, en appliquant une tension continue à travers la jonction, ainsi qu'une faible tension alternative (de l'ordre de $20 \mu\text{V}$). Le circuit électrique équivalent utilisé pour faire les mesures de conductance dynamique est schématisé sur la figure 2.16(b). Un amplificateur lock-in permet de mesurer la tension AC aux bornes d'une résistance en série et ainsi de détecter les variations du courant AC à travers la jonction. Nous avons ainsi pu mesurer directement des courbes de conductance $dI/dV(V)$.

La technique Meservey-Tedrow, qui utilise un détecteur de spin supraconducteur, est la méthode de mesure la plus directe de la polarisation en spin d'un courant tunnel. Nous avons vu qu'un détecteur de spin ferromagnétique peut aussi donner accès à la polarisation en spin du courant, par des mesures de magnéto-résistance dans des jonctions tunnel magnétiques (partie 1.1.2.2). Cette dernière méthode nécessite toutefois de connaître la polarisation d'un des films magnétiques. Par contre, elle a l'avantage de permettre des

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

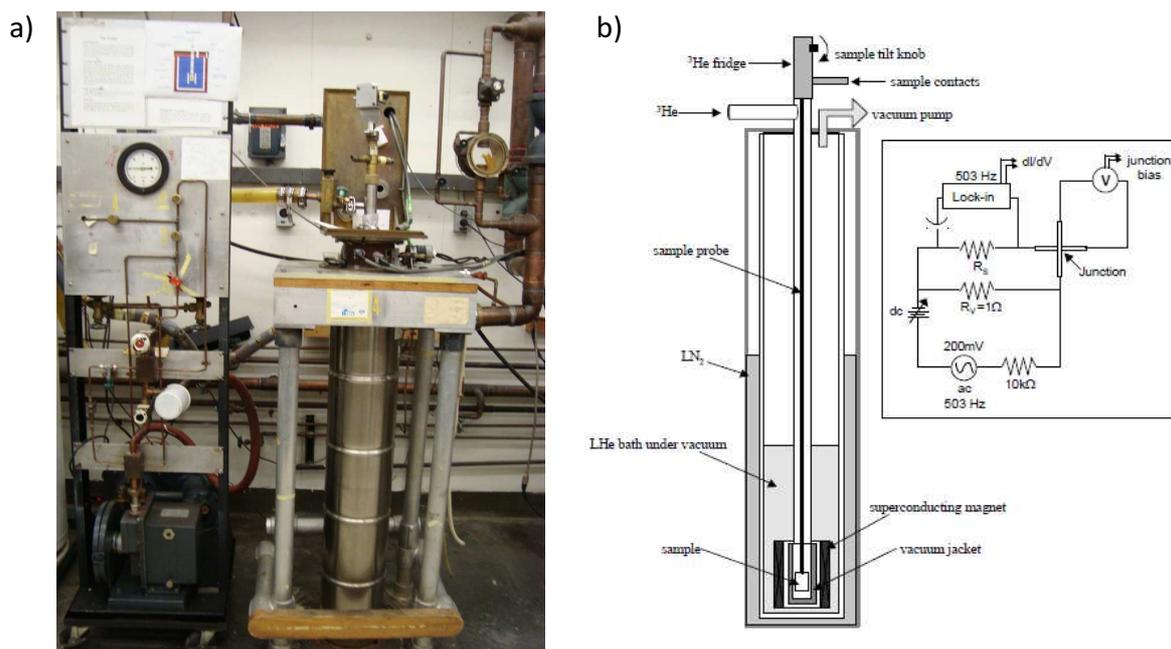


FIGURE 2.16 – (a) Photographie du dispositif expérimental pour les mesures de transport Meservey-Tedrow. (b) Représentation schématique du cryostat à ^3He permettant de refroidir les échantillons jusqu'à 0.45 K. Le schéma de droite montre le circuit électrique équivalent utilisé pour faire les mesures de conductance dynamique. Ces illustrations viennent de la référence [63].

mesures à température ambiante. Lors de ma thèse, j'ai donc utilisé ces deux techniques de mesures de polarisation en spin, directe et indirecte, à très basse température et à température ambiante (chapitre 6).

Chapitre 3

Caractérisations structurales et chimiques des couches ultraminces de ferrites

Ce chapitre présente une étude structurale et chimique détaillée des couches épitaxiales ultraminces de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$. Comme les propriétés électriques et magnétiques de ces oxydes de structure spinelle sont très sensibles à la présence de défauts chimiques ou structuraux, il a été indispensable de consacrer une grande part de ce travail de thèse à l'optimisation de la croissance des films minces jusqu'à des épaisseurs de quelques nanomètres. De nombreuses techniques ont été utilisées pour caractériser de manière approfondie les matériaux, tant d'un point de vue structural (RHEED, DRX, TEM) que chimique (spectroscopies Auger et XPS). Des expériences d'absorption et de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X réalisées sur rayonnement synchrotron nous ont permis de déterminer très précisément l'arrangement des cations dans les sites interstitiels (tétraédriques et octaédriques). Cette information est très utile puisque des calculs ont montré que l'ordre cationique influence grandement la structure de bande des matériaux, affectant par conséquent leur efficacité de filtrage de spin (par modification de la hauteur de barrière et du décalage en énergie des bandes de conduction selon la direction du spin). Pour pouvoir mesurer l'efficacité de filtrage des barrières de ferrites, il a été nécessaire d'introduire une électrode conductrice de platine ainsi qu'une barrière tunnel de Al_2O_3 pour assurer le découplage magnétique. Dans ce chapitre, nous présentons donc également les propriétés des couches minces déposées sur platine, ainsi que la croissance d'une barrière épitaxiale ultra-mince de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

3.1 Caractérisations *in situ* des films de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4

3.1.1 Analyse par diffraction RHEED

3.1.1.1 Croissance sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$

Les couches minces de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ ont été élaborées par MBE sur substrat de saphir comme décrit dans la partie 2.1. L'étude structurale des films commence dès le début de la croissance par l'analyse en temps réel des clichés de diffraction RHEED. Cela permet de suivre la croissance et d'ajuster les paramètres (flux des éléments Fe, Mn, Ni, Co et pression d'oxygène) afin d'obtenir des couches épitaxiées présentant la structure cristallographique voulue.

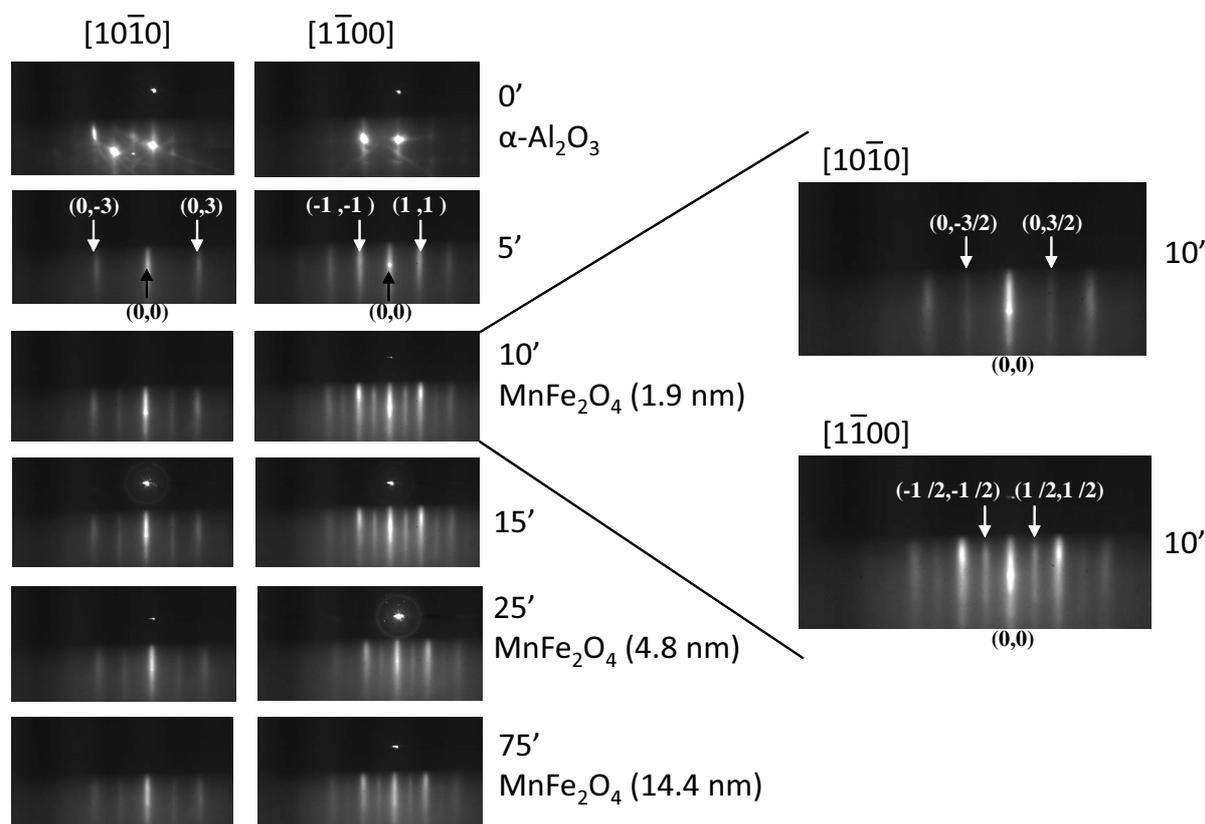


FIGURE 3.1 – Clichés de diffraction RHEED obtenus à différents stades de la croissance de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ selon les directions $[10\bar{1}0]$ et $[1\bar{1}00]$ du réseau réciproque hexagonal.

Les clichés de diffraction ont été étudiés selon les directions $[10\bar{1}0]$ et $[1\bar{1}00]$ du réseau réciproque hexagonal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$. La figure 3.1 présente les clichés de diffraction observés selon les deux directions pendant la croissance d'une couche de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$. Quelques instants après le début de la croissance, des tiges de diffraction apparaissent,

3.1 Caractérisations *in situ* des films de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4

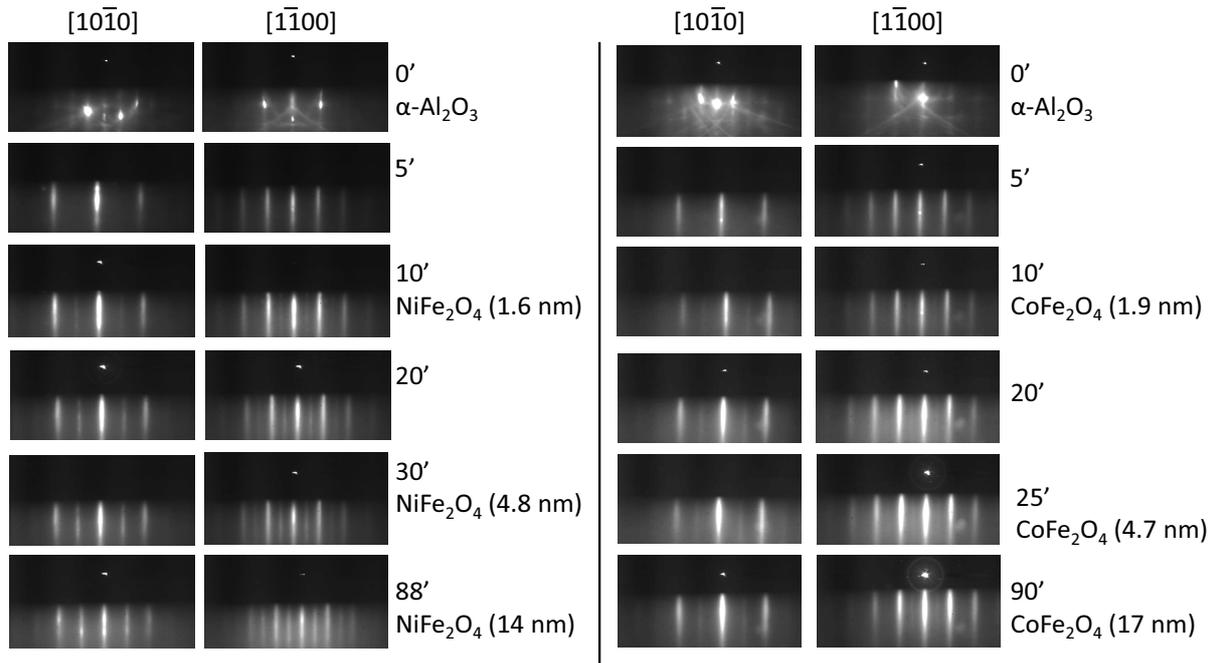


FIGURE 3.2 – Clichés de diffraction RHEED obtenus à différents stades de la croissance de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ (à gauche) et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ (à droite) sur substrat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$.

correspondant aux plans de type (0,1) et (1,1) du réseau cubique à faces centrées (cfc) de la structure spinelle. Cela signifie que dès les premiers instants, le mode de croissance est à deux dimensions. Des tiges intermédiaires du type (0, 3/2) et (1/2, 1/2) apparaissent ensuite au bout de 10 minutes, c'est-à-dire pour une épaisseur d'environ 2 nm (fig. 3.1 de droite). Ces clichés sont caractéristiques de la formation de la structure spinelle. Au cours de la croissance, les tiges intermédiaires persistent et s'intensifient, indiquant que le film conserve une structure spinelle avec un mode de croissance bidimensionnel (2D). Les couches minces de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ suivent le même mode de croissance, comme l'indiquent les clichés de diffraction de la figure 3.2.

Comme nous l'avons dit dans la partie 2.1, les conditions de croissance avaient été optimisées pour CoFe_2O_4 lors de la thèse de A. Ramos. Grâce à sa stabilité, CoFe_2O_4 peut être élaboré dans une large gamme de pression d'oxygène (entre 0.2 et 0.44 Torr). Nous avons constaté que la croissance de NiFe_2O_4 est assez similaire et permet également de varier les conditions d'oxydation sur une large plage. Par contre, la croissance de MnFe_2O_4 a été beaucoup plus délicate. Il a bien sûr fallu régler les flux des éléments pour obtenir la bonne stoechiométrie (comme pour NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4), mais pour MnFe_2O_4 le choix des conditions d'oxydation s'est révélé très critique pour obtenir la bonne phase cristallographique. En effet, la pression d'oxygène au début de la croissance doit être comprise entre 0.16 et 0.2 Torr pour obtenir rapidement les tiges spinelles. Une pression de départ trop faible provoque un mode de croissance tridimensionnel (3D), caractérisé

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

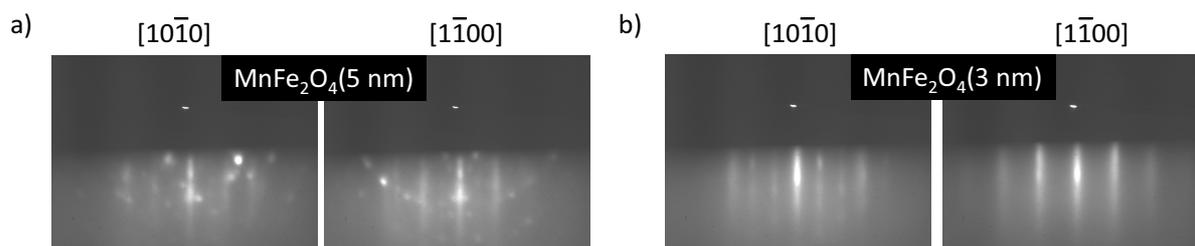


FIGURE 3.3 – Clichés de diffraction RHEED obtenus lors de la croissance de MnFe_2O_4 pour une pression d’oxygène trop faible (apparition de points en (a)) ou trop élevée (disparition des tiges du type $(1/2, 1/2)$ en (b)).

par l’apparition de points sur les clichés RHEED (fig. 3.3(a)). Une pression de départ trop élevée retarde considérablement la formation de la phase spinelle et peut même donner un mélange de phases en favorisant la formation de Fe_2O_3 (fig. 3.3(b)). Dans ce cas, on observe un dédoublement des tiges intermédiaires selon la direction $[10\bar{1}0]$ et une disparition des tiges du type $(1/2, 1/2)$ selon $[1\bar{1}00]$. Quand les tiges spinelles sont présentes, il est ensuite possible d’augmenter la pression d’oxygène jusqu’à environ 0.34 Torr sans dégrader les clichés de diffraction de nos films ultra-minces de MnFe_2O_4 . Toutes les études présentées dans la suite de cette thèse sur MnFe_2O_4 ont donc été faites sur des films obtenus dans cette gamme très restreinte de pressions d’oxygène.

3.1.1.2 Croissance sur Pt(111)

Nous avons ensuite introduit une sous-couche conductrice de platine de 20 nm d’épaisseur, nécessaire pour les mesures de transport à travers les barrières tunnel. La croissance des films minces de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 (111) sur buffer de platine est similaire à celle sur substrat de saphir avec néanmoins une apparition plus rapide de la phase spinelle sur platine, révélée par le suivi de la croissance en temps réel par RHEED. Les tiges intermédiaires de diffraction sont en effet déjà visibles après 5 minutes de dépôt, c’est-à-dire pour des épaisseurs de film correspondant à une cellule unité de la structure spinelle (de l’ordre de 8 Å) (fig. 3.4).

Cet effet positif du platine avait déjà été observé lors de la croissance d’oxydes, tels que CoFe_2O_4 [119] ou Fe_2O_3 [139], et avait été attribué à une réduction du nombre de défauts structuraux (dislocations, parois d’antiphase). Comme le comportement magnétique des ferrites est très sensible à leur qualité structurale, on s’attend donc à obtenir de meilleures propriétés magnétiques pour les films minces déposés sur Pt.

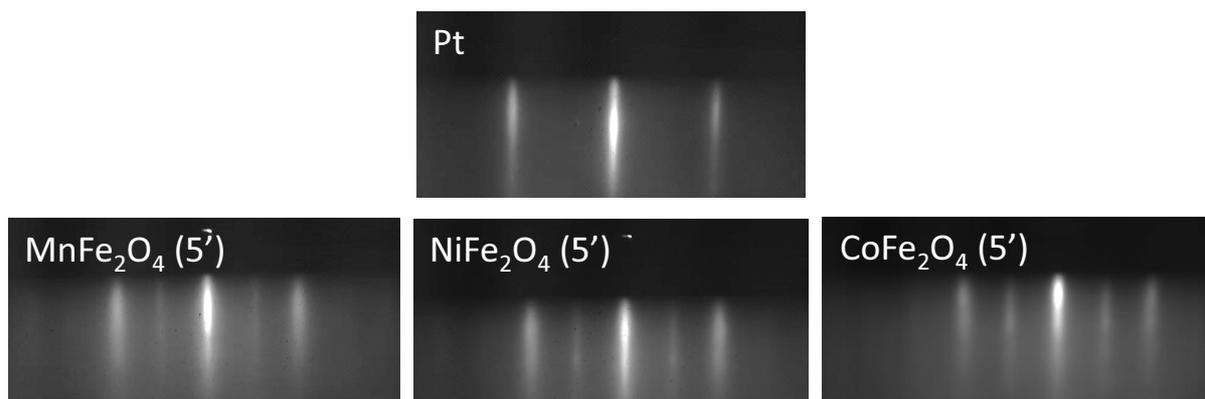


FIGURE 3.4 – Clichés de diffraction RHEED selon la direction $[10\bar{1}0]$ du réseau réciproque hexagonal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ pour le buffer de $\text{Pt}(111)$ et les films ultramincés de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ après 5 minutes de dépôt.

3.1.2 Caractérisations chimiques par spectroscopie XPS

La composition des couches minces de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ a été mesurée par XPS *in situ* juste après le dépôt. Cela a permis de caractériser l'état d'oxydation des films ainsi que leur stoechiométrie avant de les exposer à l'air. Une anode d'aluminium ($h\nu$ ($\text{Al K}\alpha$)=1486 eV) a été utilisée pour caractériser les films de MnFe_2O_4 alors qu'une anode de magnésium ($h\nu$ ($\text{Mg K}\alpha$)=1250 eV) a été nécessaire pour l'étude de CoFe_2O_4 et NiFe_2O_4 afin d'éviter la superposition entre les raies 2p du manganèse et du nickel avec les raies Auger du fer.

Pour connaître l'état d'oxydation des films, on s'est concentré sur l'étude des niveaux de coeur 2p des éléments Fe, Mn, Ni et Co puisqu'ils sont très sensibles à leur état d'oxydation. Les spectres XPS obtenus sur des couches de 5 nm d'épaisseur de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 sont représentés sur la figure 3.5. Concernant la raie Fe 2p, on observe un pic satellite bien défini à une énergie supérieure de 8 eV par rapport au pic Fe 2p_{3/2} (à 711 eV). Ce pic est caractéristique de la présence de Fe^{3+} . Notons néanmoins que l'étude de la raie Fe 2p par XPS ne donne qu'une information qualitative sur l'état d'oxydation du fer. Après optimisation des conditions de croissance, les ions Fe sont donc majoritairement de valence 3+ dans les trois types de films de ferrites.

Les raies 2p_{1/2} et 2p_{3/2} du manganèse sont à des énergies proches de celles observées pour MnO (2p_{3/2}~640.6 and 2p_{1/2}~652.2 eV) [140], ce qui suggère la présence de Mn^{2+} . De plus, on observe un pic satellite décalé d'environ 5 eV vers les plus hautes énergies par rapport au pic principal 2p_{3/2}. Cela est typique des systèmes présentant du manganèse 2+ [141, 142]. En raison du faible écart d'énergie entre les raies 2p_{3/2} de Mn^+ , Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+} , il est toutefois difficile de faire une étude précise de la valence du manganèse à partir des mesures XPS. Ainsi, on ne peut pas exclure pour l'instant la présence de Mn^{3+} dans nos films de MnFe_2O_4 . En effet, on devine un dédoublement du pic Mn

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

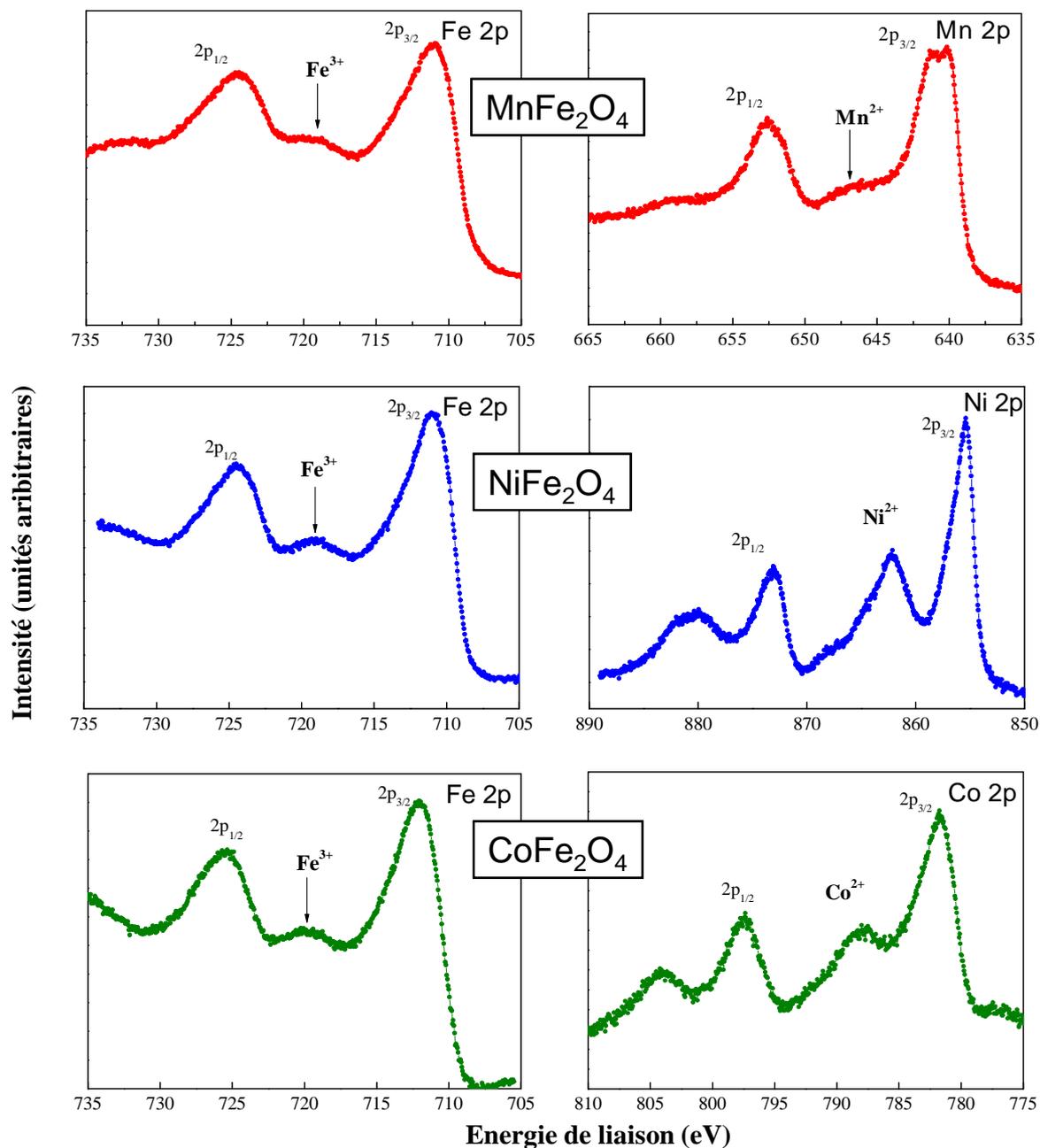


FIGURE 3.5 – Spectres XPS aux seuils Fe, Mn, Ni et Co 2p pour des films de 5 nm de MnFe₂O₄(111), NiFe₂O₄(111) et CoFe₂O₄(111) déposés sur α -Al₂O₃(0001).

3.2 Caractérisations *ex situ* des films de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4

$2p_{3/2}$ qui donne naissance à deux raies séparées d'environ 1 eV. Cela pourrait indiquer le caractère divalent du manganèse qui serait présent sous la forme Mn^{2+} (pic à ~ 640 eV) et Mn^{3+} (~ 641 eV) [143]. Cette indétermination sera levée grâce à des mesures XAS et XMCD (présentées dans la partie 3.4 de ce chapitre) qui confirmeront la valence 2+ du manganèse dans nos films de MnFe_2O_4 . La comparaison de la raie Co 2p avec des raies de référence pour différents états d'oxydation du cobalt [103] nous indique que le cobalt est majoritairement sous la forme Co^{2+} dans les films de CoFe_2O_4 . L'allure de la raie Ni 2p est aussi caractéristique du Ni^{2+} dans les couches de NiFe_2O_4 .

En comparant l'intensité des pics Fe 2p et Mn 2p, Ni 2p ou Co 2p, nous avons pu déterminer quantitativement la composition des films en modélisant les pics expérimentaux par des fonctions Pseudo-Voigt en utilisant une fonction standard de Shirley comme ligne de base. Dans tous les cas, nous avons mesuré la bonne stœchiométrie à une précision de $\pm 10\%$. Nous avons obtenu les proportions relatives correctes des différents éléments (c'est-à-dire 14, 28 et 58% de Mn (Ni ou Co), Fe et O).

Il est important de noter que les spectres XPS des couches ultraminces de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 sont identiques à ceux des couches plus épaisses, ce qui montre que la qualité chimique des films a été optimisée jusqu'à des épaisseurs très faibles, de quelques nanomètres.

Cette analyse par spectroscopie XPS a donc permis d'optimiser les paramètres de croissance des films ultraminces de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 afin d'obtenir les états d'oxydation voulus des cations et la bonne stœchiométrie. Néanmoins, cette technique ne donne pas accès à l'arrangement des cations dans les sites octaédriques et tétraédriques de la structure spinelle. Comme cet arrangement affecte la capacité de filtrage de spin des barrières de ferrite, il est indispensable de connaître précisément l'occupation des sites. Dans ce but, des mesures complémentaires de spectroscopie d'absorption X sur rayonnement synchrotron ont été faites et sont présentées dans la partie 3.4.

3.2 Caractérisations *ex situ* des films de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4

3.2.1 Diffraction et réflectivité des rayons X

Les propriétés structurales de nos couches minces de ferrite de Mn, Ni et Co déposées sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ ont été étudiées par réflectivité et diffraction X, ainsi que par microscopie TEM (partie 3.2.2). Les études réalisées *in situ* par diffraction RHEED avaient été nécessaires pour suivre la croissance des couches en temps réel. Afin d'analyser les films sur toute leur épaisseur, des mesures *ex situ* ont été faites par diffraction et réflectivité des rayons X.

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

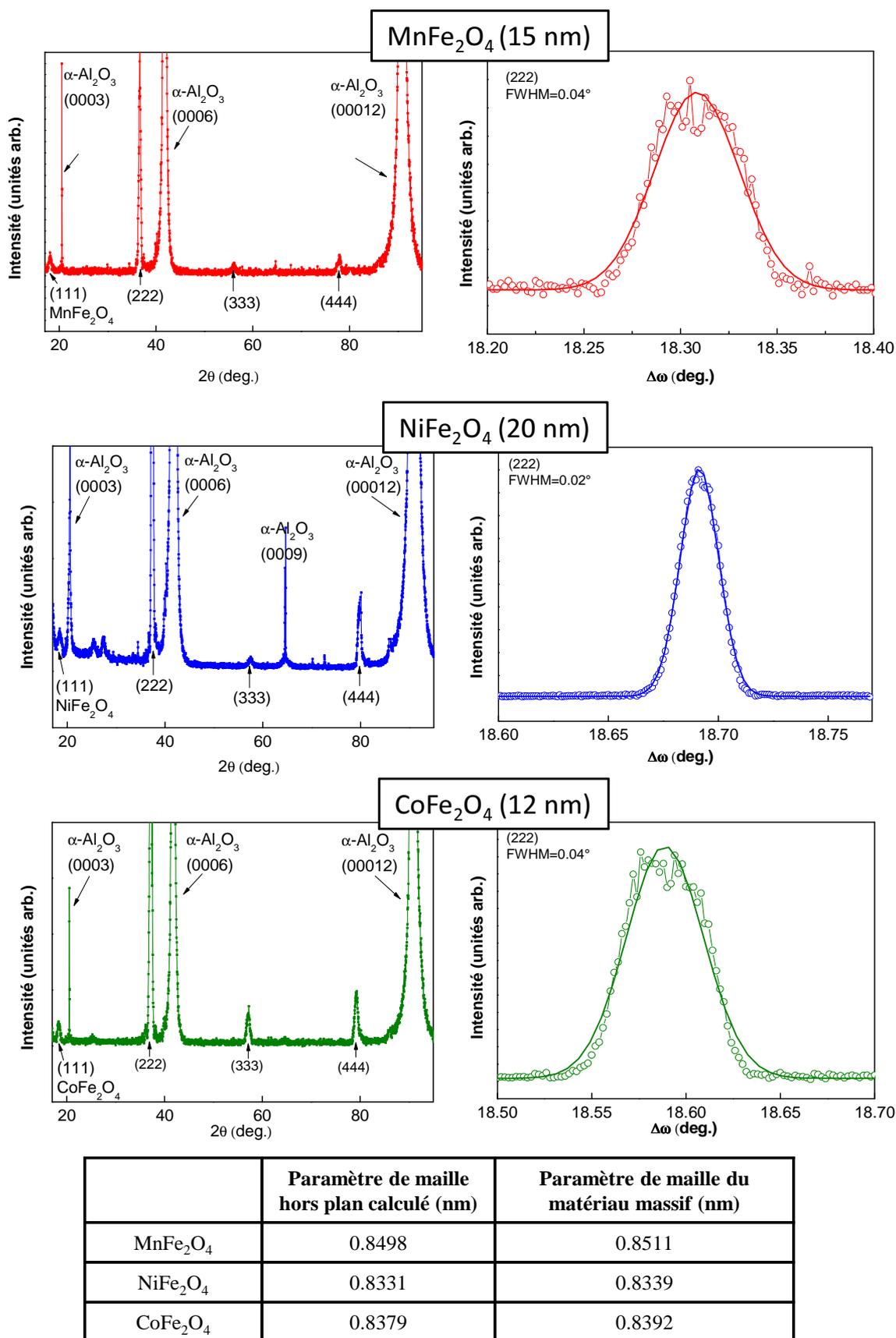


FIGURE 3.6 – Diffraction des rayons X pour des films minces de MnFe₂O₄(12 nm), NiFe₂O₄(20 nm) et CoFe₂O₄(15 nm). A gauche : spectres θ - 2θ . A droite : rocking curve de la raie (222). Tableau : paramètres de maille hors plan calculés d'après la loi de Bragg et comparaison avec les valeurs des matériaux massifs.

La qualité structurale des films de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 a été vérifiée tout d'abord par diffraction de rayons X (XRD). Les spectres θ - 2θ (fig. 3.6) ne présentent que les réflexions de type (111) et confirment donc le mode de croissance unidirectionnel des couches minces selon l'orientation (111) ainsi que l'absence de phase parasite. Les courbes de type "rocking curves" obtenues pour les raies (222) ont une largeur à mi-hauteur (FWHM) inférieure 0.1° , ce qui prouve la très bonne qualité monocristalline des films. La position des raies (111) et l'application de la loi de Bragg (équation 2.2) nous a permis de calculer le paramètre de maille hors plan des films. Pour les trois ferrites, le paramètre de maille trouvé est comparable à celui du matériau massif (fig. 3.6(d)). Les couches sont donc relaxées. Le désaccord de maille avec le substrat de saphir est en effet assez important : le sous réseau d'oxygène des ferrites est plus grand que celui de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ (d'environ 8 % dans le cas de CoFe_2O_4). On observe donc une relaxation des contraintes dès les premiers stades de la croissance. Les analyses RHEED en temps réel ont montré que les couches sont totalement relaxées à 2 nm d'épaisseur.

Des mesures de réflectivité de rayons X (XRR) ont aussi été réalisées sur les couches minces (fig. 3.7). En ajustant les paramètres de simulation, en particulier pour obtenir la bonne période des oscillations, il a été possible de déterminer l'épaisseur, la densité et la rugosité des films. Ces valeurs sont indiquées sur la figure 3.7 pour les trois types de films. Ces mesures d'épaisseur ont permis de vérifier la calibration des flux. De plus les densités et longueurs de diffusion (f et f_i) sont en accord avec les valeurs théoriques (densité de 1.36, $f=107.6$ fm, $f_i=9.32$ fm pour MnFe_2O_4). D'autre part, les rugosités des films sont très faibles, comme l'indiquaient les clichés RHEED.

La morphologie des films a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM). On observe sur la figure 3.8 l'image topographique d'un film de 5 nm de MnFe_2O_4 , réalisée en mode "tapping". Ces mesures ont révélé à nouveau la très faible rugosité de surface de nos couches ultraminces de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 avec une rugosité (rms) de l'ordre de 0.2 nm pour des épaisseurs de films de 5 nm. Cette valeur remarquablement faible rend donc possible l'intégration des films ultraminces dans des multicouches complexes, pour l'étude du filtrage de spin des couches de ferrites.

3.2.2 Analyse par microscopie électronique à transmission

La microstructure des films ultraminces de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 a été étudiée par microscopie électronique à transmission en haute résolution (HRTEM) par C. Gatel et B. Warot-Fonrose (CEMES, Toulouse). Plusieurs échantillons ont été observés et nous présentons ici quelques images caractéristiques. Des films de 5 nm d'épaisseur de MnFe_2O_4 déposés sur substrat de saphir ont été étudiés en section transverse (fig. 3.9). L'image (a) obtenue à faible grandissement démontre la grande homogénéité de la couche. Sur l'image

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

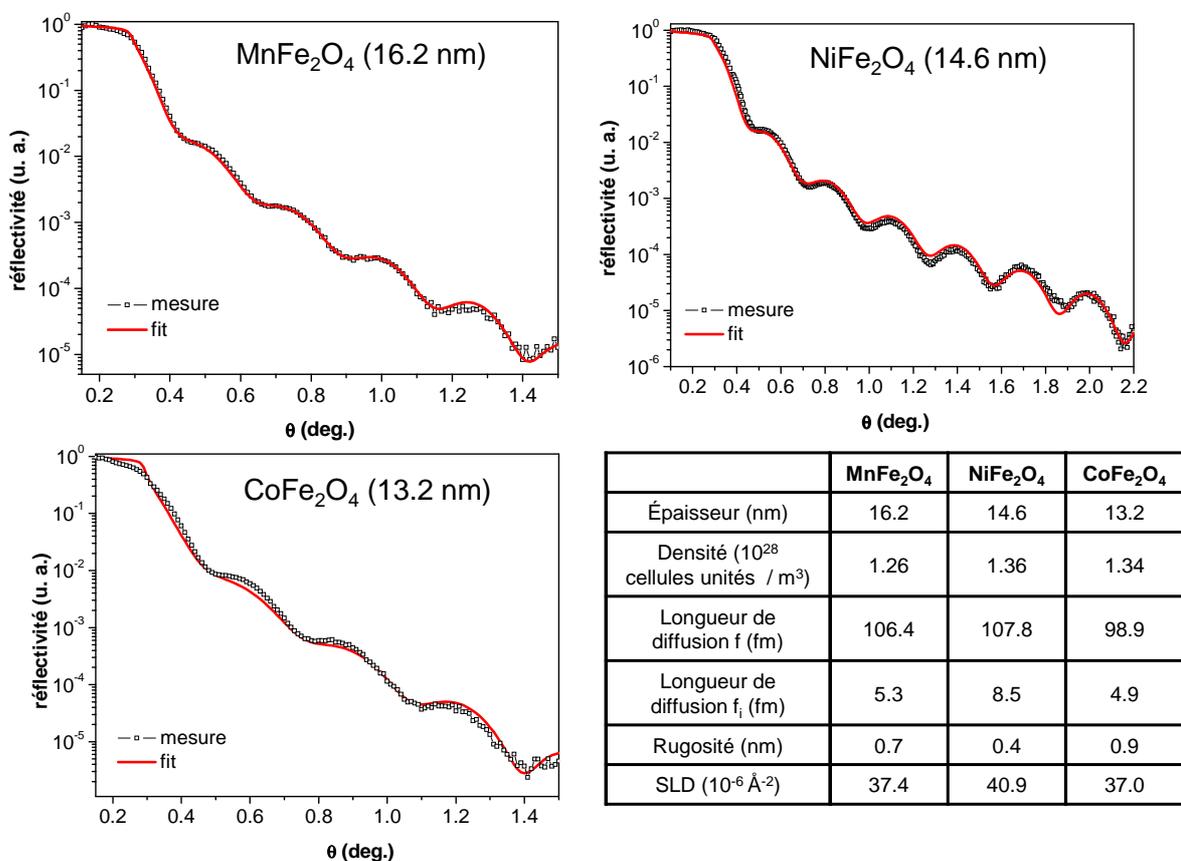


FIGURE 3.7 – Courbes de réflectivité des rayons X et simulations associées pour des films minces de MnFe₂O₄(16.2 nm), NiFe₂O₄(14.6 nm) et CoFe₂O₄(13.2 nm). Les paramètres de simulation utilisés sont indiqués dans le tableau (SLD : *scattering length density*).

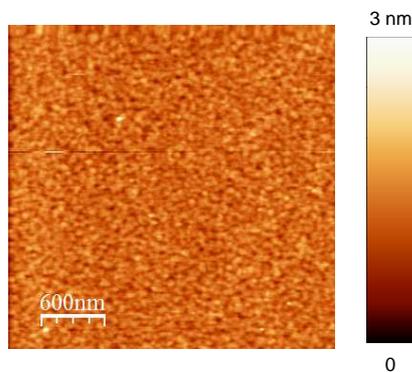


FIGURE 3.8 – Image AFM topographique (3μm×3μm) d'un film de MnFe₂O₄(5 nm) déposé sur α-Al₂O₃ présentant une rugosité rms de 0.2 nm.

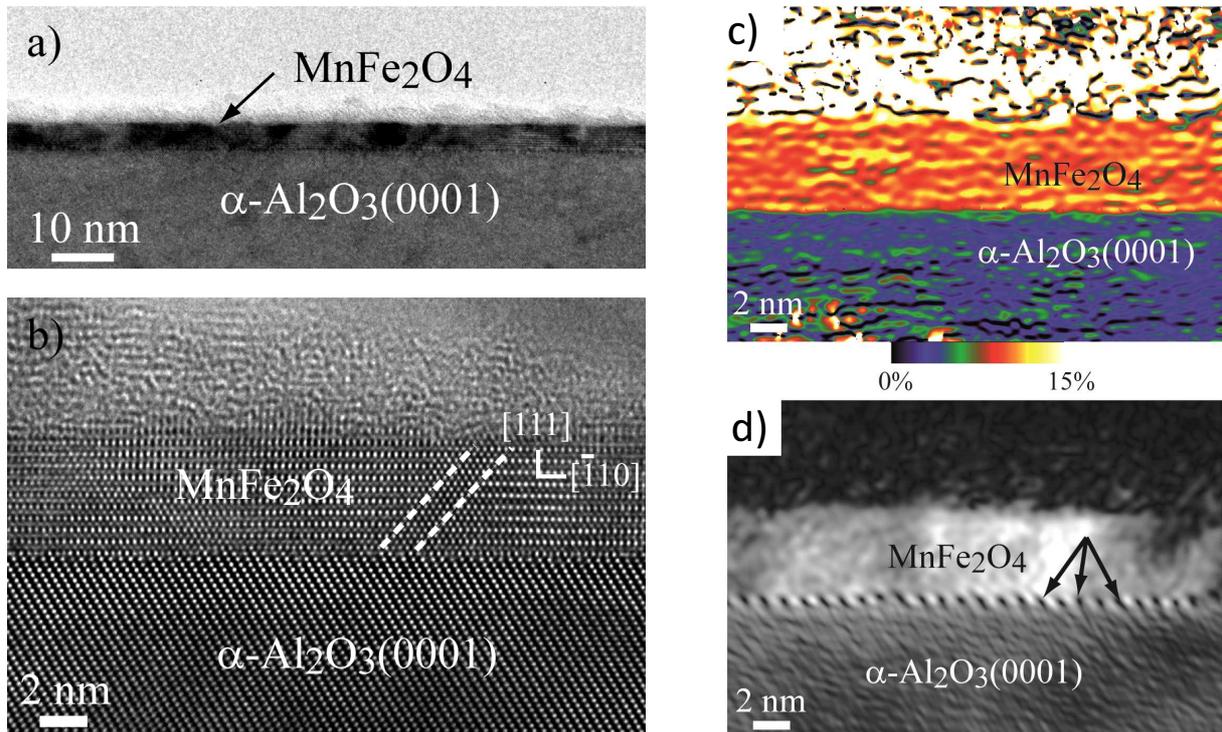


FIGURE 3.9 – Exemple de microscopie électronique en coupe transverse (la direction $[11\bar{2}]$ est perpendiculaire aux images) d'un film $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)(5\text{ nm})$. L'image (a) a été obtenue en faible grandissement alors que l'image (b) est à plus haute résolution. Les traits pointillés mettent en évidence une paroi d'antiphase. (c) Analyse GPA du champ des contraintes selon la direction de croissance dans un film $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)(5\text{ nm})$, confirmant l'état totalement relaxé de la couche de ferrite. (d) Image d'amplitude montrant le réseau des dislocations régulièrement espacées à l'interface substrat/film.

(b) en mode haute résolution, on identifie clairement les plans (111) parallèles à la surface du substrat. La très haute qualité épitaxiale de la couche ultramince d'oxyde est évidente et son interface avec le substrat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est parfaitement plane et abrupte. De plus, il n'y a aucune trace de phases parasites qui résulteraient de la formation d'oxydes de Fe et Mn autres que MnFe_2O_4 en début de croissance. Ces observations sont en accord avec l'étude RHEED en temps réel qui avait montré un mode de croissance à deux dimensions ainsi que la seule présence de la phase spinelle dès les premiers stades de la formation de l'oxyde, réalisé dans des conditions optimales d'élaboration.

Une cartographie des contraintes le long de la direction de croissance est représentée sur la figure 3.9. L'image (c) a été calculée à partir des images HREM en utilisant la méthode GPA (Geometric phase analysis [121]). Le film de MnFe_2O_4 présente une déformation de 14% par rapport au substrat, ce qui est très proche de l'écart de 13.5% attendu entre les plans (111) de MnFe_2O_4 et (0006) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, correspondant au désaccord entre les paramètres de maille. Ce résultat confirme donc l'état totalement relaxé des couches de ferrite de manganèse, qui avait déjà été observé lors des caractérisations par diffraction

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

de rayons X. La relaxation des contraintes s'accompagne d'un réseau de dislocations à l'interface substrat/film, qui est clairement visible sur l'image d'amplitude obtenue par la méthode GPA (fig. 3.9(d)). Ces dislocations régulièrement espacées proviennent du fort désaccord de maille entre MnFe_2O_4 et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

On observe sur la figure 3.9(b) la présence de l'un des défauts structuraux les plus courants dans les films minces épitaxiés de ferrites : les parois d'antiphase (APBs) (partie 1.4.4.1). Ces APBs ont été observées sur toutes les images HRTEM et sont présentes en forte densité dans nos films minces. L'effet des APBs sur les propriétés magnétiques [89, 92] et de magnéto-transport [100, 101, 102] a été étudié en détails dans les films minces de Fe_3O_4 . Aucune étude similaire n'existe sur les couches minces de MnFe_2O_4 . Néanmoins, il est évident que ces défauts structuraux affecteront également les propriétés magnétiques de nos films de MnFe_2O_4 (chapitre 4).

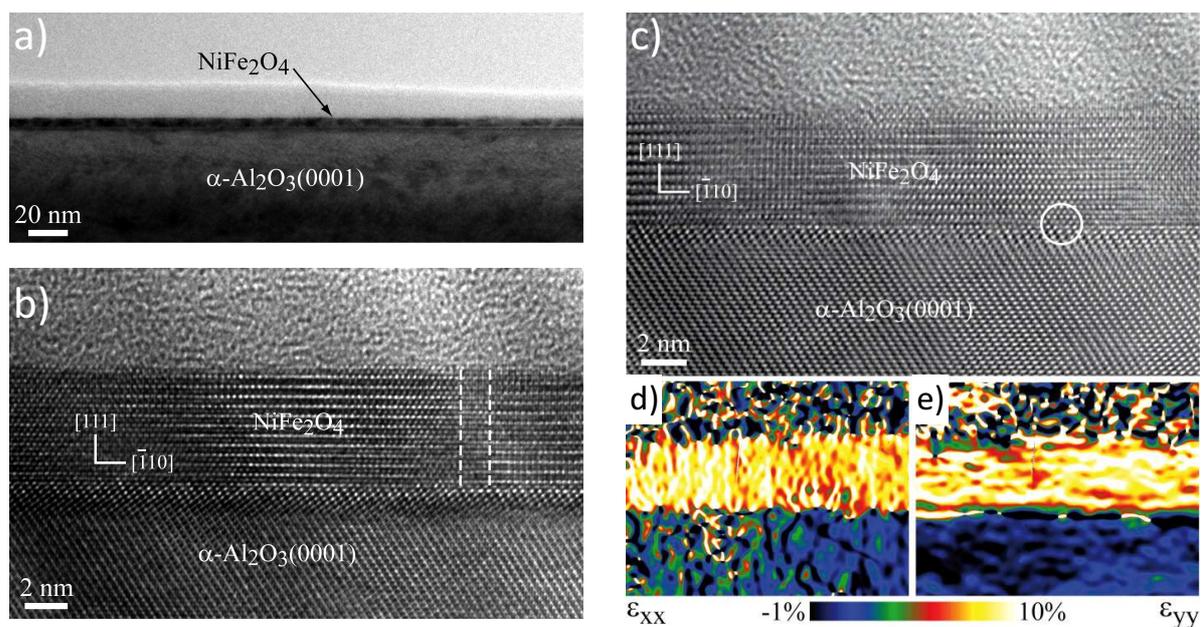


FIGURE 3.10 – Exemple de microscopie électronique en coupe transverse (la direction $[11\bar{2}]$ est perpendiculaire aux images) d'un film $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ (5 nm). L'image (a) a été obtenue en faible grandissement alors que les images (b) et (c) sont à plus haute résolution. Les traits pointillés mettent en évidence une paroi d'antiphase et le cercle indique la position d'une dislocation. (d, e) Analyses GPA pour les déformations dans le plan ϵ_{xx} (d) et hors plan ϵ_{yy} (e), confirmant l'état totalement relaxé de la couche de ferrite de nickel.

Des mesures identiques ont été faites sur nos couches ultraminces de NiFe_2O_4 et des résultats similaires ont été obtenus. La figure 3.10 présente la microstructure d'une couche mince de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$. Le film de NiFe_2O_4 présente une très haute qualité épitaxiale, une interface bien définie avec le substrat de saphir, sans aucune phase parasite. Nous avons observé des APBs sur toutes les images obtenues. De la même façon que pour MnFe_2O_4 ,

les couches de NiFe₂O₄ sont totalement relaxées, comme le montrent les analyses GPA effectuées dans le plan et hors plan (fig. 3.10(d) et (e)).

Des études HRTEM de CoFe₂O₄(111) en films minces ont également été menées dans la thèse d'Ana Ramos [119].

Ces analyses par microscopie électronique à transmission ont révélé la très haute qualité de nos films ultraminces de MnFe₂O₄(111), NiFe₂O₄(111) et CoFe₂O₄(111). Les films sont parfaitement monocristallins, avec une très faible rugosité de surface, dans un état totalement relaxé. Ils présentent donc une structure idéale pour être intégrés dans des jonctions de type "filtres à spin".

3.3 Etude des systèmes Ferrite/ γ -Al₂O₃(111)

Comme nous l'avons dit dans le chapitre 2, deux techniques nous ont permis de mesurer l'efficacité de filtrage de spin des films ultraminces de ferrites : la méthode Meservey-Tedrow et des mesures de TMR sur des jonctions tunnel magnétiques. Dans les deux cas, il a été nécessaire d'ajouter une barrière ultramince de γ -Al₂O₃(111) pour réaliser l'empilement suivant : saphir/Pt(111)/Ferrite(111)/ γ -Al₂O₃(111)/détecteur de spin(Al ou Co). Cette barrière a en effet permis d'assurer une très bonne qualité pour le film d'aluminium supraconducteur utilisé pour les mesures de Meservey-Tedrow. Elle a également été indispensable pour garantir le découplage magnétique entre le film de ferrite et la contre-électrode de cobalt utilisée dans les jonctions tunnel magnétiques. Nous avons réalisé la croissance de cette barrière ultramince, par MBE, en suivant la procédure développée pour obtenir des barrières cristallines de Al₂O₃ sur Fe₃O₄ [144] et CoFe₂O₄ [119]. Le dépôt a été réalisé à haute température (450 °C) en veillant à utiliser une pression d'oxygène suffisante. De cette façon, il est possible d'élaborer des barrières ultraminces cristallines de structure spinelle γ -Al₂O₃(111), déposées sur MnFe₂O₄, NiFe₂O₄ et CoFe₂O₄. Les clichés de diffraction RHEED des 3 systèmes Ferrite/ γ -Al₂O₃ sont montrés sur la figure 3.11. La similarité observée entre les clichés de diffraction des ferrites et de Al₂O₃ indique que Al₂O₃ cristallise bien selon une structure spinelle.

Afin d'assurer la continuité de la barrière de Al₂O₃, nous avons élaboré des films de 1.5 nm d'épaisseur. Des mesures RHEED en temps réel et des analyses TEM ont déjà été faites sur le système CoFe₂O₄(3-5nm)/ γ -Al₂O₃(1.5 nm)[119] et ont permis de confirmer la croissance épitaxiale de la barrière de Al₂O₃ sur un film de ferrite. Ces mesures ont montré qu'à 1.5 nm d'épaisseur, la barrière de γ -Al₂O₃ ne relaxe pas complètement les contraintes dues au désaccord de paramètre de maille avec le film de ferrite (fig. 3.12). Elle subit une contrainte en tension dans le plan de -6 % par rapport à CoFe₂O₄. Nous avons obtenu des images TEM haute résolution en section transverse pour un film saphir/Pt(111)/CoFe₂O₄(111)/ γ -Al₂O₃(111), et un exemple est donné sur la figure 3.13.

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

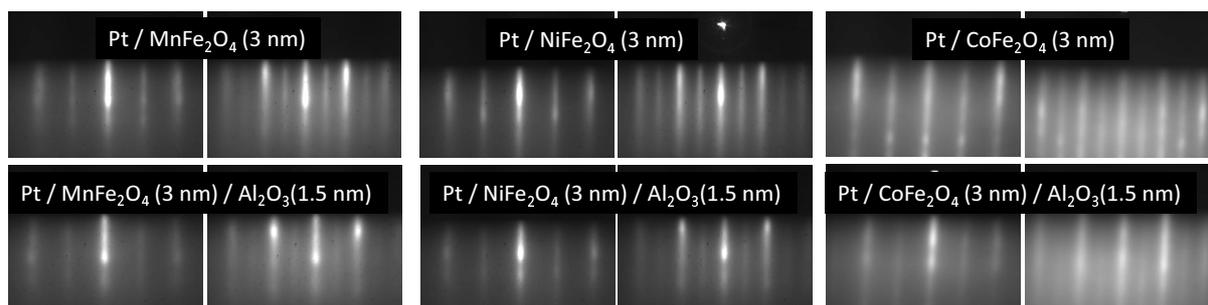


FIGURE 3.11 – Clichés de diffraction RHEED selon les directions $[10\bar{1}0]$ (à gauche) et $[1\bar{1}00]$ (à droite) pour les trois films ultraminces de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ déposés sur $\text{Pt}(111)$. Les clichés obtenus après le dépôt de la barrière cristalline de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ révèlent la très haute qualité épitaxiale des empilements Ferrite/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En raison de l'épitaxie entre les deux couches spinelles, il est très difficile de les distinguer. Ces images de microscopie prouvent également la très bonne qualité cristalline des films ultraminces de ferrite déposés sur $\text{Pt}(111)$.

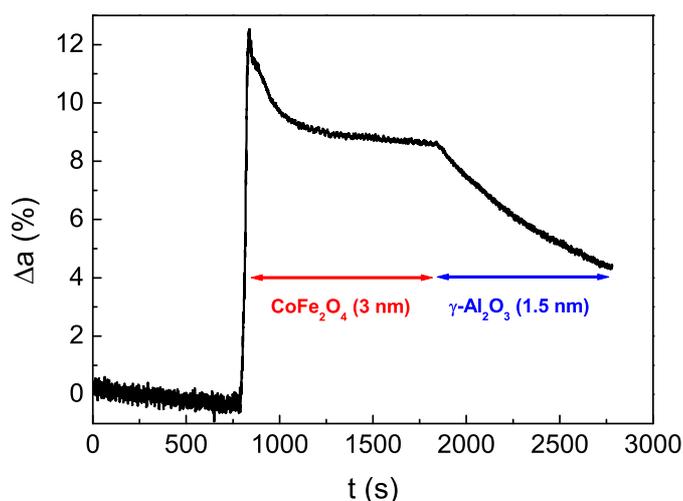


FIGURE 3.12 – Evolution du désaccord de paramètre de maille au cours du dépôt de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(3\text{ nm})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1.5\text{ nm})$ sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$, mesurée en temps réel par diffraction RHEED.

La qualité des interfaces étant cruciale pour le transport tunnel, nous avons également contrôlé la qualité chimique de l'interface ferrite/ Al_2O_3 . Des mesures de spectroscopie d'électrons Auger ont permis de vérifier la bonne oxydation de la barrière d'alumine puisque cette technique est très sensible à la surface et à la présence d'Al métallique. De nombreux tests ont été nécessaires pour déterminer les bons paramètres de croissance (vitesse de croissance et pression d'oxygène) afin d'obtenir des barrières de Al_2O_3 de bonne qualité cristalline et bien oxydées sur les trois surfaces de ferrites. La figure 3.14 montre le spectre Auger d'une barrière de Al_2O_3 optimisée, comparé à celui d'une barrière

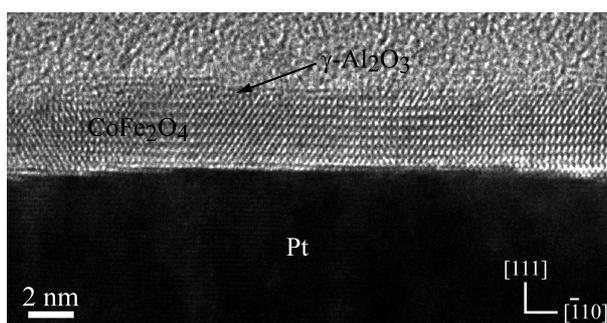


FIGURE 3.13 – Exemple de microscopie électronique à haute résolution en coupe transverse d'un film α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Pt}(111)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(111)$. La direction $[11\bar{2}]$ est perpendiculaire à l'image.

légèrement sous-oxydée. L'existence d'un seul pic à 56 eV et l'absence de pic correspondant à l'aluminium sous forme métallique (à 70 eV) confirment que nos barrières de Al_2O_3 sont bien oxydées.

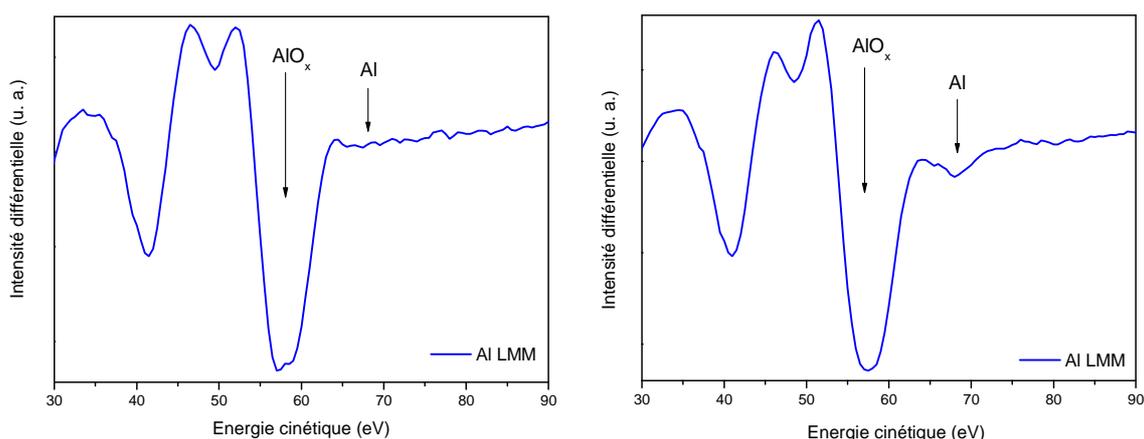


FIGURE 3.14 – Spectres Auger à 3 keV d'une barrière de Al_2O_3 (1.5 nm) bien oxydée déposée sur CoFe_2O_4 (3 nm) (à gauche) et légèrement sous-oxydée sur MnFe_2O_4 (3 nm) (à droite).

Il a également fallu s'assurer que le dépôt de Al_2O_3 ne modifie pas l'état d'oxydation des films de ferrite à l'interface. Pour cela, la spectroscopie XPS *in situ* a été utilisée pour identifier les états d'oxydations des films de ferrite après le dépôt de Al_2O_3 . Nous avons observé que le dépôt de la barrière de Al_2O_3 peut complètement modifier l'état d'oxydation des ferrites en réduisant l'interface (fig. 3.15). En effet, si la pression d'oxygène est insuffisante pendant la croissance de Al_2O_3 , l'aluminium puise de l'oxygène dans la couche de ferrite. Les cations d'aluminium ont en effet une plus forte affinité avec l'oxygène. Dans ce cas, la barrière de Al_2O_3 peut apparaître parfaitement oxydée sur les spectres Auger, alors que le film de ferrite ne l'est plus. Nous avons en particulier observé cela sur les films de NiFe_2O_4 . L'oxydation 3+ des cations Fe peut être réduite à un état 2+/3+ après

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

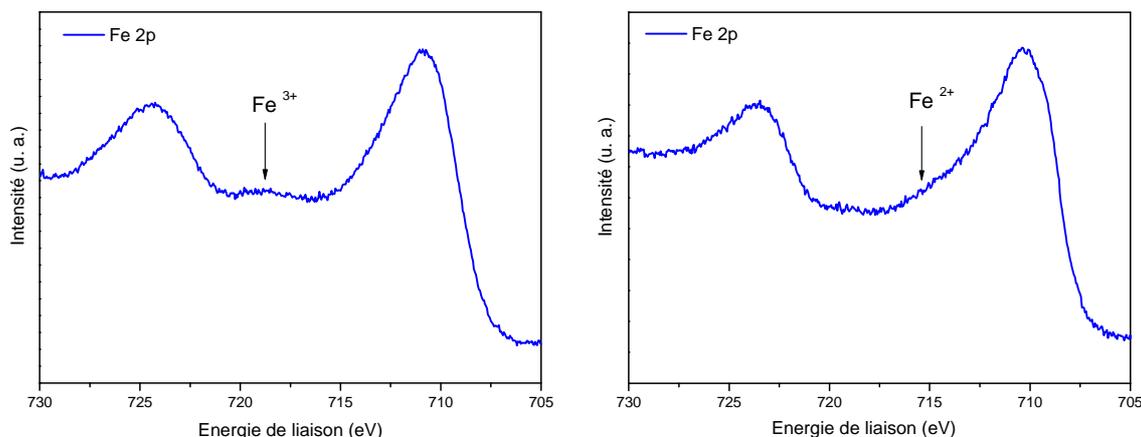


FIGURE 3.15 – (à gauche) Spectre XPS au seuil Fe 2p d'un film ultramince de NiFe_2O_4 (3 nm) après le dépôt d'une barrière de Al_2O_3 réalisé dans des conditions d'oxydation suffisantes . (à droite) Modification de l'état d'oxydation du fer après le dépôt d'une barrière de Al_2O_3 sous une pression d'oxygène insuffisante.

dépôt de Al_2O_3 . Cela est clairement visible sur les spectres XPS 2p du fer et un exemple est donné à la figure 3.15.

J'ai élaboré un grand nombre d'échantillons dans différentes pressions d'oxygène, caractérisés minutieusement par spectroscopies Auger et XPS. Cela a permis de déterminer les conditions de croissance nécessaires pour obtenir des barrières de Al_2O_3 parfaitement oxydées et qui ne modifient pas à l'interface l'état d'oxydation des cations dans MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 .

3.4 Absorption et dichroïsme magnétique circulaire des rayons X

Des expériences d'absorption (XAS) et de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) réalisées sur rayonnement synchrotron nous ont permis de connaître très précisément l'arrangement des cations dans les sites interstitiels de la structure spinelle, qui a un rôle majeur sur la structure de bandes des matériaux et donc sur leur capacité de filtrage de spin. Les mesures ont été faites aux seuils $L_{2,3}$ des éléments Fe, Mn, Ni et Co, à température ambiante, sur la ligne ID08 de l'ESRF. Les échantillons ont été exposés à un champ magnétique de 5 Tesla parallèle au vecteur d'onde des photons et appliqué perpendiculairement à la surface des films. Les conditions expérimentales ont été présentées dans la partie 2.4.2.3.

3.4.1 Films $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$

Nous commençons cette partie par l'étude XAS et XMCD des couches ultraminces de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$. Précédemment, des mesures XMCD ont été menées sur des poudres de MnFe_2O_4 par Kang *et al.* [85] ou sur des films polycristallins épais de $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (films de 150 nm d'épaisseur préparés par évaporation [145] et films de 100 nm préparés par ablation laser [142]). Ces expériences sont donc les premières sur des couches ultra-minces épitaxiées de MnFe_2O_4 . Nous présentons ici une analyse des spectres aux seuils $L_{2,3}$ de Fe et Mn, qui ont permis d'identifier précisément les états de valence des cations ainsi que leur distribution dans les sites octaédriques (O_h) et tétraédriques (T_d).

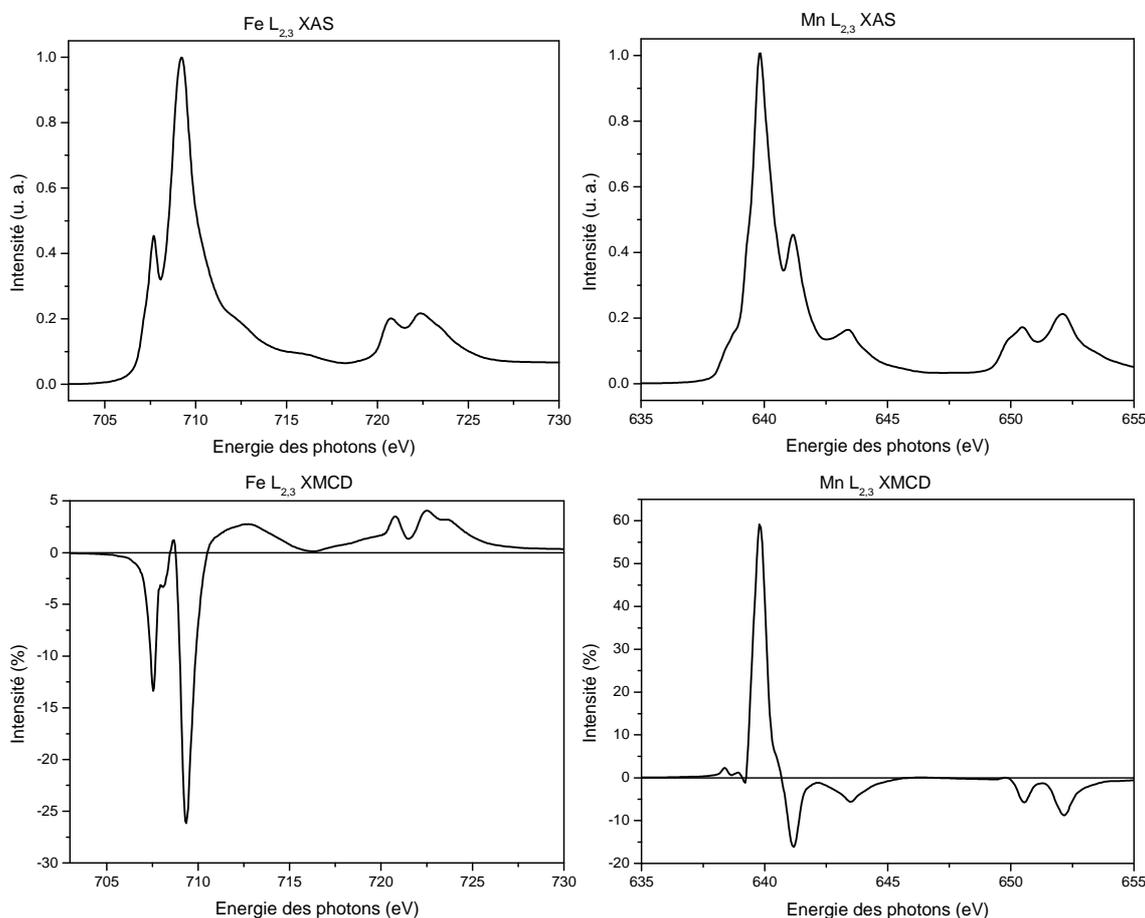


FIGURE 3.16 – Spectres XAS et XMCD aux seuils $L_{2,3}$ de Fe et Mn pour une couche de 5 nm de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ déposée sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ ($T=300$ K, $H=+/-5$ T).

Les spectres XAS et XMCD d'une couche de 5 nm de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ déposée sur saphir sont représentés sur la figure 3.16. Les signaux XMCD du fer et du manganèse sont globalement de signe opposé, ce qui suggère une orientation antiparallèle des moments magnétiques portés par les atomes de fer et de manganèse. Dans la structure spinelle, il y

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

a un ordre ferrimagnétique entre les sites O_h et les sites T_d . Par conséquent, cette première observation des données XMCD est cohérente avec la présence d'un ordre ferrimagnétique dans les couches minces de $MnFe_2O_4$, avec les atomes de Mn occupant plutôt les sites T_d et les atomes de Fe les sites O_h . Cela signifie donc qu'à première vue la structure de $MnFe_2O_4$ est plutôt du type spinelle normale, comme ce qui est attendu d'après les calculs de Szotek *et al.* [75].

Les spectres XAS et XMCD des oxydes de métaux de transition présentent souvent une structure multiplet, caractéristique de la nature ionique des éléments (Fe et Mn), et leur forme dépend fortement de plusieurs paramètres : la configuration des états 3d occupés, le champ cristallin, le couplage spin-orbite, les interactions électron-électron dans les atomes des métaux de transition et l'hybridation des électrons 3d avec les autres électrons de valence. En prenant en compte ces différents facteurs, la contribution des cations (Fe et Mn pour $MnFe_2O_4$) peut être calculée pour une valence et une position interstitielle données en faisant des calculs multiplets (principe décrit dans la partie 2.4.2). Nous avons ici utilisé les spectres élémentaires calculés par Marie-Anne Arrio et Philippe Saintavit (IMPIC, Paris) en employant le modèle LFM (ligand-field multiplet [122]) et en prenant en compte l'interaction spin-orbite des électrons 3d, avec un champ magnétique appliqué le long de la direction [111] de la structure spinelle. Nous avons fait des combinaisons linéaires de ces spectres de référence afin d'obtenir les spectres XAS et XMCD globaux pour différents arrangements cationiques.

Sur la figure 3.17(a), nous avons comparé le spectre XAS mesuré au seuil $L_{2,3}$ de Mn aux spectres calculés à partir des valeurs de champ cristallin (10Dq) habituellement utilisées. Les trois spectres de référence XAS calculés (lignes bleues) correspondent à Mn^{2+} ($3d^5$) en site O_h (10Dq= 1.2 eV), Mn^{2+} ($3d^5$) en site T_d (10Dq= 0.5 eV) et Mn^{3+} ($3d^4$) en site O_h (10Dq= 1.2 eV). Cette comparaison montre que les atomes de Mn sont divalents et occupent essentiellement les sites tétraédriques. Le meilleur accord (particulièrement pour l'épaule "A") est obtenu pour la combinaison [20% Mn^{2+} (O_h) + 80% Mn^{2+} (T_d)] (ligne rouge). Nous avons aussi comparé (fig. 3.17(b)) le spectre expérimental XMCD obtenu au seuil $L_{2,3}$ de Mn avec les spectres calculés. Les données expérimentales s'accordent également avec ce qu'on attend pour des atomes Mn^{2+} en sites T_d et on observe une bonne correspondance entre le spectre mesuré et le spectre calculé (ligne rouge). La structure spinelle de $MnFe_2O_4$ peut être décrite par la formule $[Mn_{1-y}Fe_y]_{T_d}[Fe_{2-y}Mn_y]_{O_h}O_4$, dans laquelle y est le paramètre d'inversion. Celui-ci varie entre 0 et 0.2 dans le matériau massif, 0.2 étant la valeur la plus couramment obtenue. Il a toutefois été montré que la distribution cationique est sensible à la méthode de croissance (en particulier à la pression d'oxygène utilisée) et des paramètres d'inversion plus élevés ont été obtenus dans la littérature pour des couches minces [146]. Pour conclure, en ce qui concerne les atomes de manganèse, nos couches ultraminces de $MnFe_2O_4$ comportent donc principalement des

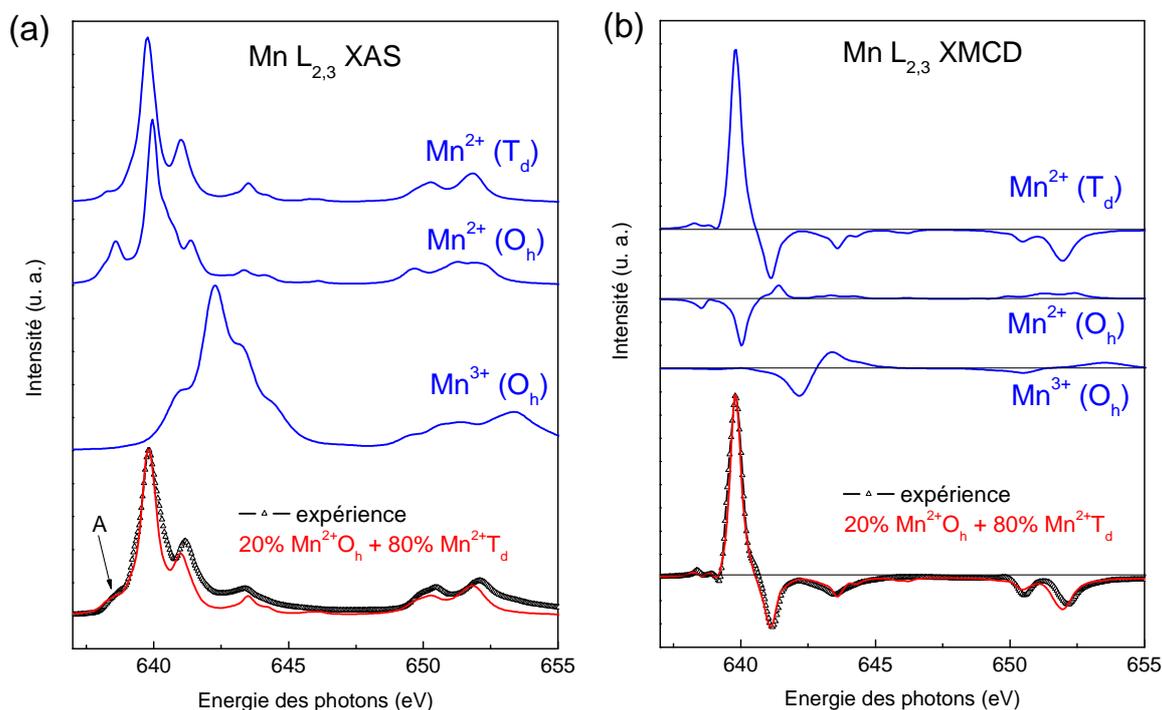


FIGURE 3.17 – Comparaison des spectres expérimentaux XAS (a) et XMCD (b) au seuil $L_{2,3}$ de Mn pour une couche de 5 nm de $MnFe_2O_4(111)$ déposée sur $\alpha-Al_2O_3(0001)$ avec les spectres calculés pour $Mn^{2+}(T_d)$, $Mn^{2+}(O_h)$, $Mn^{3+}(O_h)$ (lignes bleues) et leur combinaison (ligne rouge) ($T=300$ K, $H=\pm 5$ T).

Mn^{2+} en sites T_d , avec un paramètre d'inversion estimé à $y=0.2$, et correspondant à la valeur habituelle du matériau massif. De plus, nous observons que les spectres XAS et XMCD de Mn^{3+} sont à des énergies visiblement plus élevées que celles de Mn^{2+} . Nous pouvons donc répondre à l'interrogation qui avait été soulevée lors de l'étude par XPS et exclure la présence de Mn^{3+} dans nos films.

Sur la figure 3.18(a), nous avons comparé le spectre XAS mesuré au seuil $L_{2,3}$ de Fe aux spectres calculés à partir des valeurs de champ cristallin ($10Dq$) habituellement utilisées [147]. Les trois spectres XAS calculés (lignes bleues) correspondent à $Fe^{3+}(3d^5)$ en site O_h ($10Dq=1.5$ eV), $Fe^{3+}(3d^5)$ en site T_d ($10Dq=0.7$ eV) et $Fe^{2+}(3d^6)$ en site O_h ($10Dq=1.4$ eV). Nous voyons immédiatement une forte ressemblance entre les mesures et le spectre XAS calculé pour Fe^{3+} en site O_h . Dans nos couches de $MnFe_2O_4$, le fer est donc principalement $3+$. La figure 3.18(b) présente la comparaison du spectre XMCD mesuré avec les calculs. Le spectre expérimental est également similaire au calcul pour du Fe^{3+} en site O_h , mais la différence d'intensité du pic "B" semble indiquer que les atomes de Fe dans $MnFe_2O_4$ n'occupent pas seulement les sites O_h , mais aussi quelques sites T_d . Tout d'abord, nous avons comparé les mesures aux spectres calculés pour une combinaison linéaire comprenant 10% de $Fe^{3+}(T_d)$ et 90% de $Fe^{3+}(O_h)$ (lignes rouges), ce qui donne un paramètre d'inversion de 0.2 pour les atomes de fer. Un accord assez

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

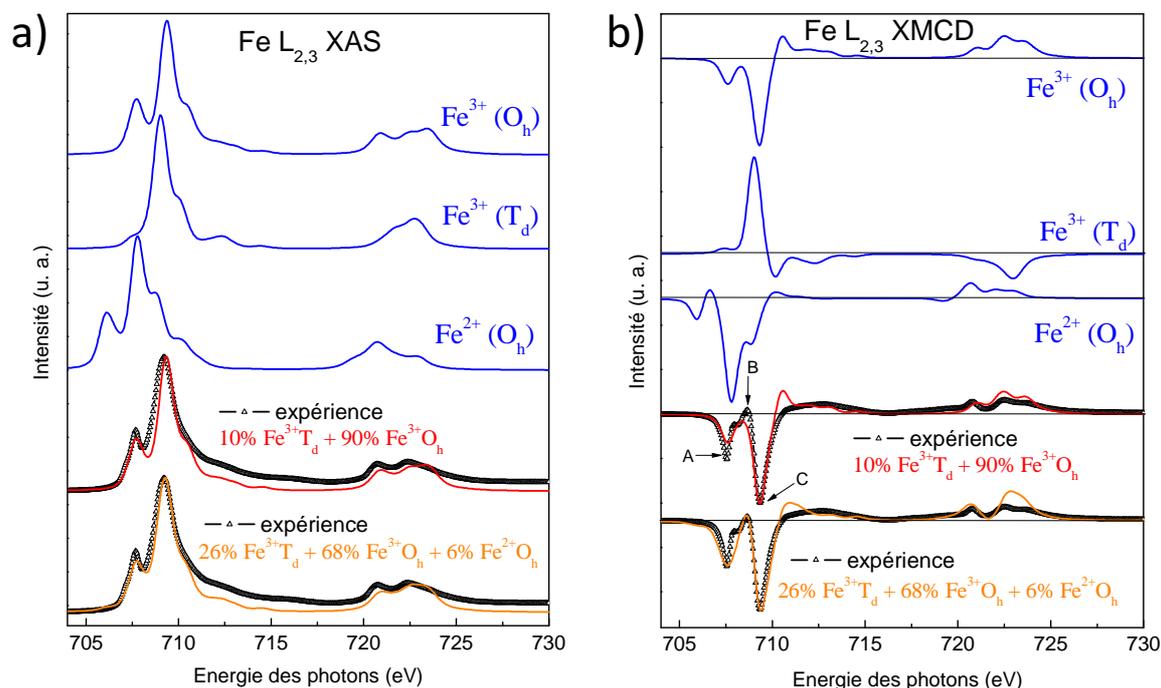


FIGURE 3.18 – Comparaison des spectres expérimentaux XAS (a) et XMCD (b) au seuil $L_{2,3}$ de Fe pour une couche de 5 nm de $MnFe_2O_4(111)$ déposée sur $\alpha-Al_2O_3(0001)$ avec les spectres calculés pour $Fe^{3+}(O_h)$, $Fe^{3+}(T_d)$, $Fe^{2+}(O_h)$ (lignes bleues) et leurs combinaisons (lignes rouge et orange) ($T=300$ K, $H=\pm 5$ T).

satisfaisant est obtenu entre les données expérimentales et ce calcul, et cet accord est comparable à ce qui est obtenu dans la littérature lors de l'étude de poudres de $MnFe_2O_4$ [85] ou de films minces [145]. Néanmoins, il est possible de décrire encore mieux les données expérimentales en introduisant plus de $Fe^{3+}(T_d)$ ainsi qu'une faible fraction de Fe^{2+} , afin d'obtenir la bonne proportion relative entre les pics "A", "B" et "C" du signal XMCD. La courbe orange représentée sur la figure 3.18(b) correspond au spectre XMCD calculé pour la combinaison suivante : [26% $Fe^{3+}(T_d)$ + 68% $Fe^{3+}(O_h)$ + 6% $Fe^{2+}(O_h)$]. Celle-ci permet de décrire le mieux possible les mesures. Le spectre XAS a aussi été calculé en prenant cette combinaison (courbe orange sur la figure 3.18(a)) et il ressemble bien au spectre expérimental. La faible proportion de Fe^{2+} dans les films ultraminces de $MnFe_2O_4$ implique donc la présence de Mn^{3+} ou de lacunes d'oxygène afin d'assurer l'équilibre des charges. Comme nous avons précédemment exclu la présence de Mn^{3+} dans nos films de $MnFe_2O_4$, ceux-ci comportent certainement une faible proportion de lacunes d'oxygène. D'après ces résultats, nous pouvons donc affirmer que les films ultraminces de $MnFe_2O_4$ comportent majoritairement des ions Fe^{3+} , distribués entre les sites O_h et T_d selon un paramètre d'inversion probablement plus élevé que 0.2 ($y=0.52$). En ce qui concerne les atomes de manganèse, nous avons montré que les spectres calculés s'accordent moins avec

les données expérimentales (en particulier pour l'épaulement "A") lorsque l'on augmente le paramètre d'inversion de 0.2 à 0.52.

Par conséquent, d'après la précision sur l'accord entre les mesures et les calculs, nous pouvons en conclure que les couches ultraminces de MnFe_2O_4 comportent majoritairement des Fe^{3+} avec un paramètre d'inversion probablement plus élevé que 0.2, et des Mn^{2+} répartis dans les sites avec un paramètre d'inversion de 0.2 ce qui suggère que certains sites octaédriques sont vacants. Nos couches ultraminces de MnFe_2O_4 ont donc une structure spinelle légèrement plus inverse que ce qui est habituellement reporté pour des poudres de MnFe_2O_4 (inversion de 20%) [85]. Cela pourrait s'expliquer par la forte densité d'APBs dans les films ultraminces qui modifie l'empilement des cations et leur environnement local, sondé par ces mesures XAS et XMCD.

Ces mesures XAS et XMCD ont ainsi montré que les films ultraminces de MnFe_2O_4 ont une structure spinelle majoritairement normale. Des calculs théoriques prédisent que l'écart en énergie des bandes de conduction selon le spin (*exchange splitting*) est plus élevé pour MnFe_2O_4 dans le cas d'une structure spinelle normale (3.85 eV) que pour une structure spinelle inverse (1.31 eV) [75]. Ainsi, les films ultraminces de MnFe_2O_4 semblent être de bons candidats pour jouer le rôle de filtre à spin.

3.4.2 Films $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$

Nous avons également fait des mesures XAS et XMCD sur les films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$. Des expériences de XMCD ont essentiellement été faites sur CoFe_2O_4 sous forme de poudres [148] et sur des nanoparticules de $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ [149]. Récemment, des études de dichroïsme magnétique des rayons X sur des couches de CoFe_2O_4 ont été menées par Van der Laan *et al.* [150] sur des films de 40 nm réalisés par ablation laser pulsée sur substrat de SrTiO_3 . Dans cet article, les auteurs se sont penchés sur le seuil $L_{2,3}$ du cobalt, en étudiant en particulier l'influence du champ cristallin sur l'anisotropie du signal XMLD (signal dichroïque linéaire magnétique des rayons X). Dans cette partie, nous présentons une étude en dichroïsme circulaire de couches ultraminces de CoFe_2O_4 dans le but de déterminer précisément les états de valence et l'arrangement des cations.

Nous avons mesuré deux films de CoFe_2O_4 d'épaisseur différente (15 nm et 5 nm) déposés sur substrat de saphir. Une couche ultramine de Al_2O_3 (1.5 nm) a été déposée par MBE à la surface des films, afin de former le système ferrite/ Al_2O_3 qui sera celui réellement mesuré en transport. Les spectres XAS et XMCD aux seuils $L_{2,3}$ du fer et du cobalt sont représentés sur la figure 3.19 pour les deux échantillons. En comparant les deux mesures, on peut déjà remarquer que les spectres XAS présentent les mêmes caractéristiques. Comme le signal XAS rend compte de l'environnement cationique, cela signifie que les deux films de CoFe_2O_4 présentent des arrangements cationiques très proches

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

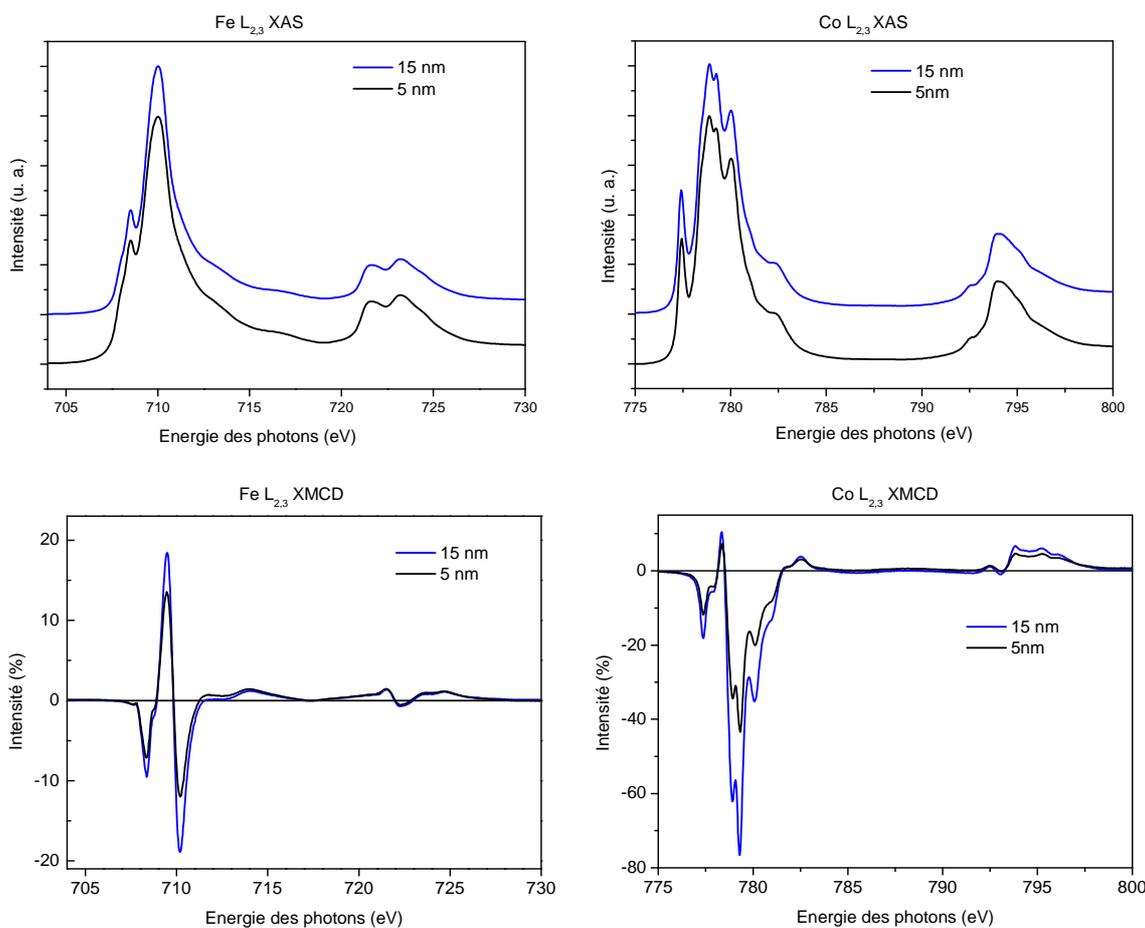


FIGURE 3.19 – Spectres XAS et XMCD aux seuils $L_{2,3}$ de Fe et Co pour les deux échantillons α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4(x \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(1.5 \text{ nm})$ avec $x=5$ et 15 ($T=300 \text{ K}$, $H=\pm 5 \text{ T}$).

et qu'il n'y a donc pas de modification visible de la structure spinelle lorsque l'épaisseur du film passe de 5 à 15 nm. Nous avons donc choisi de décrire en détails les mesures faites sur la couche de 5 nm d'épaisseur afin de présenter une étude qui porte sur des films de CoFe_2O_4 de type barrières tunnel. De plus, pour finir la comparaison entre les deux échantillons, on observe une augmentation de l'amplitude des signaux XMCD aux seuils du fer et du cobalt lorsque l'épaisseur du film augmente. Cela signifie que le moment magnétique porté par les atomes de fer et de cobalt est plus élevé dans les films plus épais. Cela sera étudié par la suite, par magnétométrie (chapitre 4).

Afin d'accéder à la structure cationique des couches ultraminces de CoFe_2O_4 , nous avons à nouveau utilisé les calculs multiplets aux seuils du fer. Sur la figure 3.20, nous avons comparé les spectres XAS et XMCD mesurés aux seuils $L_{2,3}$ de Fe avec les mêmes spectres de référence que pour les films de MnFe_2O_4 . Le signal XMCD expérimental présente à la fois une composante positive et négative, ce qui suggère la présence d'atomes de fer à la fois en sites octaédriques (contribution négative au signal XMCD) et tétraé-

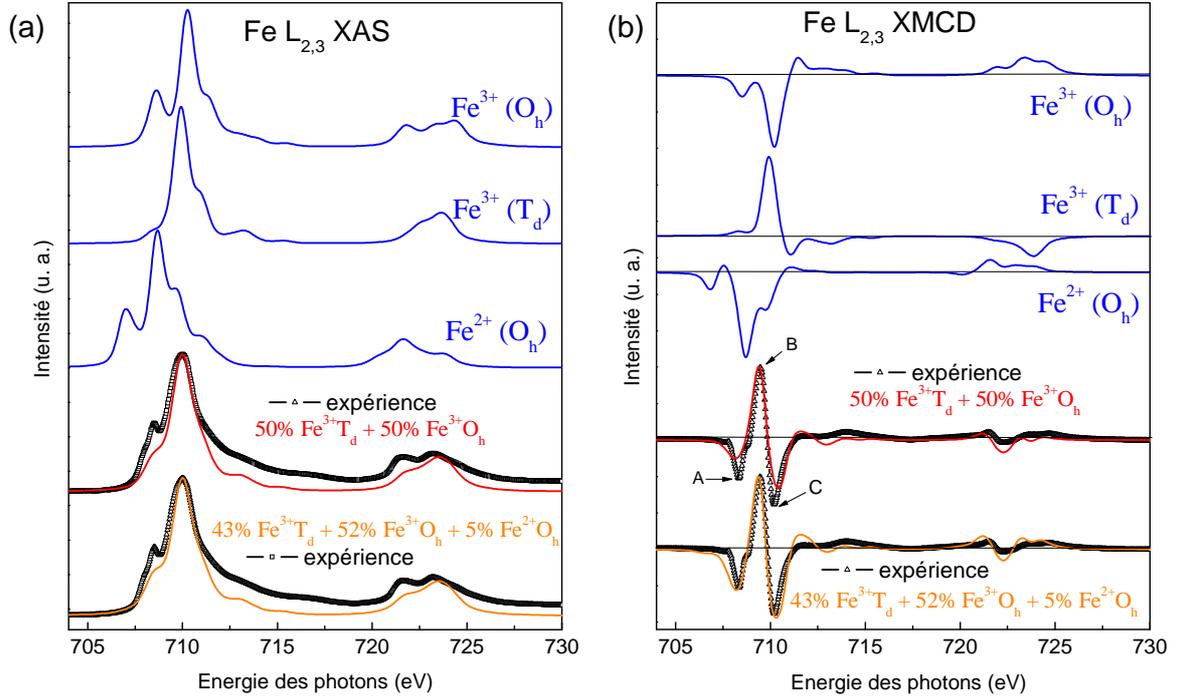


FIGURE 3.20 – Comparaison des spectres expérimentaux XAS (a) et XMCD (b) au seuil $L_{2,3}$ de Fe pour le film $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4(5\text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(1.5\text{ nm})$ avec les spectres calculés pour $\text{Fe}^{3+}(\text{O}_h)$, $\text{Fe}^{3+}(\text{T}_d)$, $\text{Fe}^{2+}(\text{O}_h)$ (lignes bleues) et leurs combinaisons (lignes rouge et orange) ($T=300\text{ K}$, $H=\pm 5\text{ T}$).

driques (contribution positive). D'après des calculs de structure de bandes [75], CoFe_2O_4 est prédit de structure spinelle inverse. Dans le cas d'une inversion parfaite (à 100%), il y a autant d'atomes de fer en sites tétraédriques qu'octaédriques et tous les atomes de cobalt sont dans les sites octaédriques. La structure parfaitement inverse de CoFe_2O_4 peut donc être décrite par la formule suivante : $[\text{Fe}_1]_{\text{Td}}[\text{Fe}_1\text{Co}_1]_{\text{Oh}}\text{O}_4$. Le spectre XMCD calculé pour cette structure est représenté en rouge sur la figure 3.20. On observe que l'accord avec les données expérimentales peut être amélioré en augmentant la proportion de Fe en sites O_h , c'est-à-dire en réduisant l'inversion. La combinaison s'ajustant le mieux avec les mesures expérimentales fait intervenir 52% de Fe^{3+} en sites O_h , 43% de Fe^{3+} en sites T_d et une faible proportion de Fe^{2+} en O_h (5%) pour avoir la bonne amplitude pour le pic "A". Cet arrangement des atomes de fer correspond à un paramètre d'inversion de 86%, qui est comparable aux résultats obtenus sur les poudres de CoFe_2O_4 [148].

Le signal XMCD obtenu au seuil du cobalt présente une structure assez complexe qu'il a été difficile de reproduire en utilisant les spectres de référence de Co^{2+} en O_h et T_d . Nous présentons donc pour le cobalt une comparaison qualitative des mesures avec des calculs réalisés pour du cobalt 2+ [149] (fig.3.21). L'amplitude relative des pics E3 et E4 sur le spectre XMCD indique qu'environ 90% des atomes de cobalt occupent des

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

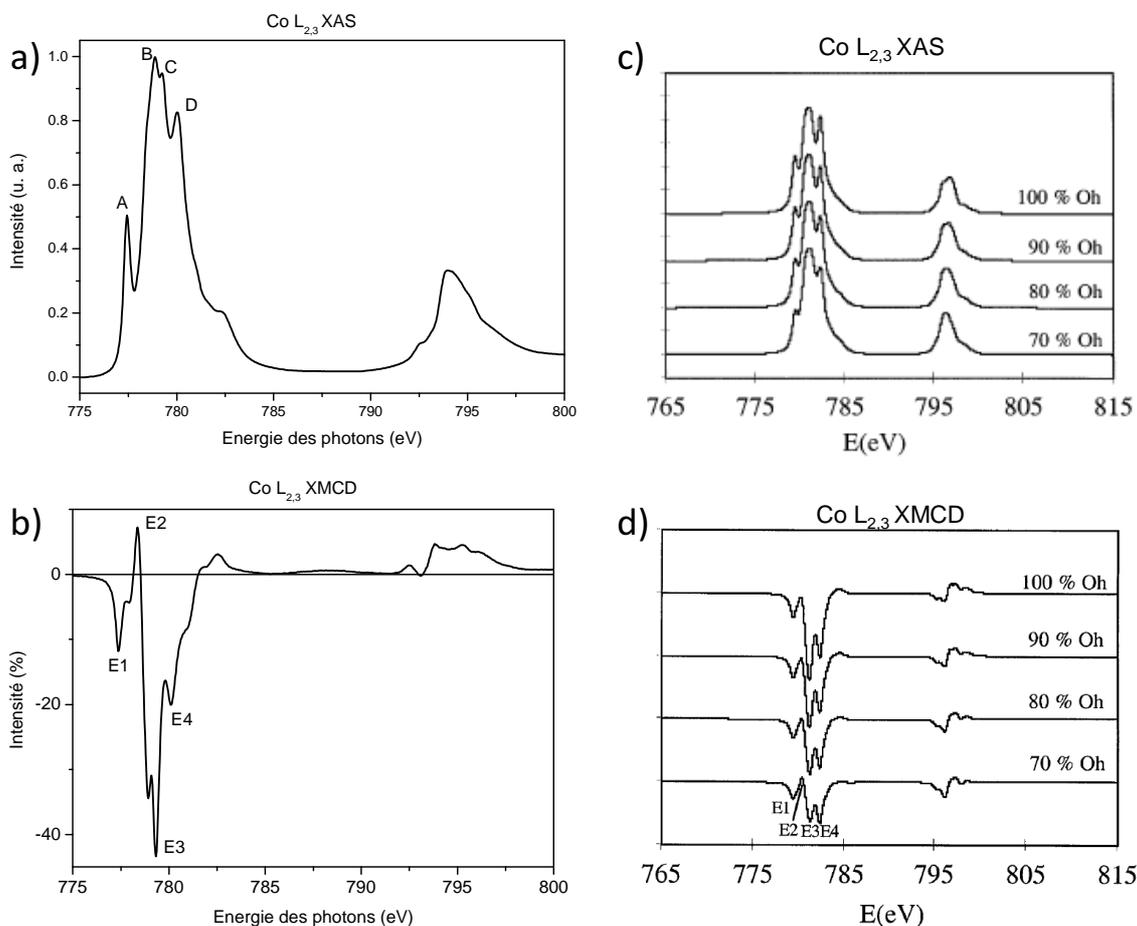


FIGURE 3.21 – Comparaison des spectres expérimentaux XAS (a) et XMCD (b) au seuil L_{2,3} de Co pour le film α -Al₂O₃/CoFe₂O₄(5 nm)/Al₂O₃(1.5 nm) (T=300 K, H=± 5 T) avec les spectres calculés pour Co²⁺ (c, d) d'après [149].

sites O_h. De plus, la partie positive du signal XMCD (pic E2) confirme bien la présence d'une faible proportion de cations en sites T_d. Là aussi, la comparaison avec les calculs est cohérente avec une occupation de l'ordre de 10% en sites T_d pour les atomes de cobalt. L'arrangement des atomes de cobalt dans le film ultramince de CoFe₂O₄ correspond donc bien à la structure spinelle inverse déterminée de façon plus précise en ajustant les calculs avec les mesures au seuil du fer (inversion de l'ordre de 85%).

Ces mesures XAS et XMCD ont donc confirmé une valence proche de 3+ pour le fer et une valence 2+ pour le cobalt. Elles ont également permis de déterminer l'arrangement cationique dans les films minces de CoFe₂O₄, qui présentent une structure spinelle avec une inversion de l'ordre de 85%.

3.4.3 Films $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$

Un film de 15 nm de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ a également été mesuré par XAS et XMCD dans les mêmes conditions que pour les échantillons de MnFe_2O_4 et CoFe_2O_4 . Les spectres sont représentés sur la figure 3.22. Comme pour les films de CoFe_2O_4 , l'allure des spectres XMCD aux seuils du fer et du nickel montre que le matériau a une structure spinelle avec une forte inversion. Des calculs réalisés au seuil $L_{2,3}$ du fer ont été ajustés aux données expérimentales (fig. 3.23) et nous ont permis de déterminer l'arrangement cationique dans le film mince. Les atomes de fer sont majoritairement de valence 3+ (à 91%) et occupent les sites O_h et T_d dans une proportion $T_d/O_h=44/56$, ce qui correspond à un paramètre d'inversion de 0.88. Les spectres d'absorption et de dichroïsme au seuil $L_{2,3}$ du nickel sont similaires aux spectres calculés par Van der Laan *et al.* [151] pour du Ni^{2+} en sites O_h . Cela confirme donc le fort degré d'inversion de la structure.

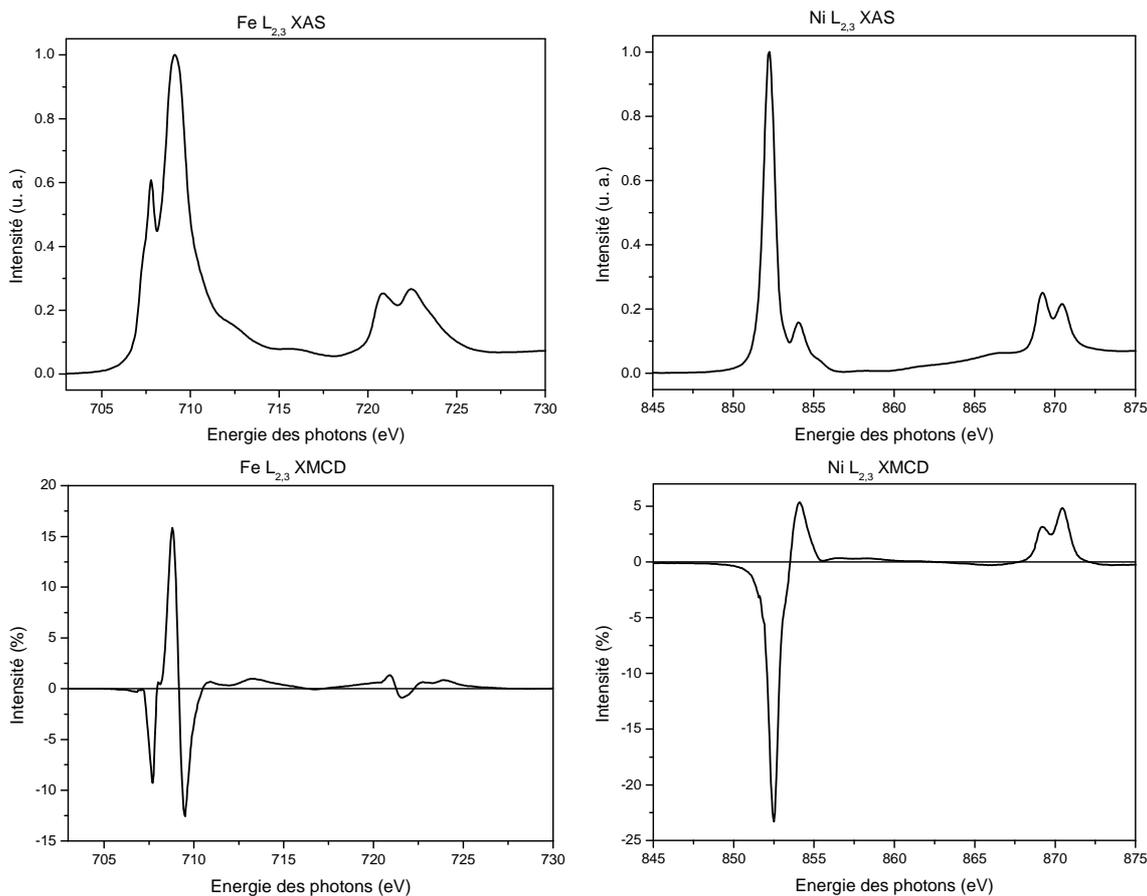


FIGURE 3.22 – Spectres XAS et XMCD aux seuils $L_{2,3}$ de Fe et Ni pour un film de 15 nm de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ déposé sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T=300$ K, $H=\pm 5$ T).

Les spectres XAS et XMCD pour le fer et le nickel sont comparables à ce qui est habituellement observé dans le matériau massif [151, 153] ou dans des nanoparticules de

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

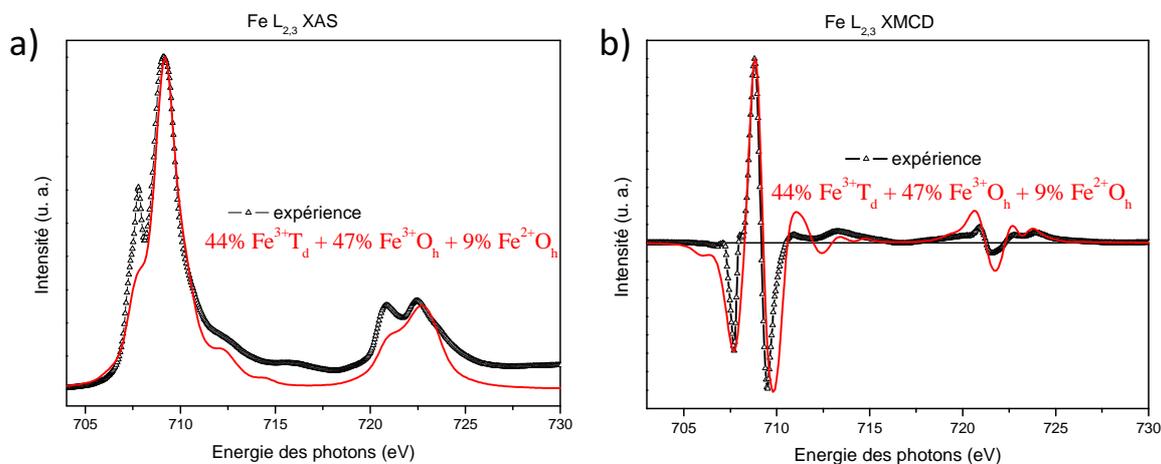


FIGURE 3.23 – Ajustement des spectres expérimentaux XAS (a) et XMCD (b) au seuil $L_{2,3}$ de Fe par les calculs multiplets. La combinaison donnant le meilleur accord avec l'expérience est indiquée en trait continu rouge. Les spectres expérimentaux ont été obtenus pour un film $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (15 nm) ($T=300$ K, $H=\pm 5$ T).

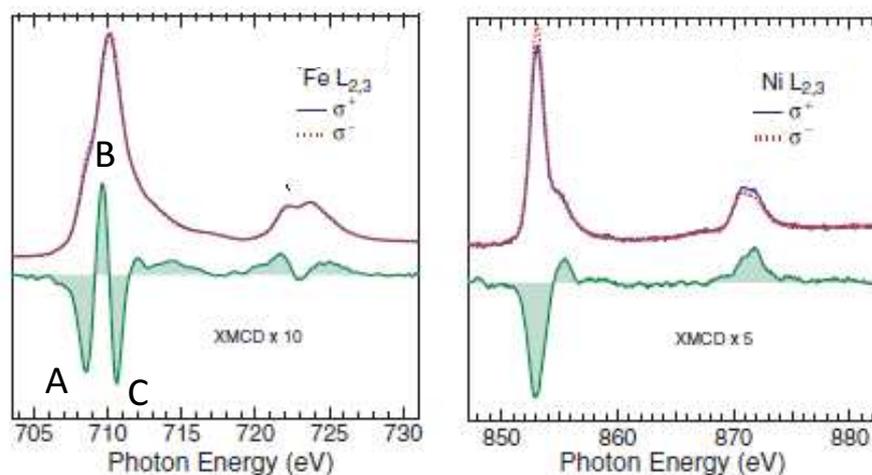


FIGURE 3.24 – Spectres expérimentaux XAS et XMCD obtenus par Richter *et al.* [152] aux seuils du fer (à gauche) et du nickel (à droite) pour un film de 12 nm de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(100)$ déposé sur SrTiO_3 .

NiFe_2O_4 dispersées dans une matrice de ZnO [154]. La seule étude de XMCD de NiFe_2O_4 en couches minces, qui est reportée dans la littérature, est celle de Richter *et al.* [152] sur des films de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(100)$ de 12 nm réalisées par pulvérisation magnétron sur substrat de SrTiO_3 [114]. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 3.24 et sont bien cohérents avec une structure spinelle inverse. Néanmoins l'amplitude relative des pics notés "A" et "C" sur le spectre XAS du fer suggère une proportion non négligeable de Fe^{2+} dans ce film, qui est très nettement supérieure à ce que nous obtenons dans nos couches minces. La présence de Fe^{2+} a un rôle déterminant dans l'efficacité de filtrage de spin du matériau

3.4 Absorption et dichroïsme magnétique circulaire des rayons X

puisqu'elle indique une oxydation insuffisante de NiFe_2O_4 et par conséquent la présence indiscutable de lacunes d'oxygène. Celles-ci peuvent nettement réduire la polarisation en spin du courant du tunnel comme l'ont indiqué de précédents résultats sur nos barrières tunnel de CoFe_2O_4 [80] (page 35).

Ces mesures XAS et XMCD ainsi que l'utilisation de calculs multiplets ont donc été très utiles pour connaître avec précision la proportion de Fe^{2+} et Fe^{3+} dans nos films minces de NiFe_2O_4 .

Pour conclure, nos films minces de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ ont une structure spinelle avec un paramètre d'inversion supérieur à 85%, ce qui est en accord avec les prédictions théoriques [75]. Comme pour CoFe_2O_4 , on s'attend à obtenir une structure similaire pour des épaisseurs de barrières tunnel, comme nous le verrons dans la partie suivante (fig. 3.28) pour des films de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ de 3 nm déposés sur une sous-couche de platine.

3.4.4 Effet du buffer Pt(111)

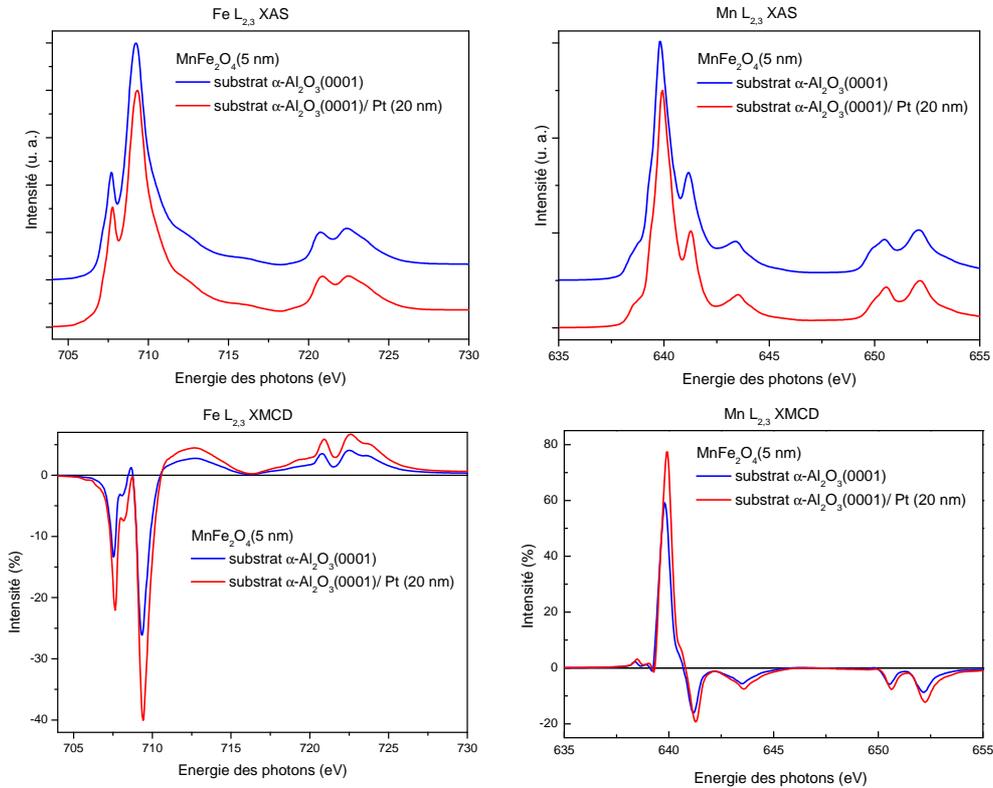


FIGURE 3.25 – Spectres XAS et XMCD aux seuils $L_{2,3}$ de Fe et Mn pour deux films de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})$ déposés sur une sous-couche de Pt(111) ou directement sur substrat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ ($T=300 \text{ K}$, $H=\pm 5 \text{ T}$).

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

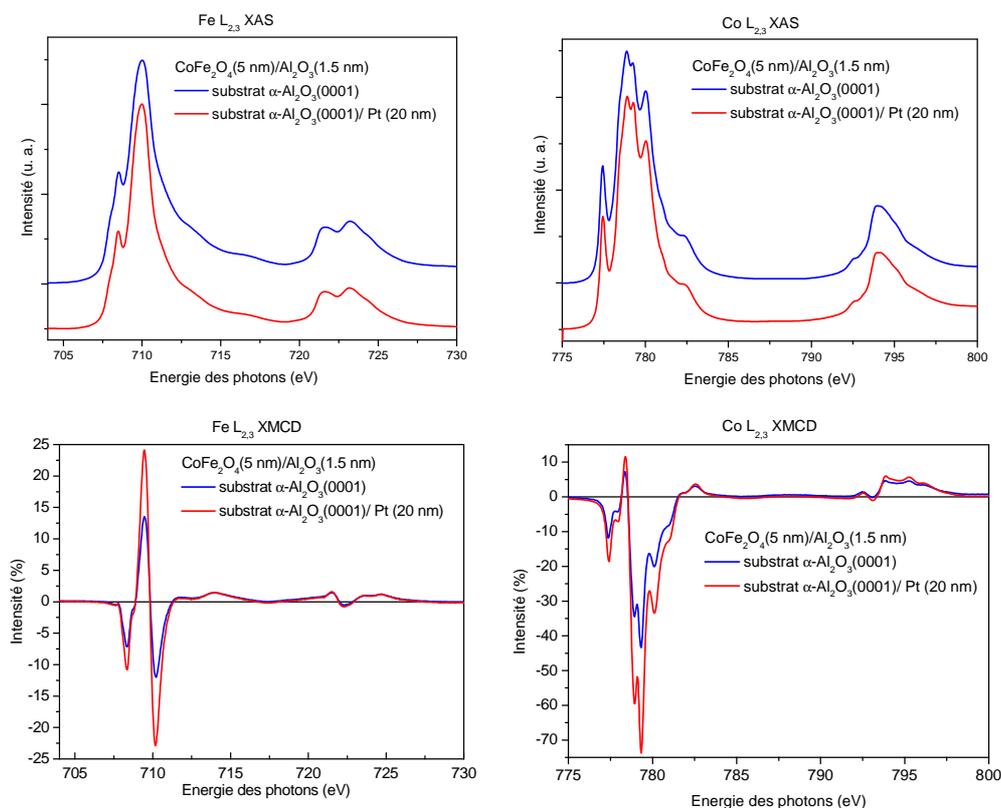


FIGURE 3.26 – Spectres XAS et XMCD aux seuils $L_{2,3}$ de Fe et Co pour deux films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(1.5 \text{ nm})$ déposés sur une sous-couche de Pt ou directement sur substrat de saphir ($T=300 \text{ K}$, $H=\pm 5 \text{ T}$).

Des mesures XAS et XMCD ont été réalisées sur les films minces déposés sur une sous-couche conductrice de Pt(111) afin de caractériser leur structure. Les figures 3.25 et 3.26 représentent les données expérimentales obtenues sur des films de 5 nm de MnFe_2O_4 et CoFe_2O_4 déposés sur buffer de platine ou directement sur saphir, afin de visualiser l'effet de la sous-couche de Pt. Toutes les autres conditions de croissance n'ont pas été changées. On constate que les spectres XAS sont similaires, ce qui signifie qu'il n'y a pas de changement notable de la structure cationique des films lorsqu'ils sont déposés sur Pt. Les spectres XMCD aux seuils du fer, manganèse et cobalt ont d'ailleurs des formes identiques. Par contre, les signaux ont des amplitudes plus élevées pour les films sur Pt et ce phénomène est observé sur tous les seuils. Cela signifie que les moments magnétiques portés par chaque atome semblent supérieurs dans les films déposés sur Pt, ce qui est cohérent avec l'apparition plus rapide de la phase spinelle lors de la croissance (figure 3.4). Ces mesures révèlent ainsi que l'ordre magnétique dans les films ultraminces est meilleur quand la croissance est faite sur platine. Cela sera également observé lors de l'étude des propriétés magnétiques (page 113, fig. 4.5).

3.4.5 Effet de l'oxydation

Nous avons vu que l'utilisation des calculs multiplets permet de connaître très précisément l'ordre cationique ainsi que la valence des ions Fe, Mn, Ni et Co. L'état d'oxydation des cations est également accessible par XPS mais de façon peu précise. L'analyse des spectres XPS nous avait en effet permis de vérifier l'état d'oxydation majoritairement 2+ pour les ions Mn, Ni et Co et 3+ pour les ions Fe. La présence nette du pic satellite entre les raies $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du fer était bien la preuve d'une bonne oxydation des films de ferrites. En effet, les calculs multiplets ont donné pour tous les échantillons un état d'oxydation majoritairement 3+ pour le fer (avec une proportion maximale de Fe^{2+} de 10%). Néanmoins, le transport polarisé en spin est très fortement affecté par l'existence de défauts, même présents en très faible proportion. Les lacunes d'oxygènes peuvent en particulier fortement réduire l'efficacité de filtrage de spin des barrières de ferrites, comme cela a été observé pour $CoFe_2O_4$ [80]. Dans le cas où les conditions d'oxydation sont très insuffisantes lors de la croissance, les films peuvent même perdre leurs propriétés isolantes et devenir conducteurs. C'est ce qu'avait obtenu U. Lüders pour des films de $NiFe_2O_4(001)$ sous-oxydés [72]. On comprend donc bien que l'oxydation des films de ferrites est un facteur critique mais difficile à quantifier. Un film peut paraître bien oxydé en XPS et avoir 10% de Fe^{2+} , c'est-à-dire un certain nombre de défauts qui vont réduire sa capacité de filtrage de spin. Nous avons donc cherché à obtenir la meilleure oxydation possible pour chaque type de ferrite.

Plusieurs échantillons de $CoFe_2O_4$ ont ainsi été élaborés pour différentes pressions d'oxygène et l'effet des conditions d'oxydation a été étudié par XMCD. Nous avons noté que le changement de la pression d'oxygène dans la gamme étudiée n'entraînait aucune modification majeure des états d'oxydation mesurés par XPS, alors que de nets changements ont été observés par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X. La figure 3.27 présente les données expérimentales obtenues pour deux couches de $CoFe_2O_4$ de 3 nm d'épaisseur déposées sur Pt avec une pression d'oxygène de 0.26 et 0.44 Torr. 0.44 Torr est la pression d'oxygène maximale que nous avons pu utiliser lors des dépôts des films de ferrites en raison des limitations de la source à plasma d'oxygène. Les spectres au seuil du cobalt sont similaires, ce qui montre que l'état d'oxydation du cobalt n'est pas affecté et reste 2+. Par contre, un changement net est observé sur les courbes au seuil du fer. Au niveau du signal XMCD, l'amplitude des pics "A" et "B" reste inchangée, alors que celle du pic "C" augmente avec l'oxydation. Le rapport des intensités des pics "A" et "C", I_C/I_A , renseigne sur la proportion relative de Fe^{3+} et Fe^{2+} en sites O_h . Autrement dit, on observe une augmentation du rapport $Fe^{3+}(O_h)/Fe^{2+}(O_h)$ quand la pression d'oxygène augmente. On réduit ainsi la proportion de Fe^{2+} qui était due à un manque d'oxydation. La présence plus importante de Fe^{2+} dans l'échantillon moins oxydé est d'ailleurs visible

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

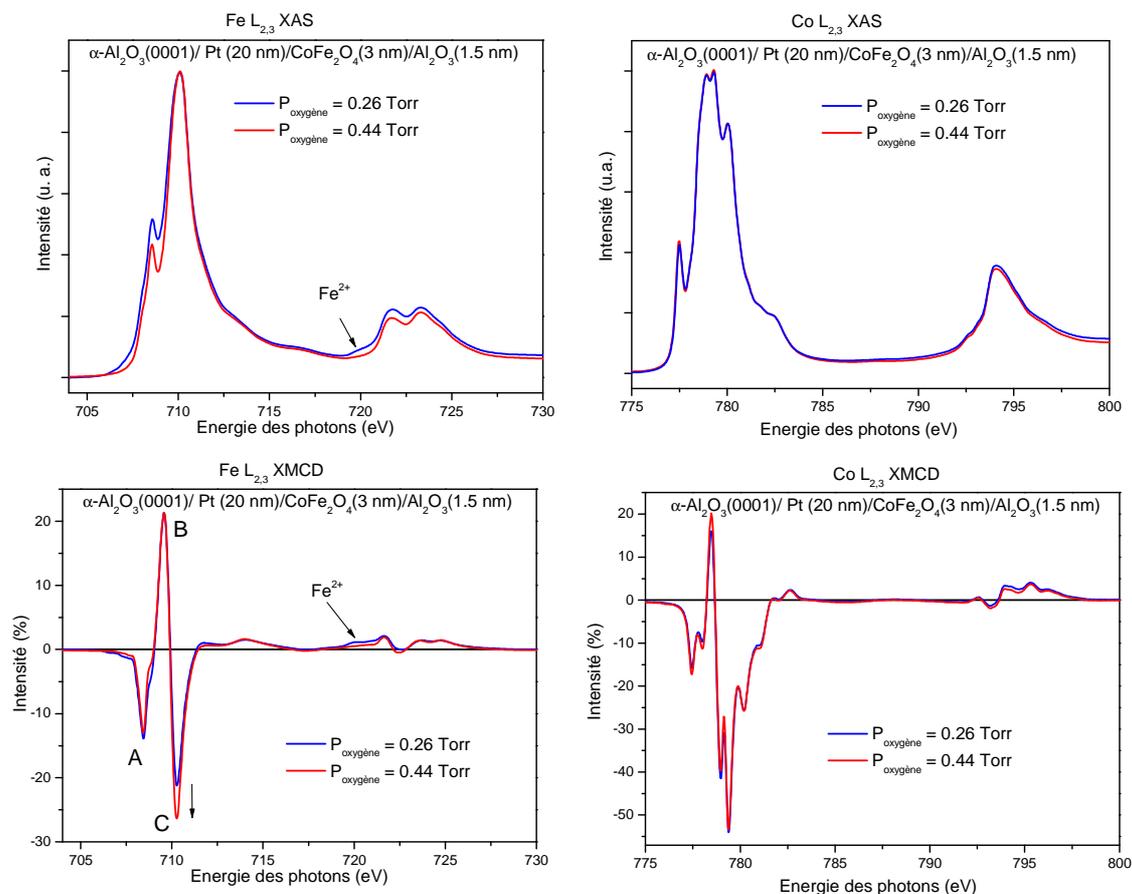


FIGURE 3.27 – Spectres XAS et XMCD aux seuils $L_{2,3}$ de Fe et Co pour deux échantillons saphir/Pt/CoFe₂O₄(5 nm)/Al₂O₃(1.5 nm) élaborés sous différentes pressions d’oxygène (0.26 et 0.44 Torr) (T=300 K, H=± 5 T).

au niveau de l’épaule du pic L_2 (indiqué sur la figure 3.27) sur les spectres XAS et XMCD du fer. Les calculs multiplets ont permis de connaître plus précisément l’arrangement des fers et on a obtenu une combinaison (51% Fe³⁺ O_h + 7% Fe²⁺ O_h + 42% Fe³⁺ T_d) pour l’échantillon moins oxydé et (58% Fe³⁺ O_h + 2% Fe²⁺ O_h + 40% Fe³⁺ T_d) pour le plus oxydé. La proportion de Fe²⁺ diminue donc de 7% à 2% en augmentant la pression d’oxygène, sans modification notable du paramètre d’inversion (qui reste de l’ordre de 80% pour ces films de 3 nm sur Pt).

Nous avons fait des études similaires sur MnFe₂O₄ et NiFe₂O₄. Le même effet a été obtenu dans les films de MnFe₂O₄. Les mesures XMCD n’ont indiqué aucune modification notable de l’état d’oxydation du manganèse alors que le pourcentage de Fe²⁺ a pu être réduit à 3% en augmentant la pression d’oxygène lors des dépôts, tout en conservant un faible paramètre d’inversion. En ce qui concerne NiFe₂O₄, des couches ultraminces de 3 nm d’épaisseur très bien oxydées (avec 4% de Fe²⁺) ont également été obtenues sur Pt,

3.4 Absorption et dichroïsme magnétique circulaire des rayons X

en utilisant une pression d'oxygène de 0.3 Torr. La figure 3.28 montre les mesures XMCD réalisées sur un film ultra-mince optimisé, conservant une structure spinelle inverse à 88%.

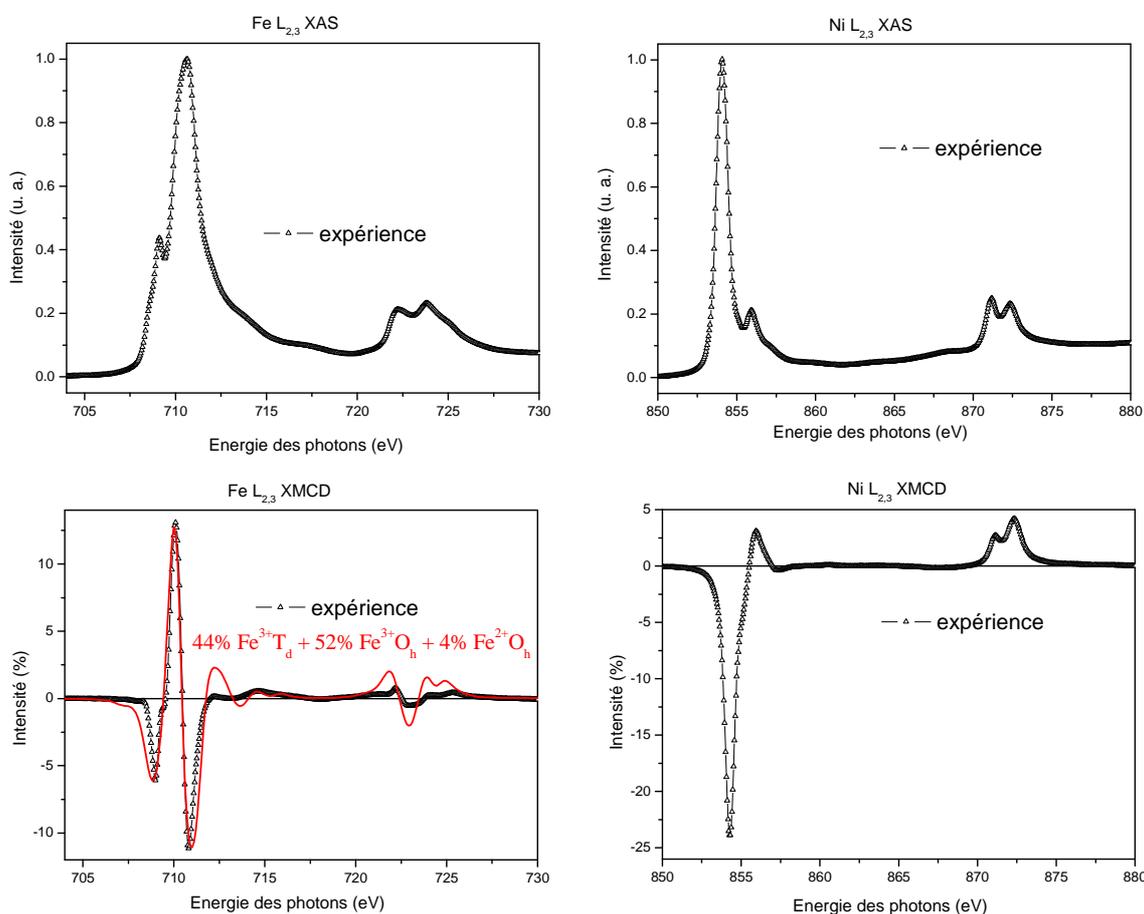


FIGURE 3.28 – Spectres XAS et XMCD aux seuils $L_{2,3}$ de Fe et Ni pour un film saphir/Pt/NiFe₂O₄(3 nm) élaboré sous 0.3 Torr d'oxygène ($T=300$ K, $H=\pm 5$ T). Des calculs multiplets réalisés au seuil du fer pour le signal XMCD ont confirmé la bonne oxydation du film et le fort degré d'inversion de la structure spinelle. L'augmentation de la pression d'oxygène de 0.26 Torr (fig. 3.23) à 0.3 Torr a permis de réduire la proportion de Fe²⁺ de 9% à 4%.

Grâce à cette étude, nous avons donc confirmé l'importance d'utiliser des pressions d'oxygène suffisantes lors de la croissance des films de ferrites pour limiter au maximum la proportion de Fe²⁺ et ainsi réduire les défauts liés à des lacunes d'oxygène.

En conclusion de ce chapitre, nous avons démontré qu'il est possible de réaliser la croissance épitaxiale de films ultraminces, de haute qualité structurale et chimique, de MnFe₂O₄(111), NiFe₂O₄(111) et CoFe₂O₄(111) ainsi que des bicouches associées Ferrite/ γ -Al₂O₃. La croissance par MBE des films de quelques nanomètres d'épaisseur (3-5 nm) a été optimisée sur substrat de α -Al₂O₃(0001) et sous-couche conductrice de Pt(111) grâce

3. CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET CHIMIQUES DES COUCHES ULTRAMINCES DE FERRITES

à nos techniques de caractérisations structurales (RHEED) et chimiques (AES, XPS) *in situ*. Les paramètres de dépôt (pression d'oxygène, flux des éléments Fe, Mn, Co, Ni, Al) ont été ajustés de façon à obtenir la structure cristallographique voulue (phase spinelle) selon un mode de croissance à deux dimensions. Nous avons également porté une attention particulière à l'optimisation de la qualité chimique des films (stœchiométrie et états d'oxydation). La qualité des interfaces étant cruciale pour le transport tunnel, nous avons contrôlé avec précision la qualité chimique de l'interface Ferrite/ Al_2O_3 , en veillant à ne pas modifier l'état d'oxydation des films de ferrite à l'interface. Une caractérisation *ex situ* approfondie (par diffraction de rayons X et microscopie électronique à transmission) a révélé la très haute qualité structurale des films. Nous avons ainsi élaboré avec succès des films totalement relaxés de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ parfaitement monocristallins et avec une très faible rugosité de surface. Des mesures de XMCD ainsi que l'utilisation des calculs multiplets ont été très utiles pour vérifier la bonne oxydation des films et connaître avec précision l'arrangement des cations dans les sites. Ces mesures ont montré que nos films ultraminces présentent une structure spinelle proche des matériaux massifs (structure de type spinelle normale pour MnFe_2O_4 et spinelle inverse pour NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4).

Chapitre 4

Propriétés physiques des films minces de ferrites

Les films de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ présentent de très bonnes propriétés structurales et chimiques jusqu'à des épaisseurs de quelques nanomètres, mais il est également indispensable d'optimiser leurs propriétés magnétiques et électriques afin qu'ils puissent être utilisés comme barrières tunnel ferrimagnétiques à température ambiante. Dans ce chapitre, je présenterai une étude détaillée du comportement magnétique des films minces de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$, ainsi que des propriétés électriques de ces couches ultraminces de ferrites.

4.1 Propriétés magnétiques

Le magnétisme des films minces de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ en fonction de l'épaisseur a été principalement étudié et optimisé grâce à des mesures par magnétométrie VSM à température ambiante. Des mesures de cycles d'hystérésis ont aussi été faites à basse température afin de corrélérer l'évolution des propriétés magnétiques avec les mesures de transport tunnel polarisé en spin (chapitre 6). Des mesures de microscopie par photo-émission d'électrons PEEM (expériences réalisées sur rayonnement synchrotron, SLS-Suisse) ont également été effectuées afin d'avoir une estimation de la taille des domaines magnétiques dans nos films de ferrites.

4.1.1 Magnétisme des films minces de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4

La caractérisation des propriétés magnétiques de nos films de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 a commencé pour des épaisseurs de films supérieures aux épaisseurs requises pour des barrières tunnel. Cela nous a permis de comparer les valeurs de moments magnétiques et champs coercitifs aux résultats de la littérature. On reporte en effet de nombreuses

4. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FILMS MINCES DE FERRITES

études sur des couches épitaxiées épaisses de CoFe_2O_4 (de l'ordre de 100 nm), comme les travaux de Chambers *et al.* [103], Horng *et al.* [104], Suzuki *et al.* [105] ou Hu *et al.* [84]. L'étude des propriétés magnétiques de couches minces épitaxiées de NiFe_2O_4 avait aussi été initiée par Suzuki *et al.* [113], puis approfondie récemment, lors de la thèse d'U. Lüders [114]. Concernant les films de MnFe_2O_4 , les études magnétiques sont encore moins nombreuses et n'existent que pour des épaisseurs de couches supérieures à 100 nm [117, 118].

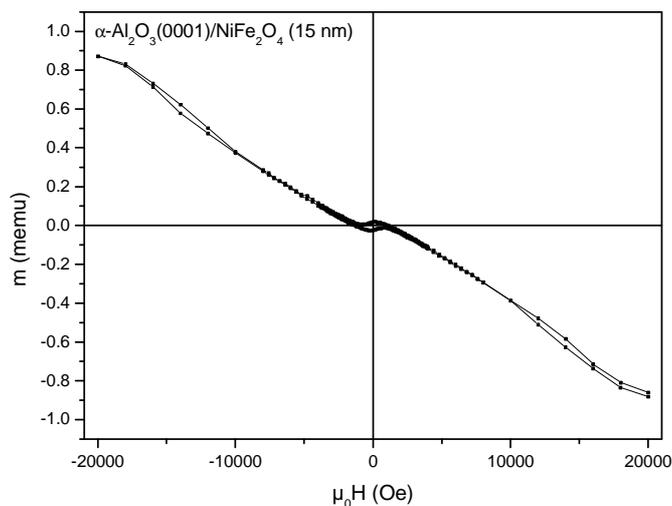
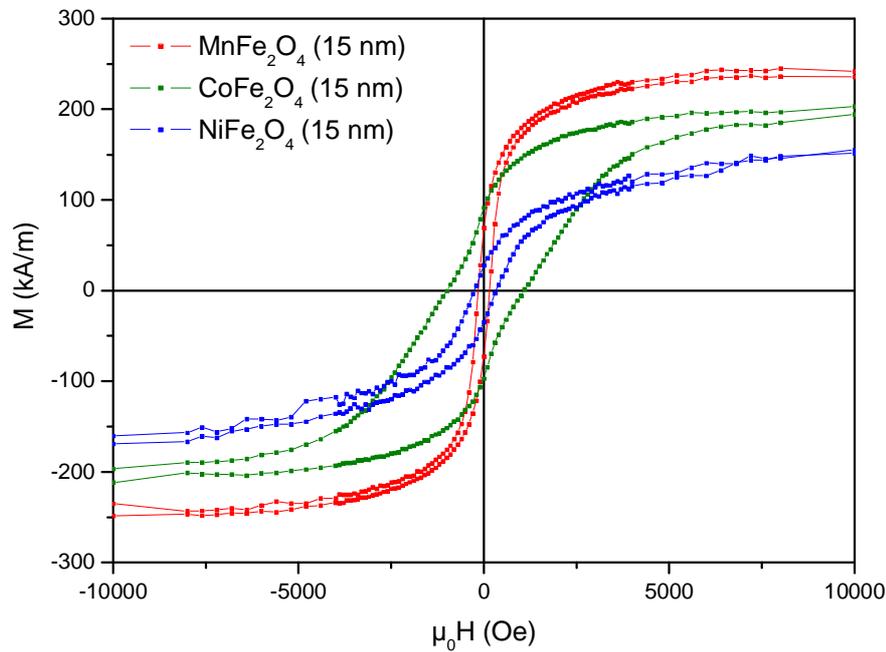


FIGURE 4.1 – Cycle d'hystérésis brut obtenu par magnétométrie VSM dans le plan pour un film de 15 nm de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ déposé sur substrat de saphir (à 300 K).

L'étude que nous présentons dans cette partie porte sur des épaisseurs de films de 15 nm, qui sont déjà considérablement plus faibles que celles présentées dans la majorité des travaux reportés dans la littérature. Les mesures de magnétométrie VSM ont été réalisées à 300 K en appliquant le champ magnétique dans le plan des films. Un exemple de signal magnétique brut obtenu pour un film de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ de 15 nm d'épaisseur déposé sur saphir est représenté sur la figure 4.1. On observe un cycle ouvert et une forte pente diamagnétique (de l'ordre de 10^{-8} emu.Oe $^{-1}$). Ces données brutes correspondent au signal magnétique du film de ferrite auquel s'ajoutent les contributions du substrat, de la canne en pyrex et du scotch utilisés pour faire la mesure. En caractérisant le substrat avant le dépôt, nous avons montré que l'ensemble "substrat+canne+scotch" est responsable de la forte pente diamagnétique observée. Il est donc nécessaire de soustraire cette pente aux données expérimentales afin d'obtenir uniquement le cycle d'hystérésis du film de ferrite. Sur la figure 4.1, nous pouvons remarquer que la contribution du film mince de ferrite est relativement faible. Le signal du film sera donc encore plus faible pour des épaisseurs de barrière tunnel (entre 3 et 5 nm). Compte tenu de l'opération de soustraction



Film					Volume	
$X\text{Fe}_2\text{O}_4$ (15 nm)	H_c (Oe)	M_s (kA/m)	M_s (μ_B / f. u.)	M_r/M_s (%)	M_s (bulk) (μ_B / f. u.)	K_1 (erg.cm ⁻³)
MnFe ₂ O ₄	190	240	2	27	5	-3.10 ⁴
CoFe ₂ O ₄	1000	210	1.75	46	3	+2.10 ⁶
NiFe ₂ O ₄	300	155	1.3	40	2	-5.10 ⁴

FIGURE 4.2 – (en haut) Cycles d’hystérésis dans le plan obtenus à 300 K pour des films de 15 nm de MnFe₂O₄(111), NiFe₂O₄(111) et CoFe₂O₄(111) déposés sur substrat de saphir. (en bas) Tableau récapitulatif des caractéristiques magnétiques pour les trois films.

de la pente, nous parlerons donc d’aimantation à fort champ, plutôt que d’aimantation à saturation. Nous avons caractérisé tous les cycles d’hystérésis des films minces par leurs valeurs d’aimantations à fort champ (M_s), de rémanences (M_r/M_s) et de champs coercitifs (H_c). Les cycles d’hystérésis obtenus pour des films de 15 nm de MnFe₂O₄(111), NiFe₂O₄(111) et CoFe₂O₄(111) sont représentés sur la figure 4.2, ainsi que leurs valeurs typiques M_s , M_r/M_s et H_c .

On remarque tout de suite une nette différence de coercivité entre le film de CoFe₂O₄ et ceux de NiFe₂O₄ ou MnFe₂O₄. La valeur élevée du champ coercitif pour CoFe₂O₄ (~1000 Oe) est caractéristique des films ” épais ” et provient de la forte anisotropie magnéto-cristalline (K_1) par rapport aux autres ferrites. Cette particularité de CoFe₂O₄

4. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FILMS MINCES DE FERRITES

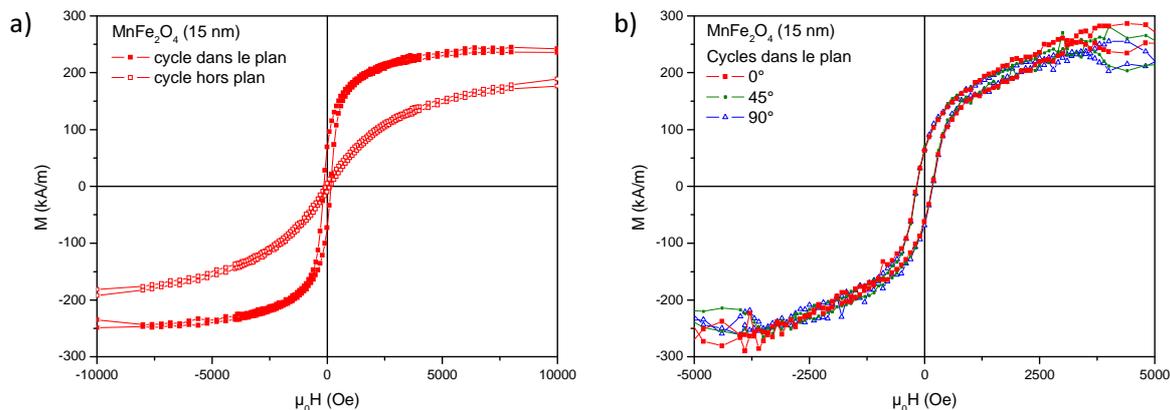


FIGURE 4.3 – (a) Cycles d’hystérésis obtenus à 300 K pour un film de 15 nm de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ déposé sur substrat de saphir, en appliquant le champ magnétique dans le plan du film ou perpendiculairement. (b) Mesures angulaires faites dans le plan du film, prouvant l’absence d’axe d’aimantation privilégié. La direction de référence dans le plan (notée 0°) correspond à l’axe $[11\bar{2}0]$ du substrat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$.

est intéressante d’un point de vue applicatif et a été beaucoup étudiée [103, 104, 105]. En raison de leurs fortes coercivités, les films minces de CoFe_2O_4 peuvent ainsi être utilisés comme couches de blocage dans des hétérostructures de type jonctions tunnel magnétiques ou vannes de spin. Les valeurs des champs coercitifs mesurés pour les films de NiFe_2O_4 (~ 300 Oe) et MnFe_2O_4 (~ 190 Oe) sont elles aussi en accord avec de précédentes études sur des couches épaisses. Les films de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 ont respectivement des aimantations à fort champ de 240, 155 et 210 kA/m, correspondant à des moments magnétiques nets de 2, 1.3 et 1.75 μ_B par formule unité. Les trois films de ferrite ont des rémanences comprises entre 30 et 45 % selon les dépôts. Toutes ces valeurs sont plus faibles que celles des matériaux massifs, ce qui n’est toutefois pas surprenant pour de si faibles épaisseurs de films. Dans la partie suivante, nous reviendrons sur l’effet de la réduction d’épaisseur sur les propriétés magnétiques des films.

Des mesures ont également été faites en appliquant le champ magnétique perpendiculairement au plan des films et ont montré que l’aimantation est principalement dans le plan, en raison de l’anisotropie de forme (fig. 4.3(a)). De plus, des mesures angulaires faites dans le plan des films ont prouvé que les ferrites n’ont pas d’axe d’aimantation privilégié (fig. 4.3(b)). Cela avait déjà été observé dans des films épitaxiés de Fe_3O_4 [92] et CoFe_2O_4 [119] élaborés selon la même direction de croissance [111].

4.1.2 Magnétisme des films ultraminces de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4

Les propriétés magnétiques de nos films minces de ferrites étant comparables aux résultats de la littérature, nous avons ensuite réduit leur épaisseur à quelques nanomètres (3-5 nm) pour se rapprocher des épaisseurs de barrières tunnel. L'étude du magnétisme de ces films ultraminces est par ailleurs justifiée puisque nos films épitaxiés de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ présentent à ces épaisseurs de très bonnes propriétés structurales et chimiques (chapitre 3). La figure 4.4 reprend les mesures faites sur des films de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 de 5 nm d'épaisseurs déposés sur substrat de saphir. On voit immédiatement que nos films ultraminces de ferrite conservent un comportement ferrimagnétique avec un cycle d'hystérésis ouvert et de bonnes valeurs d'aimantations à fort champ (typiquement 200 kA/m pour MnFe_2O_4 , 130 kA/m pour NiFe_2O_4 et 150 kA/m pour CoFe_2O_4).

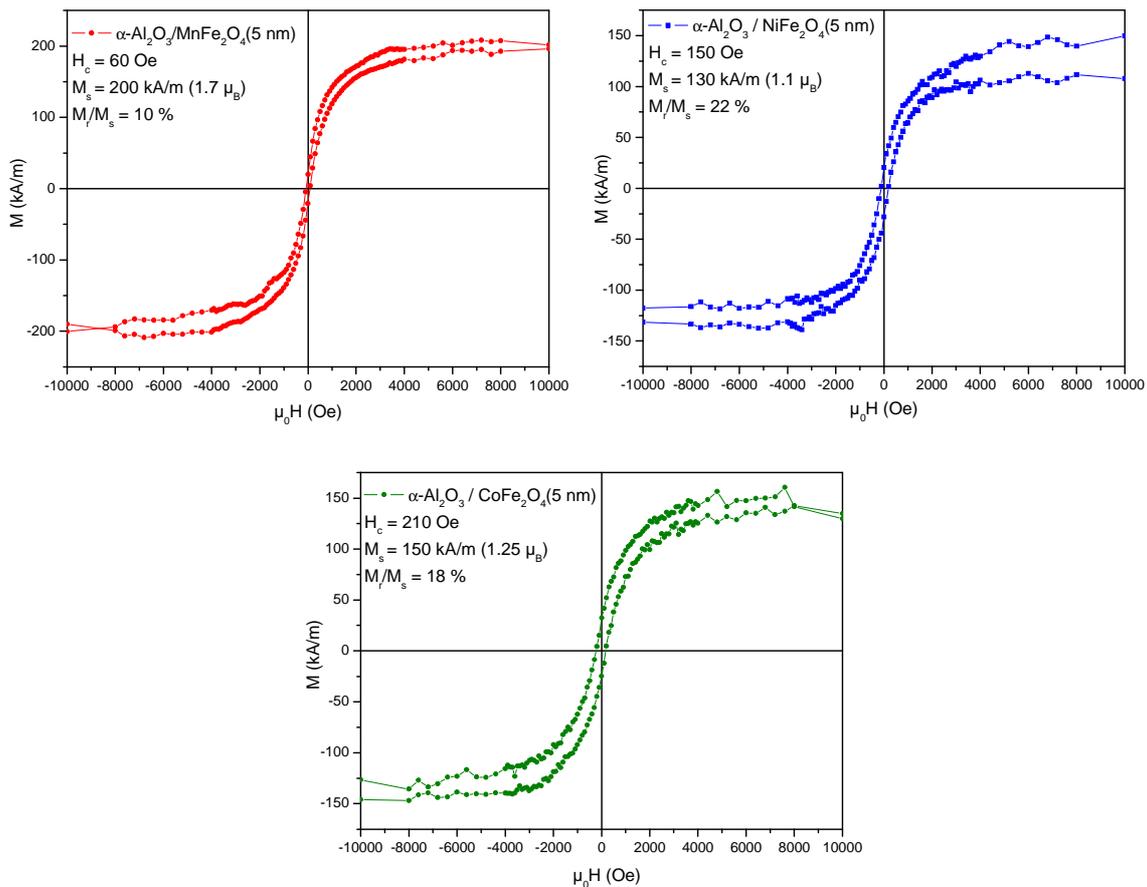


FIGURE 4.4 – Cycles d'hystérésis dans le plan obtenus à 300K pour des films de 5 nm de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ déposés sur substrat de saphir.

La réduction de l'épaisseur des films de 15 nm à 5 nm s'accompagne d'une modification

4. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FILMS MINCES DE FERRITES

des propriétés magnétiques puisque l'on observe pour les trois films une réduction de l'aimantation à fort champ, de la rémanence et du champ coercitif. Dans le chapitre précédent, les mesures de XMCD avaient déjà montré que le moment magnétique à fort champ était plus faible dans les films très minces. La rémanence passe également de 30-45 % à 10-20 %. Cela pourra réduire l'amplitude de la TMR mesurée dans les jonctions tunnel magnétiques puisque le retournement de l'aimantation de l'électrode se fait à faible champ magnétique (chapitre 6).

Cet effet de l'épaisseur est cohérent avec l'augmentation de la densité de parois d'anti-phase dans les films plus minces. Il est en effet connu que les couplages magnétiques anti-parallèles existants à certaines parois augmentent le champ de saturation et réduisent la valeur de l'aimantation à la rémanence dans les films minces [89, 92]. De plus, en cassant l'ordre cristallin, ces défauts structuraux réduisent l'anisotropie magnéto-cristalline et par conséquent les valeurs des champs coercitifs. Cet effet est en particulier très marqué dans les couches de CoFe_2O_4 qui présentent pour des épaisseurs de quelques nanomètres des champs coercitifs de l'ordre de 200 Oe.

Nos films ultraminces de ferrite conservent donc de bonnes propriétés magnétiques à 5 nm d'épaisseur. Pour les trois types de ferrites, le moment magnétique n'excède pas la valeur théorique attendue d'après la structure spinelle déterminée par XMCD (structure normale pour MnFe_2O_4 , structure inverse pour NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4). En particulier pour NiFe_2O_4 , les films ultraminces ont des moments qui restent inférieurs à la valeur théorique de $2 \mu_B$ pour une structure spinelle inverse. Nos résultats sont donc différents de ceux de U. Lüders qui avait obtenu des moments magnétiques très élevés, excédant largement $2 \mu_B$ dans des films ultraminces de NiFe_2O_4 (100) élaborés par pulvérisation [72]. Cet effet était d'autant plus fort que l'épaisseur des films était faible. Pour expliquer ce phénomène, Lüders *et al.* avaient évoqué un changement de l'ordre cationique dans les films les plus minces, avec une baisse du paramètre d'inversion qui mènerait à une structure "hors équilibre". Le passage d'une structure spinelle inverse à une structure spinelle normale doit en effet s'accompagner d'une forte augmentation du moment magnétique (jusqu'à $8 \mu_B$).

4.1.3 Optimisation des propriétés magnétiques par une sous-couche de Pt(111)

Nous avons aussi étudié les propriétés magnétiques des films ultraminces déposés sur une électrode de Pt(111). Nous avons déjà vu dans le chapitre précédent que cette sous-couche de Pt (par ailleurs nécessaire dans les dispositifs filtres à spin) permettait d'améliorer la qualité structurale des films ainsi que l'ordre magnétique. La comparaison

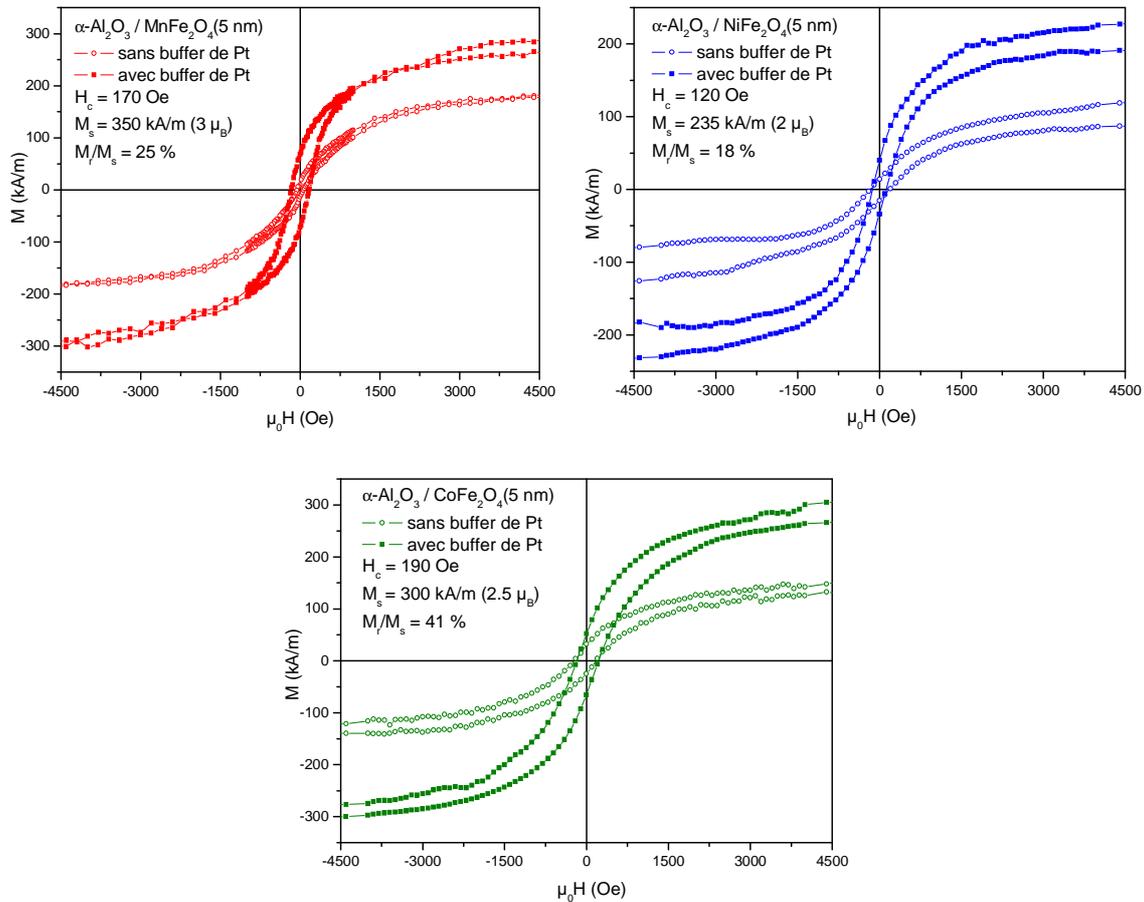


FIGURE 4.5 – Cycles d’hystérésis dans le plan obtenus à 300K pour des films de 5 nm de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 déposés sur le buffer de Pt ou directement sur saphir.

des cycles d’hystérésis pour des films de 5 nm déposés sur Pt ou directement sur substrat de saphir (fig. 4.5) montre clairement que la sous-couche de Pt permet d’obtenir de meilleures propriétés magnétiques pour les trois types de ferrites. Elaborés sur Pt, les films ont en effet un plus fort moment magnétique et une meilleure rémanence. La sous-couche de Pt améliore donc l’ordre magnétique, ce qui est très bénéfique pour nos filtres à spin. De plus, cela indique une meilleure qualité structurale des films avec une possible réduction du nombre de défauts structuraux (dislocations, parois d’antiphase...) qui pourraient produire des états dans le gap, réduire la hauteur de barrière ainsi que l’écart énergétique des bandes de conduction selon le spin, affectant par conséquent l’efficacité de filtrage de spin.

On constate également que la sous-couche de Pt permet d’augmenter significativement la coercivité des films de MnFe_2O_4 . Elaborés sur Pt(111), les films de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ ont un champ coercitif typique de 170 Oe, avec une aimantation à fort champ de 350 kA/m (correspondant à un moment magnétique de $3 \mu_B$ par formule unité) et 25 % de rémanence.

4. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FILMS MINCES DE FERRITES

Les films de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ déposés sur $\text{Pt}(111)$ ont également de meilleures propriétés magnétiques avec une aimantation de 235 kA/m (moment magnétique de $2 \mu_B$) et 18 % de rémanence. Pour finir, la couche de Pt permet d'obtenir des films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ avec une aimantation de 300 kA/m (moment magnétique de $2.5 \mu_B$) et 41 % de rémanence. Des mesures VSM réalisées perpendiculairement au plan des films et à différents angles dans le plan ont à nouveau confirmé que l'aimantation des films est préférentiellement dans le plan, sans axe d'aimantation privilégié. Toutes ces mesures ont été faites après avoir caractérisé magnétiquement le substrat saphir/Pt. Celui-ci donne une pente diamagnétique qui a été systématiquement soustraite aux signaux des films. L'augmentation des valeurs d'aimantation obtenues pour les films sur Pt correspond donc bien à une amélioration du magnétisme des films de ferrites et n'est pas due à un signal parasite qui proviendrait du Pt. Il est en effet très important de caractériser au préalable les substrats lorsque l'on étudie des couches ultraminces magnétiques car leur contribution magnétique peut être non négligeable par rapport au faible signal magnétique des films ultraminces. Cela a d'ailleurs donné lieu à de mauvaises interprétations lors de précédentes études du magnétisme de Fe_3O_4 en couches ultraminces [155, 156].

En utilisant l'électrode de Pt, il est possible de réduire encore plus l'épaisseur des films tout en conservant de bonnes propriétés magnétiques. La figure 4.6 représente les cycles d'hystérésis typiques obtenus pour des films de 3 nm d'épaisseur de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 déposés sur Pt. Les très bonnes propriétés magnétiques obtenues à 3 nm (épaisseur utilisée pour les expériences de transport) viennent donc confirmer la très haute qualité de nos films ultraminces.

4.1.4 Magnétisme des bicouches Ferrite/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(111)$

Dans le chapitre 3 de cette thèse (page 88), nous avons présenté la croissance des barrières mixtes ferrite/ Al_2O_3 . Comme il sera détaillé par la suite dans le chapitre 6, l'insertion d'une barrière ultramince de Al_2O_3 est nécessaire pour réaliser les mesures de transport (Meservey-Tedrow et TMR). Après avoir optimisé leur croissance, il a donc fallu caractériser magnétiquement ces barrières mixtes pour voir si l'ajout de Al_2O_3 modifiait ou non les propriétés magnétiques de nos films de ferrites. Les mesures magnétiques VSM à température ambiante réalisées sur les barrières mixtes sont représentées sur la figure 4.7. Les cycles d'hystérésis obtenus pour ces échantillons sont comparables à ceux montrés sur la figure 4.6, ce qui confirme que la barrière de Al_2O_3 n'a pas d'effet sur le comportement magnétique des films de ferrites. Le dépôt de Al_2O_3 est équivalent à un recuit d'une quinzaine de minutes à 450 °C des films de ferrites. Cela pourrait augmenter les risques de diffusion de cations à l'interface ou provoquer des changements de phases. Il est donc rassurant pour les mesures de magnéto-transport que les propriétés magnétiques

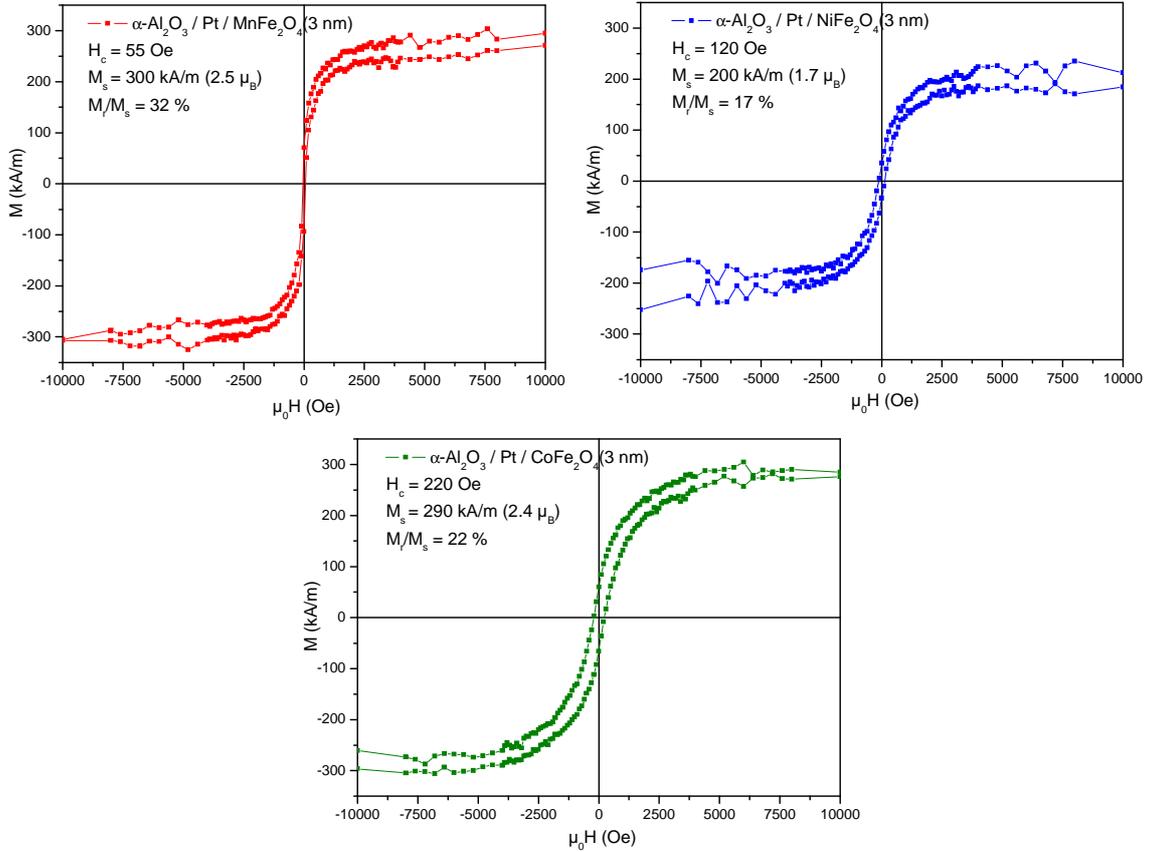


FIGURE 4.6 – Cycles d’hystérésis dans le plan obtenus à 300K pour des films de 3 nm de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 déposés sur la sous-couche de Pt.

des barrières mixtes XFe_2O_4 (3 nm)/ Al_2O_3 (1.5 nm) ($X = \text{Mn, Ni, Co}$) soient conservées par rapport à celles des films simples de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 (3 nm).

4.1.5 Propriétés magnétiques à basses températures

Après avoir optimisé les propriétés magnétiques des films ultraminces à température ambiante, nous nous sommes également intéressés à l’évolution de leur comportement magnétique à basses températures. Il est en effet utile de connaître les propriétés magnétiques de nos barrières tunnel lorsque l’on baisse la température puisque les mesures de Meservey-Tedrow ont été réalisées à des températures inférieures à 4 K (chapitre 6). Des mesures VSM ont donc été effectuées à 10 K dans le plan des films. Les résultats sont reportés sur les figures 4.8 et 4.9.

A nouveau, nous n’avons observé aucune différence notable entre les simples barrières XFe_2O_4 ($X = \text{Mn, Ni, Co}$) et les doubles barrières XFe_2O_4 ($X = \text{Mn, Ni, Co}$)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les résultats sont donc présentés indifféremment pour l’un ou l’autre des systèmes.

4. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FILMS MINCES DE FERRITES

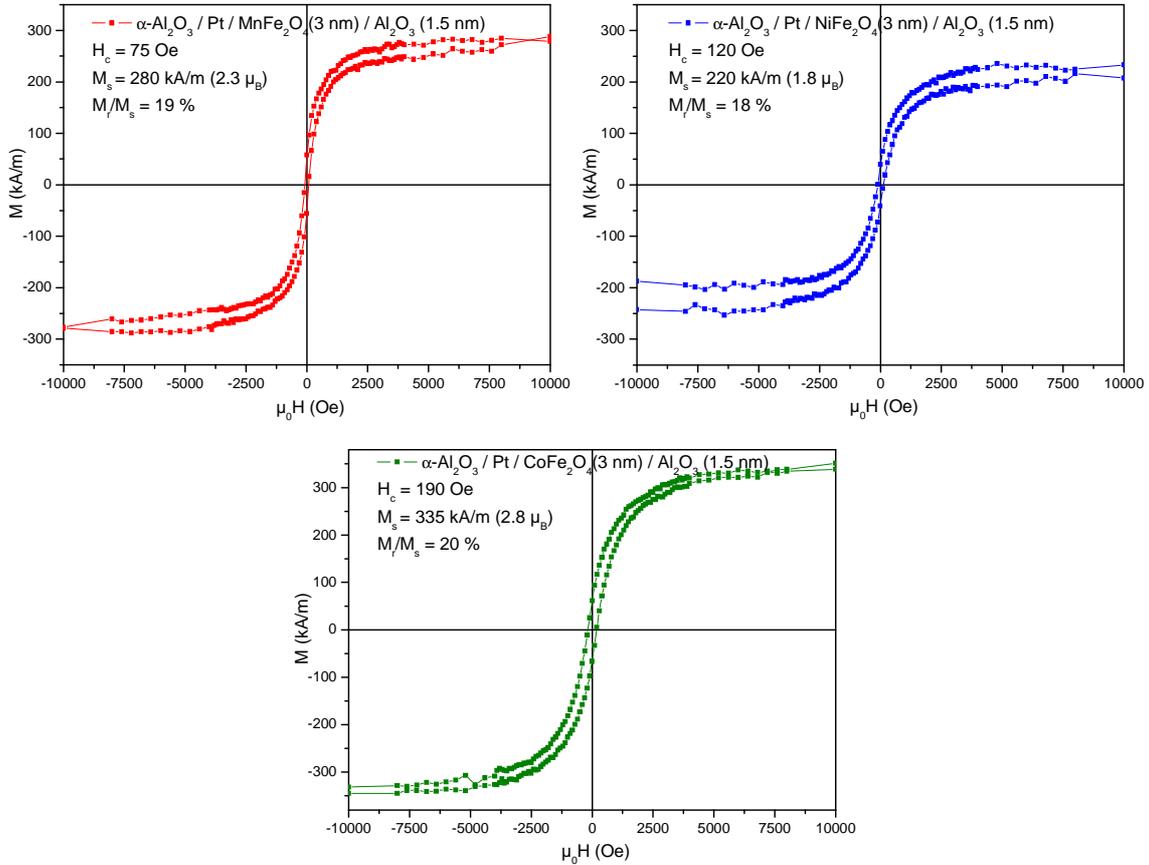


FIGURE 4.7 – Cycles d’hystérésis dans le plan obtenus à 300 K après ajout de la barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour des films de 3 nm de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 déposés sur la sous-couche de Pt.

Les cycles d’hystérésis de la figure 4.8 indiquent clairement que la rémanence et le champ coercitif des films minces de MnFe_2O_4 sont sensibles à la baisse de température. On obtient ainsi à 10 K un champ coercitif de 500 Oe et 40 % de rémanence par rapport aux valeurs de 170 Oe et 25 % à température ambiante. L’augmentation de la rémanence est donc un avantage pour les mesures à venir de transport tunnel à basses températures. L’augmentation de la coercivité des films est quant à elle certainement liée à l’augmentation de la constante d’anisotropie magnéto-cristalline quand la température diminue. Les mêmes effets sont observés pour les films minces de NiFe_2O_4 (H_c passe de 120 Oe à 365 Oe) et un exemple est donné sur la figure 4.9.

Concernant les films de CoFe_2O_4 , on observe une forte augmentation du champ coercitif, qui passe de 200 Oe (à 300 K) à 950 Oe (à 10 K) avec une rémanence qui atteint 40 % à basse température. La constante d’anisotropie de CoFe_2O_4 est en effet particulièrement sensible à la température [157]. Par contre, l’allure des cycles d’hystérésis des films de CoFe_2O_4 est différente à basses températures. On observe en effet un retournement d’aimantation en deux temps, avec un premier saut à un champ de 950 Oe et un second saut

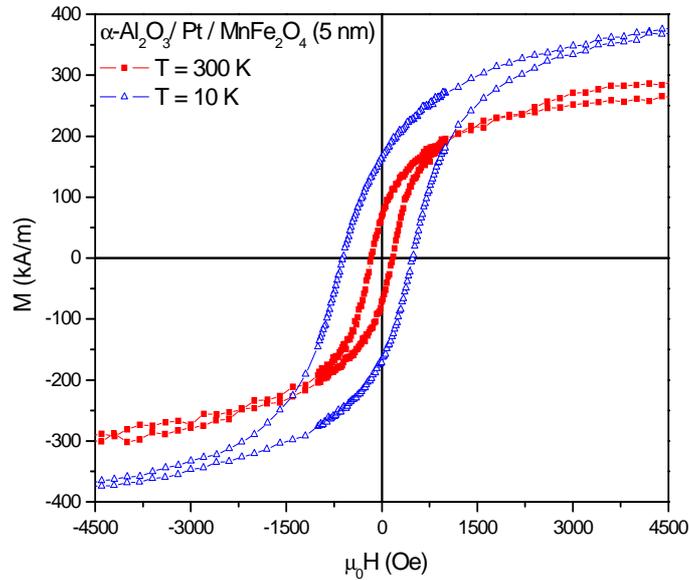


FIGURE 4.8 – Cycles d’hystérésis dans le plan obtenus à 300 K et 10 K pour un film de 5 nm de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ déposé sur $\text{Pt}(111)$.

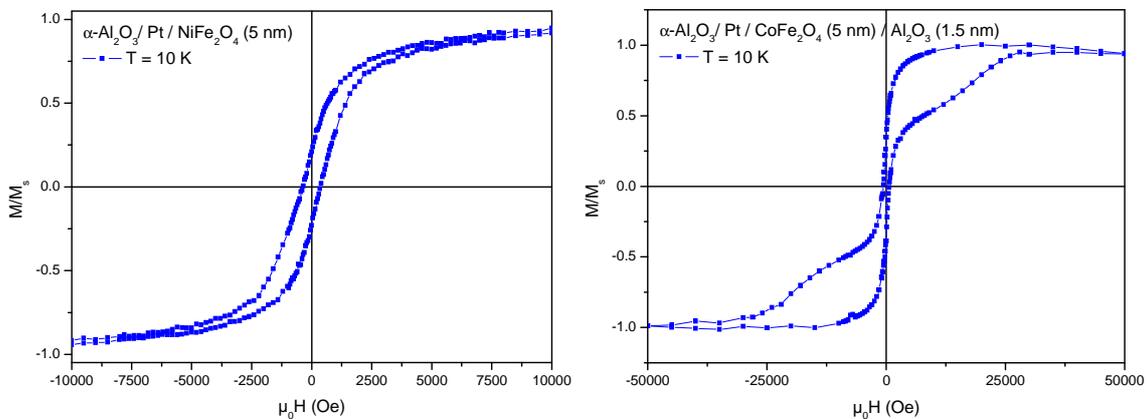


FIGURE 4.9 – Cycles d’hystérésis dans le plan obtenus à 10 K pour des films ultraminces de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ déposés sur la sous-couche de $\text{Pt}(111)$.

à très fort champ (autour de 1.4 T). Ce phénomène est propre à CoFe_2O_4 et n’a jamais été observé pour MnFe_2O_4 ou NiFe_2O_4 . De telles allures de cycles d’hystérésis ont déjà été reportées dans la littérature [104, 110, 119] et ce comportement reste mal compris. Après le principal retournement d’aimantation à faible champ, la saturation du film mince de CoFe_2O_4 semble très difficile. Cela pourrait s’expliquer par la présence de défauts dans les films minces dont l’effet sur le magnétisme devient nettement plus visible à basses températures. On pourrait penser à la contribution de plusieurs phases magnétiques ou à l’effet d’îlots à la surface des films [110]. Nous pouvons également remarquer que ce

4. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FILMS MINCES DE FERRITES

comportement était déjà visible sur les cycles à température ambiante des films plus épais (fig. 4.2). Comme les mesures de TMR sont très sensibles aux mécanismes de retournement d'aimantation des couches magnétiques, les propriétés magnétiques particulières des films minces de CoFe_2O_4 à basses températures sont susceptibles d'affecter les mesures de magnéto-transport [13, 119].

4.1.6 Imagerie des domaines magnétiques par microscopie X-PEEM

Jusqu'à présent, les mesures réalisées ont permis de caractériser le comportement magnétique en volume de nos films minces de ferrites. Lorsque l'on fait des mesures de transport à travers des barrières tunnel, le courant passe en réalité dans une portion limitée de l'échantillon qui est définie par la taille des jonctions réalisées (taille micrométrique pour les mesures de Meservey-Tedrow et nanométrique pour les mesures de TMR). Ces mesures de transport sont donc sensibles à la qualité des films et à leur comportement magnétique sur des échelles micro- ou nanométriques. Ainsi, on comprend bien que la structure en domaines magnétiques des films joue un rôle déterminant dans le transport polarisé en spin. La connaissance des tailles caractéristiques des domaines magnétiques apparaît donc particulièrement précieuse pour interpréter les futurs résultats de transport tunnel sur des jonctions micro- et nanométriques.

Nous avons étudié la structure en domaines magnétiques de nos films de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 . Pour cela, nous avons fait des mesures de XMCD-PEEM sur rayonnement synchrotron à SLS (Suisse) afin de visualiser la configuration magnétique à la rémanence des différentes couches de ferrites. Nous avons combiné la sensibilité chimique de la technique de dichroïsme magnétique circulaire (XMCD) avec la résolution spatiale de la microscopie par photo-émission d'électrons (PEEM). Sur la ligne SIM, la résolution spatiale est estimée à 50 nm. C'est pourquoi nous avons, dans un premier temps, étudié des films "très épais" (50 nm) dont les cycles d'hystérésis sont présentés sur la figure 4.10.

Tous les films mesurés ont été déposés sur une sous-couche conductrice de Pt afin de limiter les effets de charges. Les mesures ont été réalisées à température ambiante. Afin d'observer les domaines magnétiques dans nos films minces, nous avons d'abord mesuré les spectres d'absorption aux seuils $L_{2,3}$ des éléments Fe, Mn, Ni et Co afin de déterminer l'énergie à laquelle le contraste dichroïque est maximal.

4.1.6.1 Structure en domaines magnétiques des films " épais " de MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4

Des films de 50 nm d'épaisseur de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ ont donc été étudiés par XMCD-PEEM. Des spectres XAS ont été mesurés en polarisation

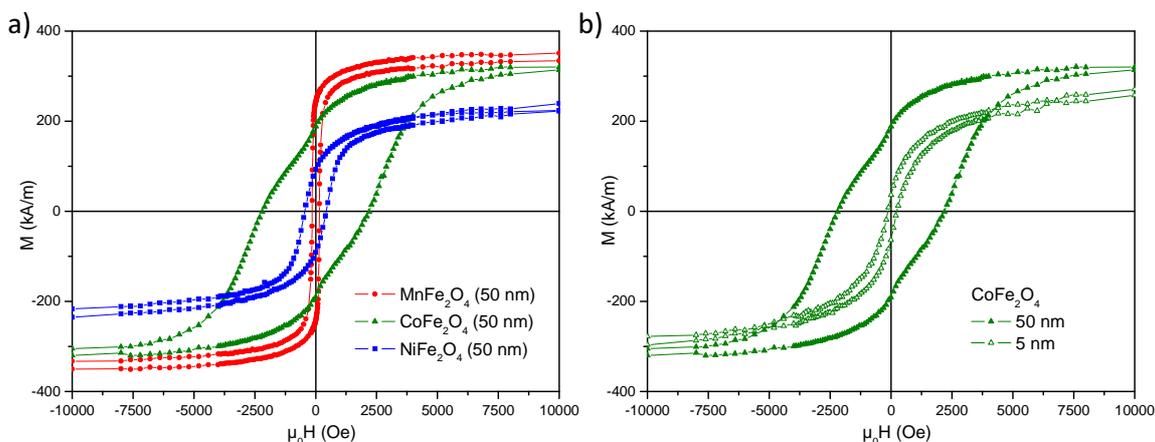


FIGURE 4.10 – (a) Cycles d’hystérésis dans le plan à 300 K obtenus pour des films de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 de 50 nm d’épaisseur déposés sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Pt}(111)$. (b) Cycles d’hystérésis dans le plan à 300 K obtenus pour deux films de CoFe_2O_4 de 50 nm et 5 nm d’épaisseur déposés sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Pt}(111)$.

circulaire droite et gauche de façon à définir les valeurs des énergies à utiliser pour enregistrer les images de domaines magnétiques. On a donc cherché les énergies pour lesquelles le signal dichroïque (différence d’absorption selon la direction de la polarisation) était maximal. Les spectres XAS obtenus aux seuils L_3 de Fe, Co et Mn sont représentés sur la figure 4.11. Pour CoFe_2O_4 , l’amplitude maximale du signal dichroïque est à 779.3 eV au seuil du Co (valeur négative) et à 709.4 eV au seuil du Fe (valeur positive). Pour NiFe_2O_4 , il faut se placer à 709.4 eV au seuil du Fe et à 853.7 eV au seuil du Ni (signal XMCD négatif). Pour MnFe_2O_4 , comme les images obtenues à 709.4 eV au seuil du Fe étaient très peu contrastées, nous avons utilisé deux valeurs d’énergies au seuil du Mn pour faire les images : 640.2 eV (signal positif) et 641.7 eV (signal négatif).

Ensuite, des images de contraste magnétique ont été obtenues en mesurant l’absorption en polarisation circulaire à ces valeurs d’énergies. Des images de $10\ \mu\text{m}$ sont représentées sur la figure 4.12 pour les trois films. Les images de la figure 4.12(a) ont été enregistrées aux énergies de seuil donnant une contribution dichroïque négative alors que celles de la figure 4.12(b) ont été obtenues à des valeurs d’énergies donnant un signal XMCD positif. Nous voyons clairement que les contrastes sont opposés entre les deux images de chaque film. Cela prouve que ces contrastes ont une origine magnétique et qu’ils peuvent être attribués à des domaines magnétiques d’orientation opposée. Ces images montrent ainsi qu’à la rémanence, nos films minces de ferrites ont des domaines magnétiques dont la taille est typiquement de 100 nm pour CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 . Cela est cohérent avec les données existantes dans la littérature puisque Chambers *et al.* [103] ont par exemple observé des domaines magnétiques de 200 nm dans des films de CoFe_2O_4 de 100 nm

4. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FILMS MINCES DE FERRITES

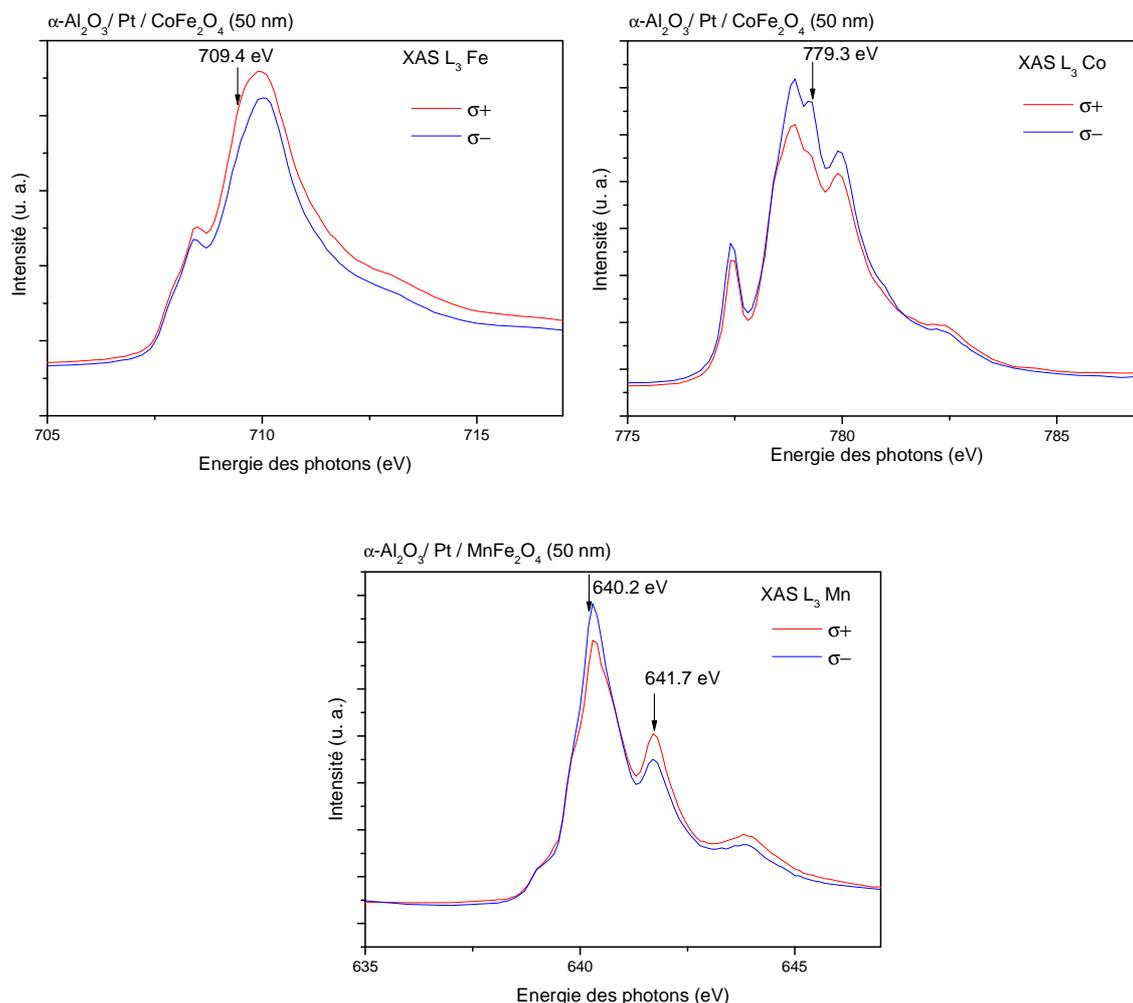


FIGURE 4.11 – Spectres XAS obtenus en polarisation circulaire droite et gauche à la rémanence sur des films de 50 nm de CoFe_2O_4 (en haut) et de MnFe_2O_4 (en bas) déposés sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ ($T=300\text{ K}$, $H=0\text{ T}$).

d'épaisseur par microscopie à force magnétique. De plus, cette étude montre que les trois films de ferrites ont une structure magnétique similaire, bien que leur cycle d'hystérésis dans le plan (fig. 4.10(a)) présente des rémanences et champs coercitifs différents (2200 Oe pour CoFe_2O_4 , 440 Oe pour NiFe_2O_4 et 145 Oe pour MnFe_2O_4).

4.1.6.2 Effet de la réduction d'épaisseur des films sur la structure magnétique

Dans les films minces de ferrites, les domaines magnétiques sont corrélés aux domaines structuraux, eux-mêmes reliés à la densité de parois d'antiphase (APBs), si bien que la taille des domaines magnétiques diminue lorsque l'épaisseur des films est réduite. Néanmoins, comme toutes les APBs ne sont pas le siège de couplages anti-ferromagnétiques, la taille des domaines magnétiques est généralement supérieure à celle des domaines struc-

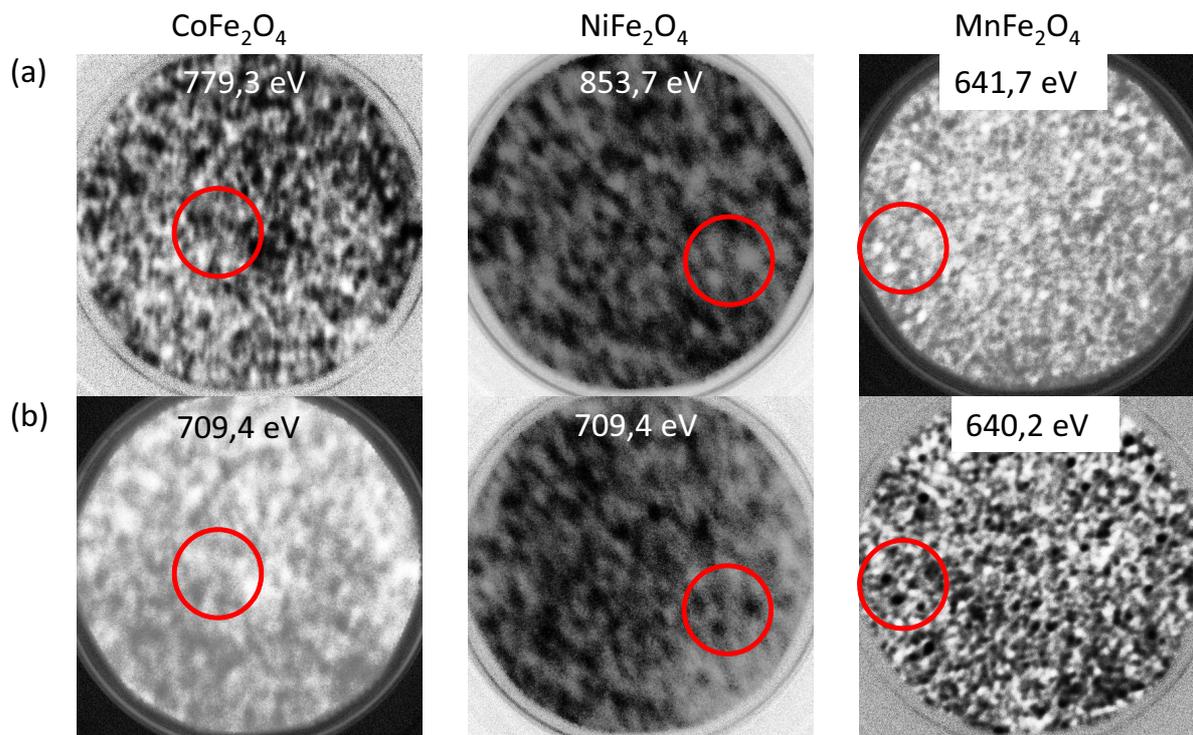


FIGURE 4.12 – Images XMCD-PEEM (largeur $10 \mu\text{m}$) obtenues sur des films de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 de 50 nm d'épaisseur déposés sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Pt}(111)$. Les images ont été enregistrées aux valeurs d'énergies donnant un signal XMCD négatif (a) et positif (b). L'inversion de contrastes observée révèle la structure en domaines magnétiques des films de ferrites.

turaux [99]. Par exemple, lorsque l'épaisseur passe de 50 nm à 5 nm , nous observons que la rémanence et la coercivité des films de CoFe_2O_4 sont significativement réduites, comme cela est représenté sur la figure 4.10(b). La diminution de l'épaisseur des films doit donc aussi avoir un effet sur la structure magnétique. En raison de la résolution spatiale de la technique, nous n'avons malheureusement pas observé de domaines magnétiques dans les films ultraminces de ferrites (5 nm). La taille des domaines magnétiques est donc probablement bien inférieure à celle des films épais (50 nm), c'est-à-dire bien inférieure à 100 nm .

4.2 Propriétés électriques

Nos films de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ conservent de bonnes propriétés magnétiques jusqu'à des épaisseurs de quelques nanomètres. Avant de réaliser des dispositifs de type filtres à spin, il faut également s'assurer du comportement isolant des couches ultraminces ainsi que de leur homogénéité électrique pour qu'elles puissent être utilisées comme barrières tunnel. Des calculs de structure de bandes ont certes prédit un caractère isolant pour les trois types de ferrites [75], mais en réalité les propriétés

4. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FILMS MINCES DE FERRITES

électriques des films sont très sensibles à leur qualité, en particulier à la présence de défauts (structuraux ou chimiques) qui peuvent fortement réduire la résistivité des films [72] et même créer des chemins de conduction à travers les couches (points chauds). Dans cette partie nous avons donc étudié le comportement électrique de nos couches ultraminces de ferrites. Pour cela, nous avons fait des mesures avec un microscope à force atomique à pointe conductrice (CT-AFM, UMR CNRS/Thalès) en utilisant une pointe de Si_3N_4 recouverte de diamant dopé par du bore. Ces mesures ont en particulier permis de caractériser l'homogénéité électrique des films.

4.2.1 Barrières tunnel de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$

Au vu de ses très bonnes propriétés structurales, chimiques et magnétiques en films ultraminces, MnFe_2O_4 semble être un nouveau candidat pour filtrer les spins à température ambiante. Nous commençons donc cette partie en présentant les propriétés électriques de films de MnFe_2O_4 de quelques nanomètres d'épaisseur.

Les analyses RHEED (partie 3.1.1) et les mesures de réflectivité X et AFM (partie 3.2) ont révélé la très faible rugosité des films minces de MnFe_2O_4 (rugosité rms de 0.2 nm pour un film de 5 nm d'épaisseur). Les très faibles variations d'épaisseurs des films peuvent donc permettre d'obtenir une bonne homogénéité électrique pour nos couches ultraminces de MnFe_2O_4 .

Nous avons réalisé des cartographies électriques par CT-AFM en appliquant une tension de 1 V entre la pointe AFM et l'électrode de Pt. On constate tout de suite sur les images 4.13(a) et 4.13(b) la grande homogénéité électrique des couches et l'absence de points chauds sur des surfaces de $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$, rendant possible leur intégration dans des jonctions de taille micrométrique. De plus les films de MnFe_2O_4 sont isolants puisque l'on obtient des valeurs de $\log R_{avg}$ de 8.2 ± 0.2 à 5 nm d'épaisseur et 7.2 ± 0.9 à 2 nm d'épaisseur. D'autre part, les caractéristiques courant-tension réalisées localement pour des épaisseurs allant de 2 à 5 nm (fig. 4.13(c)) présentent un comportement non linéaire, cohérent avec un transport en régime tunnel à travers les films ultraminces de MnFe_2O_4 . Par conséquent, nos films de MnFe_2O_4 présentent toutes les propriétés adéquates pour servir de barrière tunnel à température ambiante à des échelles micrométriques.

Nous avons également étudié le comportement électrique des films ultraminces à plus basse température grâce à un AFM à pointe conductrice fonctionnant à 10 K. Ces mesures ont été faites par K. Bouzehouane à l'UMR CNRS/Thalès (Palaiseau) sur plusieurs films de MnFe_2O_4 (de 2 à 6 nm d'épaisseur). Tous les échantillons conservent un bon comportement isolant à basse température (fig. 4.14(a)) avec des caractéristiques $I(V)$ non linéaires. La figure 4.14(b) résume les valeurs des résistances obtenues à 10 K et 300 K

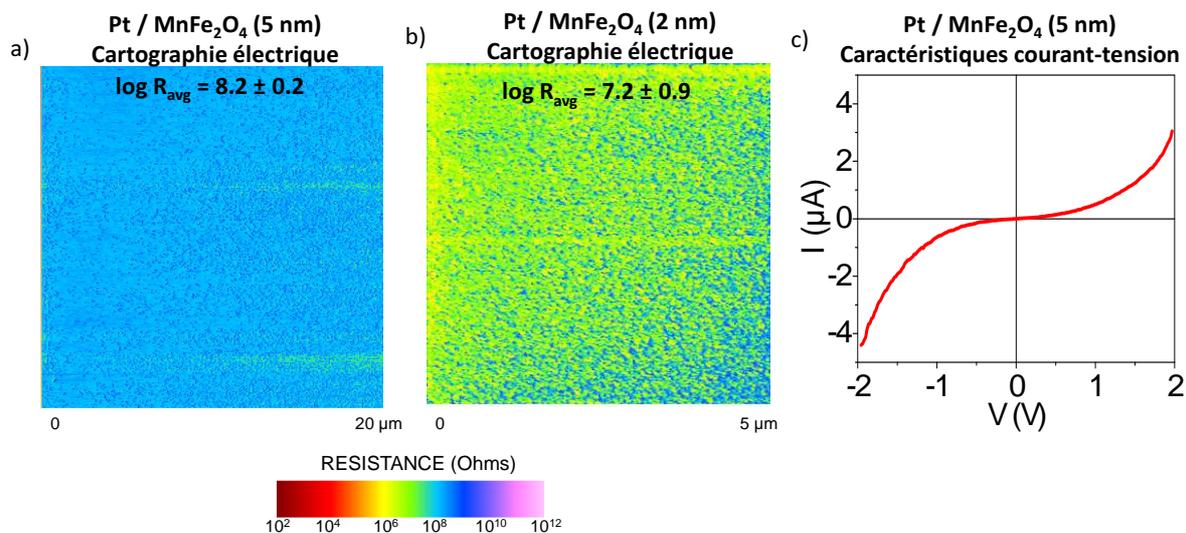


FIGURE 4.13 – (a et b) Cartographies électriques ($20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ et $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$) réalisées sur des films isolants de 5 nm et 2 nm d'épaisseur de MnFe_2O_4 . La plus grande cartographie ($20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$) permet d'illustrer la grande homogénéité électrique des films. (c) Caractéristique courant-tension non linéaire mesurée localement sur une couche de MnFe_2O_4 (5 nm).

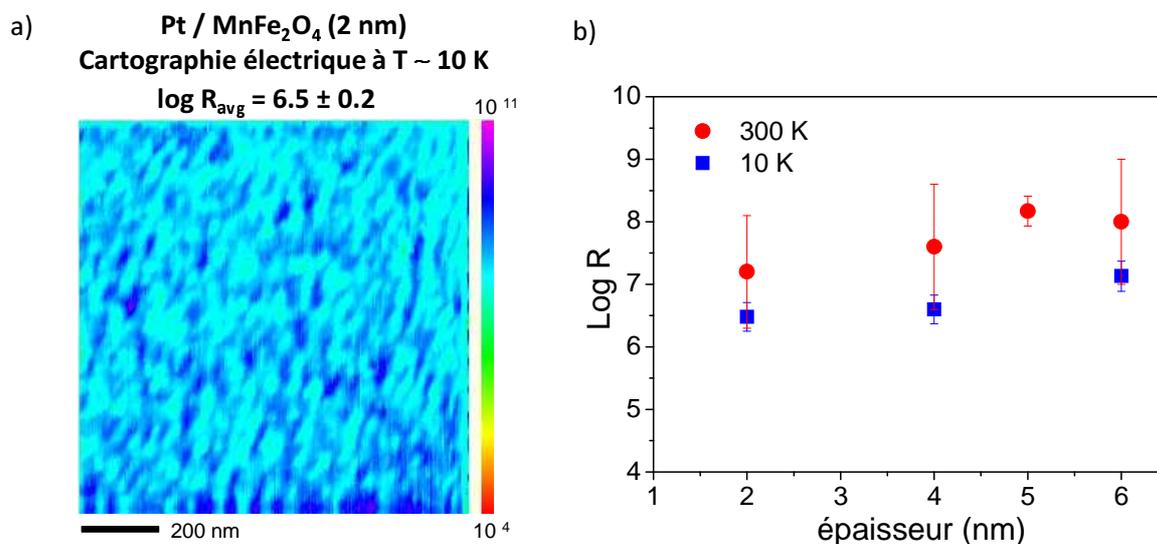


FIGURE 4.14 – (a) Cartographie électrique réalisée à basse température ($T\sim 10\text{ K}$) sur un film de 2 nm d'épaisseur de MnFe_2O_4 déposé sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Pt}$. (b) Bilan des valeurs de $\log(R)$ obtenues sur des films de MnFe_2O_4 de différentes épaisseurs à température ambiante et basse température.

pour une même série d'échantillons. Dans des barrières tunnel, on s'attend à une augmentation exponentielle de la résistance avec l'épaisseur des films (partie 1.1.1) et donc à une augmentation linéaire de $\log R$ avec l'épaisseur (dont la pente dépend de la hauteur de barrière). Cela est valable dans le régime tunnel (c'est-à-dire pour des tensions appliquées inférieures aux hauteurs de barrières) et ce comportement peut donc être observé dans

4. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FILMS MINCES DE FERRITES

certaines barrières tunnel. Pour nos films de MnFe_2O_4 , on constate que les valeurs de $\log R$ varient peu avec l'épaisseur des films. Cela semble donc montrer que les films de MnFe_2O_4 ont une faible hauteur de barrière effective par rapport à la tension appliquée lors des mesures (1 V). Des calculs de structure de bande ont en effet prédit un faible gap pour MnFe_2O_4 en structure spinelle normale (0.08 eV [75]).

En réalité, l'efficacité de filtrage de spin d'une barrière tunnel magnétique est liée à l'écart entre les hauteurs de barrières pour les deux directions de spin. Ce sont ces paramètres qui nous intéressent dans MnFe_2O_4 , mais qui restent inaccessibles par nos mesures de CT-AFM. Comme l'utilisation des modèles de Simmons ou Brinkman fait appel à des paramètres qui nous sont inconnus (masse effective des électrons, travail de sortie de la pointe), nous ne sommes donc pas allés plus loin dans l'analyse de ces mesures, d'autant plus que ces modèles sont controversés pour caractériser les courbes $I(V)$ obtenues par CT-AFM [83].

Pour finir, on observe que les résistances de nos films de MnFe_2O_4 n'augmentent pas quand la température diminue. Les couches semblent même un peu moins résistives à basse température. Cela semble prouver la très bonne qualité de nos films. De plus, ce comportement n'est pas attendu dans des barrières tunnel classiques [79] mais peut s'expliquer dans le cas de barrières tunnel magnétiques. Comme le moment magnétique des films augmente à basse température (fig. 4.8), le décalage en énergie des bandes de conduction selon le spin augmente également, ce qui réduit la hauteur de barrière la plus basse. Cela conduit donc à une diminution de la résistance avec la température dans des barrières tunnel magnétiques (comme observé dans des barrières de EuO [61]). Ce comportement pourrait donc déjà être la signature d'un filtrage de spin dans nos films ultraminces magnétiques de MnFe_2O_4 . Des mesures électriques moins locales ont été faites dans des jonctions tunnel magnétiques micrométriques et seront présentées dans le chapitre 6 de cette thèse.

4.2.2 Barrières tunnel de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$

L'étude du comportement électrique des barrières de CoFe_2O_4 par CT-AFM a aussi été réalisée. Cette étude qui n'avait pas été faite lors de la thèse d'A. Ramos [13, 80] s'avèrera très utile pour interpréter les nouveaux résultats de filtrage de spin (chapitre 6).

Nous avons réalisé des cartographies électriques sur des films minces de CoFe_2O_4 de plusieurs épaisseurs (2 à 5 nm) en appliquant une tension de 1 V. CoFe_2O_4 a un bon comportement isolant en films ultra-minces qui rend possible son utilisation comme barrière tunnel [83, 158]. On obtient par exemple des valeurs de $\log R_{avg}$ de l'ordre de 7 (fig. 4.15(a)) pour des films de 4 nm d'épaisseur élaborés dans les conditions maximales d'oxydation ($P_{oxygene} = 0.44$ Torr). Néanmoins, les valeurs des résistances dépendent fortement de la pression d'oxygène utilisée lors de l'élaboration des films. Elaboré sous une

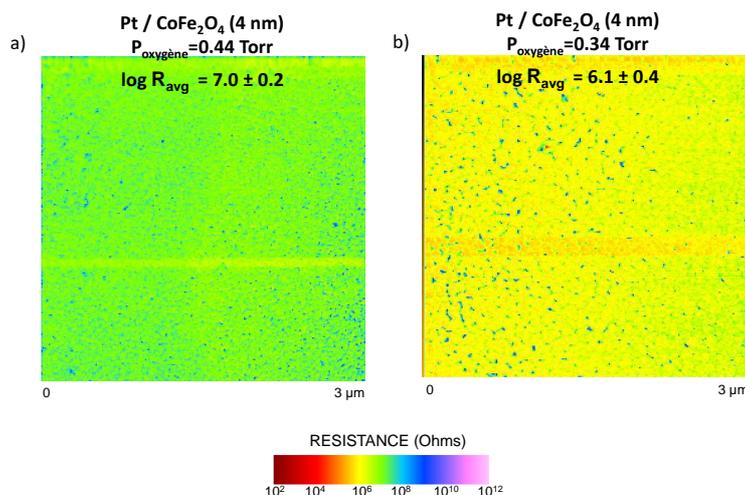


FIGURE 4.15 – Cartographies électriques ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) réalisées sur des films de 4 nm d'épaisseur de CoFe_2O_4 élaborés sous une pression d'oxygène de 0.44 Torr (a) et 0.34 Torr (b).

pression d'oxygène de 0.34 Torr, un film de CoFe_2O_4 de 4 nm d'épaisseur présente ainsi une résistance plus faible d'un ordre de grandeur par rapport à un film déposé sous 0.44 Torr d'oxygène (fig. 4.15). Cela met donc en évidence l'effet important de l'oxydation sur les propriétés de transport de nos films minces, alors que nous avons observé peu d'effet sur leurs propriétés structurales et magnétiques. Ainsi, on comprend que deux films minces de CoFe_2O_4 élaborés sous 0.34 Torr et 0.44 Torr d'oxygène peuvent donner des résultats très différents de filtrage de spin, puisque que le transport tunnel est la technique la plus sensible à la présence de défauts indétectables par toutes les autres méthodes d'analyse. En augmentant la pression d'oxygène de 0.26 à 0.3 Torr, A. Ramos *et al.* avaient ainsi pu augmenter la polarisation en spin de 6 % à 26 % à basse température dans des barrières de CoFe_2O_4 [80]. Les mesures de CT-AFM sont très sensibles à la présence de lacunes d'oxygène et permettent donc de donner une première indication sur la qualité de nos barrières. Ces informations se sont avérées très précieuses pour optimiser nos différentes barrières tunnel de ferrites et par conséquent leurs efficacités de filtrage de spin.

Comme pour les films de MnFe_2O_4 , nous avons mesuré les caractéristiques locales courant-tension sur des films de CoFe_2O_4 de différentes épaisseurs (fig. 4.16(a)). Ces caractéristiques, non linéaires, prouvent l'existence d'un régime de conduction par effet tunnel à travers CoFe_2O_4 . Des mesures de CT-AFM ont aussi été faites à basse température (fig. 4.16(b)) et révèlent que les résistances des films de CoFe_2O_4 augmentent de 2 à 3 ordres de grandeur entre 290 K et 4 K. Une augmentation similaire des valeurs de résistances à basse température avait aussi été observée dans des jonctions à base de CoFe_2O_4 élaborées au laboratoire [13, 80] et ce comportement avait été attribué à la présence de défauts dans les barrières. Sur la figure 4.16(b), on observe une augmentation linéaire de $\log R$ avec l'épaisseur des films à température ambiante et à basse température.

4. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FILMS MINCES DE FERRITES

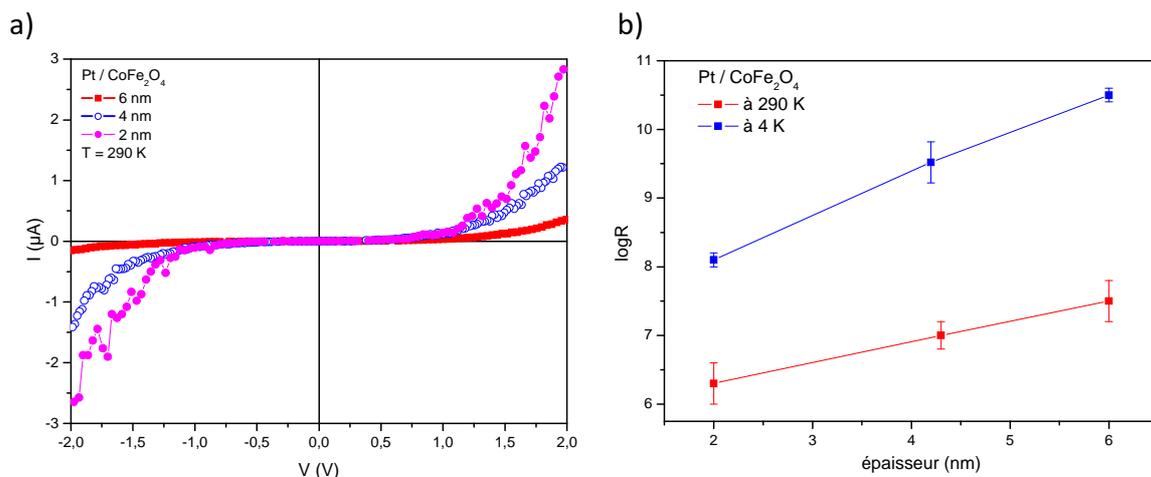


FIGURE 4.16 – (a) Caractéristiques courant-tension réalisées localement sur des films de 2, 4 et 6 nm d'épaisseur de CoFe_2O_4 déposés sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Pt}$. (b) Bilan des valeurs de $\log R$ obtenues sur des films de CoFe_2O_4 de différentes épaisseurs à température ambiante et basse température.

Cela semble donc suggérer que nos films de CoFe_2O_4 ont une hauteur de barrière plus grande que celle de MnFe_2O_4 , en particulier à 4 K, ce qui est en accord avec les prédictions théoriques (barrière de 0.8 eV pour CoFe_2O_4 par rapport à 0.08 eV pour MnFe_2O_4 [75]).

Comme nous l'avons dit précédemment, les mesures de magnéto-transport nécessitent l'ajout d'une barrière ultramince de Al_2O_3 dont la croissance a été présentée au chapitre 3. Nous avons vérifié que l'ajout de cette barrière ne modifie pas les propriétés magnétiques de nos films (partie 4.1.4). Il est également indispensable de mesurer son effet sur leurs propriétés électriques. Du fait de la forte résistivité de Al_2O_3 , la résistance des films ultraminces de ferrites augmente de près de deux ordres de grandeur après le dépôt de la barrière de Al_2O_3 (fig. 4.17), ce qui montre à nouveau que l'on est capable de déposer une couche isolante ultramince de Al_2O_3 continue de 1.5 nm d'épaisseur.

Sur les cartographies électriques des films minces de CoFe_2O_4 , on note toujours la présence d'au moins un point chaud sur une surface de $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$ (fig. 4.17(a)). Cela peut donc empêcher le passage des électrons par effet tunnel à travers des jonctions de taille micrométrique. C'est d'ailleurs probablement pour cette raison qu'un grand nombre de jonctions micrométriques mesurées pendant cette thèse étaient court-circuitées (chapitre 6). En raison de ce fort taux d'échec, nous verrons qu'il est utile de réduire la taille des jonctions à des échelles de quelques nanomètres.

4.2.3 Barrières tunnel de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$

Nous avons également étudié par CT-AFM le comportement électrique de nos films ultraminces de NiFe_2O_4 en appliquant une tension V_p comprise entre 1 V et 2 V entre

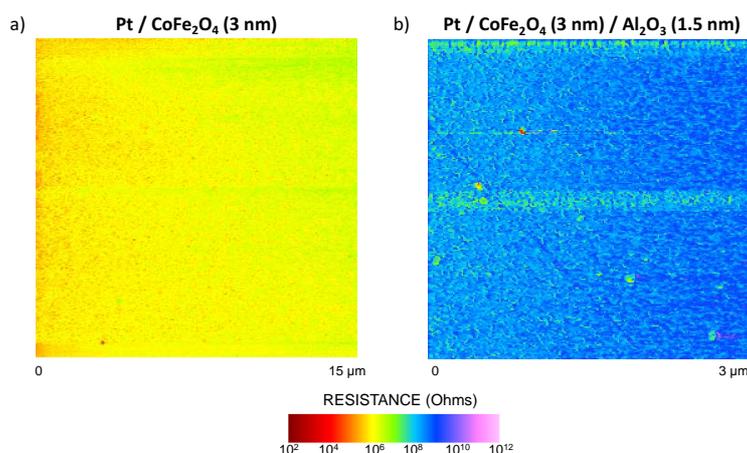


FIGURE 4.17 – Cartographies électriques réalisées sur un film α -Al₂O₃(0001)/Pt/ CoFe₂O₄ (3 nm) (a) et sur un film α -Al₂O₃(0001)/Pt/ CoFe₂O₄ (3 nm)/ Al₂O₃ (1.5 nm) (b), montrant l’effet du dépôt de la barrière de γ -Al₂O₃(1.5 nm) sur les gammes de résistances (T = 290 K). On observe sur les deux images la présence de points chauds dans les films minces.

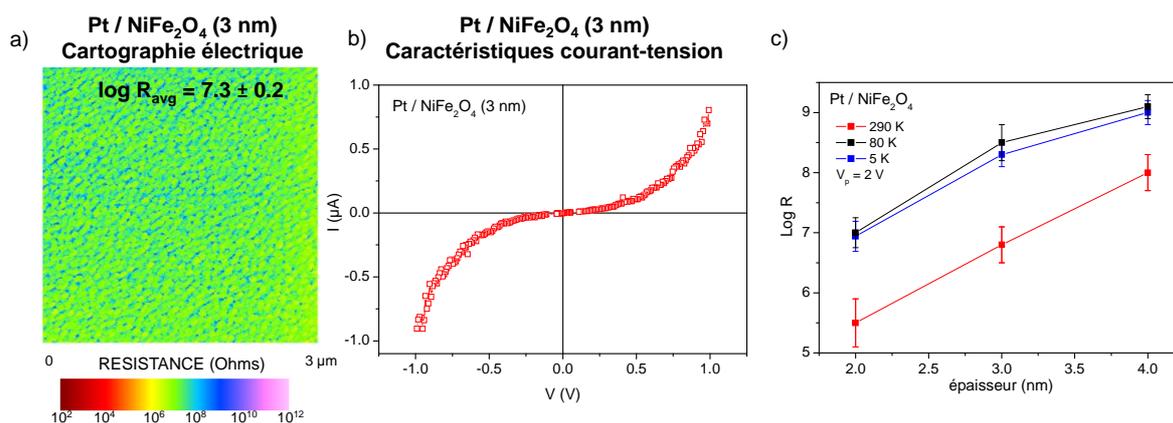


FIGURE 4.18 – (a) Cartographie électrique ($3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$) réalisées sur un film de 3 nm d’épaisseur de NiFe₂O₄ en appliquant une tension $V_p=1$ V à 290 K. (b) Caractéristique courant-tension locale réalisée sur le même film à 290 K. (c) Dépendance de $\log R$ avec l’épaisseur du film à température ambiante et basses températures ($V_p=2$ V).

la pointe et les films. Les mesures de CT-AFM à température ambiante ont révélé le comportement isolant des films ultraminces de NiFe₂O₄ qui présentent des valeurs de résistance de l’ordre de $\log R_{avg}=7.3$ (fig. 4.18(a)) pour une épaisseur de 3 nm et une tension d’1 V. Des mesures ont également été faites à plus basses températures (à 80 K et à 5 K). On constate que les résistances des couches de NiFe₂O₄ augmentent d’un peu plus d’un ordre de grandeur entre 290 K et 80 K et ne varient plus entre 80 K et 5 K (fig. 4.18(c)). Cela suggère à nouveau la présence de défauts dans les barrières. Entre 300 K et 80 K, le transport se fait certainement selon un mécanisme de conduction par sauts qui est thermiquement activé. A plus basses températures, ce canal thermiquement activé ne domine plus le transport et un autre mécanisme de transport, par effet tunnel direct, doit

4. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FILMS MINCES DE FERRITES

intervenir. Les cartographies électriques ont montré que les couches ultraminces présentent une très bonne homogénéité électrique, sans point chaud sur des surfaces de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$. Les caractéristiques courant-tension non linéaires (fig. 4.18(b)) ainsi que l'augmentation de $\log R$ avec l'épaisseur des films (fig. 4.18(c)) prouvent la bonne qualité de nos barrières tunnel de NiFe_2O_4 . On peut d'ailleurs remarquer que, parmi les 3 types de ferrites isolants étudiés, la dépendance de $\log R$ avec l'épaisseur des films est la plus marquée dans le cas de NiFe_2O_4 . Cela va dans le sens des calculs de structure de bandes qui prédisent la plus grande hauteur de barrière pour NiFe_2O_4 (0.98 eV [75]). Nos films de NiFe_2O_4 ont ainsi les propriétés adéquates pour servir de barrière tunnel magnétique à température ambiante à des échelles micrométriques.

Pour résumer ce chapitre, nous avons démontré à partir de l'analyse des propriétés magnétiques (VSM, XMCD, PEEM) et électriques (CT-AFM) que les couches ultraminces (3-5 nm) de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ pouvaient jouer le rôle de barrières tunnel ferrimagnétiques à température ambiante. L'optimisation des propriétés physiques en film ultramine m'a ainsi permis d'envisager l'intégration de ces barrières dans des jonctions tunnel de type filtre à spin (chapitre 6 de ce manuscrit de thèse).

Chapitre 5

Effet des contraintes sur le magnétisme des barrières tunnel de CoFe_2O_4 déposées sur substrat spinelle

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les propriétés magnétiques des films de ferrites dépendent fortement de leur épaisseur. La réduction de l'aimantation à saturation, de la rémanence et du champ coercitif aux faibles épaisseurs révèle un désordre magnétique plus prononcé dans les films ultraminces, en raison de la forte densité de parois d'antiphase. Cela a inévitablement un effet sur le transport polarisé en spin, limitant l'efficacité de filtrage de spin des barrières de ferrites. Pour obtenir des effets plus importants de filtrage de spin, il est donc intéressant d'améliorer les propriétés magnétiques des films ultraminces.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au comportement magnétique de films de CoFe_2O_4 (5 nm) déposés sur différents substrats, dans le but d'étudier les effets de contraintes sur les propriétés magnétiques des films ultraminces. Comme CoFe_2O_4 a un très fort coefficient de magnétostriction [103, 106], ses propriétés magnétiques peuvent en effet être très fortement affectées par la présence de contraintes en tension [107] ou en compression [84, 106, 110] dans le plan des films.

Dans la littérature, on reporte de nombreuses études sur des films épais de CoFe_2O_4 (100 nm ou plus) déposés sur substrat de MgO (001) [84, 103, 104, 107, 108, 109] ou de SrTiO_3 (001) [106, 109]. La croissance de CoFe_2O_4 sur MgO permet d'obtenir des films de faibles rugosités grâce au mode de croissance bidimensionnel, et en raison du faible désaccord de paramètre de maille avec MgO ($\sim 0.3\%$), les films de CoFe_2O_4 subissent une faible contrainte en tension dans le plan. Elaborés sur substrat de SrTiO_3 (désaccord de $\sim 7\%$), les films de CoFe_2O_4 peuvent subir de fortes contraintes en compression dans le

5. EFFET DES CONTRAINTES SUR LE MAGNÉTISME DES BARRIÈRES TUNNEL DE CoFe_2O_4 DÉPOSÉES SUR SUBSTRAT SPINELLE

plan, avec un mode de croissance en îlots [109, 110], qui induit alors de fortes rugosités pour les films.

Afin d'obtenir des barrières tunnel cristallines de bonne qualité, nous avons plutôt opté pour le substrat spinelle MgAl_2O_4 (désaccord de $\sim 3.7\%$), qui peut également favoriser des contraintes de compression lors de la croissance des films ultraminces de CoFe_2O_4 . Comme ce substrat a la même structure cristallographique que CoFe_2O_4 , on pourrait aussi s'attendre à une réduction de la densité d'APBs et donc à de meilleures propriétés magnétiques en films ultraminces [91].

Dans ce chapitre, nous présentons une étude comparative du comportement magnétique de films ultraminces de CoFe_2O_4 de 5 nm d'épaisseur déposés sur les substrats de $\text{MgO}(001)$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ et $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$. Ce travail a principalement deux objectifs :

- étudier la croissance de CoFe_2O_4 sur un substrat spinelle, pour deux orientations cristallographiques,
- étudier, pour la direction [001], l'effet de contraintes plus ou moins fortes (en utilisant les substrats de MgAl_2O_4 et MgO).

5.1 Croissance et magnétisme des films minces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur substrats de MgO et MgAl_2O_4

Nous avons étudié les propriétés magnétiques des films minces de CoFe_2O_4 déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ et $\text{MgO}(001)$. Pour cela, les cycles d'aimantation des films ont été mesurés par VSM et des expériences de photo-émission d'électrons PEEM (réalisées sur synchrotron à SLS, Suisse) ont permis de caractériser la configuration magnétique de nos films de CoFe_2O_4 . Des mesures XAS et XMCD (expériences réalisées sur rayonnement synchrotron à l'ESRF, Grenoble, France) ont également apporté des informations précieuses sur le comportement magnétique des films selon la nature du substrat. Ces mesures ont aussi permis d'accéder à l'arrangement cationique des films qui, comme nous l'avons vu, peut fortement modifier les propriétés magnétiques des ferrites spinelles.

5.1.1 Analyse *in situ* par diffraction RHEED

Nous présentons sur la figure 5.1 les clichés de diffraction RHEED obtenus lors de la croissance des films ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$. Les conditions de croissance utilisées sont celles décrites pour l'élaboration des films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ sur saphir ou Pt (partie 2.1). L'analyse des clichés fournit de premières informations sur la structure de nos films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ et (001) déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$

5.1 Croissance et magnétisme des films minces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur substrats de MgO et MgAl_2O_4

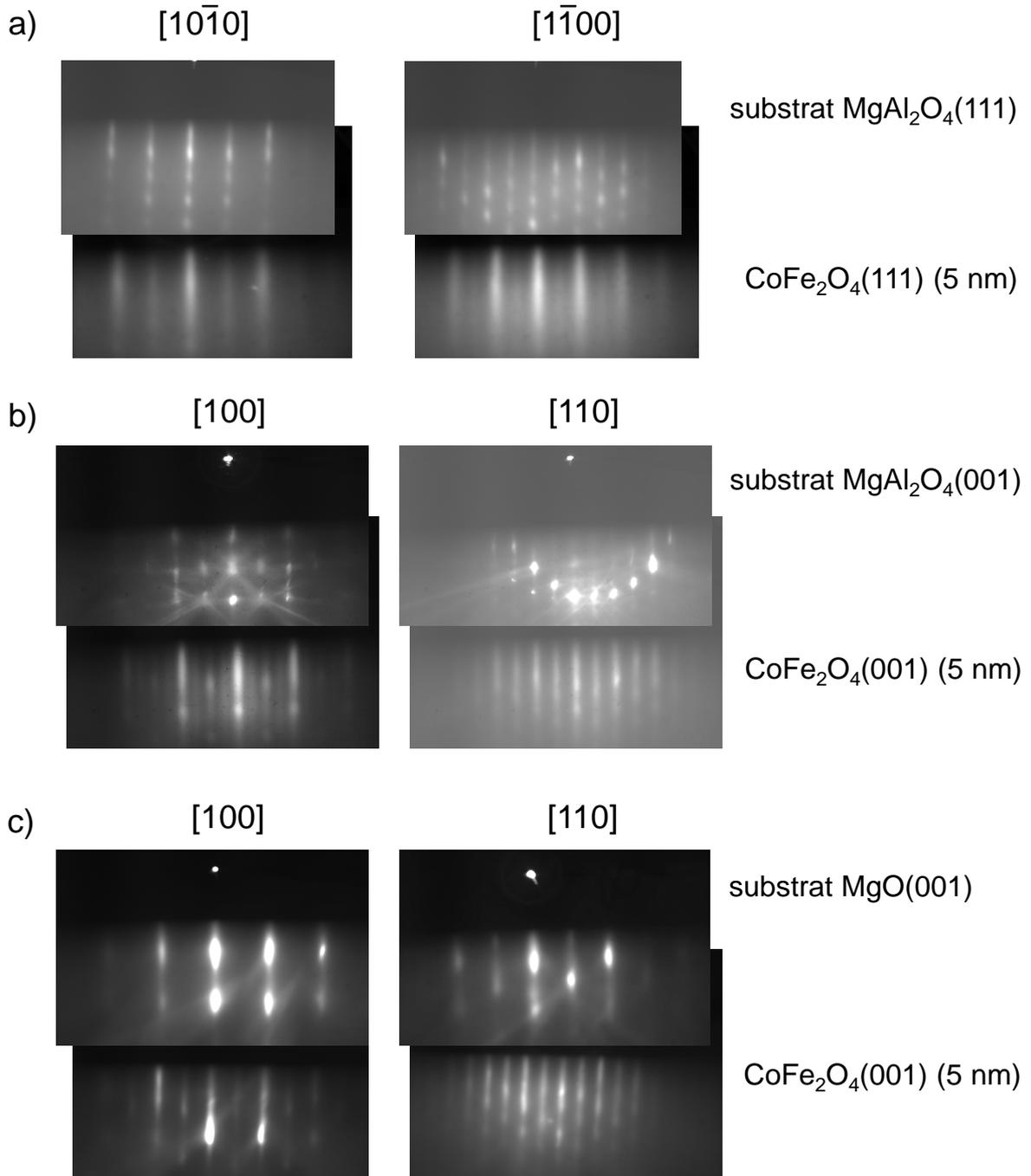


FIGURE 5.1 – Clichés de diffraction RHEED du substrat MgAl_2O_4 et d'un film $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})$ déposé sur MgAl_2O_4 pour les deux directions de croissance : (a) $[111]$ et (b) $[001]$. (c) Clichés du substrat et du film obtenus pour $\text{MgO}(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)(5 \text{ nm})$.

5. EFFET DES CONTRAINTES SUR LE MAGNÉTISME DES BARRIÈRES TUNNEL DE CoFe_2O_4 DÉPOSÉES SUR SUBSTRAT SPINELLE

et $\text{MgO}(001)$. Ces clichés confirment le mode de croissance à deux dimensions pour tous les films ainsi que la conservation de la structure spinelle entre les substrats de MgAl_2O_4 et les couches de CoFe_2O_4 de 5 nm d'épaisseur.

5.1.2 Cycles d'aimantation

L'étude des propriétés magnétiques des films minces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ déposés sur MgAl_2O_4 commence par des mesures de cycles d'aimantation par magnétométrie VSM à température ambiante.

5.1.2.1 Films $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$

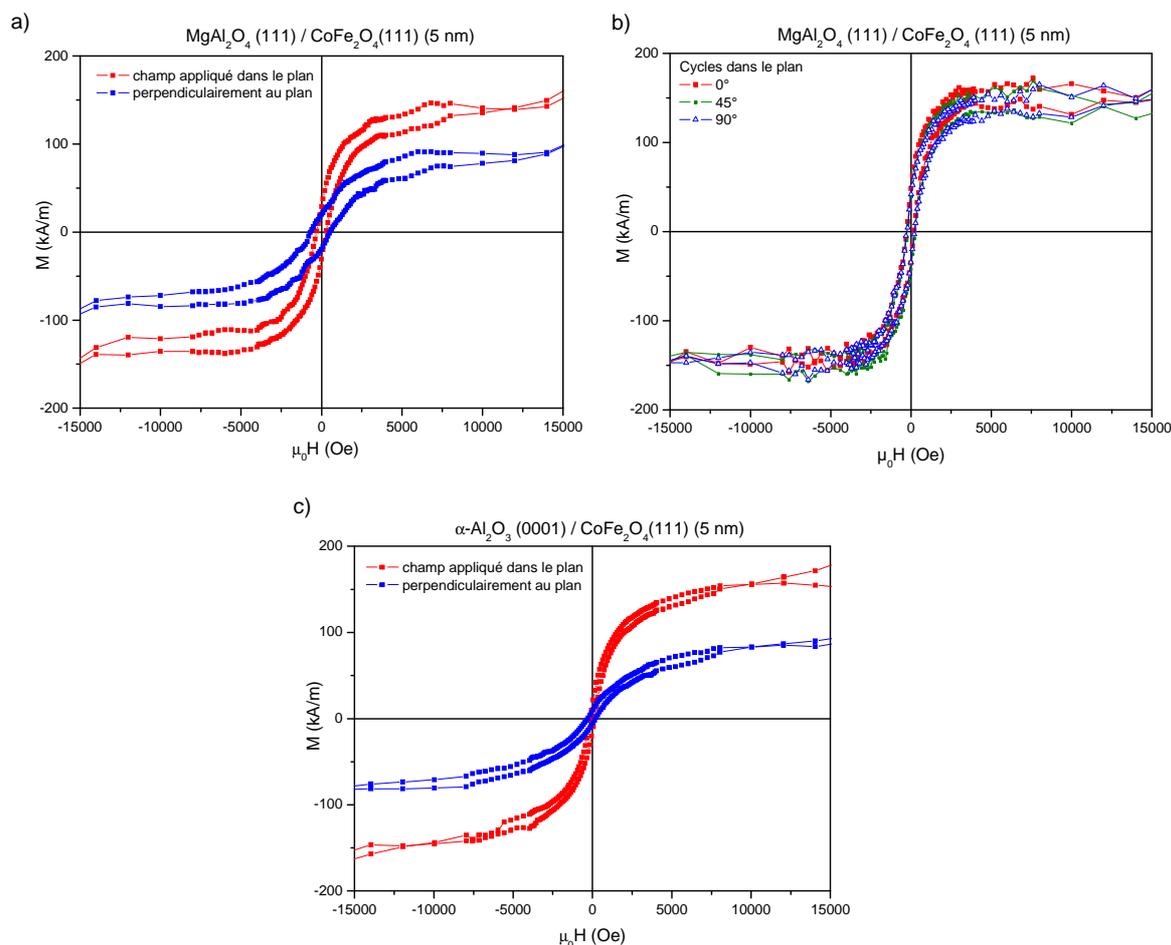


FIGURE 5.2 – Cycles d'hystérésis obtenus à 300 K pour des films de 5 nm de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ (a) et sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ (c). Le champ magnétique a été appliqué dans le plan et perpendiculairement au plan des films. (b) Mesures angulaires faites dans le plan d'un film $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ (5 nm), prouvant l'absence d'axe d'aimantation privilégié.

Les films de 5 nm d'épaisseur de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ déposés sur substrat de $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$

5.1 Croissance et magnétisme des films minces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur substrats de MgO et MgAl_2O_4

ont des propriétés magnétiques proches de celles obtenues pour $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ sur saphir (fig. 5.2). En effet, l'analyse des cycles d'hystérésis obtenus dans le plan et perpendiculairement au plan des couches révèle une très faible anisotropie magnétique pour $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ ainsi que l'absence d'axe d'aimantation privilégiée dans le plan. Le substrat spinelle semble tout de même un peu améliorer les propriétés magnétiques des films de CoFe_2O_4 puisque les valeurs des champs coercitifs et des aimantations rémanentes sont légèrement plus élevées sur MgAl_2O_4 que sur saphir. Un film de 5 nm de CoFe_2O_4 sur MgAl_2O_4 a ainsi un champ coercitif de l'ordre de 290 Oe et une rémanence de 20% dans le plan. L'effet du substrat spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ sur le magnétisme est donc faible, en particulier par rapport à l'effet du buffer de Pt. Ainsi, on n'observe plus de cycle ouvert à 3 nm d'épaisseur pour des films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$. Comme le comportement magnétique de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ est similaire à celui de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ sur substrat de saphir, on peut donc en conclure que le substrat spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ ne semble pas modifier significativement la densité d'APBs dans nos films minces.

5.1.2.2 Films $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$

Nous nous sommes aussi intéressés au comportement magnétique des films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$. Comme nous l'avons dit dans l'introduction de ce chapitre, $\text{MgO}(001)$ est un substrat couramment utilisé pour étudier la croissance de films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ [84, 103, 104, 107, 108, 109]. Nous avons donc élaboré des films ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur $\text{MgO}(001)$ pour obtenir des propriétés magnétiques de référence pour $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$, avant d'étudier l'effet du substrat spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$.

Les cycles d'aimantation obtenus pour un film $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ (5 nm) sont représentés sur la figure 5.3. CoFe_2O_4 conserve un comportement ferrimagnétique à 5 nm d'épaisseur sur $\text{MgO}(001)$ avec une aimantation de 120 kA/m à 1.5 T (soit un moment magnétique de $0.9 \mu_B$ par formule unité) et un champ coercitif de 230 Oe dans le plan. L'anisotropie plan/hors-plan est à nouveau peu marquée. Ces propriétés magnétiques sont différentes de celles qui avaient été reportées dans la littérature pour des films plus épais (~ 100 nm) de CoFe_2O_4 [104, 159]. On observe en effet une baisse de l'aimantation et de la coercivité des films aux faibles épaisseurs, similaire à ce qui avait été obtenu sur saphir (partie 4.1.2). Cette modification du magnétisme en films minces est à nouveau probablement due à la présence des parois d'antiphase dans les films minces de ferrites sur MgO [90, 160]. Ainsi, qu'ils soient déposés sur saphir (fig. 5.2(c)) ou sur $\text{MgO}(001)$ (fig. 5.3), nos films ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ ou $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ présentent des propriétés magnétiques similaires. En films épais, l'anisotropie magnétique de CoFe_2O_4 est

5. EFFET DES CONTRAINTES SUR LE MAGNÉTISME DES BARRIÈRES TUNNEL DE CoFe_2O_4 DÉPOSÉES SUR SUBSTRAT SPINELLE

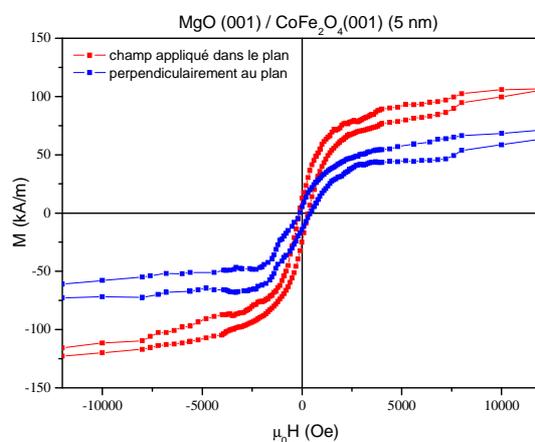


FIGURE 5.3 – Cycles d’hystérésis obtenus à 300 K pour un film $\text{MgO}(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)(5 \text{ nm})$.

déterminée par sa forte anisotropie magnéto-cristalline : l’axe de facile aimantation est parallèle aux directions $[100]$ et l’axe difficile est parallèle à la direction $[111]$ [105]. Cet effet de l’anisotropie magnéto-cristalline semble donc disparaître totalement aux très faibles épaisseurs de nos films puisque le changement de la direction de croissance, de $[111]$ à $[001]$, n’affecte pas les propriétés magnétiques. A ce stade de notre étude, le magnétisme des couches ultraminces de CoFe_2O_4 semble donc essentiellement déterminé par la densité de parois d’antiphase.

Les propriétés magnétiques des films minces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur le substrat spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ sont par contre très différentes (fig. 5.4(a)). Les cycles d’hystérésis dans le plan présentent des champs coercitifs extrêmement élevés ($H_c = 4700 \text{ Oe}$ sur la figure 5.4(a)) ainsi que de très fortes valeurs de rémanence (80%). Ces valeurs sont tout à fait inattendues pour de si faibles épaisseurs de films et n’avaient encore jamais été observées. De plus, nos films de CoFe_2O_4 sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ ont des aimantations dans le plan beaucoup plus élevées (415 kA/m à 1.5 T sur la figure 5.4(a), correspondant à un moment magnétique de $3.4 \mu_B$). Ces valeurs sont nettement supérieures à tous les résultats obtenus précédemment sur des couches minces de CoFe_2O_4 . Le moment magnétique mesuré dépasse même la valeur maximale théorique de $3 \mu_B$ par formule unité, prédite pour CoFe_2O_4 en structure spinelle inverse [75]. De plus, les films de CoFe_2O_4 sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ présentent une très forte anisotropie plan/hors-plan (fig. 5.4(a)). Des mesures VSM ont également été faites en appliquant le champ magnétique dans le plan, selon plusieurs directions, et aucune anisotropie additionnelle n’a été observée dans le plan des films (fig. 5.4(b)). Enfin, on remarque également un resserrement à faible champ sur les cycles d’hystérésis dans le plan, qui avait déjà été observé dans les couches minces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ (chapitre 4, page 109).

5.1 Croissance et magnétisme des films minces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur substrats de MgO et MgAl_2O_4

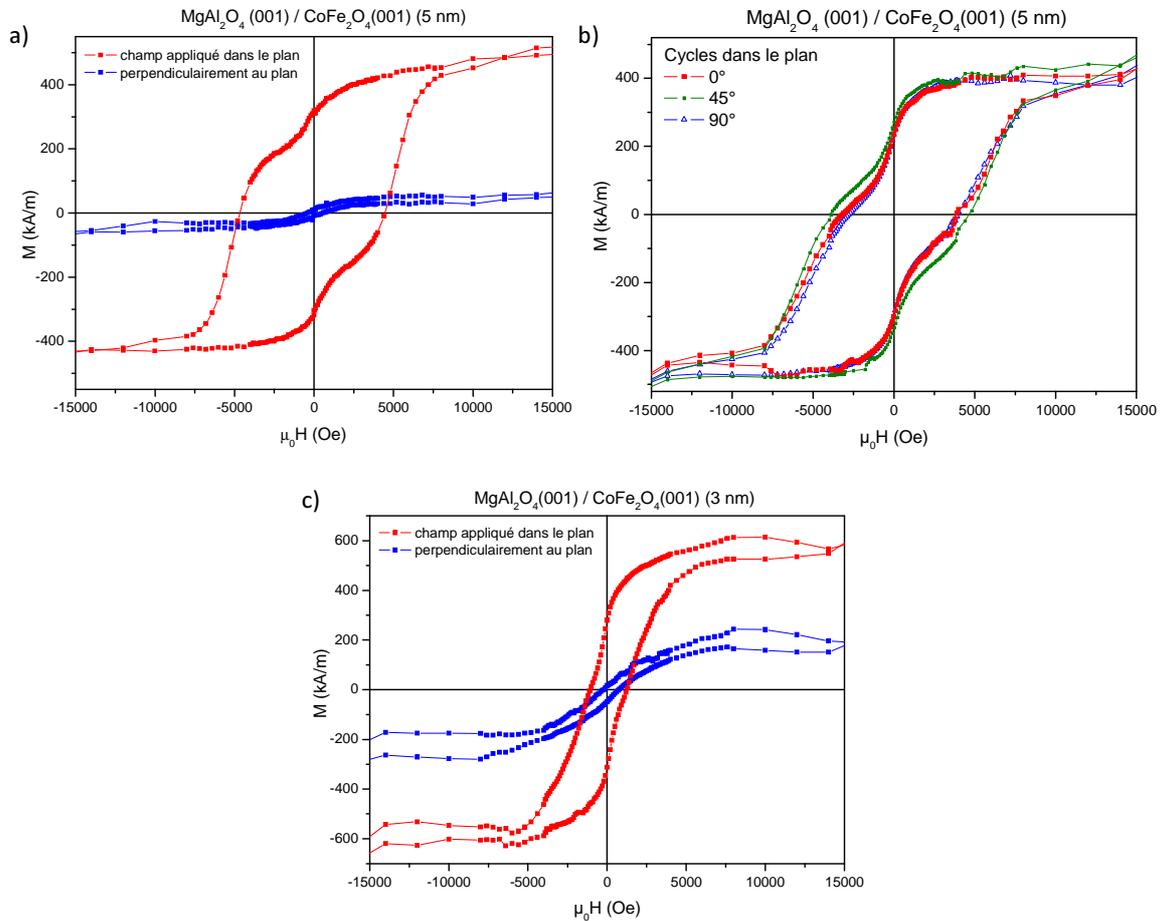


FIGURE 5.4 – (a) Cycles d’hystérésis obtenus à 300 K pour un film $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ (5 nm), en appliquant le champ magnétique dans le plan du film ou perpendiculairement. (b) Mesures angulaires faites dans le plan d’un film $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ (5 nm), prouvant l’absence d’axe d’aimantation privilégié. La direction de référence dans le plan (notée 0°) correspond à l’axe [100]. (c) Cycles d’hystérésis obtenus à 300 K pour un film $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ (3 nm).

En conclusion, le magnétisme des barrières de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ est donc fortement amélioré quand les films sont déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$. Il est même possible de réduire l’épaisseur des films à 3 nm (fig. 5.4(c)), tout en conservant de très bonnes propriétés magnétiques (H_c de l’ordre de 1100 Oe, 50% de rémanence avec un moment magnétique de plus de $3 \mu_B$)!

5.1.3 Imagerie des domaines magnétiques par microscopie X-PEEM

Dans le but de comprendre l’effet du substrat $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ sur les propriétés magnétiques des films ultraminces de CoFe_2O_4 , nous avons fait des expériences de photo-émission d’électrons PEEM (réalisées sur rayonnement synchrotron à SLS) afin de caractériser la

5. EFFET DES CONTRAINTES SUR LE MAGNÉTISME DES BARRIÈRES TUNNEL DE CoFe_2O_4 DÉPOSÉES SUR SUBSTRAT SPINELLE

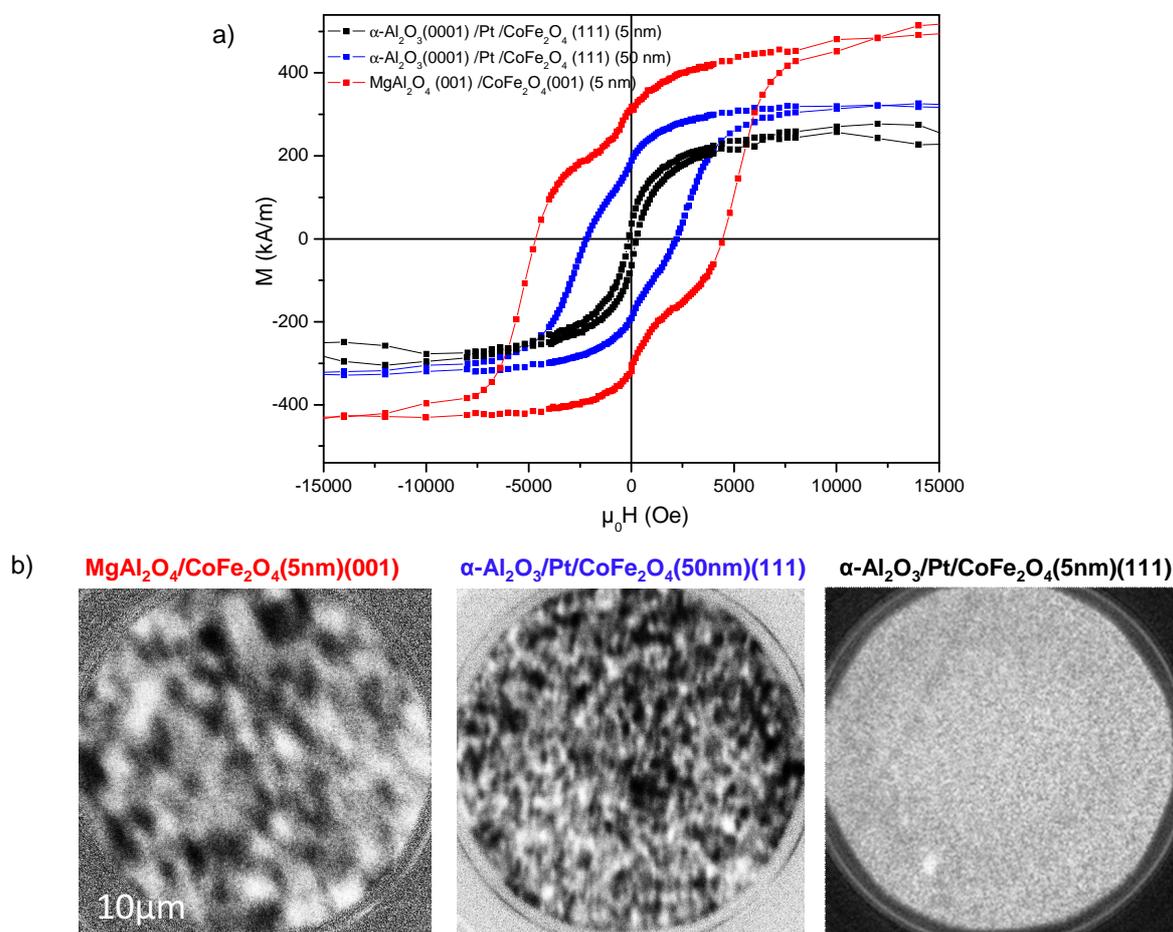


FIGURE 5.5 – (a) Cycles d’hystérésis dans le plan obtenus à 300 K pour un film $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ (5 nm) et pour deux films $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Pt}/\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ de 50 nm et 5 nm d’épaisseur. (b) Images XMCD-PEEM (largeur $10\mu\text{m}$) obtenues pour les trois films, au seuil L_3 du cobalt (à 779.3 eV).

configuration magnétique dans le plan de nos films. Une explication détaillée de ce type de mesures a déjà été faite (page 120) lors de l’étude de la structure en domaines magnétiques de nos films minces de CoFe_2O_4 sur saphir/ $\text{Pt}(111)$. Pour rappel, nous avons mesuré une taille de domaines magnétiques de l’ordre de 100 nm pour des films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ de 50 nm d’épaisseur et aucune estimation n’avait pu être réalisée en couches ultra-minces (5 nm d’épaisseur) en raison très probablement d’une taille de domaine magnétique inférieure à la résolution spatiale de la technique (de l’ordre de 50 nm). Nous avons comparé sur la figure 5.5(a) les cycles d’hystérésis dans le plan mesurés pour des films de CoFe_2O_4 de 50 nm et 5 nm d’épaisseur déposés sur saphir/ $\text{Pt}(111)$, avec le cycle correspondant à un film de 5 nm sur substrat de $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$. Cela permet de visualiser clairement l’effet de la réduction d’épaisseur sur les propriétés magnétiques des films (baisse de M_s , M_r/M_s et H_c), ainsi que l’amélioration du magnétisme des films ultra-minces (de 5 nm) lorsque la croissance est faite sur le substrat $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$. Les images

5.1 Croissance et magnétisme des films minces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur substrats de MgO et MgAl_2O_4

X-PEEM obtenues au seuil du cobalt pour ces trois échantillons sont représentées sur la figure 5.5(b).

Alors qu'aucun contraste magnétique n'a été observé dans les films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ de 5 nm d'épaisseur déposés sur $\text{Pt}(111)$, des domaines magnétiques sont clairement visibles à la rémanence dans nos couches ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ (fig. 5.5(b)). Nous avons vérifié que ces contrastes se renversent lorsque l'on enregistre les images à une énergie de photon donnant un signal XMCD opposé. Cela signifie donc que les contrastes observés sur la figure 5.5 correspondent à des domaines magnétiques dans nos films de 5 nm de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$. Ces domaines sont même plus grands que dans les films " épais " sur Pt et leur taille semble dépasser 200 nm. Nous avons donc considérablement augmenté la taille des domaines magnétiques dans nos barrières de CoFe_2O_4 grâce au substrat spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$. L'obtention de domaines magnétiques beaucoup plus grands correspond à une amélioration considérable des propriétés magnétiques de nos barrières tunnel, ce qui pourrait avoir un effet très bénéfique sur le transport polarisé en spin dans des jonctions tunnel magnétiques à base de CoFe_2O_4 .

5.1.4 Etude par dichroïsme magnétique circulaire (XMCD)

Dans ce chapitre, nous avons observé que le substrat $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ favorise l'aimantation dans le plan des films ultraminces de CoFe_2O_4 (partie 5.1.2.2) et augmente significativement la taille de leurs domaines magnétiques (partie 5.1.3). Mais quels sont les mécanismes responsables de ce magnétisme exacerbé à quelques nm d'épaisseur ?

La modification du magnétisme des films minces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ provient peut-être d'un changement dans l'arrangement des cations dans les sites octaédriques et tétraédriques de la structure spinelle. Nous savons en effet qu'une baisse du paramètre d'inversion peut significativement augmenter le moment magnétique des films de CoFe_2O_4 : passant d'une valeur théorique de $3 \mu_B$ à $7 \mu_B$ par formule unité (fig. 1.23(d)). Des mesures XAS et XMCD ont donc été faites aux seuils $L_{2,3}$ des éléments Fe et Co, à température ambiante, sur la ligne ID08 de l'ESRF. Les échantillons ont été exposés à un champ magnétique de 5 Tesla parallèle au vecteur d'onde des photons et appliqué perpendiculairement à la surface des films ou en incidence rasante (selon un angle de 15°). Les mesures ont été réalisées dans les conditions décrites dans la partie 2.4.2.3 de ce manuscrit. Nous avons étudié des films de 5 nm d'épaisseur de CoFe_2O_4 déposés sur $\text{MgO}(001)$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ et $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$. Les spectres obtenus sur des films de 5 nm de CoFe_2O_4 sur saphir ou saphir/ Pt peuvent être trouvés aux pages 96 et 102. Afin d'accéder à l'arrangement cationique des couches ultra-minces de CoFe_2O_4 , des calculs multiplets aux seuils du fer ont de nouveau été utilisés [122](voir page 94).

5. EFFET DES CONTRAINTES SUR LE MAGNÉTISME DES BARRIÈRES TUNNEL DE CoFe_2O_4 DÉPOSÉES SUR SUBSTRAT SPINELLE

5.1.4.1 Films $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$

Nous avons d'abord enregistré des spectres XMCD de références pour des films ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5\text{ nm})$ orientés selon la direction $[001]$ et déposés sur $\text{MgO}(001)$. Les spectres mesurés en incidence rasante aux seuils $L_{2,3}$ du fer et du cobalt (en noir sur la fig. 5.6) sont similaires à ceux mesurés sur des films saphir/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5\text{ nm})$ (pour lesquels les atomes de fer se répartissent selon $43\% \text{Fe}^{3+} T_d + 52\% \text{Fe}^{3+} O_h + 5\% \text{Fe}^{2+} O_h$, fig. 3.19). On obtient en effet pour $\text{MgO}(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ l'arrangement suivant pour les atomes de fer : $45\% \text{Fe}^{3+} T_d + 48\% \text{Fe}^{3+} O_h + 7\% \text{Fe}^{2+} O_h$, ce qui correspond à une répartition des cations dans les sites selon une structure spinelle inverse avec un paramètre d'inversion de 90%. La croissance de CoFe_2O_4 selon la direction $[001]$ sur MgO ne modifie donc pas l'arrangement cationique dans nos films ultraminces.

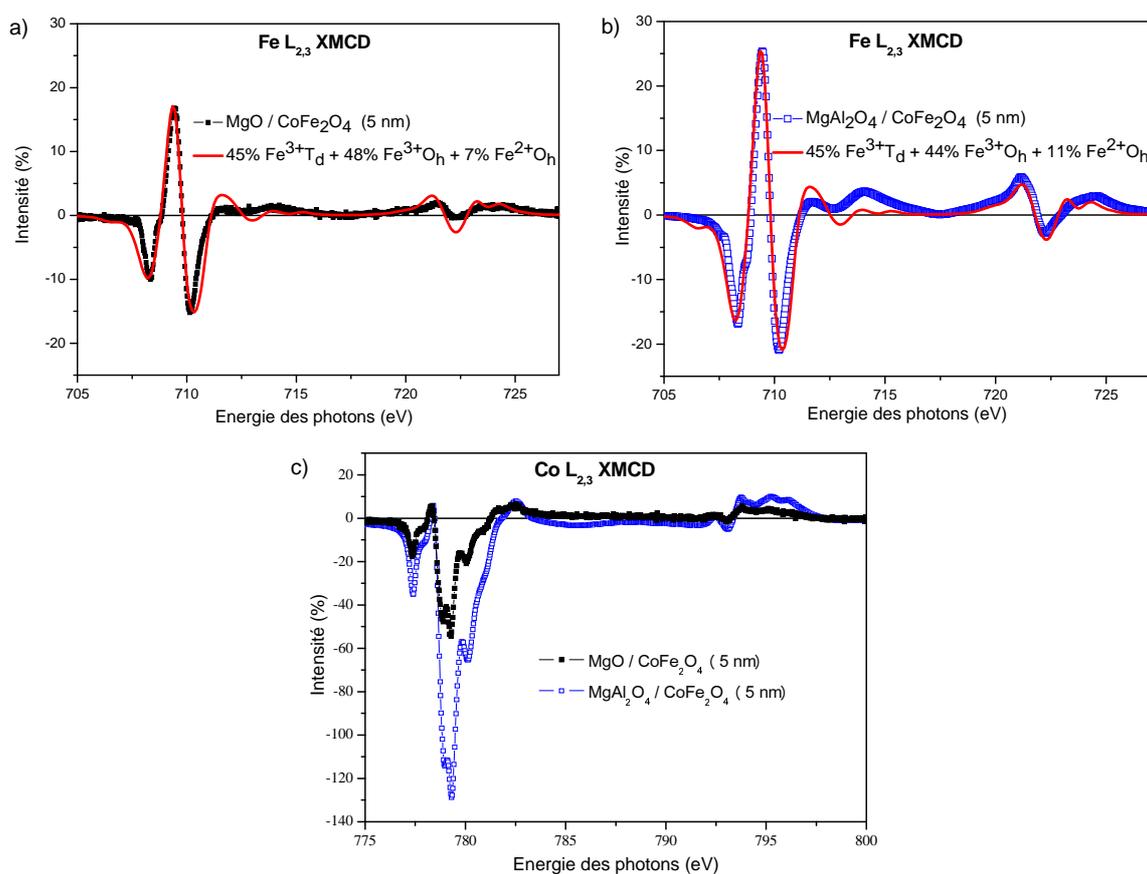


FIGURE 5.6 – Spectres XMCD en incidence rasante aux seuils $L_{2,3}$ de Fe (a, b) et Co (c) pour un film $\text{MgO}(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ (5 nm) et un film $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ (5 nm) ($T=300\text{ K}$, $H=\pm 5\text{ T}$). Des calculs multiplets réalisés au seuil du fer pour les signaux XMCD ont permis de vérifier pour les deux films le fort degré d'inversion de la structure spinelle.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$. Les spectres XMCD obtenus en incidence rasante aux seuils $L_{2,3}$ du fer et du

5.1 Croissance et magnétisme des films minces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur substrats de MgO et MgAl_2O_4

cobalt (en bleu sur la fig. 5.6) présentent les mêmes caractéristiques que nos spectres de référence obtenus pour CoFe_2O_4 sur MgO (en noir sur la fig. 5.6). La courbe rouge sur la figure 5.6(b) correspond à l'arrangement des cations Fe donnant le meilleur accord avec le spectre XMCD expérimental de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur MgAl_2O_4 : [45% $\text{Fe}^{3+}(\text{T}_d)$ + 44% $\text{Fe}^{3+}(\text{O}_h)$ + 11% $\text{Fe}^{2+}(\text{O}_h)$]. Par conséquent, la structure cationique des films sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ est similaire à celle des films déposés sur MgO . Dans les deux cas, nos couches ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ possèdent une structure spinelle inverse avec un paramètre d'inversion de 90%. Cette information sur l'ordre cationique dans nos films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ est très importante. En effet, nous pouvons maintenant affirmer que la différence de comportement magnétique observée entre les films déposés sur $\text{MgO}(001)$ et $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ ne provient pas d'un changement dans l'arrangement des cations parmi les sites O_h et T_d de la structure spinelle. Les films de CoFe_2O_4 déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ conservent un fort paramètre d'inversion.

On observe une forte augmentation de l'amplitude des signaux XMCD (Fe et Co) quand $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ est déposé sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$, et cet effet est particulièrement important au seuil du cobalt. Cela signifie que la croissance de CoFe_2O_4 sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ modifie surtout le magnétisme des atomes de cobalt. Comme CoFe_2O_4 a une structure spinelle inverse, ce sont les Co^{2+} en sites O_h qui déterminent le moment magnétique des films. Cette forte augmentation du signal XMCD au seuil du cobalt signifie que le moment magnétique total (moment de spin et moment orbital) porté par les atomes de cobalt est nettement plus élevé dans les films de CoFe_2O_4 sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$. Cela est tout à fait cohérent avec nos mesures de magnétométrie VSM qui avaient mis en évidence une forte augmentation de l'aimantation dans le plan pour les films de CoFe_2O_4 déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$. De façon plus quantitative, il est possible d'exploiter les spectres d'absorption isotropes et les spectres XMCD pour avoir accès au moment orbital et au moment de spin de l'atome absorbeur, en utilisant les règles de somme [129, 130, 131] (partie 2.4.2). Dans notre cas, elles ne sont pas applicables pour le fer car cet élément occupe en proportion quasi-égale deux types de sites couplés antiferromagnétiquement (O_h et T_d). Mais nous pouvons a priori les utiliser pour déterminer les moments magnétiques (moment de spin m_S et moments orbital m_L) portés par le Co^{2+} en sites O_h dans les films minces de CoFe_2O_4 . Pour déterminer m_L et m_S , nous avons besoin de calculer l'intégrale des seuils L_2 et L_3 de l'absorption isotrope. Les spectres XAS obtenus aux seuils du Co pour $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ déposé sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ sont représentés sur la figure 5.7. En théorie, la section efficace d'absorption isotrope σ^{iso} est la moyenne de l'absorption mesurée pour trois directions orthogonales de la polarisation de la lumière : σ^+ (absorption en polarisation circulaire droite dans un plan perpendiculaire au champ appliqué), σ^- (polarisation circulaire gauche dans un plan perpendiculaire au champ appliqué) et σ^{\parallel} (polarisation linéaire colinéaire au champ appliqué). En l'absence de dichroïsme linéaire,

5. EFFET DES CONTRAINTES SUR LE MAGNÉTISME DES BARRIÈRES TUNNEL DE CoFe_2O_4 DÉPOSÉES SUR SUBSTRAT SPINELLE

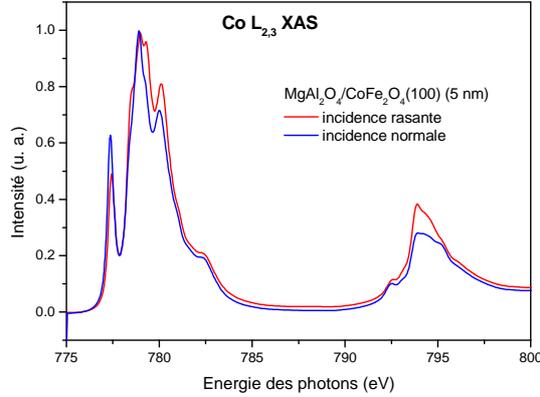


FIGURE 5.7 – Spectres XAS aux seuils $L_{2,3}$ de Co pour $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ (5 nm) ($T=300$ K, $H=\pm 5$ T).

on peut approximer σ^{iso} par la moyenne de σ^+ et σ^- . C'est ce qui a été fait pour toutes nos mesures et nous n'avons pas mesuré de spectre d'absorption en polarisation linéaire. Cette approximation a donc été utilisée pour la normalisation de tous nos signaux XMCD. Pour l'échantillon $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$, on s'aperçoit que les signaux XAS isotropes obtenus en incidence rasante et normal sont très différents (fig. 5.7). Il y a donc une forte dépendance angulaire de l'absorption en fonction de l'orientation du vecteur de polarisation par rapport aux axes cristallins de CoFe_2O_4 . Autrement dit, dans $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$, on observe du dichroïsme linéaire, provenant d'une anisotropie du champ cristallin. Pour tous les autres systèmes étudiés pendant cette thèse, aucun dichroïsme linéaire n'a été observé et l'approximation $\sigma^{iso} = (\sigma^+ + \sigma^-)/2$ a donc été justifiée. Dans le cas de $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$, cette approximation n'est plus valable et il faudrait connaître $\sigma^{//}$ pour calculer convenablement σ^{iso} . Les règles de somme pour déterminer les moments orbital et de spin du cobalt ne peuvent donc pas être appliquées pour cet échantillon. Toutefois, nous pouvons calculer le rapport m_L/m_S puisqu'il ne dépend pas des intégrales des absorptions isotropes [129].

On obtient un rapport m_L/m_S égal à 0.5 ± 0.03 pour $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ et 0.51 ± 0.05 pour $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$. On peut déjà noter que ces valeurs sont cohérentes avec ce qui est attendu pour le Co^{2+} en sites O_h . En effet, les calculs multiplets effectués par Marie-Anne Arrio et Philippe Saintavit (IMPIC, Paris) sur Co^{2+} en sites O_h ($10Dq=0.9$ eV) donnent un rapport m_L/m_S de 0.46. Compte tenu de la précision obtenue sur les valeurs des moments par les règles de somme, nous pouvons donc dire que les deux films de CoFe_2O_4 ont le même rapport m_L/m_S pour le cobalt. L'amplitude du signal XMCD au seuil du cobalt étant plus forte sur MgAl_2O_4 , cela signifie qu'il y a augmentation à la fois du moment de spin et du moment orbital du cobalt pour CoFe_2O_4 déposé sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$. Dans la plupart des cas, les valeurs des moments orbitaux portés par les

5.1 Croissance et magnétisme des films minces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur substrats de MgO et MgAl_2O_4

ions $3d$ sont très fortement réduites à l'état solide, en raison du 'quenching' de l'interaction spin-orbite. Il n'en est pas de même pour le Co d^7 en sites O_h [161] et des valeurs non négligeables de m_L peuvent subsister dans l'état solide. C'est d'ailleurs cette contribution non négligeable du moment orbital du cobalt qui est responsable de la forte anisotropie magnéto-cristalline dans CoFe_2O_4 [162]. Pour $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$, le moment orbital du cobalt est donc plus fort que dans $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$. Cela pourrait expliquer pourquoi le moment magnétique total ($3.4 \mu_B$) dépasse la valeur théorique de $3 \mu_B$, qui est obtenue en ne considérant que le moment magnétique de spin du Co^{2+} en sites O_h . Les calculs multiplets réalisés pour du Co^{2+} en sites O_h donnent un moment total de $3.6 \mu_B$ pour le cobalt. Cette valeur étant très proche de celles mesurées par VSM, nous pouvons donc dire que nos films ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ présentent des moments magnétiques comparables au matériau massif lorsqu'ils sont déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$!

Ces premières mesures XMCD effectuées en incidence rasante sur nos deux films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ semblent donc montrer que l'amélioration du comportement magnétique (aimantation et coercivité) observée dans le plan sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ est liée à une forte augmentation du moment magnétique (m_S et m_L) porté par les atomes de cobalt en sites O_h , sans modification de la structure cationique.

5.1.4.2 Comparaison entre les films $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ sur substrat de MgAl_2O_4

Le substrat de MgAl_2O_4 a un effet notable sur le magnétisme de nos films ultraminces de CoFe_2O_4 pour la direction de croissance [001]. Ce qui est également tout à fait remarquable, c'est la différence entre les propriétés magnétiques obtenues pour ce même substrat selon le choix de l'orientation : [111] ou [001]. Afin de caractériser l'effet de la direction de croissance, nous présentons dans cette partie les mesures XAS et XMCD réalisées en incidence normale et rasante sur deux films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})$ déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$ (fig. 5.8 et 5.9).

5. EFFET DES CONTRAINTES SUR LE MAGNÉTISME DES BARRIÈRES TUNNEL DE CoFe_2O_4 DÉPOSÉES SUR SUBSTRAT SPINELLE

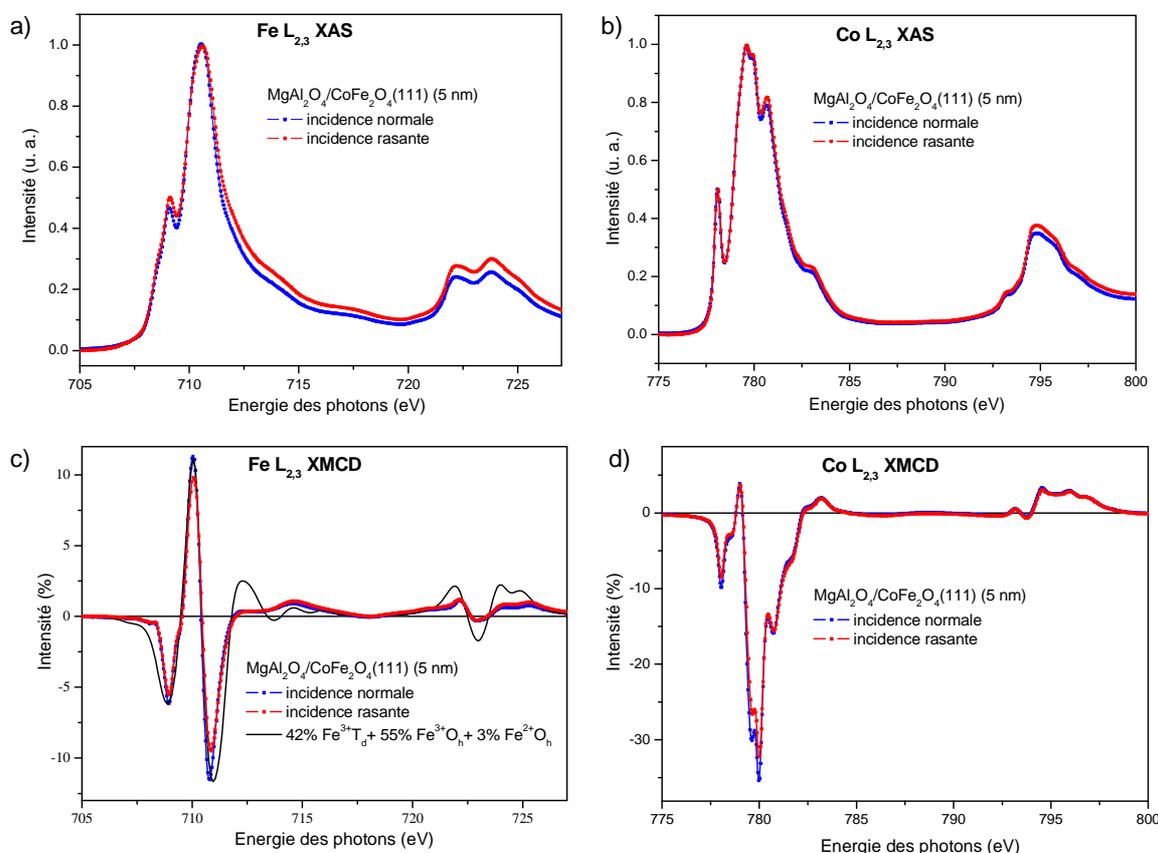


FIGURE 5.8 – Spectres XAS (a, b) et XMCD (c, d) aux seuils $L_{2,3}$ de Fe et Co obtenus en incidence normale et rasante sur un film $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ (5 nm) ($T=300$ K, $H=\pm 5$ T). ((c), ligne continue) Ajustement du spectre expérimental par les calculs multiplets au seuil du fer.

Les résultats des mesures faites pour la direction de croissance $[111]$ sont reportés sur la figure 5.8. Les spectres XMCD obtenus en incidence normale sont très proches de ceux des films saphir/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ (5 nm) (fig. 3.19). L'ajustement des données expérimentales en utilisant les calculs multiplets (fig. 5.8(c)) nous a permis à nouveau de connaître la structure de ce film, qui présente également un fort taux d'inversion ($\sim 84\%$). D'autre part, on constate qu'il y a peu de différence entre l'amplitude des signaux XMCD obtenus en incidence normale et rasante, ce qui est cohérent avec la faible anisotropie mesurée par VSM sur les films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ (fig. 5.2). La comparaison des spectres XAS pour les deux directions d'incidence (fig. 5.8(a,b)) montre, quant à elle, l'absence de dichroïsme linéaire pour $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ déposé sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$.

Nous avons également comparé les spectres en incidence normale et rasante pour un film $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ (5 nm) (fig. 5.9). Les différences entre les absorptions isotropes selon l'incidence (pour le fer et le cobalt) montrent bien un fort dichroïsme linéaire dans CoFe_2O_4 quand la croissance est faite selon la direction $[001]$. De plus, on est tout de suite marqué par la nette différence d'amplitudes des signaux XMCD

5.2 Effet des contraintes sur le magnétisme des films minces de CoFe_2O_4

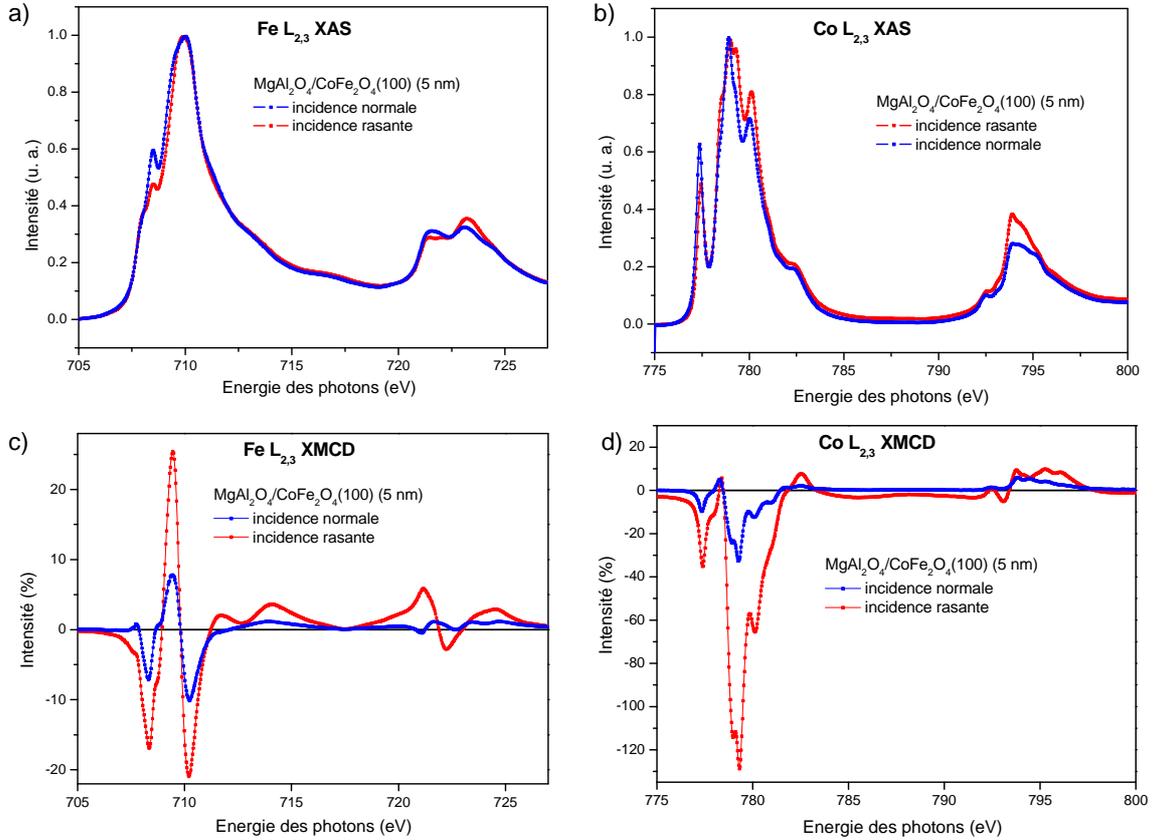


FIGURE 5.9 – Spectres XAS (a, b) et XMCD (c, d) aux seuils $L_{2,3}$ de Fe et Co obtenus en incidence normale et rasante sur un film $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(100)$ (5 nm) ($T=300$ K, $H=\pm 5$ T). L’ajustement du spectre expérimental par les calculs multiplets au seuil du fer est indiqué sur la figure 5.6(b).

entre les deux directions d’incidence. Cette forte anisotropie plan/hors-plan avait déjà été mise en évidence sur les cycles d’aimantations des films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ (fig. 5.4). Ces mesures XMCD, effectuées à fort champ magnétique (5 T), montrent donc à nouveau la présence d’une très forte anisotropie magnétique dans les films ultraminces de CoFe_2O_4 déposés sur MgAl_2O_4 selon [001].

5.2 Effet des contraintes sur le magnétisme des films minces de CoFe_2O_4

Les propriétés magnétiques atypiques des films minces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ ne provenant pas d’un changement de l’arrangement cationique, nous nous sommes penchés dans un second temps sur les propriétés structurales des films afin de comprendre l’origine du comportement magnétique exacerbé pour la direction de croissance [001]. Des études récentes ont révélé que des films minces de Fe_3O_4 [93] et NiFe_2O_4 [95] déposés sur

5. EFFET DES CONTRAINTES SUR LE MAGNÉTISME DES BARRIÈRES TUNNEL DE CoFe_2O_4 DÉPOSÉES SUR SUBSTRAT SPINELLE

$\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ présentent toujours une densité importante d'APBs. Peut-être en est-il autrement pour nos films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$?

5.2.1 Analyse par diffraction X

Des mesures de diffraction X ont tout d'abord été réalisées sur des films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ et (111) de 5 nm d'épaisseur (collaboration avec le laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides, UMR CNRS-Ecole Centrale Paris). Les résultats obtenus sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ (5 nm) sont reportés sur la figure 5.10. L'analyse des raies de diffraction (002), (004) et (006) du substrat nous a permis de calculer son paramètre de maille hors plan : $c(\text{MgAl}_2\text{O}_4)=0.808$ nm. Cette valeur est donc en bon accord avec le paramètre de maille théorique pour MgAl_2O_4 (0.8085 nm). Nous avons également observé sur la courbe $\theta-2\theta$ la raie de diffraction (004) de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$. Cette raie est bien sûr assez large ($\sim 0.9^\circ$) en raison de la très faible épaisseur du film. En fait, il est même surprenant d'observer une raie de diffraction pour un film de seulement 5 nm d'épaisseur. Cela n'est vraiment pas courant et ces mesures montrent donc la remarquable qualité épitaxiale des films ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$. Aucune raie de diffraction n'a par contre été observée pour des films de 5 nm de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$. Cela signifie que la qualité structurale des films $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4(5$ nm) est nettement améliorée quand la croissance se fait selon la direction [001]. En théorie, on s'attend à obtenir la raie de diffraction (004) de CoFe_2O_4 à un angle de 43.48° . Cette position théorique est indiquée sur la figure 5.10 et ne correspond pas à la position mesurée (41.97°). Le décalage observé vers les faibles angles suggère que le paramètre de maille hors plan de CoFe_2O_4 est plus grand que la valeur attendue dans le matériau massif (0.8392 nm). D'après ces mesures de diffraction de rayons X, on estime le paramètre de maille hors plan de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ à 0.8603 nm. Cela correspond à une variation de 2.5% par rapport à la valeur théorique pour CoFe_2O_4 , et à une déformation hors plan de 6.4% par rapport au substrat de MgAl_2O_4 . Ainsi, nos films ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ semblent subir une compression dans le plan, qui induit une élongation du paramètre de maille hors plan. Ces mesures de diffraction de rayons X semblent donc révéler l'existence de contraintes en compression dans le plan des films. Afin de confirmer ces premiers résultats, une analyse plus précise des déformations dans les couches de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5$ nm) (001) et (111) a été entreprise par microscopie électronique à transmission en haute résolution (collaboration C. Gatel et B. Warot-Fonrose, CEMES/CNRS, Toulouse).

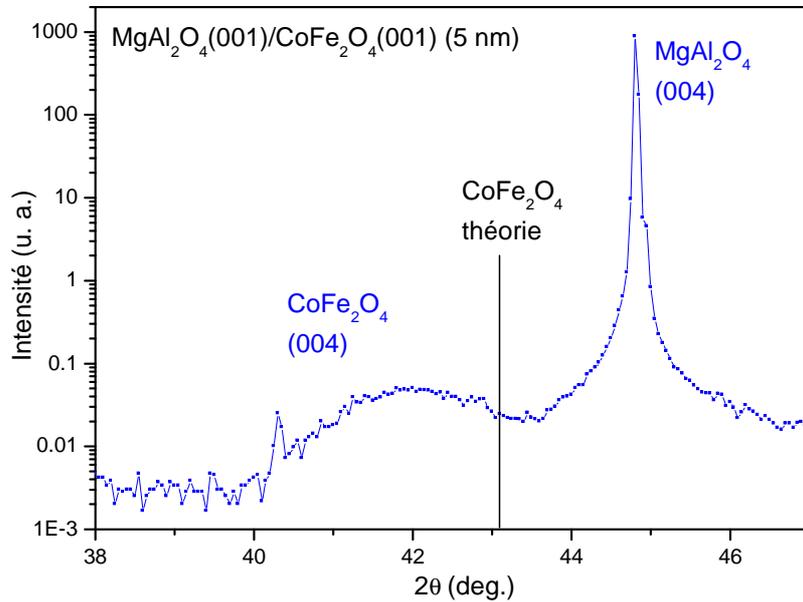


FIGURE 5.10 – Diffraction des rayons X pour un film de 5 nm de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ déposé sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$.

5.2.2 Analyse par microscopie électronique à transmission

5.2.2.1 Films $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$

Un film de 5 nm d'épaisseur de CoFe_2O_4 déposé sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ a été étudié en section transverse par HRTEM. De nombreuses images ont été obtenues sur plusieurs zones de l'échantillon. Une image en haute résolution selon l'axe de zone [100] est présentée sur la figure 5.11(a). Elle confirme la grande qualité de la croissance épitaxiale de CoFe_2O_4 selon la direction [001], ainsi que l'absence de phase parasite à l'échelle atomique, à l'interface avec MgAl_2O_4 . Nous avons appliqué la méthode d'analyse de la phase géométrique (GPA [121]) sur plusieurs images HRTEM afin de mesurer les déformations locales dans le film. Cette technique est largement utilisée pour étudier les contraintes épitaxiales dans des multicouches ainsi que les champs de contraintes créés localement par des défauts tels que des dislocations. Une analyse GPA des contraintes à partir de l'image HRTEM (fig. 5.11(a)) est présentée sur les figures 5.11(b) (déformations dans le plan ϵ_{xx}) et 5.11(c) (déformations hors plan ϵ_{yy}). La référence a été prise au niveau du substrat de MgAl_2O_4 . La cartographie des déformations dans le plan (fig. 5.11(b)) comporte une seule zone de couleur uniforme verte entre la couche et le substrat, correspondant à une déformation de 0%. Cela signifie que le film et le substrat ont le même paramètre de maille, malgré leur désaccord théorique de 3.7%. Autrement dit, cette cartographie montre que le film de CoFe_2O_4 est contraint sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$. Inversement, pour les déformations hors plan

5. EFFET DES CONTRAINTES SUR LE MAGNÉTISME DES BARRIÈRES TUNNEL DE CoFe_2O_4 DÉPOSÉES SUR SUBSTRAT SPINELLE

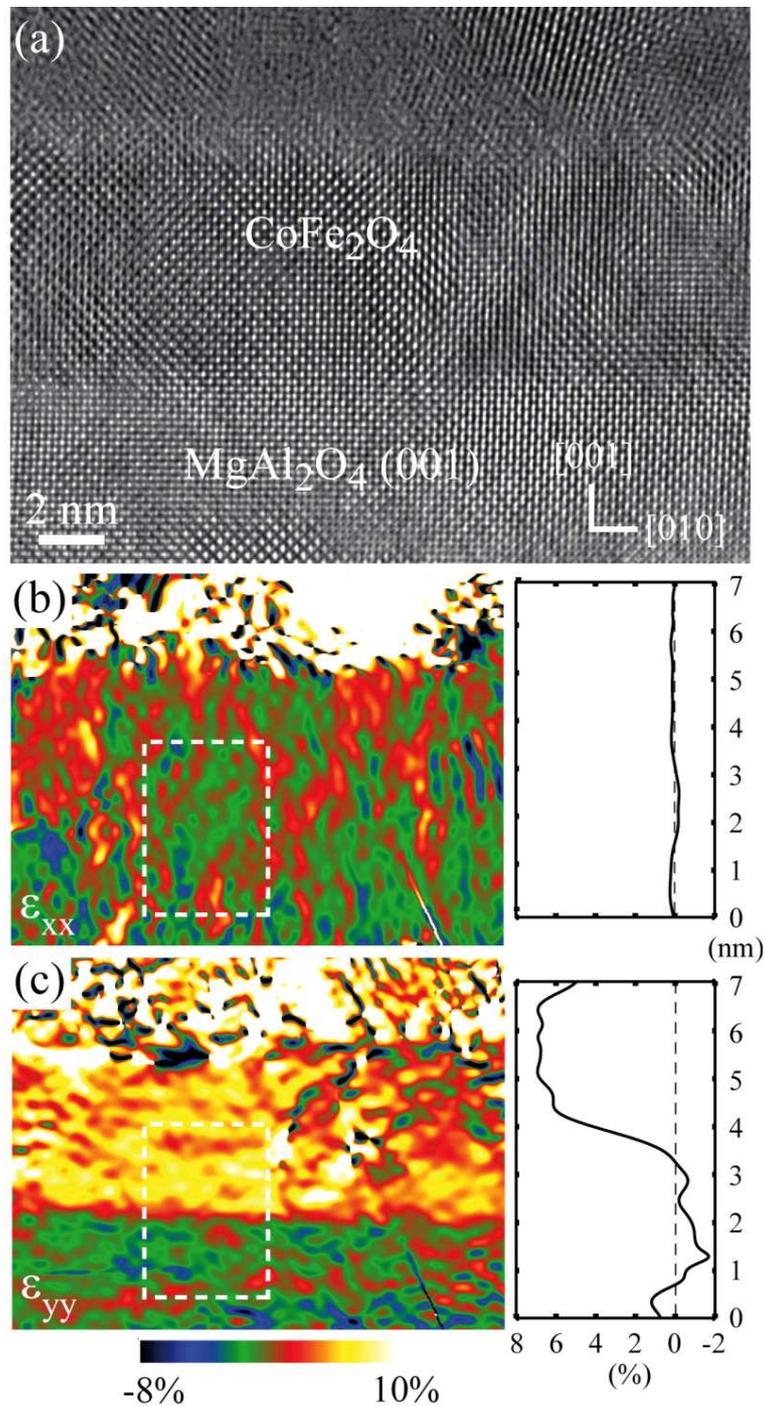


FIGURE 5.11 – (a) Image HRTEM obtenue en section transverse sur un film $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ (5 nm). Analyses GPA [121] et profils associés pour les déformations dans le plan ϵ_{xx} (b) et hors plan ϵ_{yy} (c).

5.2 Effet des contraintes sur le magnétisme des films minces de CoFe_2O_4

(fig. 5.11(c)), on observe un changement de couleur abrupt à l'interface entre CoFe_2O_4 et MgAl_2O_4 . Cela montre que CoFe_2O_4 est déformé dans la direction hors plan par rapport à MgAl_2O_4 . On mesure sur cette image une déformation de $6.2 \pm 0.3\%$, qui est supérieure au désaccord de paramètre de maille. La différence vient de la déformation induite par la contrainte épitaxiale. Cette valeur de déformation a été obtenue sur toutes les zones observées par HRTEM. Les profils de contraintes ϵ_{xx} et ϵ_{yy} de la figure 5.11 révèlent donc que le film de CoFe_2O_4 subit une forte tension dans la direction hors plan. Cette tension est une conséquence directe de la compression de la couche dans le plan. On constate que la déformation mesurée est cohérente avec nos premières mesures de diffraction X. De plus, cette valeur de déformation hors plan est parfaitement en accord avec la valeur théorique attendue dans un film de CoFe_2O_4 totalement contraint sur MgAl_2O_4 (déformation de 6.52%). Cette déformation théorique correspond au désaccord de maille (f) de 3.67% entre CoFe_2O_4 et MgAl_2O_4 , auquel s'ajoute une déformation (ϵ_{33}) de 2.85% induite par la croissance épitaxiale. La déformation induite a été calculée en utilisant les coefficients élastiques de CoFe_2O_4 ($c_{11}=2.73 \times 10^{12}$ dynes/cm², $c_{12}=1.06 \times 10^{12}$ dynes/cm² [84]) à partir de la formule suivante pour une déformation élastique selon l'orientation de croissance [001] : $\epsilon_{33} = -2c_{12} \times f / c_{11}$. On remarque également qu'aucune dislocation d'interface qui correspondrait à une déformation plastique n'est visible sur les images HRTEM. Cela montre qu'aucune relaxation, même partielle, n'existe dans la couche. Par conséquent, le film de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ est fortement et totalement contraint par rapport au substrat de MgAl_2O_4 . Nous concluons cette étude de microscopie sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ en mentionnant qu'aucune APB n'a été observée sur les images HRTEM en section transverse. Cela sera commenté dans la suite de ce chapitre.

5.2.2.2 Films $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$

Nous nous sommes ensuite intéressés à la structure des couches de CoFe_2O_4 déposées sur MgAl_2O_4 selon la direction de croissance [111]. Les images HRTEM obtenues en section transverse (fig. 5.12(a)) ont à nouveau révélé la très bonne qualité cristalline du film de CoFe_2O_4 . L'analyse des déformations (fig. 5.12(b) et (c)) montre ici que la couche de CoFe_2O_4 est parfaitement relaxée sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$. En effet, les valeurs de déformation relevées pour les deux directions (dans le plan et hors-plan) sont à peu près les mêmes et correspondent, à la précision près, à la valeur théorique du désaccord de paramètre de maille entre CoFe_2O_4 et MgAl_2O_4 (3.7%). La relaxation des contraintes s'accompagne d'un réseau de dislocations à l'interface $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, mis en évidence sur la figure 5.12(a). Les déformations sont donc homogènes, excepté à l'approche des dislocations (fig. 5.12(b)). On observe également que les APBs prennent naissance au niveau des

5. EFFET DES CONTRAINTES SUR LE MAGNÉTISME DES BARRIÈRES TUNNEL DE CoFe_2O_4 DÉPOSÉES SUR SUBSTRAT SPINELLE

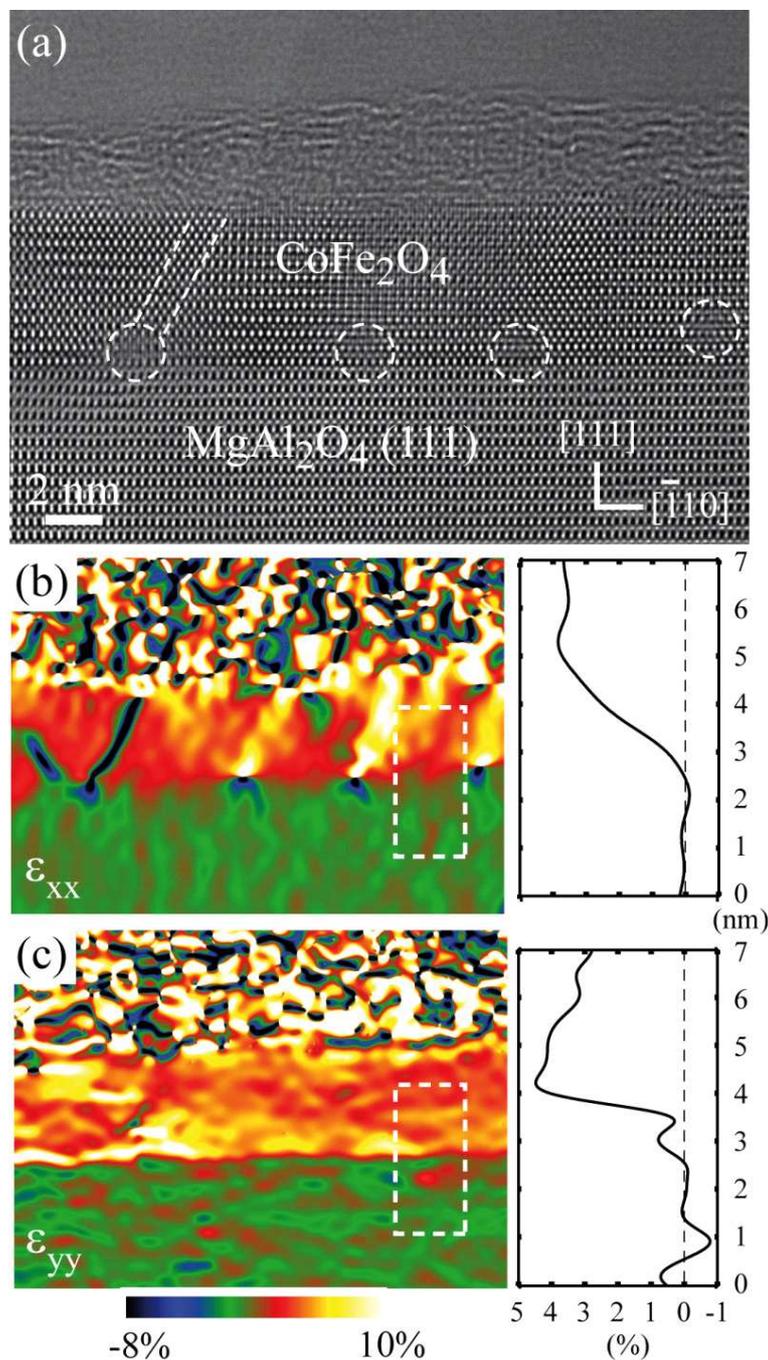


FIGURE 5.12 – (a) Image HRTEM obtenue en section transverse sur un film $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ (5 nm). Les cercles indiquent la position des dislocations et les traits pointillés mettent en évidence une paroi d'antiphase. (b, c) Analyses GPA et profils associés pour les déformations dans le plan ϵ_{xx} (b) et hors plan ϵ_{yy} (c). Le champ de déformations induit localement par les dislocations est clairement visible.

dislocations. Par contre, chaque dislocation d'interface ne donne pas forcément naissance à une APB.

Les films de CoFe_2O_4 (5 nm) déposés sur MgAl_2O_4 (111) présentent ainsi une relaxation des contraintes avec la formation de dislocations à l'interface. Dans ces films, la densité de parois d'antiphase semble donc plus élevée que dans les films contraints de CoFe_2O_4 (001). L'observation d'APBs était jusqu'à présent attribuée à la présence de sites de nucléation équivalents pour des matériaux de structure spinelle déposés sur des substrats de symétrie différente (tel que MgO [96]). Nos mesures montrent que les films minces de CoFe_2O_4 déposés sur le substrat spinelle MgAl_2O_4 (111) présentent toujours une densité importante d'APBs. En effet, nous venons de montrer que l'existence d'APBs dans des films déposés sur substrat spinelle peut être reliée à la présence de dislocations à l'interface entre le substrat et le film en raison de leur désaccord de paramètre de maille. Ce lien entre dislocations et APBs avait déjà été mis en évidence dans des films minces de Fe_3O_4 déposés sur MgAl_2O_4 (001) [93].

5.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié le magnétisme de films ultraminces de CoFe_2O_4 déposés sur substrat de MgO (001) et sur le substrat spinelle MgAl_2O_4 selon les directions de croissance [001] et [111].

- Nous avons observé que les films de CoFe_2O_4 (001)(5 nm) déposés sur MgAl_2O_4 (001) présentent des propriétés magnétiques atypiques avec de grandes tailles de domaines magnétiques. Sur MgAl_2O_4 (001), nos films de CoFe_2O_4 présentent une très forte anisotropie plan/hors-plan. Cette anisotropie a été mise en évidence par des mesures de magnétométrie VSM, ainsi que des mesures XMCD en incidences normale et rasante. De plus, les films de $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (001) présentent des valeurs très élevées de coercivité et d'aimantations (rémanente et à fort champ) dans le plan, pour des épaisseurs de quelques nanomètres. Déposés sur MgAl_2O_4 (001), nos films ultraminces de CoFe_2O_4 (001) retrouvent ainsi les propriétés magnétiques de CoFe_2O_4 massif à des épaisseurs de barrières tunnel!

- Nous avons également observé que ce magnétisme de CoFe_2O_4 sur MgAl_2O_4 , exacerbé pour des films ultraminces, n'intervient que pour la direction de croissance [001]. Les films de 5 nm de CoFe_2O_4 déposés sur MgAl_2O_4 (111) présentent en effet un comportement magnétique très similaire aux films de CoFe_2O_4 (111) déposés sur saphir ou platine. Autrement dit, le choix de la direction de croissance modifie radicalement les propriétés magnétiques des films ultraminces de CoFe_2O_4 déposés sur le substrat spinelle MgAl_2O_4 .

5. EFFET DES CONTRAINTES SUR LE MAGNÉTISME DES BARRIÈRES TUNNEL DE CoFe_2O_4 DÉPOSÉES SUR SUBSTRAT SPINELLE

- Des expériences d'absorption XAS et XMCD ont montré que les films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur MgAl_2O_4 conservent une structure spinelle inverse. Leur comportement magnétique inhabituel ne provient donc pas d'une modification de l'arrangement cationique.

Une étude structurale détaillée par HRTEM a ensuite été présentée sur les films ultraminces de CoFe_2O_4 sur MgAl_2O_4 en comparant les directions de croissance $[001]$ et $[111]$. Cette étude a mis en évidence l'effet prépondérant des contraintes sur le magnétisme de nos barrières tunnel magnétiques de CoFe_2O_4 .

- Pour la direction de croissance $[001]$, les films de CoFe_2O_4 subissent une forte compression dans le plan imposée par le désaccord de paramètre de maille avec MgAl_2O_4 . Cette déformation (6.2 %) a été observée par microscopie électronique à transmission en haute résolution ainsi que par diffraction de rayons X. De plus, la forte distorsion de la maille cubique de CoFe_2O_4 a aussi été mise en évidence dans les spectres XAS sous forme de dichroïsme linéaire, provenant de l'anisotropie du champ cristallin. Pour la direction de croissance $[111]$, les films de CoFe_2O_4 sont quant à eux totalement relaxés. Cet état de contrainte très différent pour les deux directions de croissance permet d'expliquer la différence entre les propriétés magnétiques obtenues. En effet, de précédentes études ont montré que la présence de contraintes en compression dans le plan modifie fortement l'anisotropie des films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$, en rendant difficile l'axe magnétique hors-plan et faciles les axes magnétiques dans le plan [84, 106]. Les contraintes en compression dans le plan des films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sont donc responsables de la forte anisotropie magnétique observée.

- Nous avons aussi observé que la formation des APBs dans $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ semble reliée aux dislocations qui permettent de relâcher les contraintes, dues au désaccord de paramètre de maille entre le film et le substrat. Nous avons ainsi obtenu une densité plus faible d'APBs dans le film contraint de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$, par rapport au film totalement relaxé de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$. Les films de CoFe_2O_4 déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ ont donc une meilleure qualité structurale, ce qui a rendu possible l'observation d'un film de 5 nm d'épaisseur par diffraction de rayons X. Dans ces films d'orientation $[001]$, il y a certainement moins d'APBs car moins de défauts structuraux et donc moins de couplages antiferromagnétiques qui sont responsables des baisses d'aimantations et de coercivités dans les films ultraminces de ferrites. La réduction de la densité d'APBs dans nos films ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ permet donc d'améliorer nettement les propriétés magnétiques (H_c , M_r et M_s), et de retrouver des caractéristiques magnétiques proches de celles de CoFe_2O_4 massif (forte coercivité, rémanence élevée, et moment magnétique de l'ordre de $3\mu_B$). La réduction significative de la densité d'APBs permet aussi d'avoir des domaines structuraux plus grands et par conséquent d'augmenter la taille des domaines magnétiques dans les films ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur

MgAl₂O₄, comme nous l'avons vu lors de l'étude de la structure magnétique des couches par XMCD-PEEM. Nous avons même obtenu des valeurs de moments magnétiques dans le plan supérieures aux 3 μ_B théoriques, en raison d'une forte augmentation du moment orbital du cobalt (mesurée par XMCD), probablement liée à la distorsion de CoFe₂O₄.

- La différence de comportement magnétique entre CoFe₂O₄(001) et CoFe₂O₄(111) sur MgAl₂O₄ provient donc d'un état de contraintes différent. Les plans cationiques (111) sont des plans mixtes cations-oxygènes alors que les plans (001) alternent entre des plans de cations et des plans d'oxygènes. En raison de la nature différente des plans (111) et (001), on comprend que les énergies d'interface puissent être différentes, et par conséquent que les processus de relaxation des contraintes épitaxiales dépendent de la direction de croissance. Ainsi, il est possible que la formation de plans de dislocations soit favorisée pour une direction de croissance par rapport à une autre. Dans notre cas, l'apparition de dislocations semble plus favorable pour la direction de croissance [111].

En conclusion, les résultats de ce chapitre soulignent le rôle prépondérant des contraintes pour contrôler le magnétisme dans des films d'oxydes, permettant même de restaurer les propriétés magnétiques du matériau massif dans des films de CoFe₂O₄ de seulement quelques nanomètres d'épaisseur. Grâce à leurs fortes rémanences, les barrières tunnel de CoFe₂O₄(001) sur MgAl₂O₄(001) pourraient générer des courants fortement polarisés en spin, à condition de pouvoir les intégrer dans des dispositifs de type filtres à spin.

5. EFFET DES CONTRAINTES SUR LE MAGNÉTISME DES BARRIÈRES TUNNEL DE COFe_2O_4 DÉPOSÉES SUR SUBSTRAT SPINELLE

Chapitre 6

Transport tunnel polarisé en spin à travers des barrières tunnel de ferrites

Dans ce dernier chapitre, nous présentons les mesures de transport polarisé en spin qui ont été réalisées afin d'étudier la capacité de filtrage de spin de nos barrières de ferrites de manganèse, nickel et cobalt. Deux techniques (présentées au chapitre 2.6) ont été utilisées pour mesurer la polarisation en spin du courant tunnel.

Dans la première partie de ce chapitre, la technique Meservey-Tedrow nous a permis d'accéder directement à la polarisation en spin à basse température dans des jonctions de tailles micrométriques à base de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$. Nous avons ainsi pu démontrer expérimentalement, pour la première fois, un effet de filtrage de spin à travers MnFe_2O_4 à basse température. Nous avons également mis en évidence l'effet déterminant de l'oxydation des barrières de ferrites sur le transport tunnel.

En faisant une analyse détaillée de nos films ultraminces (chapitres 3 et 4), nous avons observé que les barrières de ferrites présentent un certain nombre de défauts qui modifient leurs propriétés électriques et magnétiques. Ces défauts (parois d'antiphase, points chauds) pourraient affecter le transport polarisé en spin à travers nos films de ferrites. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons donc cherché à réduire fortement la taille des jonctions tunnel afin de réduire significativement le nombre de défauts, dans le but de mesurer l'efficacité de filtrage des barrières à l'échelle nanométrique. Nous avons ainsi réalisé des jonctions tunnel magnétiques de taille nanométrique à base de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$. Cela nous a permis d'obtenir la valeur la plus élevée à ce jour de polarisation en spin à température ambiante par filtrage de spin. L'effet de la réduction de la taille des jonctions sur les courbes de magnéto-résistance sera discuté, par comparaison avec les précédents résultats reportés dans la littérature [13, 82]. Nous montrerons en particulier que le magnéto-transport se fait à travers un mono-domaine magnétique de CoFe_2O_4 .

6.1 Mesure directe de la polarisation en spin dans MnFe_2O_4 et NiFe_2O_4

La technique Meservey-Tedrow est la méthode la plus directe pour mesurer la polarisation en spin d'un courant tunnel. Elle a été décrite en détails dans le deuxième chapitre de cette thèse. Cette technique a été utilisée avec succès pour caractériser la capacité de filtrage de spin de barrières de EuS [8], EuSe [9], EuO [10] et CoFe_2O_4 [80, 119]. Dans cette partie, nous présentons les premières mesures de Meservey-Tedrow effectuées sur des barrières tunnel de MnFe_2O_4 et NiFe_2O_4 .

Toutes les mesures ont été réalisées sur des barrières mixtes $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ permet d'une part de protéger les films de ferrite de toute contamination due à une exposition à l'air, et d'autre part de sonder l'interface réelle qui sera intégrée dans une jonction tunnel magnétique de type filtre à spin. Les expériences de Meservey-Tedrow présentées dans cette partie ont été effectuées au cours de trois campagnes de mesures. Je suis en effet allée à trois reprises au laboratoire Francis Bitter du MIT, dans le groupe de J. S. Moodera pour préparer les jonctions tunnel supraconductrices et participer aux mesures de transport tunnel polarisé en spin. La préparation des jonctions tunnel a été décrite dans la partie 2.6.2.1 de ce manuscrit.

6.1.1 Filtrage de spin par des barrières de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$

6.1.1.1 Première mesure de polarisation en spin

La première mesure de polarisation en spin a été obtenue sur un échantillon $\text{Pt}(20\text{ nm})/\text{MnFe}_2\text{O}_4(3.5\text{ nm})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(0.6\text{ nm})/\text{Al}(4.2\text{ nm})$. Du fait de l'exposition à l'air, une partie du film d'Al s'oxyde, ce qui réduit l'épaisseur d'aluminium à environ 3.8 nm. La barrière de MnFe_2O_4 a été élaborée sous une pression d'oxygène de 0.2 Torr, permettant d'obtenir une apparition rapide des tiges spinelles sur les clichés de diffraction RHEED, des états d'oxydation Fe^{3+} et Mn^{2+} (vérifiés par XPS) et de bonnes propriétés magnétiques (aimantation de 430 kA/m, $H_c=95$ Oe et 22 % de rémanence). Cette jonction tunnel, de taille $500\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$, présentait une très faible résistance à température ambiante. Néanmoins, nous avons observé une augmentation significative de la résistance à plus basse température. La résistance de la jonction a en effet augmenté de plus de 5 ordres de grandeur entre 300 K et 4 K, passant de $0.8\ \Omega$ ($8.10^{-4}\ \Omega\text{cm}^2$) à 77 K à $1.6\ \text{k}\Omega$ ($1.6\ \Omega\text{cm}^2$) à 4 K. Cette augmentation significative de la résistance à basse température est une première indication d'un effet tunnel à travers la barrière de MnFe_2O_4 , puisqu'une telle augmentation n'est pas observée lors du transport par effet tunnel à travers la seule barrière de Al_2O_3 [79]. La dépendance de la résistance avec la température est en fait une indication de la qualité des barrières tunnel. Une forte évolution de la résistance avec la température

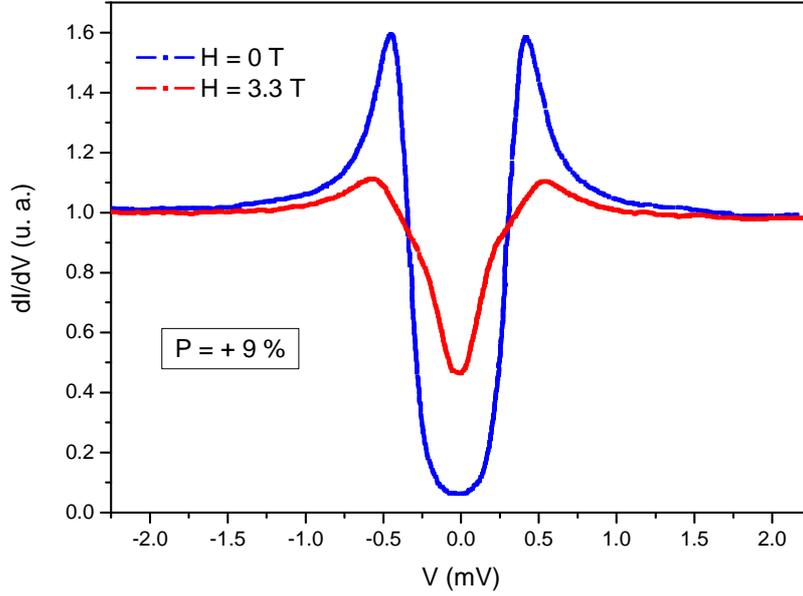


FIGURE 6.1 – Expérience Meservey-Tedrow sur une jonction tunnel $\text{Pt}(20 \text{ nm})/\text{MnFe}_2\text{O}_4(3.5 \text{ nm})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(0.6 \text{ nm})/\text{Al}(4.2 \text{ nm})$ (J_1) à 0.45 K. L'échantillon a été élaboré sous une pression d'oxygène de 0.2 Torr. Les courbes de conductance dI/dV sont représentées à champ nul et pour un champ magnétique de 3.3 T. L'asymétrie de la courbe à 3.3 T correspond à une polarisation en spin de +9 % pour le courant tunnel, prouvant la capacité de filtrage de spin des barrières tunnel de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$.

est caractéristique d'une barrière tunnel comportant des défauts. Ces défauts créent des états dans le gap et le transport se fait alors selon un mécanisme de conduction par sauts, thermiquement activé [163], lorsque les états sont proches du niveau de Fermi.

Pour mesurer la polarisation en spin du courant tunnel à travers la barrière de ferrite, la température a été baissée jusqu'à 0.45 K grâce à un pompage dans l'enceinte à ^3He . Lors du refroidissement, nous avons mesuré une température critique (T_c) de 2.3 K pour l'électrode d'aluminium, ce qui confirme la qualité de l'analyseur de spin. Des courbes de conductance dynamique (dont le principe de mesure a été décrit dans la partie 1.1.2.1) ont été enregistrées en fonction de la tension appliquée, en configuration 2 pointes. Une première courbe de conductance, mesurée à champ nul, est représentée en bleu sur la figure 6.1. On observe deux pics de conductance étroits et symétriques, correspondant au gap supraconducteur de 0.87 meV de l'aluminium. On peut aussi remarquer que les courants de fuite (caractérisés par la valeur de la conductance dans le gap du supraconducteur) sont négligeables. Tout cela confirme la haute qualité de la barrière $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ et de l'électrode supérieure d'Al.

L'application d'un champ magnétique dans le plan du film produit une séparation en énergie des densités d'états des quasi-particules dans Al selon le spin, en raison de l'interac-

6. TRANSPORT TUNNEL POLARISÉ EN SPIN À TRAVERS DES BARRIÈRES TUNNEL DE FERRITES

tion Zeeman. Cela se traduit par un dédoublement des pics principaux de conductance (à champ nul), donnant naissance à deux pics distincts correspondant aux états de spin "up" et "down", de part et d'autre des deux pics principaux. A 3.3 T, la courbe de conductance est visiblement asymétrique (figure 6.1 en rouge), ce qui indique que le courant tunnel est polarisé en spin. Il est alors possible d'estimer la polarisation en spin P du courant en comparant les hauteurs relatives des pics expérimentaux de conductance, en utilisant la formule 1.7. L'analyse de la courbe à 3.3 T donne une polarisation en spin de $+9\% \pm 1\%$. Cette polarisation provient du filtrage de spin par la barrière tunnel de MnFe_2O_4 puisqu'il n'y a aucune autre couche magnétique dans la jonction. Ce résultat constitue la première preuve expérimentale d'un effet de filtrage de spin par des barrières de MnFe_2O_4 . Cette première mesure directe de polarisation en spin est donc très encourageante!

Il est important de mentionner que le signe positif de la polarisation en spin du courant tunnel est en contradiction avec la polarisation négative, prédite pour MnFe_2O_4 par des calculs de structure de bandes [75]. Ce problème assez complexe sera abordé dans la partie 6.1.3 de ce chapitre.

6.1.1.2 Oxydation et qualité des barrières

Dans la limite des tensions faibles, les conductances tunnel pour les deux directions de spin ($J_{\uparrow,\downarrow}$) peuvent s'exprimer de la façon suivante (équation 1.4) :

$$J_{\uparrow(\downarrow)} \propto \sqrt{\Phi_{\uparrow(\downarrow)}} \exp\left(-Ad\sqrt{\Phi_{\uparrow(\downarrow)}}\right) \quad (6.1)$$

Les conductances tunnel dépendent donc des hauteurs de barrière pour les deux directions de spin ($\Phi_{\uparrow,\downarrow}$). En incorporant l'expression de la conductance tunnel dans celle de la polarisation en spin P_{FS} (expression 1.15), il est possible de calculer la polarisation en spin dans la limite des faibles tensions. En prenant les paramètres théoriques de barrière qui ont été déterminés pour MnFe_2O_4 par les calculs de structure de bandes de Szotek [75] ($\Phi_{\downarrow} = 0.04$ eV, $\Phi_{\uparrow} = 3.89$ eV), on obtient une polarisation en spin de -100%. Cela n'est pas surprenant au vu du fort écart en énergie entre les bandes de conduction selon le spin. La valeur mesurée de la polarisation en spin par la technique Meservey-Tedrow reste donc très inférieure à ce qui est attendu théoriquement par filtrage de spin à travers MnFe_2O_4 .

Une des raisons les plus probables peut être l'existence de défauts dans la barrière, qui créent des états par lesquels le transport tunnel des électrons ne dépend pas du spin. L'évolution de la résistance de la jonction avec la température semble en effet indiquer une présence significative de défauts. Nous avons donc essayé d'améliorer la qualité des barrières de MnFe_2O_4 en jouant sur un des paramètres de croissance. L'oxydation est un paramètre crucial qui peut fortement affecter le transport. Une étude précédente au sein de notre laboratoire sur les barrières tunnel de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ a en effet mis en évidence

6.1 Mesure directe de la polarisation en spin dans MnFe_2O_4 et NiFe_2O_4

TABLE 6.1 – Expériences Meservey-Tedrow sur MnFe_2O_4

Jonction	Barrière	$P_{\text{O}_2}^{\text{plasma}}$ (Torr)	$R_j A$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_j A$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
			T = 300 K	T = 5 K
J ₁	$\text{MnFe}_2\text{O}_4(3.5 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(0.6 \text{ nm})$	0.20	$\leq 10^{-5}$	16
J ₂	$\text{MnFe}_2\text{O}_4(3.5 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(1 \text{ nm})$	0.28	4.5×10^{-3}	1.2
J ₃	$\text{MnFe}_2\text{O}_4(4 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(1 \text{ nm})$	0.34	3.3	4.3

le rôle des lacunes d'oxygène sur l'efficacité de filtrage de spin des barrières de ferrite de cobalt [80] (fig. 1.19). Nous avons donc augmenté la pression d'oxygène lors de la croissance de MnFe_2O_4 , en veillant à maintenir la structure spinelle du matériau. Comme nous l'avons dit au chapitre 4 (page 78), la gamme de pressions d'oxygène est assez restreinte pour MnFe_2O_4 . Il est en particulier important de maintenir une pression au début de la croissance de 0.2 Torr, afin d'obtenir la bonne structure cristallographique. Au cours du dépôt, nous avons pu augmenter la pression de 0.2 Torr jusqu'à 0.34 Torr.

Plusieurs échantillons ont été préparés dans différentes conditions d'oxydation et la résistance des jonctions a été mesurée en fonction de la température afin d'avoir une indication sur la qualité des barrières tunnel. Ces mesures sont reportées sur la figure 6.2 pour trois échantillons élaborés sous une pression d'oxygène de 0.2 Torr, 0.28 Torr et 0.34 Torr (tableau 6.1). Les variations des résistances normalisées par rapport aux valeurs à 5 K ($R/R(5 \text{ K})$) sont tracées en échelle logarithmique, en fonction de la température. On constate que la dépendance en température se traduit par une droite de pente négative. Cela est cohérent avec un transport thermiquement activé, pour lequel la résistance varie exponentiellement avec la température selon une loi d'Arrhénius en $\exp(-E_a/(k_B T))$, qui fait intervenir une énergie d'activation E_a . On constate que la pente de la courbe est fortement réduite lorsque la pression d'oxygène passe de 0.2 Torr à 0.28 Torr, ce qui signifie que le canal de conduction thermiquement activé, lié à la présence de défauts dans la barrière, joue un rôle moins important dans le transport. Ainsi, pour 0.28 Torr, la résistance de la jonction J₂ n'augmente plus que d'un facteur 270 : $R_j A$ passe de $4.5 \cdot 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ à 300 K à $1.2 \Omega \text{cm}^2$ à 5 K. La résistance varie essentiellement entre 300 K et 90 K et n'évolue plus à plus basses températures, ce qui signifie que le canal de conduction thermiquement activé ne domine plus le transport. Un autre mécanisme de transport, par effet tunnel direct, intervient alors à basses températures. Pour une pression d'oxygène de 0.34 Torr, la résistance ne varie presque plus dans toute la gamme de températures. La résistance de la jonction la plus oxydée (J₃) n'augmente en effet que d'un facteur 1.3 entre 300 K ($R_j A=3.3 \Omega \text{cm}^2$) et 5 K ($R_j A=4.3 \Omega \text{cm}^2$). Cela prouve la meilleure qualité de cette barrière tunnel [79]. Ces résultats sont cohérents avec les mesures de CT-AFM qui avaient

6. TRANSPORT TUNNEL POLARISÉ EN SPIN À TRAVERS DES BARRIÈRES TUNNEL DE FERRITES

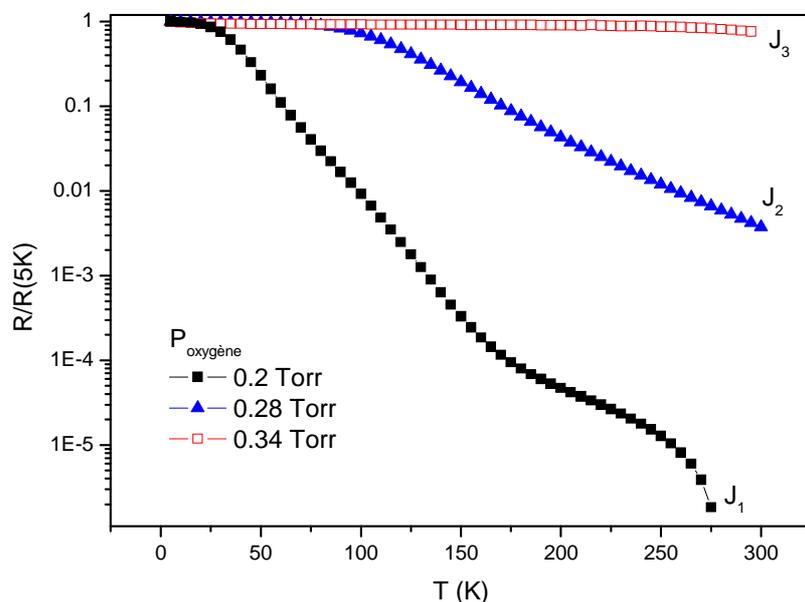


FIGURE 6.2 – Evolution de la résistance des trois jonctions J_1 , J_2 et J_3 (pour différentes oxydations) en fonction de la température. Les résistances sont normalisées par rapport aux valeurs à 5 K.

été effectuées à 300 K et 10 K sur des barrières de MnFe_2O_4 suffisamment oxydées (fig. 4.14). Il est ainsi possible d'augmenter sensiblement la qualité des barrières en réduisant significativement la proportion de lacunes d'oxygène qui affectent le transport, grâce à une meilleure oxydation des films de MnFe_2O_4 . Il est important de noter qu'avant de faire ces caractérisations électriques, nous n'avions pas d'indication sur la qualité précise de l'oxydation des films de MnFe_2O_4 puisque ceux-ci semblent bien oxydés sur les spectres mesurés par XPS. Ainsi, nous voyons encore une fois que le transport est très sensible à la présence d'une faible proportion de défauts.

Les mesures Meservey-Tedrow réalisées sur la jonction la plus oxydée sont reportées sur la figure 6.3. Comme dans le cas de la première mesure, la courbe de conductance dynamique à champ nul présente deux pics étroits à ± 0.43 meV, correspondant au gap supraconducteur du film d'aluminium à 0.45 K. L'application d'un champ magnétique de 3.3 T induit un dédoublement des pics du fait de l'interaction Zeeman. L'asymétrie des 4 pics de conductance prouve à nouveau que le courant tunnel est polarisé en spin. A partir de la formule 1.7, nous avons calculé une polarisation en spin de $+7\% \pm 1\%$. Ce deuxième résultat confirme donc que nos barrières de MnFe_2O_4 sont capables de générer des courants tunnel polarisés en spin.

Alors que l'oxydation semble bien avoir amélioré la qualité des barrières de MnFe_2O_4 , en réduisant le nombre de lacunes d'oxygène, il est surprenant de n'observer aucun effet positif sur l'efficacité de filtrage de spin. En effet, les deux échantillons, élaborés sous

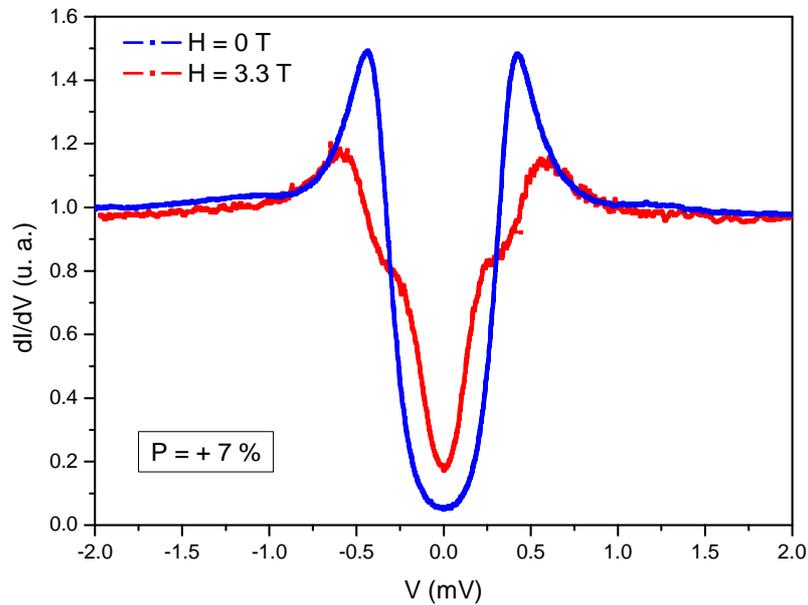


FIGURE 6.3 – Expérience Meservey-Tedrow à 0.45 K sur la jonction tunnel J_3 : Pt(20 nm)/ MnFe_2O_4 (4 nm)/ γ - Al_2O_3 (1 nm)/Al(4.2 nm), élaborée sous une pression d’oxygène de 0.34 Torr. Une polarisation en spin de +7 % a été mesurée à partir de l’asymétrie de la courbe de conductance à 3.3 T.

0.2 Torr et 0.34 Torr d’oxygène, donnent finalement des polarisations en spin relativement proches. Cela signifie qu’en plus du transport tunnel dépendant du spin, il existe probablement un autre canal de conduction en parallèle qui, lui, est indépendant du spin des électrons. Cet autre canal de conduction serait donc responsable des valeurs limitées de polarisation en spin du courant. Nous savons que les ferrites sont des matériaux complexes susceptibles de présenter plusieurs sortes de défauts en films minces. Les lacunes d’oxygène en sont un exemple, mais il pourrait également y avoir d’autres défauts qui n’affectent pas les mesures de résistance en température, mais qui ont un effet important sur l’efficacité de filtrage de spin des barrières tunnel. Ces défauts sont alors détectables par les mesures très sensibles de transport polarisé en spin.

- Un faible écart de stœchiométrie (indétectable par nos mesures XPS) pourrait par exemple introduire une faible proportion de lacunes cationiques (de Fe ou de Mn).

- L’arrangement des cations dans les sites de la structure spinelle peut également s’éloigner de la structure parfaite, provoquant un désordre cationique qui aurait également un effet sur le transport polarisé en spin. Nous avons en particulier vu au chapitre 4 (page 94) que le paramètre d’inversion des atomes de Fe est plus élevé que celui des atomes de Mn, suggérant la présence de lacunes dans les sites octaédriques.

- Les parois d’antiphase constituent un autre type de défauts bien connus dans les

6. TRANSPORT TUNNEL POLARISÉ EN SPIN À TRAVERS DES BARRIÈRES TUNNEL DE FERRITES

films minces de ferrite. Nous avons vu que la densité importante d'APBs dans les films ultraminces affectent leurs propriétés magnétiques, en réduisant fortement la rémanence dans le plan des couches. Dans ces conditions, la séparation en énergie des bandes de conduction selon le spin pourrait être bien inférieure à la théorie et fortement limiter l'efficacité de filtrage de spin des barrières de MnFe_2O_4 . De plus, les parois d'antiphase pourraient être des zones plus conductrices, offrant une plus grande probabilité de passage au courant. Ces chemins de conduction préférentiels n'indui raient alors aucun filtrage des électrons selon le spin, réduisant la polarisation en spin du courant à travers MnFe_2O_4 .

Ainsi, l'existence de défauts dans nos barrières de MnFe_2O_4 crée probablement des états dans le gap, qui limitent la polarisation en spin du courant tunnel. De plus, ces défauts modifient certainement la structure électronique des matériaux, et par conséquent les paramètres des barrières et leur efficacité de filtrage de spin.

La présence de défauts dans nos barrières tunnel permet également d'expliquer le fort taux d'échec rencontré. En effet, sur les 45 jonctions mesurées, plus de la moitié était court-circuitée. Il est en effet assez probable que le courant passe par un point chaud sur une taille de jonction de $500\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$. Parmi les jonctions non court-circuitées, un nombre important présentait une conductance non négligeable à tension nulle, preuve de l'existence de courants de fuite. Dans ces cas, les pics de conductance étaient soit complètement symétriques (indiquant une polarisation nulle) soit impossibles à résoudre. L'existence de courants de fuite, provenant des différents chemins de conduction créés par des défauts dans la barrière, réduit en effet significativement la polarisation en spin du courant.

Afin d'obtenir de plus fortes polarisations en spin, il est donc primordial d'améliorer la qualité des barrières tunnel de MnFe_2O_4 , en réduisant de façon notable la proportion de défauts (lacunes d'oxygène, lacunes cationiques, désordre dans les sites cationiques, APBs). Nous verrons dans la deuxième partie de ce chapitre (6.2) qu'une réduction significative de la taille des jonctions tunnel permet d'une certaine façon de limiter fortement la contribution des défauts sur le transport polarisé en spin des électrons.

6.1.2 Filtrage de spin par des barrières de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$

6.1.2.1 Première mesure de polarisation en spin

De la même façon que pour MnFe_2O_4 , nous avons également réalisé des jonctions tunnel supraconductrices de type $\text{Pt}(20\text{ nm})/\text{NiFe}_2\text{O}_4(4\text{ nm})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(0.5\text{ nm})/\text{Al}(4.2\text{ nm})$ afin de caractériser l'efficacité de filtrage de spin de nos barrières de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$. Cinq jonctions tunnel ont été préparées sous une pression d'oxygène de 0.24 Torr. La figure 6.4 représente les courbes de conductance qui ont pu être mesurées sur une jonction non court-circuitée. Lors de la baisse en température jusqu'à 0.45 K, nous avons mesuré une

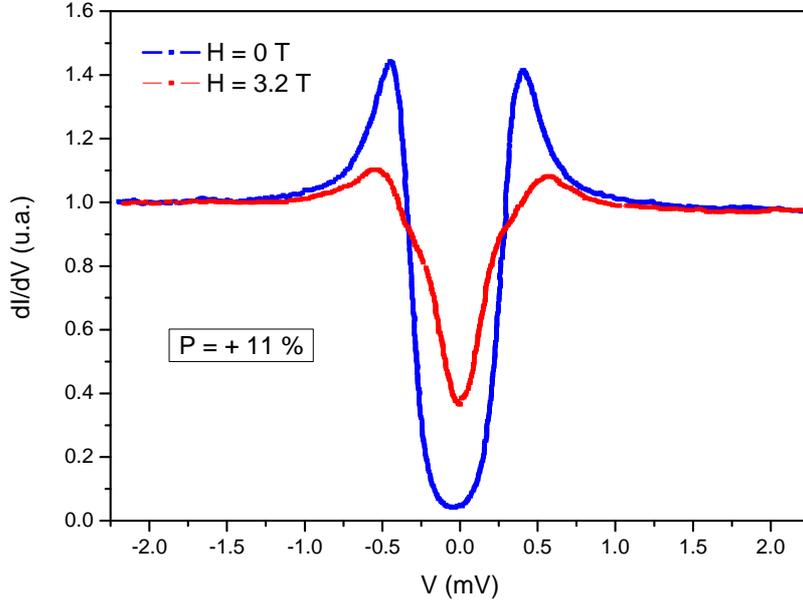


FIGURE 6.4 – Expérience Meservey-Tedrow sur une jonction tunnel $\text{Pt}(20 \text{ nm})/\text{NiFe}_2\text{O}_4(4.1 \text{ nm})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(0.5 \text{ nm})/\text{Al}(4.2 \text{ nm})$ à 0.45 K . L'échantillon a été élaboré sous une pression d'oxygène de 0.24 Torr . Les courbes de conductance dI/dV sont représentées à champ nul et pour un champ magnétique de 3.2 T . L'asymétrie de la courbe à 3.2 T correspond à une polarisation en spin de $+11\%$ pour le courant tunnel, prouvant la capacité de filtrage de spin des barrières de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$.

température critique (T_c) de 2.3 K pour l'électrode d'aluminium, confirmant à nouveau la qualité de l'analyseur de spin déposé sur la barrière tunnel. La courbe de conductance à champ nul, représentée en bleu sur la figure 6.4, présente de très faibles courants de fuite, ainsi que deux pics de conductance étroits et symétriques, correspondant au gap supraconducteur de 0.84 meV de l'aluminium. Ces caractéristiques confirment la qualité de la jonction $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Pour un champ magnétique de 3.2 T (en rouge sur la figure 6.4), l'asymétrie visible des 4 pics de conductance indique que le courant tunnel est polarisé en spin. La formule 1.7 nous a permis de calculer la polarisation en spin du courant tunnel et nous avons obtenu une valeur de $+11\% \pm 1\%$. Cette mesure montre donc également la capacité de filtrage de spin de nos barrières de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$.

Notons que Lüders *et al.* avaient prouvé en 2005 la capacité de filtrage de spin des barrières tunnel de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(001)$ à basse température, par des mesures de TMR dans des jonctions tunnel de type $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(001)/\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ [12]. Une polarisation en spin atteignant $+22\%$ avait été mesurée à 4 K par cette méthode indirecte. Nos mesures de transport polarisé en spin constituent donc la deuxième mise en évidence expérimentale d'un filtrage de spin par NiFe_2O_4 . C'est également la première détermination directe de la polarisation en spin d'un courant tunnel à travers des barrières de NiFe_2O_4 pour une

6. TRANSPORT TUNNEL POLARISÉ EN SPIN À TRAVERS DES BARRIÈRES TUNNEL DE FERRITES

direction de croissance [111].

Comme pour MnFe_2O_4 , nous nous devons de mentionner que le signe positif de la polarisation en spin du courant est en contradiction avec la polarisation négative, prédite pour NiFe_2O_4 par des calculs de structure de bandes [75]. Ces problèmes de signe seront discutés dans la partie suivante.

6.1.2.2 Oxydation et qualité des barrières

TABLE 6.2 – Expériences Meservey-Tedrow sur NiFe_2O_4

Jonction	Barrière	$P_{\text{O}_2}^{\text{plasma}}$ (Torr)	$R_j A$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_j A$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
			T = 300 K	T = 5 K
J ₁	$\text{NiFe}_2\text{O}_4(4 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(0.5 \text{ nm})$	0.24	3×10^{-3}	9.7
J ₂	$\text{NiFe}_2\text{O}_4(4.1 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(0.5 \text{ nm})$	0.38	0.1	41.9
J ₃	$\text{NiFe}_2\text{O}_4(4.1 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(0.5 \text{ nm})$	0.40	0.6	33.2

De plus fortes valeurs de polarisation en spin devraient pouvoir être obtenues après optimisation de nos barrières de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$. En effet, la jonction qui a donné 11% de polarisation présentait probablement un certain nombre de défauts, mis en évidence par la forte dépendance des résistances mesurées avec la température. La résistance de cette jonction a en effet augmenté de plus de 3 ordres de grandeurs entre 300 K et 5 K, passant d'une valeur de $3 \cdot 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ (300 K) à $9.7 \Omega \text{cm}^2$ (5 K), comme le montre la figure 6.5. Nous avons donc aussi étudié l'effet de l'oxydation sur les propriétés électriques des barrières de NiFe_2O_4 . Des échantillons ont ainsi été élaborés avec de plus fortes pressions d'oxygène (tableau 6.2). Contrairement à MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 peut être élaboré dans une large gamme d'oxydation. La figure 6.5 représente l'évolution de la résistance de trois jonctions élaborées sous 0.24 Torr, 0.38 Torr et 0.4 Torr d'oxygène. On observe un effet de l'oxydation similaire à ce qui avait été obtenu dans les jonctions à base de MnFe_2O_4 (fig. 6.2). Le canal de conduction thermiquement activé, qui est lié à la présence de défauts dans la barrière, domine de moins en moins le transport dans les barrières plus oxydées. A 0.4 Torr, les résistances augmentent encore d'un peu plus d'un ordre de grandeur entre 300 K et 150 K, et n'évoluent plus à plus basses températures. Cela est cohérent avec les mesures de CT-AFM qui avaient été présentées sur la figure 4.18(c). Pour NiFe_2O_4 , des pressions d'oxygène de plus de 0.4 Torr semblent donc être nécessaires pour optimiser l'oxydation des barrières. Cependant, nous n'avons pas pu aller plus loin en raison des limitations de notre source plasma d'oxygène vieillissante. Les deux jonctions non court-circuitées, élaborées sous des pressions d'oxygène de 0.38 Torr et 0.4 Torr, ont été mesurées

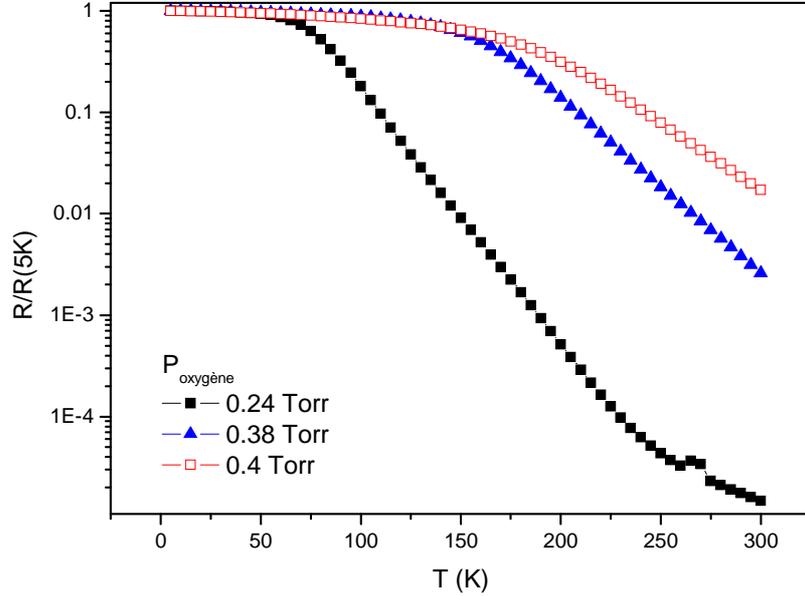


FIGURE 6.5 – Evolution de la résistance en fonction de la température de trois jonctions $\text{Pt}(20 \text{ nm})/\text{NiFe}_2\text{O}_4(4.1 \text{ nm})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(0.5 \text{ nm})/\text{Al}(4.2 \text{ nm})$ élaborées sous une pression d’oxygène de 0.24 Torr, 0.38 Torr et 0.4 Torr. Les résistances sont normalisées par rapport aux valeurs à 5 K.

par la technique Meservey-Tedrow, mais il n’a pas été possible d’extraire de valeurs de polarisation en spin de ces mesures, en raison du manque de résolution entre les pics de conductance. Nous savons grâce aux mesures XMCD, que la proportion de Fe^{2+} ne dépasse pas 4% dans les barrières tunnel de NiFe_2O_4 élaborées sous une pression de 0.3 Torr. Ces mesures révèlent donc encore une fois que le transport est très sensible à l’oxydation des films et à la présence d’une faible proportion de lacunes d’oxygène.

Cette première mesure directe de polarisation en spin du courant tunnel à travers $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ offre donc des perspectives encourageantes et on s’attend à observer des effets plus forts de filtrage de spin à basses températures. L’optimisation des barrières tunnel de NiFe_2O_4 sera cruciale pour obtenir par la suite des courants polarisés en spin à température ambiante.

6.1.3 Discussions sur le signe des polarisations en spin

Dans ce dernier paragraphe, nous allons revenir sur le signe positif des polarisations en spin mesurées dans les jonctions tunnel supraconductrices à base de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ et $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$. Ce signe est en contradiction avec les calculs de structure de bandes de MnFe_2O_4 et NiFe_2O_4 [75], qui prédisent une hauteur de barrière plus faible pour les électrons de spin ” down ” et par conséquent une polarisation en spin négative. Les

6. TRANSPORT TUNNEL POLARISÉ EN SPIN À TRAVERS DES BARRIÈRES TUNNEL DE FERRITES

structures de bandes déterminées pour MnFe_2O_4 (spinnelle normale) et NiFe_2O_4 (spinnelle inverse) sont schématisées sur les figures 6.6(a) et (b). La prédiction d'une polarisation négative pour les deux ferrites est basée sur le modèle simple du filtrage de spin déterminé par l'écart entre les hauteurs de barrière selon le spin. La méthode Meservey-Tedrow étant la mesure la plus directe de la polarisation en spin d'un courant tunnel, nos résultats montrent donc que d'autres facteurs que la densité d'états des bandes de conduction doivent intervenir dans le transport tunnel polarisé en spin à travers nos barrières de ferrites.

Comme nous l'avions mentionné (pages 12 et 35), des mesures Meservey-Tedrow effectuées sur d'autres systèmes avaient déjà donné des signes de polarisation en spin opposés aux prédictions théoriques. En effet, toutes les mesures Meservey-Tedrow réalisées avec une barrière de Al_2O_3 sur les métaux ferromagnétiques $3d$ (Ni, Co, Fe, [41]) avaient donné des valeurs positives de polarisation en spin, semblant indiquer une densité d'états de spin " up " plus forte au niveau de Fermi ($N_\uparrow \geq N_\downarrow$), en contradiction avec les calculs de structure de bandes. Une polarisation positive avait aussi été observée dans des filtres à spin de CoFe_2O_4 par des mesures Meservey-Tedrow [80] (fig. 1.19), et ce signe était également en contradiction avec les calculs de structure de bandes et avec le signe négatif de la polarisation en spin déterminé par des mesures de TMR [13] (page 33) .

Pour expliquer cette contradiction pour les métaux ferromagnétiques $3d$, Stearns avait mis en évidence la dépendance de la probabilité de transmission tunnel avec la masse effective des électrons, celle-ci étant différente selon les bandes [42]. Il mentionna que les électrons de type d , localisés, ont une masse effective plus grande ce qui induit une atténuation plus rapide dans la barrière, par comparaison avec les électrons de type s . Cela permit d'expliquer les valeurs positives de polarisation mesurées pour les métaux ferromagnétiques $3d$. En partant du modèle de Stearns, Mazin [43] donna alors une meilleure définition de la polarisation en spin du courant tunnel, en pondérant la densité d'états par des éléments de matrice M dépendant du spin (équation 1.13). Dans cette définition, la polarisation en spin du courant tunnel ne dépend plus seulement de la densité d'états, mais également des éléments de matrice M traduisant la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière tunnel. Mazin proposa alors une définition de la polarisation en spin du courant tunnel en considérant la vitesse de Fermi au carré (v^2) comme le facteur prépondérant dans les éléments de matrice. Comme $J_{\uparrow(\downarrow)} \propto \langle Nv^2 \rangle_{\uparrow(\downarrow)}$, Mazin définit la polarisation en spin P_{Nv^2} de la façon suivante :

$$P_{Nv^2} = \frac{\langle Nv^2 \rangle_{\uparrow} - \langle Nv^2 \rangle_{\downarrow}}{\langle Nv^2 \rangle_{\uparrow} + \langle Nv^2 \rangle_{\downarrow}} \quad (6.2)$$

Cette nouvelle définition de la polarisation en spin s'oppose donc à la définition classique

6.1 Mesure directe de la polarisation en spin dans MnFe_2O_4 et NiFe_2O_4

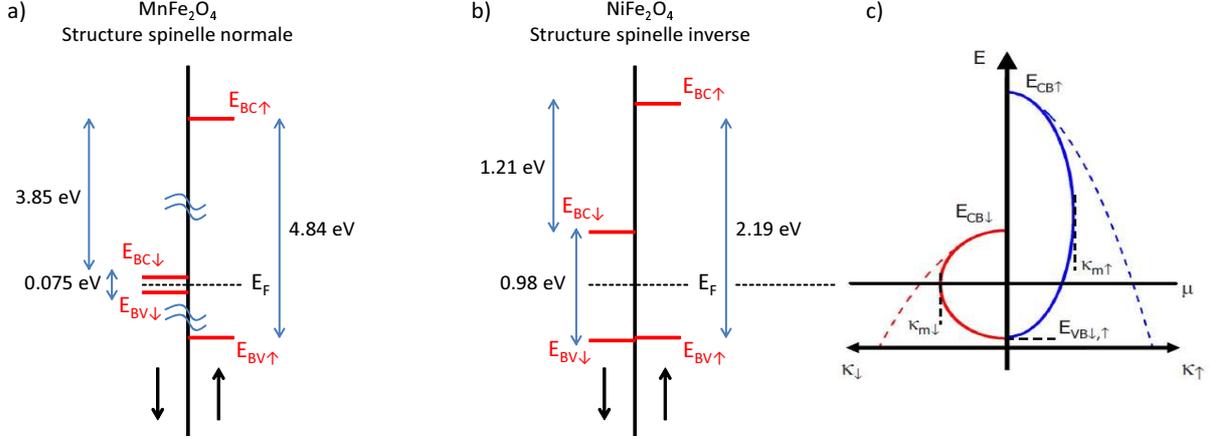


FIGURE 6.6 – Représentation schématique de la structure de bandes de MnFe_2O_4 (spinel normale) (a) et NiFe_2O_4 (spinel inverse) (b) calculée par Szotek *et al.* [75], prédisant une polarisation en spin négative. Sur ces schémas, les positions en énergie des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) sont indiquées pour les deux directions de spin par rapport au niveau de Fermi (E_F). (c) Représentation schématique de l'évolution des coefficients d'atténuation avec l'énergie pour les deux directions de spin ($\kappa_{\uparrow,\downarrow}$), proposée dans le modèle de Lüders *et al.* [74] et permettant d'expliquer le signe positif de la polarisation en spin des barrières de NiFe_2O_4 .

(P_N) qui ne dépend que de la densité d'états :

$$P_N = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (6.3)$$

Dans l'expression de la polarisation en spin P_{Nv^2} , Mazin inclua l'idée que ce sont les électrons les plus mobiles qui dominent le transport tunnel, autrement dit les électrons ayant une masse effective m_e^* proche de celle des électrons libres.

Pour expliquer le signe positif de la polarisation en spin dans les jonctions tunnel $\text{Pt}/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, Ramos *et al.* avaient mentionné l'effet de la symétrie des fonctions d'onde du détecteur d'Al supraconducteur [80]. Thomas *et al.* avaient également indiqué le rôle du détecteur d'Al dans le signe positif de la polarisation en spin pour des jonctions tunnel $\text{Co}/\text{SrTiO}_3/\text{Al}$ [164], ce signe positif étant en contradiction avec la polarisation négative de l'interface Co/SrTiO_3 déterminée par des mesures de TMR par de Teresa *et al.* [40]. Dans le cas de nos jonctions tunnel $\text{Pt}/\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ et $\text{Pt}/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, l'alignement entre les bandes des barrières épitaxiées de ferrites et celles du détecteur Al pourraient induire une détection préférentielle des électrons délocalisés et très mobiles de type *sp*, menant ainsi à une polarisation positive du courant tunnel. Ramos *et al.* avaient proposé cette explication dans leurs travaux sur les barrières de CoFe_2O_4 . Comme un signe positif du courant tunnel avait été observé par la technique Meservey-Tedrow avec le détecteur d'Al, alors qu'un signe négatif avait été obtenu par des mesures de TMR en utilisant un détecteur de Co, ils en avaient déduit que la nature du détecteur de spin influençait probablement la polarisation en spin du courant tunnel mesuré. Toutefois, il

6. TRANSPORT TUNNEL POLARISÉ EN SPIN À TRAVERS DES BARRIÈRES TUNNEL DE FERRITES

est important de mentionner que la technique Meservey-Tedrow avec le détecteur d'Al ne donne pas toujours un signe positif pour la polarisation en spin. Worledge et Geballe [165] ont en effet mesuré une polarisation en spin négative dans des jonctions tunnel SrRuO₃/SrTiO₃/Al par la technique Meservey-Tedrow. Les auteurs ont montré que ces résultats étaient en accord avec les prédictions théoriques à condition d'utiliser la définition de Mazin pour la polarisation en spin, le signe négatif de la polarisation étant alors cohérent avec la valeur plus élevée de la vitesse de Fermi pour les électrons de spin "down" (plus mobiles). Le rôle de l'électrode d'Al sur le signe de la polarisation en spin du courant tunnel reste donc une question ouverte.

Néanmoins, ce qui est certain, c'est que les éléments de matrice ne peuvent pas être ignorés dans la définition de la polarisation en spin ($P_{Nv,2}$) mesurée par la technique Meservey-Tedrow. Ces éléments de matrice traduisent la transmission des électrons à travers la barrière tunnel et prennent donc en compte leur mobilité (masse effective, vitesse de Fermi, coefficient d'atténuation), celle-ci pouvant être différente selon la nature des bandes considérées. Lors des mesures Meservey-Tedrow, de très faibles valeurs de tensions (inférieures à 2 mV) sont appliquées pour sonder le gap supraconducteur de l'aluminium. Dans ce régime, le transport des électrons à travers la barrière se fait donc par effet tunnel direct. On peut alors comprendre que les bandes de MnFe₂O₄ et NiFe₂O₄ ne sont presque pas déformées et que les densités de courant tunnel ($J_{\uparrow,\downarrow}$) ne sont pas uniquement déterminées par les hauteurs de barrière dépendantes du spin (définies par la densité d'états des bandes de conduction des ferrites).

Comme nous sommes les premiers à mesurer une polarisation en spin à travers une barrière de MnFe₂O₄, nous ne pouvons pas comparer nos résultats à des travaux existants. Concernant NiFe₂O₄, nous pouvons dire que, comme Lüders *et al.* qui avaient utilisé un détecteur de LSMO pour leurs mesures à basse température et faibles tensions (10 mV), nous obtenons également un signe positif pour la polarisation en spin du courant tunnel. Pour expliquer ce signe positif de la polarisation mesurée, Lüders *et al.* suggérèrent une masse effective plus faible pour les électrons de spin \uparrow ($m_{\uparrow}^* < m_{\downarrow}^*$) [12], qui pourrait l'emporter sur l'influence des hauteurs de barrières. Ils proposèrent un modèle complexe en introduisant une dépendance des coefficients d'atténuation (κ) avec l'énergie pour les électrons de spin \uparrow et \downarrow [74] (fig. 6.6(c)), permettant d'obtenir une polarisation positive. Ce modèle va à l'encontre de l'idée finalement simpliste selon laquelle les électrons de spin \uparrow présenteraient des coefficients d'atténuation plus forts parce que leur hauteur de barrière est plus grande. La figure 6.6(c) schématise l'évolution des coefficients d'atténuation avec l'énergie pour les deux directions de spin ($\kappa_{\uparrow,\downarrow}$), selon le modèle de Lüders *et al.*, permettant d'expliquer pourquoi les électrons de spins \uparrow seraient préférentiellement transmis à travers les barrières de NiFe₂O₄.

En conclusion, nos résultats montrent que le transport tunnel polarisé en spin dans des filtres à spin de MnFe_2O_4 et NiFe_2O_4 ne peut pas être décrit simplement par un modèle basé uniquement sur les hauteurs de barrière dépendantes du spin. Il est nécessaire de prendre en compte les coefficients de transmission globaux des électrons à travers la barrière (définis par les éléments de matrice) pour comprendre l'origine du signe de la polarisation en spin. Nos mesures Meservey-Tedrow réalisées dans le régime tunnel direct semblent indiquer que les barrières de ferrites (MnFe_2O_4 et NiFe_2O_4) transmettent préférentiellement les électrons de spins \uparrow , induisant une polarisation positive pour le courant tunnel. En raison de la structure de bandes complexe de MnFe_2O_4 et NiFe_2O_4 , qui comporte des canaux distincts de type sp et d , il est difficile de prévoir la polarisation en spin du courant tunnel. Des calculs de structure de bandes plus poussés semblent donc requis pour pouvoir interpréter plus en détails les effets de filtrage de spin par les barrières tunnel de ferrites.

6.2 Mesure indirecte de la polarisation en spin dans CoFe_2O_4

Dans cette seconde partie, nous présentons les résultats de magnéto-transport obtenus sur des jonctions tunnel magnétiques à base de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$. Une première série de jonctions a été préparée par lithographie optique à l'UMR CNRS/Thalès sur des systèmes saphir/Pt(20 nm)/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(3\text{ nm})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1.5\text{ nm})/\text{Co}(15\text{ nm})/\text{Au}(7\text{ nm})$ réalisés par MBE [119], de façon à obtenir des jonctions de taille micrométrique allant de $12\ \mu\text{m}^2$ à $96\ \mu\text{m}^2$. Sur la centaine de micro-jonctions mesurées pendant ma thèse, la plupart se sont révélées court-circuitées alors que les quelques-autres ont claqué très rapidement avant de pouvoir faire toutes mesures de TMR. Ces observations sont cohérentes avec la présence de points chauds dans nos barrières de CoFe_2O_4 qui a été mise en évidence par CT-AFM sur des tailles de $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ (page 127). Afin d'obtenir un transport par effet tunnel à travers nos films ultraminces de CoFe_2O_4 , nous avons décidé de réduire la section de passage des électrons en réalisant des jonctions de taille nanométrique ($10\text{nm} \times 10\text{nm}$) grâce à la technique de nano-indentation développée à l'UMR CNRS/Thalès (partie 2.6.1.1). Les résultats qui suivent ont été obtenus sur des jonctions nanométriques saphir/Pt(20 nm)/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(3\text{ nm})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1.5\text{ nm})/\text{Co}(15\text{ nm})/\text{Au}(80\text{ nm})$ comportant une barrière tunnel de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ déposée dans les conditions maximales d'oxydations (page 125). Les mesures de transport ont été faites en configuration 2 pointes compte tenu des très hautes gammes de résistances des jonctions (de l'ordre de plusieurs centaines de $\text{M}\Omega$ à température ambiante) par rapport à la piste de platine et aux contacts.

6. TRANSPORT TUNNEL POLARISÉ EN SPIN À TRAVERS DES BARRIÈRES TUNNEL DE FERRITES

6.2.1 Filtrage de spin à température ambiante dans des nanojonctions tunnel magnétiques

En faisant des mesures de résistances sous champ magnétique, nous avons obtenu des effets de magnéto-résistance tunnel à température ambiante (fig. 6.7(a,b)). Une valeur de TMR de -6% a été obtenue à 300 K à partir des résistances mesurées dans les états magnétiques antiparallèle (R_{AP}) et parallèle (R_P) : $TMR = (R_{AP} - R_P) / R_P$. Ces mesures ont été réalisées en appliquant une tension de 70 mV et un champ magnétique allant jusqu'à 2 T dans le plan des films. Le signe négatif de la TMR mesurée signifie que les états de forte et faible résistances correspondent respectivement aux configurations magnétiques parallèle et antiparallèle. Cela indique donc que la barrière de $CoFe_2O_4$ et l'électrode de Co ont des signes de polarisations opposés. Ce résultat est en accord à la fois avec les précédentes mesures reportées dans la littérature [13, 82] et avec les calculs de structure de bandes qui prédisent une polarisation négative pour $CoFe_2O_4$ [75]. Rappelons ici que le signe théorique de la polarisation en spin de $CoFe_2O_4$ est uniquement déterminé à partir des densités d'état dépendant du spin dans la bande de conduction. Ce résultat est également cohérent avec des mesures Meservey-Tedrow qui ont par ailleurs montré que l'interface Co/Al_2O_3 a une polarisation positive [22].

En utilisant la formule de Jullière [3] (formule 1.18), nous pouvons estimer la polarisation de $CoFe_2O_4$ d'après nos mesures de TMR. Pour cela, nous avons considéré une polarisation de 40 % pour le cobalt, basée sur des mesures récentes de Meservey-Tedrow [79]. Nous obtenons ainsi une polarisation de -8 % pour $CoFe_2O_4$ à 300 K en nanojonctions. Cette valeur est donc bien supérieure aux précédentes mesures de polarisation en spin qui avaient été effectuées à température ambiante sur des microjonctions à base de $CoFe_2O_4$ (polarisation maximale de -4%, [13, 82]). Par ces mesures, nous avons ainsi obtenu la plus forte polarisation en spin à température ambiante dans un filtre à spin !

Les courbes $I(V)$ (fig. 6.8(a)) présentent un comportement non-linéaire tout à fait caractéristique du transport tunnel à travers $CoFe_2O_4$. Par extension, il est possible de définir la TMR à partir des valeurs de I_{AP} et I_P en appliquant la loi d'Ohm : $TMR = (I_P - I_{AP}) / I_{AP}$. Ainsi, à partir des courbes expérimentales $I_{AP}(V)$ et $I_P(V)$, nous avons pu tracer l'évolution de la TMR en fonction de la tension appliquée, jusqu'à 100 mV (fig. 6.8(b)). Sur la figure 6.8(b), la magnéto-résistance varie peu avec la tension appliquée. On observe un comportement stable, sans baisse significative de la TMR avec la tension, jusqu'à 100 mV. Du fait de la fragilité des nano-jonctions, nous n'avons pas pu appliquer de tensions supérieures à 100 mV. Ce comportement stable de la TMR avec la tension appliquée, déjà observé dans des micro-jonctions à base de $CoFe_2O_4$ [13, 119], est une preuve de la qualité de la barrière tunnel "filtre à spin".

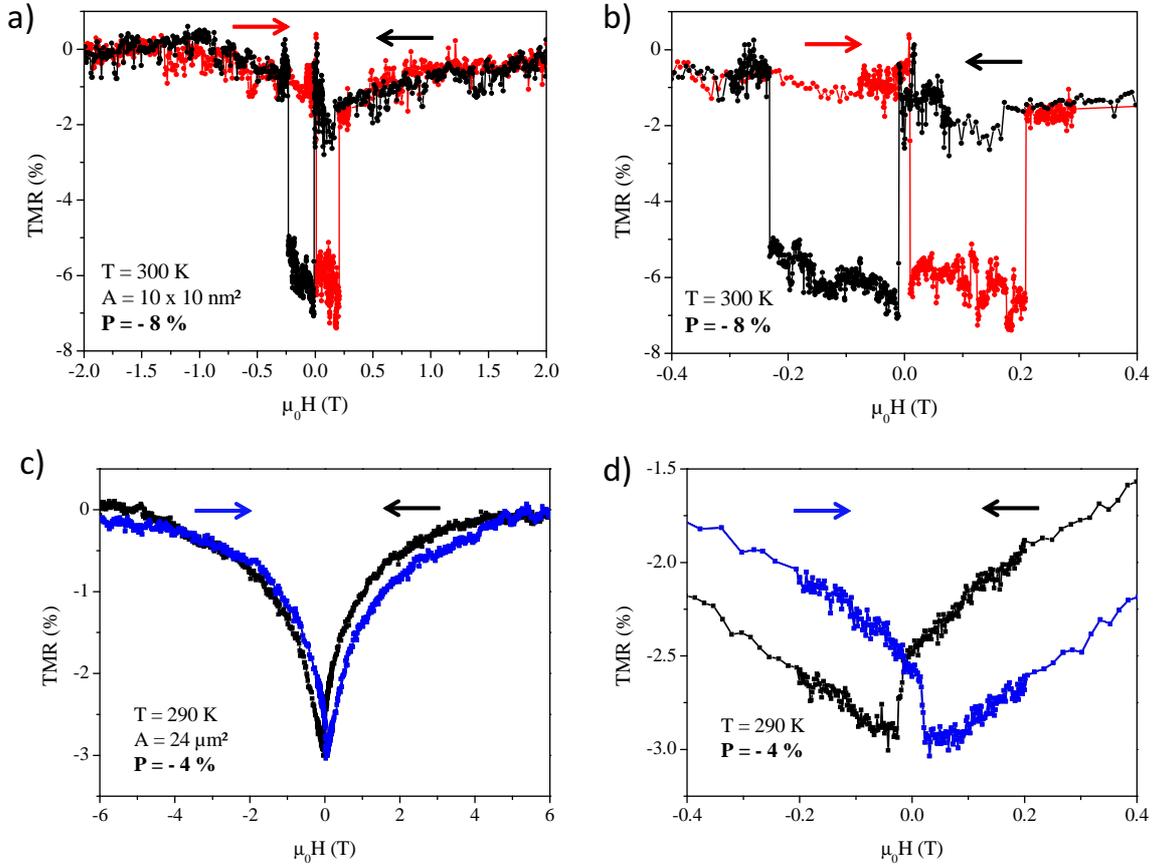


FIGURE 6.7 – (a) Courbe de TMR à 300 K en fonction du champ magnétique pour une nano-jonction tunnel Pt(20 nm)/ CoFe_2O_4 (3 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1.5 nm)/Co(15 nm)/Au(80 nm) de taille $10\text{nm} \times 10\text{nm}$ (b, zoom de cette courbe pour les faibles valeurs de champ magnétique). La tension appliquée est de 70 mV. (c) Courbe de TMR à 290 K en fonction du champ magnétique obtenue par A. Ramos [13] dans une micro-jonction tunnel Pt(20 nm)/ CoFe_2O_4 (3 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1.5 nm)/Co(15 nm)/Au(10 nm) de taille $24\mu\text{m}^2$. (d, zoom de cette courbe pour les faibles valeurs de champ magnétique). La tension appliquée est de 200 mV.

Revenons à la courbe de TMR représentée sur la figure 6.7(a). On observe clairement deux états de résistances bien définis. Ces états correspondent à deux configurations magnétiques bien distinctes pour la jonction tunnel magnétique. A fort champ (2 T), les aimantations des couches de Co et CoFe_2O_4 sont alignées selon le champ magnétique, définissant un état magnétique parallèle. Le système présente alors une résistance notée R_P . Lorsque l'on parcourt la courbe, on observe ensuite un saut de résistance net à une valeur de champ magnétique H_{c1} valant -95 Oe. Cette valeur correspond au champ coercitif typique pour du cobalt déposé dans un nano-contact. Au champ H_{c1} , il y a donc retournement de l'aimantation de la couche de Co. Il en résulte un état magnétique anti-parallèle entre Co et CoFe_2O_4 , donnant une valeur de résistance R_{AP} . Cet état est stable jusqu'à une valeur de champ magnétique H_{c2} de -2300 Oe, pour laquelle le système bas-

6. TRANSPORT TUNNEL POLARISÉ EN SPIN À TRAVERS DES BARRIÈRES TUNNEL DE FERRITES

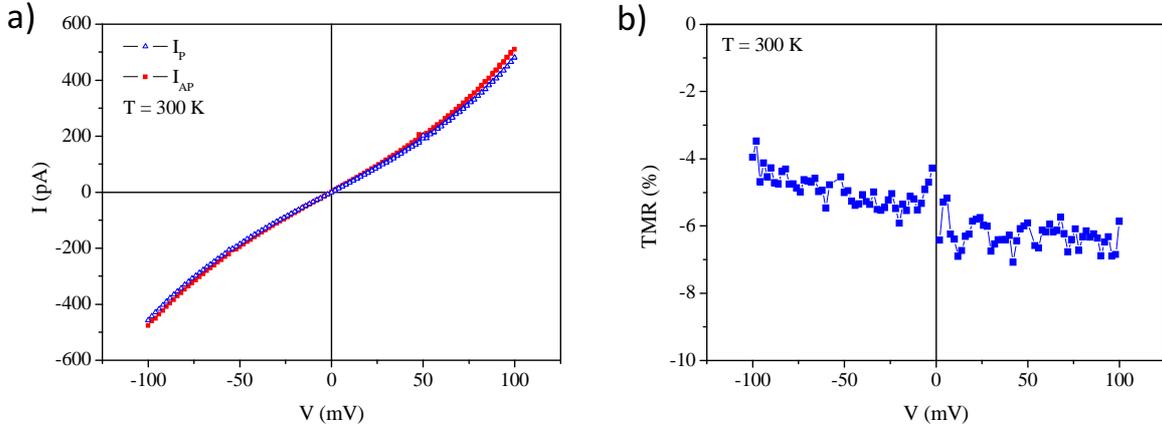


FIGURE 6.8 — (a) Caractéristiques $I(V)$ à 300 K pour une nano-jonction tunnel Pt(20 nm)/CoFe₂O₄(3 nm)/ γ -Al₂O₃(1.5 nm)/Co(15 nm)/Au(80 nm) de taille 10nm \times 10nm, obtenues dans les états parallèle ($\mu_0H = +2$ T) et antiparallèle ($\mu_0H = -0.24$ T). (b) Evolution de la TMR avec la tension appliquée, déterminée à partir des courbes $I(V)$ à 300 K.

cule à nouveau dans l'état R_P . Ce second saut de résistance correspond donc cette fois au retournement de l'aimantation de la couche de CoFe₂O₄. Les aimantations des deux couches magnétiques sont alors à nouveau parallèles et le système présente une résistance R_P .

Cette courbe de TMR présente plusieurs caractéristiques particulières qu'il est important de souligner. Tout d'abord, on peut observer que le retournement d'aimantation de la couche de CoFe₂O₄ se fait à une valeur de champ magnétique (H_{c2}) nettement plus élevée que les champs coercitifs mesurés pour des films ultraminces de CoFe₂O₄ ($H_c \sim 200$ Oe, fig. 4.7). Cette valeur est en fait comparable aux champs coercitifs H_c obtenus pour des films épais de CoFe₂O₄. On constate également que les renversements d'aimantations sont très abrupts (fig. 6.7(b)). Autrement dit, les aimantations de Co et CoFe₂O₄ basculent à une valeur précise de champ magnétique, sans qu'il y ait de retournement progressif. Cela semble surprenant pour la barrière de CoFe₂O₄, au vu de ces cycles d'hystérésis qui présentent plutôt un renversement d'aimantation progressif en fonction du champ magnétique. Pour finir, on remarque que la résistance de la jonction ne varie plus pour des champs magnétiques supérieurs à 1 T. Cela semble donc indiquer que l'aimantation de la couche de CoFe₂O₄ atteint sa valeur de saturation dès 1 T. Cette observation semble également être en contradiction avec le comportement magnétique macroscopique des films ultraminces de CoFe₂O₄ dans lesquels les parois d'antiphase rendent très difficile l'approche à saturation. Cette courbe de TMR a donc une allure tout à fait inhabituelle pour une jonction tunnel comportant une barrière de ferrite.

Afin d'illustrer notre propos, nous avons comparé ces mesures avec de précédents résultats de TMR (fig. 6.7(c,d)) obtenus sur le même système (Pt/CoFe₂O₄/Al₂O₃/Co/Au)

à température ambiante, pour des jonctions de taille micrométrique [13]. Sur la courbe de TMR représentée à la figure 6.7(c), les états magnétiques parallèle et anti-parallèle sont très mal définis. On observe en effet une variation continue de la résistance avec le champ magnétique, ce qui est en accord avec le retournement progressif de l'aimantation et les faibles valeurs de rémanence pour CoFe_2O_4 en film ultramince (fig. 4.7). On peut d'ailleurs remarquer que la résistance augmente constamment jusqu'à 6 T, du fait de l'absence de saturation de CoFe_2O_4 à fort champ, en raison des parois d'antiphase. Les résultats que nous avons obtenus sur des nano-jonctions à base de CoFe_2O_4 sont donc très différents de ceux observés sur des jonctions de taille micrométrique. Cette différence de comportement semble être liée à la réduction significative de la taille des jonctions. Nous avons en effet considérablement réduit la section de passage du courant (d'un facteur 2.5×10^5 , en passant d'une surface de l'ordre de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ à $10\text{nm} \times 10\text{nm}$). A cette échelle nanométrique ($10\text{nm} \times 10\text{nm}$), les caractéristiques magnétiques de CoFe_2O_4 semblent donc très différentes des propriétés magnétiques macroscopiques. Jusqu'à présent, toutes les techniques de mesures utilisées n'ont donné accès au magnétisme de CoFe_2O_4 qu'à l'échelle macroscopique (VSM, XMCD). Ces mesures de magnéto-transport à travers des nano-jonctions à base de CoFe_2O_4 sont donc les premières mesures permettant de sonder le magnétisme de CoFe_2O_4 à l'échelle nanométrique. Des études faites sur Fe_3O_4 en films minces [98] ont permis de caractériser la taille des domaines structuraux délimités par les APBs en fonction de l'épaisseur des films de ferrite. Ainsi, des films de Fe_3O_4 de 3 nm d'épaisseur possèdent des domaines structuraux d'environ 10 nm. Par analogie avec Fe_3O_4 , nous pouvons penser que la taille des domaines structuraux de nos films de CoFe_2O_4 (3 nm) est probablement du même ordre de grandeur que la taille des jonctions nanométriques ($10\text{nm} \times 10\text{nm}$). Comme les domaines magnétiques sont plus grands que les domaines structuraux (puisque toutes les APBs ne sont pas le siège de couplages antiferromagnétiques [91, 99]), il est très probable de sonder un mono-domaine magnétique de CoFe_2O_4 par nos mesures de magnéto-transport tunnel. On comprend alors mieux l'allure de la courbe de TMR obtenue (fig. 6.7(a, b)) puisqu'elle reflète probablement le magnétisme d'un seul domaine de CoFe_2O_4 : retournement d'aimantation abrupt, valeur élevée du champ de retournement H_{c2} et saturation de l'aimantation dès 1 T.

6.2.2 Evolution de la TMR avec la température

Nous avons observé une forte augmentation de la résistance des jonctions à plus basse température. La figure 6.9 représente deux courbes de TMR obtenues à 300 K et 200 K sur une même nano-jonction, dont la résistance est passée de $223\text{ M}\Omega$ (300 K) à $2.1\text{ G}\Omega$ (200 K) (à un champ de 2 T). Du fait de ces résistances très élevées, il n'a pas été possible de faire des mesures à des températures inférieures. Notons que cette variation

6. TRANSPORT TUNNEL POLARISÉ EN SPIN À TRAVERS DES BARRIÈRES TUNNEL DE FERRITES

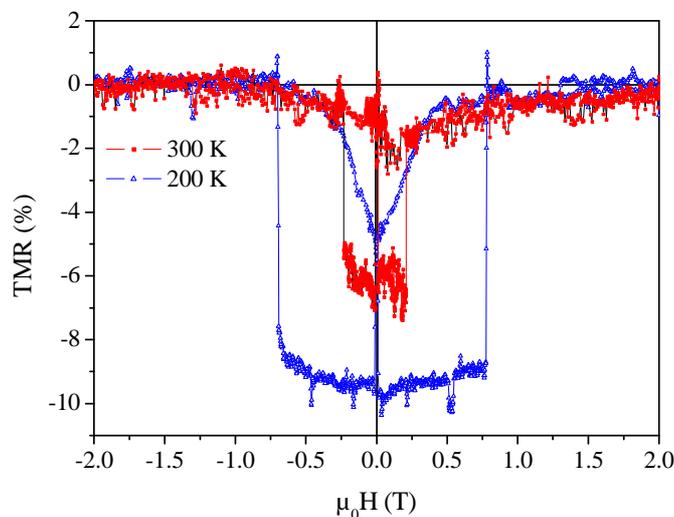


FIGURE 6.9 – Courbes de TMR à 300 K et 200 K en fonction du champ magnétique pour une nano-jonction tunnel Pt(20 nm)/CoFe₂O₄(3 nm)/ γ -Al₂O₃(1.5 nm)/Co(15 nm)/Au(80 nm) de taille 10nm×10nm. La tension appliquée est de 70 mV.

de la résistance avec la température n'est pas observée dans le cas de jonctions tunnel comportant uniquement une barrière de Al₂O₃ [79]. Ce comportement est donc un signe supplémentaire d'un effet tunnel à travers CoFe₂O₄. De plus, comme nous l'avons vu dans la partie précédente pour MnFe₂O₄ et NiFe₂O₄ (partie 6.1), une forte évolution de la résistance avec la température est caractéristique d'une barrière tunnel comportant des défauts (lacunes d'oxygène, lacunes cationiques ou autres défauts chimiques). Cette dépendance de la résistance avec la température a été observée dans toutes les études reportées dans la littérature sur des jonctions tunnel à base de CoFe₂O₄ [13, 82]. Nos mesures de CT-AFM avaient également révélé l'effet significatif de la température sur la résistivité des barrières de CoFe₂O₄ (fig. 4.16).

En comparant les courbes de TMR (fig. 6.9), on peut remarquer que le champ de retournement H_{c2} augmente fortement entre 300 K et 200 K puisqu'il passe de 0.23 T à 0.75 T, alors que H_{c1} reste inchangé (95 Oe). Autrement dit, contrairement au cobalt, le champ coercitif de CoFe₂O₄ dans la jonction est très affecté par la baisse de température. Cela est cohérent avec la forte dépendance de l'anisotropie magnéto-cristalline de CoFe₂O₄ avec la température [157], qui est responsable d'une augmentation notable des valeurs de champs coercitifs à basses températures.

Le passage de 300 K à 200 K s'accompagne également d'une augmentation de la TMR de -6 % à -9.5 %. La polarisation en spin de CoFe₂O₄ atteint ainsi -12 % à 200 K. La réduction de la polarisation en spin dans CoFe₂O₄ à température ambiante a probablement deux origines.

- D'une part, la présence de défauts dans la barrière réduit l'efficacité de filtrage de spin de CoFe_2O_4 en créant des états par lesquels le transport tunnel est indépendant du spin. Ce type de transport tunnel, thermiquement activé, rend également compte de la dépendance des résistances avec la température.

- D'autre part, la baisse de la TMR à 300 K peut aussi s'expliquer par l'activation thermique non seulement des électrons de spin "down" mais aussi des électrons de spin "up" dans leur bande de conduction respective, réduisant la polarisation du courant tunnel. Ce scénario est possible si la hauteur de barrière (Φ_0), ainsi que l'écart d'énergie des bandes de conduction selon le spin ($2\Delta\Phi_{ex}$), sont faibles devant $k_B T$ (0.025 eV à température ambiante). D'après les mesures de TMR réalisées à 2 K sur des jonctions tunnel micrométriques, nous avons une estimation de Φ_0 et $\Delta\Phi_{ex}$ pour nos barrières de CoFe_2O_4 [13]. La hauteur de barrière Φ_0 est de l'ordre de 60 meV tandis que l'écart énergétique des bandes de conduction selon le spin ($2\Delta\Phi_{ex}$) vaut environ 100 meV. Ces valeurs n'étant pas très grandes devant $k_B T_{\text{ambiante}}$, il en résulte une baisse de la polarisation en spin du courant tunnel lorsque la température augmente.

Ainsi la baisse de la TMR avec l'augmentation de la température provient certainement à la fois des faibles valeurs de Φ_0 et $\Delta\Phi_{ex}$ pour CoFe_2O_4 , ainsi que de l'existence de défauts dans la barrière.

6.2.3 Micromagnétisme des films de CoFe_2O_4 sondé par des mesures de magnéto-résistance

Des mesures de TMR à 200 K ont été faites en changeant l'angle d'application du champ magnétique dans le plan des films, dans le but de sonder le magnétisme de CoFe_2O_4 à l'échelle nanométrique. Ces mesures nous ont permis de caractériser les renversements d'aimantation à l'échelle nanométrique et de mettre en évidence une forte anisotropie magnétique.

Des mesures de TMR ont été faites en appliquant le champ magnétique selon un angle de 0° , 30° , 60° et 90° . Les courbes de résistance en fonction du champ magnétique sont représentées sur la figure 6.10. On constate tout de suite que l'allure des courbes dépend de l'angle d'application du champ magnétique. On observe ainsi plusieurs états de résistance correspondant à différentes configurations magnétiques. Pour l'ensemble des courbes, l'état de plus forte résistance est à 2.1 G Ω et l'état de plus faible résistance est à 1.87 G Ω . Ces états correspondent aux orientations parallèles (P) et antiparallèles (AP) entre les aimantations des couches de CoFe_2O_4 et Co. L'écart de résistance entre les états P et AP se traduit par une TMR de -11.4 %. Selon les angles, on dénombre d'autres états de résistance : à 1.92 G Ω , à 2.04 G Ω , ainsi que des valeurs différentes de résistances à champ nul : 2.1 G Ω (à 0°), 2.08 G Ω (à 30°), 2.04 G Ω (à 60°) et 1.99 G Ω (à 90°) (traits

6. TRANSPORT TUNNEL POLARISÉ EN SPIN À TRAVERS DES BARRIÈRES TUNNEL DE FERRITES

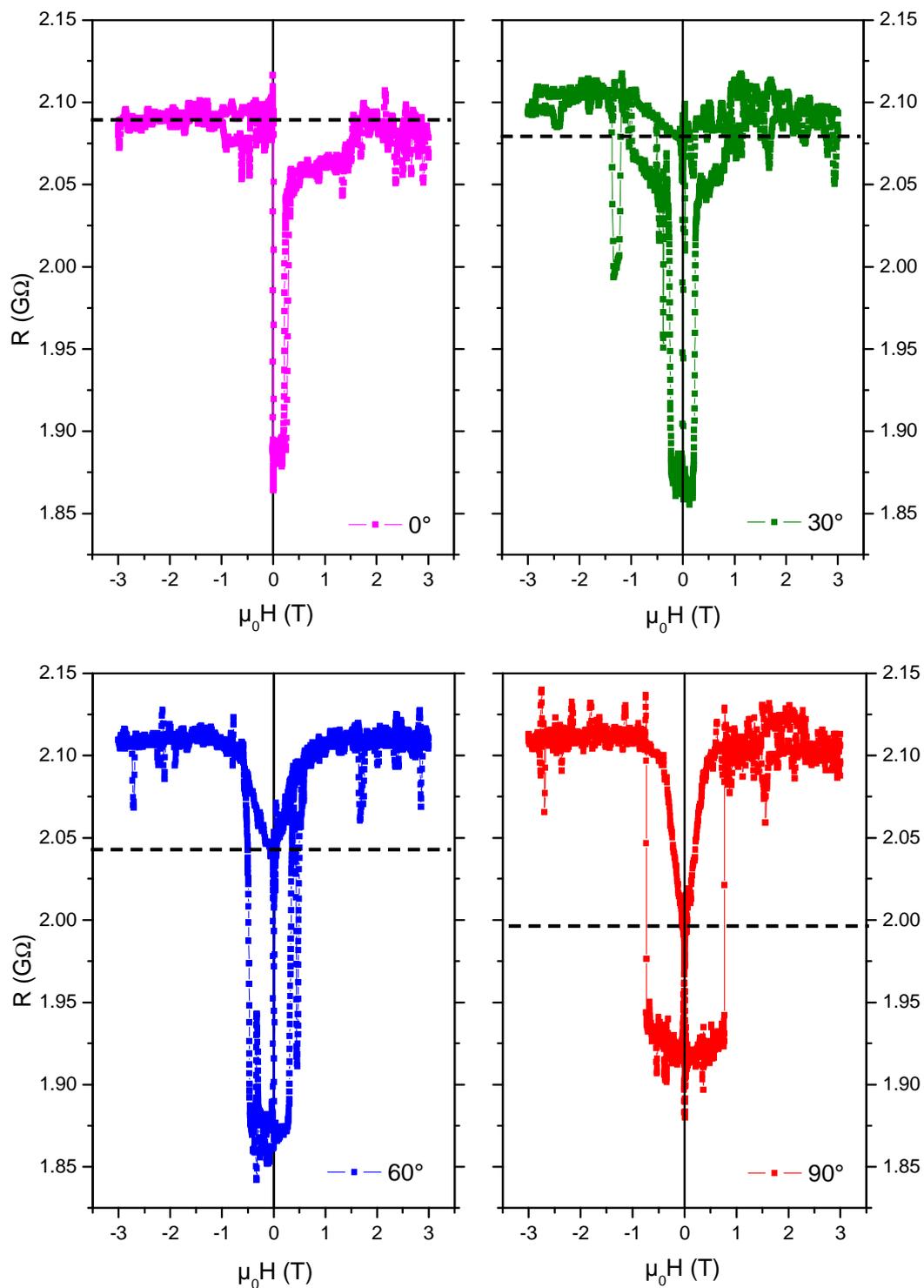


FIGURE 6.10 – Courbes de résistance mesurées à 200 K en fonction du champ magnétique appliqué selon différents angles pour une nano-jonction tunnel Pt(20 nm)/CoFe₂O₄(3 nm)/ γ -Al₂O₃(1.5 nm)/Co(15 nm)/Au(80 nm) de taille 10nm×10nm. La tension appliquée est de 70 mV. Les traits pointillés indiquent les valeurs de résistances à la rémanence.

6.2 Mesure indirecte de la polarisation en spin dans CoFe_2O_4

pointillés sur la figure 6.10). Ces valeurs de résistances dépendent de l'orientation relative entre les aimantations de Co et CoFe_2O_4 . En notant α l'angle entre les deux aimantations, il est possible d'exprimer la résistance du système en fonction des résistances R_P et R_{AP} par la formule suivante [166] :

$$R(\alpha) = \frac{R_P R_{AP}}{R_{AP} \cos(\alpha/2)^2 + R_P \sin(\alpha/2)^2} \quad (6.4)$$

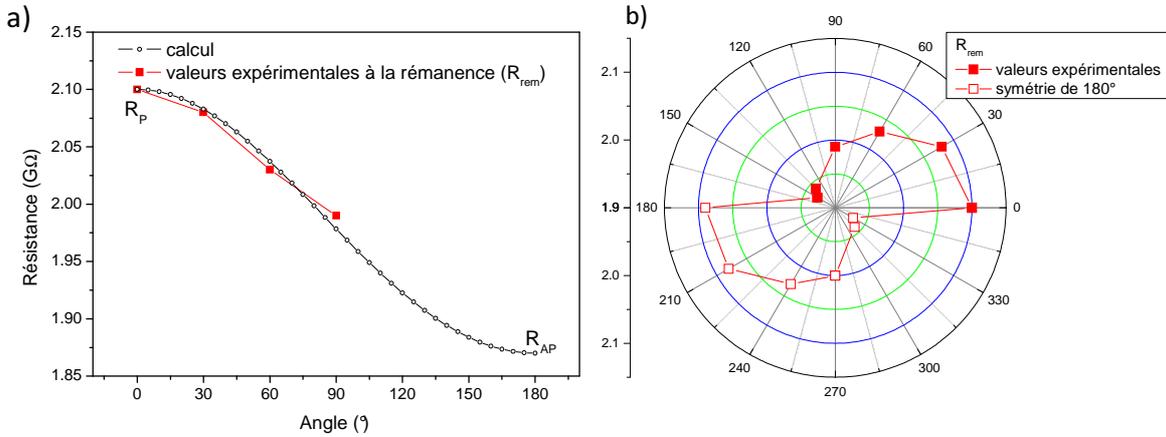


FIGURE 6.11 – (a) Calcul de l'évolution de la résistance en fonction de l'angle entre les aimantations de Co et CoFe_2O_4 . Les valeurs des résistances mesurées à la rémanence (R_{rem}) sont également reportées sur la courbe. (b) Représentation angulaire des résistances mesurées à la rémanence, avec une symétrie de 180° des données.

En prenant $R_P=2.10 \text{ G}\Omega$ et $R_{AP}=1.87 \text{ G}\Omega$, nous pouvons tracer l'évolution de la résistance calculée en fonction de l'angle α (fig. 6.11(a)). Nous avons aussi reporté les valeurs expérimentales des résistances à la rémanence sur le même graphique et en représentation angulaire (fig. 6.11(b)). Pour $\alpha=0^\circ$, la résistance ne varie presque pas lorsque le champ magnétique passe de 3 T à 0 T. A 0° , on obtient ainsi une rémanence de près de 100 %. Pour les autres angles, la rémanence baisse de plus en plus lorsque l'on s'éloigne de $\alpha=0^\circ$ (pour 30° , 60° et 90°). Cela est clairement visible sur la représentation angulaire de la figure 6.11(b). Il semble donc exister un axe d'aimantation préférentiel (à 0°). Ainsi, ces mesures de magnéto-résistance révèlent la présence d'une anisotropie uniaxiale qui pourrait provenir du domaine de CoFe_2O_4 ou du nano-contact de Co. A champ nul, les deux aimantations forment un angle qui permet d'expliquer les valeurs de résistance mesurées à la rémanence. En effet, sur la figure 6.11(a), on observe une bonne correspondance entre les valeurs des résistances à la rémanence (R_{rem}) et les valeurs $R(\alpha)$ calculées. Autrement dit, à champ nul, l'angle entre les aimantations des deux films correspond à l'angle d'application du champ magnétique par rapport à l'axe d'anisotropie. Comme la valeur du champ de retournement du Co (H_{c1}) ne varie pas avec l'angle ($\sim 100 \text{ Oe}$),

6. TRANSPORT TUNNEL POLARISÉ EN SPIN À TRAVERS DES BARRIÈRES TUNNEL DE FERRITES

l'anisotropie semble provenir du CoFe_2O_4 dont le renversement d'aimantation se produit à fort champ (H_{c2}), entre 0.2 T et 1.22 T selon les angles.

Nous pouvons remarquer que le retournement de CoFe_2O_4 se fait à un champ positif lorsque le champ est appliqué selon 0° (fig. 6.10). Cela semble montrer l'existence d'un couplage d'échange. Ce couplage magnétique pourrait être lié à la présence d'une paroi d'antiphase dans le CoFe_2O_4 sondé, qui serait le siège de couplages antiferromagnétiques [89]... L'origine de ce décalage sur les courbes de magnéto-résistance à 0° reste sujet à discussions.

Même s'il est difficile d'expliquer complètement les courbes de magnéto-résistance par un modèle simple, ces mesures montrent clairement qu'il existe une anisotropie uniaxiale et même unidirectionnelle dans CoFe_2O_4 à l'échelle nanométrique, alors que les mesures magnétiques macroscopiques ne montraient aucune anisotropie dans le plan des films. On dispose ainsi d'une sonde très locale, sensible au magnétisme d'un film ultramince de ferrite, et qui offre des résolutions spatiales supérieures aux techniques habituelles telles que la microscopie X-PEEM ou MFM (*Magnetic Force Microscopy*).

Nous retiendrons que ces mesures de TMR dans des nano-jonctions ont permis de sonder le magnétisme de CoFe_2O_4 à l'échelle nanométrique. Les courbes de magnéto-résistance présentent à cette échelle des allures complètement différentes des mesures faites sur des micro-jonctions. Nous avons observé de très fortes valeurs de champs de retournement pour CoFe_2O_4 , ainsi que des sauts très nets entre les états de résistances. Cette allure "carrée" des courbes de TMR est un avantage considérable en vue d'applications. Les films minces de ferrite présentent un certain nombre de défauts, comme les parois d'antiphase, qui limitent la polarisation en spin du courant tunnel. Avant de trouver le moyen d'élaborer des couches de ferrite sans parois d'antiphase, nous avons donc montré que le passage à l'échelle nanométrique permet d'augmenter significativement l'efficacité de filtrage de spin des barrières tunnel de CoFe_2O_4 à température ambiante.

Chapitre 7

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce dernier chapitre est de dresser les conclusions de l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse. J'ai réalisé une étude approfondie des ferrites MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 en films ultraminces épitaxiés, en me penchant sur leur croissance par épitaxie par jets moléculaires et sur l'optimisation de leurs propriétés physiques, en vue de les intégrer dans des dispositifs de filtrage de spin. Au lieu de résumer les conclusions des différents chapitres de ce manuscrit, je vais faire ici une synthèse des principaux résultats obtenus dans un ordre différent et établir un bilan des études réalisées sur chacun des trois matériaux. La discussion des résultats nous mènera à présenter quelques perspectives de travail à court terme. Nous développerons ensuite des perspectives à plus long terme en vue d'applications possibles des filtres à spin en spintronique.

7.1 Conclusions et perspectives à court terme

7.1.1 Les barrières tunnel magnétiques de MnFe_2O_4

7.1.1.1 Croissance épitaxiale et étude des propriétés en films ultraminces

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié MnFe_2O_4 en films ultraminces comme un nouveau candidat pour le filtrage de spin à température ambiante. Des films de quelques nanomètres d'épaisseur (3-5 nm) ont été élaborés selon la direction de croissance [111] par épitaxie par jets moléculaires assistée par un plasma d'oxygène atomique, sur substrat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ et sous-couche conductrice de $\text{Pt}(111)$. Des techniques de caractérisations structurales (RHEED) et chimiques (AES, XPS) *in situ* nous ont permis d'optimiser la croissance des films et des bicouches associées $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jusqu'à des épaisseurs de barrière tunnel. Les paramètres de dépôt (pression d'oxygène, flux des éléments Fe et Mn) ont été ajustés de façon à obtenir la structure cristallographique voulue (phase spinelle) selon un mode de croissance à deux dimensions. Nous

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

avons également porté une attention particulière à l'optimisation de la qualité chimique des films (stœchiométrie et états d'oxydation). La qualité des interfaces étant cruciale pour le transport tunnel, nous avons contrôlé avec précision la qualité chimique de l'interface ferrite/ Al_2O_3 , en veillant à ne pas modifier l'état d'oxydation du film de ferrite à l'interface. L'optimisation de la croissance des films ultraminces a ainsi constitué une grande part de ce travail de thèse et de nombreux échantillons ont été nécessaires pour déterminer les meilleures conditions d'élaboration, en particulier afin de garantir un bon état d'oxydation des couches et bicouches. Une caractérisation *ex situ* approfondie (par diffraction de rayons X et microscopie électronique à transmission) a révélé la très haute qualité structurale des films de MnFe_2O_4 . Nous avons ainsi élaboré avec succès des films totalement relaxés de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ parfaitement monocristallins et avec une très faible rugosité de surface. Ces films présentent donc une structure idéale pour être intégrés dans des jonctions de type "filtres à spin".

Comme l'arrangement des cations dans les sites de la structure spinelle influence fortement la structure de bandes des ferrites, et par voie de conséquence leur efficacité de filtrage de spin, nous avons réalisé des mesures d'absorption et de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X. Ces expériences sur rayonnement synchrotron nous ont ainsi permis de déterminer très précisément l'ordre cationique dans les films ultraminces de MnFe_2O_4 . Ces mesures ont révélé une répartition des cations Fe^{3+} et Mn^{2+} entre les sites O_h et T_d selon une structure spinelle de type normale, avec un paramètre d'inversion légèrement supérieur à 0.2. Ces résultats sont cohérents avec la structure du matériau massif et avec les calculs de structure de bandes. Comme ces calculs prédisent une plus faible hauteur de barrière et un plus fort écart en énergie des bandes de conduction selon le spin, dans le cas d'une structure spinelle normale par rapport à une structure spinelle inverse, l'arrangement cationique dans nos films ultraminces de MnFe_2O_4 semble donc très favorable pour leur efficacité de filtrage de spin. De plus, ces mesures nous ont permis de contrôler précisément l'état d'oxydation des films. Ainsi, dans les conditions d'oxydation optimales, plus de 96% des cations Fe sont à l'état 3+, suggérant une très faible proportion de lacunes d'oxygène dans nos films ultraminces de MnFe_2O_4 .

Nous avons également étudié en détails les propriétés magnétiques et électriques des films de MnFe_2O_4 de quelques nanomètres d'épaisseur. Les mesures de magnétométrie VSM ont montré que les films conservent un comportement ferrimagnétique à température ambiante jusqu'à des épaisseurs de barrière tunnel. L'insertion d'une sous-couche conductrice de Pt(111) permet de réduire l'épaisseur des films à 3 nm tout en maintenant de bonnes valeurs d'aimantations à fort champ (~ 300 kA/m soit $2.5 \mu_B$ par formule unité). Néanmoins, la présence de parois d'antiphase en films ultraminces réduit leur aimantation à la rémanence ($\sim 30\%$) ainsi que leur coercivité (~ 60 Oe). Des mesures de XMCD-PEEM ont également montré que la taille des domaines magnétiques est très inférieure à 100 nm

dans les films ultraminces de MnFe_2O_4 . Des cartographies électriques réalisées par AFM à pointe conductrice ont mis en évidence les propriétés isolantes des films ultraminces ainsi que leur grande homogénéité électrique. L'observation de caractéristiques courant-tension non linéaires a prouvé l'existence d'un transport par effet tunnel à travers nos films de MnFe_2O_4 , dont la faible hauteur de barrière semble en accord avec les calculs de structure de bandes. De plus, la diminution de la résistance des couches à basse température a confirmé la qualité des barrières tunnel magnétiques de ferrites. Nous avons ainsi démontré à partir des caractérisations magnétiques et électriques que les couches ultraminces (3-5 nm) de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ peuvent jouer le rôle de barrières tunnel ferrimagnétiques à température ambiante¹.

L'optimisation des propriétés structurales et physiques en films ultraminces a ainsi permis d'envisager l'intégration des barrières de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ dans des jonctions tunnel de type filtre à spin.

7.1.1.2 Filtrage de spin par des barrières tunnel magnétiques de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$

Les films ultraminces de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ ont été intégrés dans des jonctions tunnel de taille micrométrique afin de réaliser des mesures de transport tunnel polarisé en spin et de caractériser leur efficacité de filtrage de spin. Dans ce but, la technique Meservey-Tedrow qui est la méthode de mesure la plus directe de la polarisation en spin d'un courant tunnel a été utilisée en employant un détecteur de spin d'aluminium supraconducteur. Ces mesures à basse température réalisées sur des jonctions $\text{Pt}(111)/\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Al}$ ont révélé une asymétrie sous champ magnétique entre les pics de conductance de la densité d'états des quasi-particules du supraconducteur, prouvant que le courant tunnel généré par la barrière de MnFe_2O_4 est polarisé en spin. Nous avons ainsi démontré expérimentalement pour la première fois un effet de filtrage de spin par MnFe_2O_4 . Une polarisation en spin du courant de +9% a été mesurée à 0.45 K grâce au filtrage de spin à travers le film ultramine de ferrite².

L'étude de la dépendance de la résistance des jonctions avec la température a révélé l'existence de défauts dans les barrières tunnel. Nous avons pu améliorer la qualité des films en augmentant la pression d'oxygène lors de la croissance, réduisant ainsi la proportion de lacunes d'oxygène. Ces mesures ont donc mis en évidence l'effet déterminant de l'oxydation

1. S. Matzen, J.-B. Moussy, R. Mattana, K. Bouzehouane, C. Deranlot, F. Petroff, J. C. Cezar, M.-A. Arrio, Ph. Sainctavit, C. Gatel, B. Warot-Fonrose, Y. Zheng, *Epitaxial growth and ferrimagnetic behavior of $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ ultrathin layers for room-temperature spin filtering*, **Phys. Rev. B** **83**, 184402 (2011).

2. S. Matzen *et al.*, article en préparation

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

sur le transport tunnel. Toutefois, les valeurs limitées de polarisation en spin dans les barrières de MnFe_2O_4 semblent indiquer l'existence d'un autre canal de conduction en parallèle qui est indépendant du spin et probablement lié à la présence d'autres défauts dans la barrière tunnel. Ces défauts (lacunes cationiques, désordre dans les sites de la structure spinelle, parois d'antiphase, ...) pourraient créer des centres de spin-flip et des chemins de conduction par lesquels le transport des électrons est indépendant du spin. Ces défauts pourraient également être susceptibles de modifier la structure électronique des matériaux et par conséquent les paramètres des barrières et leur efficacité de filtrage. Ces résultats montrent que les mesures de transport tunnel polarisé en spin sont une méthode extrêmement sensible par rapport aux techniques classiques de caractérisations, pour détecter la présence de défauts structuraux ou chimiques dans des barrières tunnel magnétiques.

Ces mesures Meservey-Tedrow, réalisées dans le régime tunnel direct, indiquent également que les barrières de $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ transmettent préférentiellement les électrons de spin \uparrow , ce qui induit une polarisation positive pour le courant tunnel, en contradiction avec les calculs de structure de bandes. Nos résultats montrent donc que le transport tunnel polarisé en spin dans les filtres à spin de MnFe_2O_4 ne peut pas être décrit simplement par un modèle basé uniquement sur les hauteurs relatives de barrières dépendantes du spin. Il est nécessaire de prendre en compte les coefficients de transmission globaux des électrons à travers la barrière tunnel en incluant en particulier leur mobilité et l'effet de la symétrie des fonctions d'onde.

7.1.1.3 Perspectives à court terme

L'ensemble des études menées sur les films ultraminces de MnFe_2O_4 entraîne différentes perspectives de travail à court terme.

Afin d'obtenir de plus fortes polarisations en spin, il est primordial d'améliorer la qualité des barrières tunnel de MnFe_2O_4 , en réduisant de façon notable la proportion de défauts (lacunes d'oxygène, lacunes cationiques, vacances dans les sites cationiques, parois d'antiphase). Il serait donc intéressant d'étudier l'effet de certains paramètres sur l'efficacité de filtrage de spin des barrières en effectuant des mesures Meservey-Tedrow sur des films de MnFe_2O_4 en faisant par exemple varier le rapport cationique Mn/Fe. On pourrait également étudier l'effet de la température de croissance ou de recuits qui sont susceptibles de modifier la structure cationique des films ultraminces. La réduction de la densité d'APBs est un enjeu important en vue d'améliorer les propriétés magnétiques des films ultraminces de ferrites. Une voie d'étude possible serait d'insérer une couche tampon pour diminuer la proportion d'APBs. Des résultats prometteurs ont été récemment

obtenus en utilisant des buffers de Fe ou Cr pour réduire la densité d'APBs dans des films de Fe_3O_4 (~ 10 nm) [167].

Les mesures directes de polarisation en spin par la technique Meservey-Tedrow ont permis de démontrer un effet de filtrage de spin par nos barrières de MnFe_2O_4 à basses températures. La prochaine étape est donc d'intégrer les barrières de ferrites dans des jonctions tunnel magnétiques afin de faire des mesures de TMR à plus hautes températures en vue d'obtenir des effets de filtrage de spin à température ambiante. Comme pour CoFe_2O_4 , une contre-électrode de cobalt, jouant le rôle d'analyseur de spin, pourra être déposée sur les barrières mixtes $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ assurant le découplage magnétique entre les deux films. Compte tenu de l'homogénéité électrique des films ultraminces de MnFe_2O_4 et de nos premiers résultats de transport tunnel polarisé en spin sur des jonctions de taille $500 \times 200 \mu\text{m}^2$, des techniques de lithographie standard semblent adaptées pour réaliser des jonctions tunnel magnétiques micrométriques à base de MnFe_2O_4 .

En raison de la structure de bandes complexe de MnFe_2O_4 , qui comporte des canaux distincts de type *sp* et *d*, il est difficile de prévoir la polarisation en spin réelle du courant tunnel. Des calculs de structure de bandes plus poussés semblent nécessaires pour interpréter plus en détails les effets de filtrage de spin par les barrières de ferrites. Ceci n'est pas une tâche simple compte tenu de la structure cristalline compliquée de ces matériaux. En calculant la structure de bandes complète du système $\text{Pt}(111)/\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Al}$, et en particulier l'alignement des bandes d'énergie dans ce système, on devrait mieux comprendre quels sont les canaux de spin favorisés lors du transport par effet tunnel.

7.1.2 Les barrières tunnel magnétiques de NiFe_2O_4

7.1.2.1 Principaux résultats

En 2005, U. Lüders *et al.* avaient observé pour la première fois des effets de filtrage de spin dans des barrières de NiFe_2O_4 élaborées par pulvérisation cathodique selon l'orientation [001]. Nos travaux sur $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ constituent ainsi la première étude sur des films ultraminces épitaxiés de ferrite de nickel pour le filtrage de spin pour la direction de croissance [111].

Comme pour MnFe_2O_4 , nous avons élaboré des films de quelques nanomètres d'épaisseur (3-5 nm) de NiFe_2O_4 selon la direction de croissance [111] par MBE, sur substrat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ et sous-couche conductrice de $\text{Pt}(111)$. Nos techniques de caractérisations structurales (RHEED) et chimiques (AES, XPS) *in situ* nous ont permis d'optimiser la croissance des films et des bicouches associées $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jusqu'à des épaisseurs

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

de barrière tunnel. Une étude approfondie a démontré la très haute qualité structurale et chimique des films ultraminces et de l'interface $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ après optimisation des paramètres de croissance. Les films parfaitement monocristallins et très peu rugueux de ferrites de nickel ont également été caractérisés par XMCD. Ces mesures ainsi que l'utilisation des calculs multiplets ont été très utiles pour connaître avec précision l'arrangement des cations dans les sites et la proportion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. D'après ces mesures, nos films ultraminces de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ ont une structure spinelle avec un paramètre d'inversion supérieur à 85%, ce qui est en accord avec la structure théorique inverse prédite par des calculs de structure de bandes. De plus, nous avons pu vérifier la très bonne oxydation des films, qui présentent un rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ inférieur à 5% dans les conditions d'oxydation maximales.

Les films de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ conservent un bon comportement ferrimagnétique à température ambiante jusqu'à des épaisseurs de 3 nm sur Pt(111). Leurs propriétés magnétiques sont en accord avec la structure spinelle inverse des films puisque les valeurs de moments magnétiques ne dépassent pas $2 \mu_B$ par formule unité. Nos films ultraminces Pt/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4(3 \text{ nm})$ présentent typiquement une aimantation à fort champ de 200 kA/m (soit $1.7 \mu_B$ par formule unité), une rémanence de 20% et un champ coercitif de 120 Oe. Des mesures de XMCD-PEEM ont également montré que la taille des domaines magnétiques est très inférieure à 100 nm dans les films ultraminces de NiFe_2O_4 , en raison de la présence de parois d'antiphase. Le caractère isolant ainsi que l'homogénéité des films ont été démontrés par des mesures de CT-AFM. La non-linéarité des courbes $I(V)$ et l'augmentation exponentielle de la résistivité des films avec leur épaisseur ont prouvé la qualité de nos barrières tunnel de ferrites de nickel. Nos films de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ de structure spinelle inverse ont donc montré toutes les propriétés adéquates pour servir de barrière tunnel magnétique à température ambiante à des échelles micrométriques.

La capacité de filtrage de spin des barrières tunnel magnétiques de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ a été démontrée par des mesures de Meservey-Tedrow à 0.45 K en utilisant le détecteur d'aluminium supraconducteur. Une polarisation en spin de +11% a été obtenue par filtrage à travers $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ ¹. Ce résultat constitue la première détermination directe d'une polarisation en spin d'un courant tunnel à travers des barrières de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$, sachant que U. Lüders *et al.* avaient prouvé le potentiel de NiFe_2O_4 comme filtre à spin à basses températures par des mesures indirectes, de magnétorésistance tunnel dans des jonctions $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4(001)$. Comme U. Lüders *et al.*, nous avons observé une polarisation en spin positive, qui est en contradiction avec les calculs de structures de bandes. Ces résultats de transport polarisé en spin montrent de nouveau que l'effet de filtrage de spin par des barrières de ferrites ne peut pas être décrit par un modèle basé

1. S. Matzen *et al.*, article en préparation

uniquement sur les hauteurs relatives de barrières dépendantes du spin. Il est nécessaire de considérer l'atténuation des coefficients de transmission à travers la barrière selon la symétrie des fonctions d'onde des électrons de spin \uparrow et \downarrow .

Une forte augmentation de la résistance des films de NiFe_2O_4 à basses températures a été observée lors des mesures de transport dans les jonctions tunnel et sur les cartographies électriques. Ces mesures ont suggéré la présence de défauts, en particulier de lacunes d'oxygène, dans les barrières de ferrites nickel, limitant leur efficacité de filtrage de spin. Pour NiFe_2O_4 , des pressions d'oxygène de plus de 0.4 Torr semblent ainsi être nécessaires pour optimiser l'oxydation des barrières. Notre première mesure de polarisation en spin offre donc des perspectives très encourageantes car la polarisation de 11% a été obtenue sur une barrière de NiFe_2O_4 d'oxydation non optimale (pression d'oxygène de 0.24 Torr). De plus fortes valeurs de polarisation en spin devraient donc pouvoir être atteintes en augmentant la pression d'oxygène lors de la croissance des films de NiFe_2O_4 .

7.1.2.2 Perspectives à court terme

L'étape suivante concernant l'étude des films ultraminces de $\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)$ pour le filtrage de spin consiste donc à augmenter l'oxydation des films afin de réduire la proportion de lacunes d'oxygène dans les barrières et ainsi augmenter les effets de filtrage de spin. On envisage donc des mesures Meservey-Tedrow sur des barrières de NiFe_2O_4 plus oxydées, dont la qualité de l'oxydation pourra être caractérisée d'après la dépendance des résistances en fonction de la température.

Comme pour MnFe_2O_4 , ces mesures directes de polarisation en spin étant obtenues à basses températures, il s'agira ensuite d'intégrer les barrières $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans des jonctions tunnel magnétiques de type $\text{Pt}(111)/\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Co}$ afin de réaliser des mesures de TMR à plus hautes températures. L'efficacité du filtrage de spin de NiFe_2O_4 pourra être ainsi étudiée à température ambiante.

Enfin, des calculs de structure de bandes intégrant l'alignement entre les bandes d'énergie de la barrière et des électrodes seront également nécessaires pour prédire quels sont les canaux de spin favorisés lors du transport par effet tunnel et pour comprendre le signe positif de la polarisation en spin mesurée.

7.1.3 Les barrières tunnel magnétiques de CoFe_2O_4

CoFe_2O_4 est le seul matériau à ce jour dont la capacité de filtrage de spin a été démontrée à température ambiante. Les valeurs de polarisation en spin du courant restent néanmoins bien inférieures aux prédictions théoriques puisqu'elles ne dépassent pas -4.3% dans des microjonctions, en raison très certainement de la présence de défauts en

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

couches ultraminces. L'optimisation des propriétés structurales et physiques des barrières de CoFe_2O_4 apparaît donc cruciale pour générer des polarisations plus élevées à température ambiante. Nous avons donc cherché à améliorer la qualité des films ultraminces de CoFe_2O_4 . Après avoir mis en évidence la présence de plusieurs types de défauts dans les barrières tunnel de CoFe_2O_4 , nous avons étudié l'effet de la réduction de la taille des jonctions sur le transport tunnel polarisé en spin et nous avons également montré qu'il est possible d'améliorer significativement les propriétés magnétiques des films ultraminces en utilisant l'effet des contraintes épitaxiales.

7.1.3.1 Propriétés en films ultraminces

De la même façon que pour MnFe_2O_4 et NiFe_2O_4 , nous avons élaboré par MBE des films ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ en veillant à optimiser leurs propriétés structurales et chimiques. Des études par XMCD ont montré que nos films ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ présentent une structure spinelle inverse (avec un paramètre d'inversion de 86%), ce qui est en accord avec les calculs de structure de bandes sur CoFe_2O_4 . Nous avons pu optimiser l'oxydation des films ultraminces de ferrites en réduisant significativement la proportion de Fe^{2+} (à 2%) en augmentant la pression d'oxygène lors de l'élaboration des films. Par la suite, nous avons donc étudié les propriétés de ces films d'oxydation maximale.

Des caractérisations structurales ont révélé la présence (habituelle) de parois d'antiphase dans les films ultraminces. Ces parois d'antiphase affectent les propriétés magnétiques des films de CoFe_2O_4 , en réduisant les valeurs d'aimantation à fort champ, de rémanence et de champ coercitif. La réduction de l'épaisseur des films de 15 nm à 5 nm déposés sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ s'accompagne ainsi d'une forte modification des propriétés magnétiques : la rémanence passe de 40% à 15%, l'aimantation à fort champ est réduite à 150 kA/m et le champ coercitif diminue de 1000 Oe (pour des films de 15 nm) à 200 Oe (à 5 nm d'épaisseur). Comme pour les ferrites de manganèse et de nickel, la présence de parois d'antiphase en films minces limite la taille des domaines magnétiques (qui sont bien inférieurs à 100 nm d'après nos mesures de XMCD-PEEM).

Les caractérisations électriques réalisées par AFM à pointe conductrice sur les films ultraminces de CoFe_2O_4 ont démontré leurs bonnes propriétés isolantes, mais elles ont également révélé la présence systématique de points chauds sur des surfaces de $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$. Ces défauts peuvent fortement dégrader les performances de filtrage de spin dans des jonctions micrométriques à base de CoFe_2O_4 , en empêchant le passage des électrons par effet tunnel et en créant des chemins de conduction préférentiels qui peuvent court-circuiter les jonctions.

7.1.3.2 Filtrage de spin à température ambiante dans des nano-jonctions

Afin de diminuer significativement le nombre de défauts (parois d'antiphase, points chauds), nous avons cherché à réduire fortement la taille des jonctions. Nous avons ainsi réalisé des jonctions tunnel magnétiques Pt(111)/CoFe₂O₄(111)/ γ -Al₂O₃/Co de taille nanométrique (10nm×10nm) en utilisant la technique de la nano-indentation. Par rapport aux jonctions micrométriques classiques, la section de passage du courant a pu être réduite de près d'un facteur 10⁶ !

Dans ces nanojonctions, nous avons obtenu des effets de TMR à température ambiante supérieurs aux résultats précédemment reportés dans la littérature. Une polarisation en spin de -8% a été mesurée à 300 K ! C'est actuellement la valeur la plus élevée de polarisation en spin d'un courant tunnel par filtrage de spin à température ambiante. Il est intéressant de noter que le signe négatif obtenu prouve que les barrières de CoFe₂O₄ laissent préférentiellement passer les électrons de spin \downarrow , ce qui est en accord avec les calculs de structure de bandes et les résultats précédents. Nos mesures montrent donc que le transport tunnel polarisé en spin à des tensions de quelques dizaines de mV est bien gouverné par les hauteurs de barrière relatives pour les deux directions de spin. De plus, la faible dépendance de la TMR avec la tension appliquée a confirmé la qualité de nos barrières de CoFe₂O₄ à l'échelle nanométrique.

En plus de l'augmentation notable de l'efficacité de filtrage de spin de CoFe₂O₄ dans les nanojonctions, nous avons observé des mécanismes de retournement d'aimantations totalement différents de ceux habituellement obtenus dans des microjonctions, prouvant que les propriétés magnétiques de CoFe₂O₄ à des échelles de 10nm×10nm sont bien différentes des propriétés " macroscopiques ". Nous avons en effet observé une saturation des valeurs de résistances à des champs magnétiques de 1 T, des champs de retournement de CoFe₂O₄ plus de dix fois supérieurs aux valeurs habituelles et des états de résistances très bien définis, correspondant aux configurations magnétiques parallèle et antiparallèle entre les aimantations de CoFe₂O₄ et Co. L'allure " carrée " des courbes de TMR dans les nanojonctions qui présentent des sauts nets entre les deux états de résistances (parallèle et antiparallèle) constitue ainsi un avantage considérable pour les applications.

Des mesures de TMR réalisées pour différents angles d'application du champ magnétique ont révélé la présence d'un axe d'anisotropie magnétique unidirectionnelle, très certainement liée au magnétisme d'un mono-domaine de CoFe₂O₄. A ces échelles (10nm×10nm), il est en effet très probable de mesurer les propriétés de magnéto-transport d'un seul domaine magnétique de CoFe₂O₄. Le magnéto-transport dans des nano-jonctions tunnel a ainsi permis de sonder le magnétisme de CoFe₂O₄ à l'échelle de quelques nanomètres¹. On dispose donc d'une sonde très locale, sensible au magnétisme d'un film ultramince de

1. S. Matzen *et al.*, article en préparation

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

ferrite, et qui offre des résolutions spatiales supérieures aux techniques habituelles telles que la microscopie X-PEEM.

7.1.3.3 Restauration des propriétés magnétiques de CoFe_2O_4 massif dans des barrières tunnel par contraintes épitaxiales

Nous nous sommes intéressés au comportement magnétique de films de CoFe_2O_4 (5 nm) déposés sur différents substrats, dans le but d'étudier les effets de contraintes sur les propriétés magnétiques des films ultraminces. Comme CoFe_2O_4 a un très fort coefficient de magnétostriction, ses propriétés magnétiques peuvent en effet être très fortement affectées par la présence de contraintes en tension ou en compression dans le plan des films. Nous avons fait une étude comparative du comportement magnétique de films ultraminces de CoFe_2O_4 de 5 nm d'épaisseur déposés sur substrat de $\text{MgO}(001)$ (désaccord de maille de 0.3%) et sur substrat spinelle de $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ et (111) (désaccord de -3.7%). Les résultats obtenus ont mis en évidence le rôle significatif des contraintes sur les propriétés magnétiques des films minces d'oxydes. En effet, nous avons montré qu'il est possible de contraindre fortement CoFe_2O_4 en couches minces sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ et ainsi d'obtenir à des épaisseurs de barrière tunnel, un comportement ferrimagnétique proche de celui mesuré dans le matériau massif¹.

Nous avons élaboré des films ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ (5 nm) par MBE sur substrats de $\text{MgO}(001)$, de $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ et de $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$. Ces films présentent une structure spinelle avec la bonne stœchiométrie et le bon degré d'oxydation (Fe^{3+} , Co^{2+}).

L'analyse des cycles d'hystérésis par magnétométrie VSM pour la direction de croissance [001] a révélé un comportement magnétique très différent entre les films déposés sur $\text{MgO}(001)$ et ceux déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$. Les films $\text{MgO}(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ ont un moment magnétique typique de $0.9 \mu_B$ par formule unité et un champ coercitif (H_c) de 230 Oe dans le plan, avec une faible anisotropie plan/hors-plan. Les films $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ présentent quant à eux des champs coercitifs extrêmement élevés ($H_c=4700$ Oe) ainsi que de fortes valeurs de rémanences (80%). Ces couches de CoFe_2O_4 sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ présentent également une très forte anisotropie plan/hors-plan avec des aimantations élevées dans le plan (moment magnétique de $3.4 \mu_B$). Ces valeurs, qui sont tout à fait inattendues pour de si faibles épaisseurs de films, sont nettement supérieures à tous les résultats obtenus précédemment dans des couches minces de CoFe_2O_4 et correspondent en fait aux propriétés de CoFe_2O_4 massif! Des expériences

1. S. Matzen, J.-B. Moussy, R. Mattana, F. Petroff, C. Gatel, B. Warot-Fonrose, J. C. Cezar, A. Barbier, M.-A. Arrio, Ph. Sainctavit, *Restoration of bulk magnetic properties by strain engineering in epitaxial $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ ultrathin films*, **Appl. Phys. Lett.** **99**, 052514 (2011)

7.1 Conclusions et perspectives à court terme

de photo-émission d'électrons par spectroscopie X-PEEM ont permis de caractériser la microstructure magnétique des films. Les films présentent des domaines magnétiques de taille significativement plus élevée (de l'ordre de 200 nm) que ce qui est habituellement observé dans des couches minces de ferrites.

Comme les propriétés magnétiques des films minces de ferrites dépendent fortement de l'arrangement des cations dans les sites interstitiels de la structure spinelle, nous avons également réalisé des mesures d'absorption et de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X dans le but d'accéder à l'arrangement cationique dans les films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$. Ces mesures associées à l'utilisation de calculs multiplets ont permis de confirmer la structure spinelle inverse des films et ainsi de montrer que la différence de comportement magnétique observée entre les films déposés sur $\text{MgO}(001)$ et $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ ne provient pas d'un changement d'occupation des sites de la structure spinelle.

Nous nous sommes ensuite penchés sur l'analyse des propriétés structurales des films. Des études par microscopie électronique à transmission en haute résolution ainsi qu'une analyse des déformations (par la méthode GPA) ont révélé que les films de CoFe_2O_4 épitaxiés sur substrat de $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ sont totalement contraints et subissent une déformation de 6.5%. Comme la présence de contraintes en compression dans le plan modifie fortement l'anisotropie des films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$, en rendant difficile l'axe magnétique hors-plan et faciles les axes magnétiques dans le plan, les contraintes en compression dans le plan de nos films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ permettent d'expliquer la forte anisotropie magnétique des couches.

Nous avons également observé que le magnétisme exacerbé de CoFe_2O_4 sur MgAl_2O_4 n'intervient que pour la direction de croissance $[001]$. Les films de 5 nm de CoFe_2O_4 déposés sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ présentent en effet un comportement magnétique très similaire aux films de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ déposés sur saphir ou platine. Autrement dit, le choix de la direction de croissance modifie radicalement les propriétés magnétiques des films ultraminces de CoFe_2O_4 déposés sur le substrat spinelle MgAl_2O_4 . Une étude structurale a révélé que les films de CoFe_2O_4 sont totalement relaxés pour la direction de croissance $[111]$. L'état de contrainte très différent pour les deux directions de croissance a ainsi permis d'expliquer la différence entre les propriétés magnétiques obtenues.

Cette étude a aussi montré que la formation des APBs dans $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ semble reliée aux dislocations qui permettent de relâcher les contraintes, dues au désaccord de paramètre de maille entre le film et le substrat. Nous avons ainsi obtenu une densité plus faible d'APBs dans les films contraints de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$, par rapport aux films totalement relaxés de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$, expliquant la plus grande taille des domaines magnétiques dans les films ultraminces de $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$. La réduction de la densité d'APBs dans nos films ultraminces de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ nous a ainsi permis d'améliorer nettement les propriétés magnétiques et de retrouver des caractéristiques proches de celles du matériau

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

massif (forte coercivité, rémanence élevée, et moment magnétique de l'ordre de $3 \mu_B$). Nous avons même obtenu des valeurs de moments magnétiques dans le plan supérieures aux $3 \mu_B$ théoriques, en raison d'une forte augmentation du moment orbital du cobalt (mesurée par XMCD), probablement liée à la distorsion de CoFe_2O_4 .

7.1.3.4 Perspectives à court terme

Nous avons obtenu une polarisation en spin de -8% à température ambiante par filtrage de spin à travers CoFe_2O_4 grâce à une diminution significative de la taille des jonctions. L'étape suivante sera d'augmenter encore plus l'efficacité de filtrage de spin de ces barrières de ferrites, et si possible pour des tailles de jonctions micrométriques. La dépendance en température de la résistance des jonctions que nous avons observée semble encore indiquer la présence de défauts dans les barrières tunnel de CoFe_2O_4 à des échelles de $10\text{nm} \times 10\text{nm}$. On pourrait envisager d'augmenter encore l'oxydation des films de ferrites dans le but d'améliorer leur efficacité de filtrage. Nous savons en effet que le transport tunnel polarisé en spin est très sensible à la présence d'une faible proportion de lacunes d'oxygène. Un faible écart de stœchiométrie ou un faible désordre dans l'arrangement des cations dans les sites de la structure spinelle pourrait aussi affecter le transport tunnel polarisé en spin. On pourrait ainsi étudier l'effet de faibles modifications du rapport cationique sur l'efficacité de filtrage de spin.

Une méthode prometteuse pour améliorer sensiblement la qualité structurale et les propriétés magnétiques des filtres à spin de CoFe_2O_4 est d'utiliser les effets de contraintes épitaxiales. Nous avons en effet montré que des barrières tunnel de CoFe_2O_4 fortement contraintes (par compression dans le plan) présentent une densité d'APBs significativement réduite et des valeurs de rémanence et d'aimantation à fort champ nettement plus élevées que dans des barrières tunnel classiques de ferrites. Les barrières tunnel de CoFe_2O_4 contraintes pourraient ainsi générer des courants fortement polarisés en spin à condition de pouvoir être intégrées dans des dispositifs de filtrage de spin. L'enjeu serait donc d'élaborer la barrière de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ sur un autre film de structure spinelle servant d'électrode inférieure et offrant le même désaccord de paramètre de maille que le substrat de MgAl_2O_4 . Un dispositif réalisable serait le suivant : $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)/\text{Fe}_3\text{O}_4(5-10 \text{ nm})/\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})/\text{Au}$. Comme le paramètre de maille de Fe_3O_4 (0.8397 nm) est très proche de celui de CoFe_2O_4 (0.8392 nm), il est envisageable d'élaborer des films minces de $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ sur $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$, restant contraints à des épaisseurs de films de quelques nanomètres. Fe_3O_4 est un matériau prédit demi-métallique qui peut servir d'électrode magnétique idéale. Le film de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})$ pourra ensuite être déposé sur la couche de Fe_3O_4 , en restant contraint à 5 nm d'épaisseur comme nous l'avons observé lors de la

croissance sur MgAl_2O_4 . De précédentes études sur le système bicouche $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ¹ ont révélé la présence d'un couplage magnétique de type antiferromagnétique entre les deux films de ferrites en contact, permettant d'obtenir une configuration magnétique antiparallèle entre les aimantations des deux couches magnétiques sans avoir à introduire une barrière de découplage. Le comportement magnétique du système $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ semble donc tout à fait adapté pour faire des mesures de TMR dans les jonctions tunnel de type $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4(5\text{ nm})/\text{Au}$ en vue d'étudier l'efficacité de filtrage de spin des barrières contraintes de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$. Des calculs intégrant l'effet de fortes contraintes seraient aussi nécessaires pour prévoir la modification de la structure de bandes des ferrites et l'impact des contraintes sur le transport tunnel polarisé en spin.

7.2 Perspectives à long terme et applications

Cette dernière partie a pour objectif de donner quelques perspectives à plus long terme des filtres à spin en spintronique.

7.2.1 Doubles filtres à spin à base de ferrites

Dans la perspective d'obtenir des courants électriques fortement polarisés en spin, Worledge et Geballe (partie 1.2.3) ont proposé un nouveau type de dispositif, qualifié de double filtre à spin, combinant deux filtres à spin en vue d'augmenter significativement les effets de TMR (jusqu'à 10⁵%). En 2009, Miao *et al.* ont obtenu le premier effet de filtrage de spin à basse température (1 K) dans un double filtre à spin, constitué de deux filtres de EuS séparés par une barrière de Al_2O_3 (partie 1.3.1.2). Il serait intéressant de poursuivre l'étude du filtrage de spin à température ambiante en combinant deux barrières tunnel de ferrites dans des doubles filtres à spin. On pourrait ainsi utiliser des barrières de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 puisque leur capacité de filtrage de spin a été démontrée expérimentalement.

Comme l'ont fait Miao *et al.*, les futurs doubles filtres à spin pourraient combiner deux filtres à spin du même matériau, comme $\text{Pt}(111)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)/\text{Au}$. Dans ce cas, des valeurs de champs coercitifs différents pour les deux filtres de CoFe_2O_4 seront nécessaires pour obtenir des états magnétiques parallèle et antiparallèle et effectuer des mesures de TMR. Miao *et al.* ont pu obtenir des coercivités différentes en modifiant la température d'élaboration de leurs films de EuS. Afin de conserver le mode de croissance de nos films de CoFe_2O_4 , une approche possible serait d'ajouter une couche

1. A. V. Ramos, S. Matzen, J.-B. Moussy, F. Ott, M. Viret, *Artificial antiphase boundary at the interface of ferrimagnetic spinel bilayers*, **Phys. Rev. B**, **79**, 014401 (2009).

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

antiferromagnétique (AF) sur le deuxième filtre de façon à créer un couplage d'échange et à décaler le cycle d'hystérésis de la couche.

Une autre approche pour obtenir un état antiparallèle des aimantations consiste à combiner deux ferrites différentes. Comme les films de CoFe_2O_4 présentent des champs coercitifs supérieurs à ceux de NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 , on pourrait envisager de réaliser des doubles filtres de type $\text{Pt}(111)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)/\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)/\text{Au}$ ou $\text{Pt}(111)/\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)/\text{NiFe}_2\text{O}_4(111)/\text{Au}$. Des jonctions tunnel de taille micrométrique et nanométrique pourront être étudiées. Les jonctions de taille micrométrique auront l'avantage de présenter des résistances plus faibles qu'en nano-jonctions, rendant possibles des mesures de TMR à basses températures. À l'inverse, les nano-jonctions de type doubles filtres auront vraisemblablement des résistances dépassant le $\text{G}\Omega$ à température ambiante, ce qui pourrait empêcher leur étude à plus basses températures. Il sera néanmoins intéressant de réaliser des doubles filtres à l'échelle nanométrique afin de réduire la proportion de défauts et d'observer des effets de filtrage de spin à température ambiante. Dans ces dispositifs, on s'attend également à obtenir des états magnétiques très bien définis, grâce au renversement d'aimantation de CoFe_2O_4 à fort champ (≥ 2000 Oe). L'obtention d'un état magnétique antiparallèle semble donc facilitée dans le cas des nano-jonctions.

Une autre difficulté pratique pour réaliser des doubles filtres à base de ferrites sera de limiter l'épaisseur totale de la barrière tunnel tout en conservant les propriétés magnétiques des deux filtres. Miao *et al.* ont réussi à réaliser des doubles filtres à base de EuS dont l'épaisseur totale de barrière était inférieure à 6 nm. En pratique, les futurs doubles filtres à spin à base de ferrites devront être composés de deux filtres d'épaisseur inférieure à 2.5 nm, séparés par une barrière continue d' Al_2O_3 de 1.5 nm d'épaisseur. Nous avons déjà obtenu des résultats prometteurs puisque nos films de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 et MnFe_2O_4 conservent un comportement ferrimagnétique à 2 nm d'épaisseur sur Pt.

La réalisation de doubles filtres à spin à base de ferrites offre donc des perspectives encourageantes pour l'obtention de courants fortement polarisés en spin à température ambiante. Le succès de ces futurs dispositifs nécessitera néanmoins un travail important d'optimisation des propriétés structurales et magnétiques des films de ferrites aux très faibles épaisseurs (1.5-2.5 nm).

7.2.2 Injection de courants de spin dans des semi-conducteurs

Les applications futures dans le domaine de la spintronique tendent à intégrer le spin comme vecteur d'information dans des dispositifs basés sur la technologie des semi-conducteurs (tels que des transistors à spin ou des diodes à spin [7, 168]). Ces dispositifs nécessitent un contrôle rigoureux de l'information, comprenant l'injection, la ma-

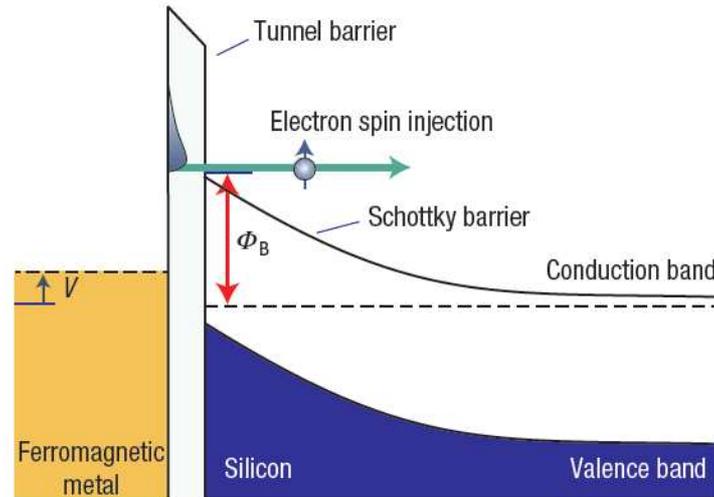


FIGURE 7.1 – Représentation schématique de l'injection de courants de spin d'un métal ferromagnétique dans le silicium à travers une barrière tunnel [175].

nipulation et la détection de courants de spin. Des recherches actives sont actuellement menées pour injecter efficacement des courants de spins dans des semi-conducteurs. Des dispositifs à base de semi-conducteurs ont été proposés en utilisant des filtres à spin comme sources et détecteurs de courants polarisés en spin [169, 170]. D'un point de vue expérimental, de nombreuses recherches ont démontré l'injection de courants de spin dans des semi-conducteurs III-V tels que GaAs en utilisant des électrodes ferromagnétiques comme sources d'électrons [171, 172]. Des études plus récentes ont porté sur l'injection de spin dans le silicium [173, 174]. Dans ces dispositifs, l'injection et la détection de courants de spin s'effectuent par des contacts de type ferromagnétique/semi-conducteur. Afin de transférer efficacement un courant de spin (sans dépolarisation complète), il est nécessaire de réduire le désaccord de résistivités ("conductivity mismatch") entre le film ferromagnétique et le semi-conducteur [175]. Dans ce but, les recherches actuelles s'orientent vers des contacts intégrant une électrode ferromagnétique et une barrière tunnel [176, 177, 178] (fig. 7.1). L'utilisation de barrières tunnel magnétiques (filtres à spin) directement en contact avec un semi-conducteur semble être une voie d'étude prometteuse pour l'injection de courants fortement polarisés. La combinaison d'un filtre à spin avec un métal non magnétique pourrait ainsi servir de source efficace de courants polarisés en spin, en s'affranchissant des problèmes de désaccord de résistivités.

Très récemment, Müller *et al.* ont obtenu des effets de magnéto-résistance à 4 K dans des contacts tunnel de type Si(001)/EuS/Al₂O₃/Co [179] (fig. 7.2), démontrant ainsi l'injection et la détection de courants de spin dans le silicium grâce à l'utilisation du filtre à spin EuS. Dans le futur, on pourrait donc envisager d'utiliser des filtres à spin de ferrites

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

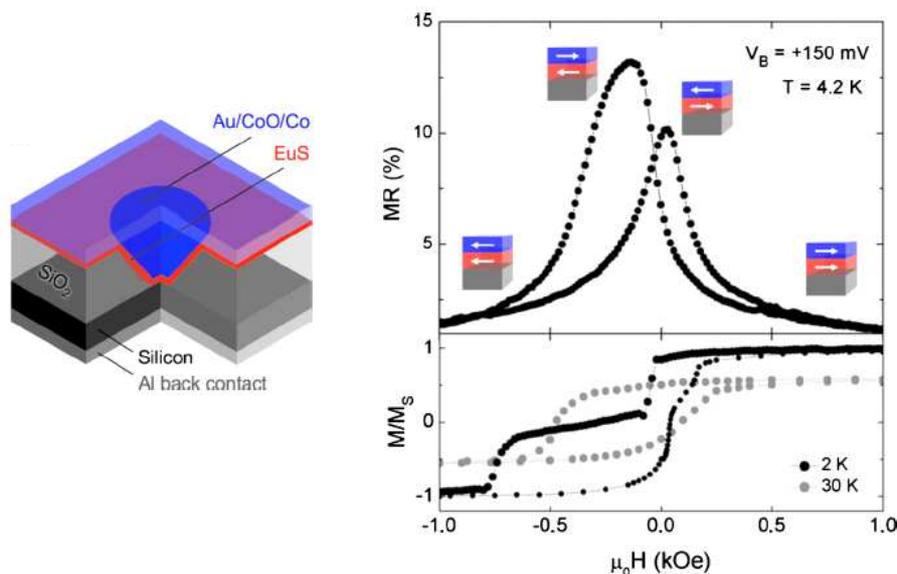


FIGURE 7.2 – (à gauche) Représentation du contact tunnel Si(001)/EuS/Al₂O₃/Co étudié par Müller *et al.* [179]. (à droite) Courbe de magnéto-résistance à 4.2 K en fonction du champ magnétique et cycles d’hystérésis normalisés de l’empilement EuS/Al₂O₃/Co/CoO déposé sur Si(001). Ces résultats démontrent l’injection et la détection de courants de spin dans le silicium grâce à l’utilisation du filtre à spin EuS.

(CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, MnFe₂O₄) comme barrières d’injection et de détection de courants polarisés en spin à température ambiante dans des dispositifs semi-conducteurs.

Les semi-conducteurs organiques ont récemment attiré l’attention de la communauté scientifique et d’intenses efforts ont été faits pour les intégrer dans des dispositifs de la spintronique (diodes hybrides, transistors organiques) [180]. Cet engouement provient de leur flexibilité chimique, de leurs faibles coûts de production et de leur faible couplage spin-orbite qui permet de transporter des courants polarisés en spin sur plusieurs dizaines de nanomètres. Dans le futur, les filtres à spin pourraient servir à l’injection de courants polarisés en spin dans des semi-conducteurs organiques (Alq₃, 6T, pentacène, rubrène, CuPc, ...). Plus d’informations sur l’intégration des semi-conducteurs organiques dans le domaine de la spintronique peuvent être trouvées dans l’article de V. A. Dediu *et al.* [180].

7.2.3 Contrôle électrique de jonctions tunnel de type filtres à spin

Actuellement, un autre challenge dans le domaine de l’électronique de spin est de manipuler l’aimantation d’un film ferromagnétique sans avoir à appliquer de champ magnétique extérieur, dans le but de réduire la consommation énergétique. Une méthode directe pour

manipuler l'aimantation est basée sur le transfert de spin par injection d'une source de courant polarisé en spin. Néanmoins, cette approche nécessite d'appliquer de fortes densités de courant (supérieures à 10^6 A.cm⁻²) [181]. Récemment, une attention particulière a été portée sur l'effet magnéto-électrique, c'est-à-dire sur le couplage entre moment magnétique et polarisation électrique, dans des matériaux ferroélectriques et magnétiques ou multiferroïques [182, 183]. Ce couplage permettrait un contrôle de l'aimantation par un champ électrique [184].

Il serait intéressant de concevoir un dispositif combinant un filtre à spin avec un film ferroélectrique ou multiferroïque de façon à obtenir une source de courants polarisés en spin manipulable par un champ électrique, fonctionnant à température ambiante, sans avoir à appliquer de champ magnétique.

Le contrôle de l'aimantation de la couche de ferrite pourrait se faire par un couplage magnéto-électrique indirect, via des effets de contraintes. En combinant par exemple CoFe₂O₄ qui a un fort coefficient de magnéto-striction avec un film ferroélectrique ou piézoélectrique, il serait possible de modifier l'aimantation de la couche de ferrite en appliquant un champ électrique. En effet, l'application d'un champ électrique aurait pour effet de changer le paramètre de maille du film piézoélectrique, modifiant ainsi l'état de contraintes de la ferrite spinelle et par conséquent son état magnétique. Des effets de couplage magnéto-électrique à l'interface BaTiO₃/AFe₂O₄ (A= Fe, Co, Ni) [185, 186, 187, 188, 189], Pb(Zr,Ti)O₃/CoFe₂O₄ [190] et BiFeO₃/CoFe₂O₄ [191] ont récemment été démontrés pour des films épais de ferrites (≥ 20 nm). La prochaine étape serait donc d'élaborer des barrières tunnel de ferrites AFe₂O₄ (A= Fe, Co, Ni) sur des films de BiFeO₃, BaTiO₃ ou Pb(Zr,Ti)O₃ de façon à manipuler la source de courant polarisé en spin par application d'un champ électrique (via des effets de contraintes).

Une autre voie d'étude serait de réaliser des doubles barrières ferroélectrique/ferromagnétique telles que BaTiO₃/AFe₂O₄ ou BiFeO₃/AFe₂O₄ (A= Fe, Co, Ni), et d'exploiter la modification de la structure de bandes de la barrière de ferrite lorsque la direction de la polarisation de la barrière ferroélectrique change. La coexistence des ordres ferroélectrique et ferromagnétique fournirait ainsi une opportunité unique de coder l'information indépendamment sous la forme de la polarisation électrique et de l'aimantation, permettant d'obtenir des mémoires logiques à 4 états de résistances. Récemment, ce type de mémoires à 4 états a été démontré expérimentalement dans des jonctions multiferroïques artificielles de type Fe/BaTiO₃(1 nm) /La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ par Garcia *et al.* [192], dans lesquelles les effets de TMR à 4 K ont pu être contrôlés par application d'un champ électrique (fig. 7.3). Dans ce système, la polarisation en spin de l'interface BaTiO₃/Fe peut être contrôlée électriquement. De nouveaux dispositifs de la spintronique, couplant des barrières tunnel ferroélectriques et des barrières ferromagnétiques (filtres à spin), of-

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

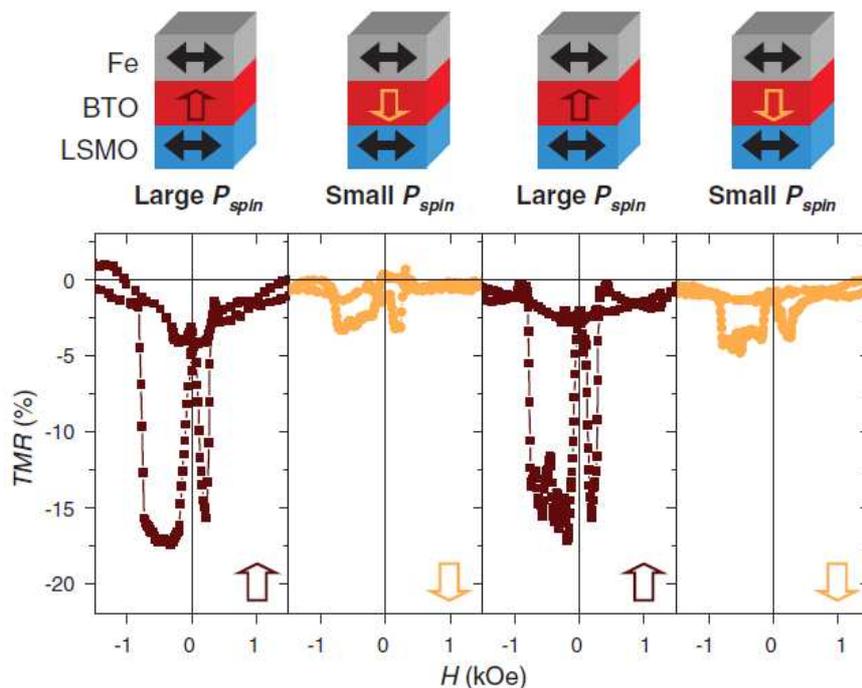


FIGURE 7.3 – Courbes de TMR à 4 K en fonction d'un champ magnétique pour une jonction tunnel Fe/BaTiO₃(1 nm)/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ après avoir polarisé positivement la barrière tunnel de BaTiO₃, puis négativement, positivement et encore négativement. V. Garcia *et al.* ont ainsi obtenu une modulation claire de la TMR par la direction de la polarisation ferroélectrique [192].

friraient ainsi un contrôle non volatile de la polarisation en spin, à faible consommation énergétique, pouvant fonctionner à température ambiante.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse constituent seulement un petit pas vers l'intégration de filtres à spin à température ambiante dans des dispositifs futurs de la spintronique. La démonstration de la capacité de filtrage de spin de MnFe₂O₄ et l'obtention de courants polarisés en spin à température ambiante dans des jonctions à base de CoFe₂O₄ permettent d'envisager une multitude de dispositifs plus complexes et d'applications basées sur le filtrage de spin. Les recherches futures qui seront poursuivies sur les films ultraminces de ferrites et sur leur capacité de filtrage de spin à température ambiante nécessiteront un travail rigoureux de croissance, de caractérisation et d'optimisation pour ensuite être intégrés au sein d'hétérostructures complexes aux interfaces maîtrisées.

Publications et présentations orales

Publications

- **S. Matzen**, J.-B. Moussy, R. Mattana, F. Petroff, C. Gatel, B. Warot-Fonrose, J. C. Cezar, A. Barbier, M.-A. Arrio and Ph. Saintavit
Restoration of bulk magnetic properties by strain engineering in epitaxial $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ ultrathin films
Appl. Phys. Lett. **99**, 052514 (2011)
- **S. Matzen**, J.-B. Moussy, R. Mattana, K. Bouzehouane, C. Deranlot, F. Petroff, J. C. Cezar, M.-A. Arrio, Ph. Saintavit, C. Gatel, B. Warot-Fonrose and Y. Zheng
Epitaxial growth and ferrimagnetic behavior of $\text{MnFe}_2\text{O}_4(111)$ ultrathin layers for room-temperature spin filtering
Phys. Rev. B **83**, 184402 (2011)
- S. Berny, L. Torteche, D. Fichou, **S. Matzen** and J.-B. Moussy
Organic-inorganic magnetic tunnel heterojunctions based on dithiapyranylidene ultrathin films grown on $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$
Appl. Phys. Lett. **97**, 253303 (2010)
- J.-B. Moussy, L. Torteche, F. Renguez, **S. Matzen**, F. Ott, M.-J. Guittet and D. Fichou
Growth and magnetic behavior in hybrid organic-inorganic Ferrite/ Alq_3 /Co heterostructures
Journal of Materials Chemistry **19**, 6973-6976 (2009)
- A.V. Ramos, **S. Matzen**, J.-B. Moussy, F. Ott and M. Viret
Artificial antiphase boundary at the interface of ferrimagnetic spinel bilayers
Phys. Rev. B **79**, 14401 (2009)

Communications orales

- **MRS (Materials Research Society) Spring Meeting,**
San Francisco-USA, 25-29 June 2011
Spin filtering with single and double epitaxial ferrite magnetic tunnel barriers at room temperature : Study of $MnFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$
S. Matzen, J.-B. Moussy, R. Mattana, C. Deranlot, K. Bouzehouane, F. Petroff, G.-X Miao and J. S. Moodera
- **APS (American Physical Society) March Meeting,**
Dallas-USA, 21-25 March 2011
Spin-polarized tunnelling across single or double ferrite-based spin-filters
S. Matzen, J.-B. Moussy, R. Mattana, C. Deranlot, K. Bouzehouane, F. Petroff, G.-X. Miao and J. S. Moodera
- **Journées de la Matière Condensée JMC 12,**
Troyes-France, 25 August 2010
Réalisation de barrières tunnel épitaxiales de $MnFe_2O_4(111)$ pour le filtrage de spin à température ambiante
S. Matzen, J.-B. Moussy, R. Mattana, K. Bouzehouane, C. Deranlot, F. Petroff, J. C. Cezar, M.-A. Arrio, Ph. Saintavit, C. Gatel, B. Warot-Fonrose
- **Colloque interdisciplinaire des doctorants de l'UPMC**
1ère édition : Nanosciences, Paris-France, 1 June 2010
Réalisation de barrières tunnel épitaxiales de ferrites pour le filtrage de spin à température ambiante
S. Matzen, J.-B. Moussy, R. Mattana, K. Bouzehouane, C. Deranlot, F. Petroff, J. Cezar, M.-A. Arrio, Ph. Saintavit, C. Gatel, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck

Séminaire invité

- **Zernike Institute for Advanced Materials,**
University of Groningen, Groningen-Netherlands, 10 June 2011
Epitaxial Ferrite Magnetic Tunnel Barriers for Room Temperature Spin Filtering, S. Matzen

Références

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988). [ix](#)
- [2] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989). [ix](#)
- [3] M. Jullière, Phys. Lett. A **54**, 225 (1975). [x](#), [7](#), [168](#)
- [4] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995). [x](#), [9](#), [10](#)
- [5] C. Chappert, A. Fert, and F. N. V. Dau, Nature Materials **6**, 813 (2007). [x](#)
- [6] J. S. Moodera, T. S. Santos, and T. Nagahama, J. Phys. : Condens. Matter **19**, 165202 (2007). [x](#), [14](#)
- [7] I. Zutic, J. Fabian, and S. D. Sarma, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004). [x](#), [190](#)
- [8] J. S. Moodera, X. Hao, G. S. Gibson, and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **61**, 637 (1988). [x](#), [21](#), [22](#), [36](#), [154](#)
- [9] J. S. Moodera, R. Meservey, and X. Hao, Phys. Rev. Lett. **70**, 6 (1993). [x](#), [14](#), [154](#)
- [10] T. S. Santos and J. S. Moodera, Phys. Rev. B **69**, 241203 (2004). [x](#), [25](#), [26](#), [36](#), [154](#)
- [11] M. Gajek, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, S. Fusil, M. Varela, J. Fontcuberta, and A. Fert, Phys. Rev. B **72**, 020406 (2005). [x](#), [29](#), [36](#)
- [12] U. Lüders, M. Bibes, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J.-P. Contour, S. Fusil, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, and A. Fert, Appl. Phys. Lett. **88**, 082505 (2006). [x](#), [30](#), [31](#), [32](#), [36](#), [161](#), [166](#)
- [13] A. V. Ramos, M.-J. Guittet, J.-B. Moussy, R. Mattana, C. Deranlot, F. Petroff, and C. Gatel, Appl. Phys. Lett. **91**, 122107 (2007). [x](#), [33](#), [36](#), [118](#), [124](#), [125](#), [153](#), [164](#), [168](#), [169](#), [171](#), [172](#), [173](#)

RÉFÉRENCES

- [14] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961). [2](#), [3](#)
- [15] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963). [3](#)
- [16] J. Akerman, R. Escudero, C. Leighton, S. Kim, D. Rabson, R. Dave, J. Slaughter, and I. Schuller, J. Magn. Magn. Mater. **240**, 86 (2002). [4](#)
- [17] E. L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Principles of Electron Tunneling Spectroscopy, New York, 1985). [4](#)
- [18] W. F. Brinkman, R. C. Dynes, and J. M. Rowell, J. Appl. Phys. **41**, 1915 (1970). [4](#)
- [19] I. Giaever, Phys. Rev. Lett. **5**, 147 (1960). [4](#), [5](#)
- [20] I. Giaever, Phys. Rev. Lett. **5**, 464 (1960). [4](#)
- [21] P. M. Tedrow and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **26**, 192 (1971). [4](#), [5](#), [70](#)
- [22] P. M. Tedrow and R. Meservey, Phys. Rev. B **7**, 318 (1973). [5](#), [168](#)
- [23] R. Meservey, D. Paraskevopoulos, and P. M. Tedrow, Phys. Rev. B **22**, 1331 (1980). [5](#)
- [24] R. Meservey and P. M. Tedrow, Physics Reports **238**, 173 (1994). [5](#), [10](#), [70](#)
- [25] K. Maki, *Superconductivity*, vol. 2 (Marcel Dekker, New York, 1969). [6](#)
- [26] T. Miyazaki and N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mater. **139**, 231 (1995). [9](#)
- [27] D. Wang, C. Nordman, J. Daughton, Z. Qian, and J. Fink, IEEE Trans. Magn. **40**, 2269 (2004). [9](#)
- [28] E. Y. Tsymbal, O. Mryasov, and P. R. LeClair, J. Phys. : Condens. Matter **15**, 109 (2003). [9](#)
- [29] R. de Groot, F. Mueller, P. van Engen, and K. Buschow, Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983). [9](#)
- [30] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, and A. Fert, Appl. Phys. Lett. **82**, 233 (2003). [9](#), [10](#), [29](#)
- [31] J. Coey and S. Sanvito, J. Phys. D : Appl. Phys. **37**, 988 (2004). [9](#)
- [32] M. Katsnelson, V. Irkhin, L. Chioncel, A. Lichtenstein, and R. de Groot, Rev. Mod. Phys. **80**, 315 (2008). [9](#)

- [33] V. Garcia, M. Bibes, A. Barthélémy, M. Bowen, E. Jacquet, J. Contour, and A. Fert, Phys. Rev. B **69**, 052403 (2004). [10](#)
- [34] J. C. Slonczewski, Phys. Rev. B **39**, 6995 (1988). [10](#)
- [35] J. A. Appelbaum and W. F. Brinkman, Phys. Rev. B **2**, 907 (1970). [10](#)
- [36] J. S. Moodera, M. E. Taylor, and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **40**, 11980 (1989). [11](#)
- [37] P. LeClair, H. J. M. Swagten, J. T. Kohlhepp, and W. J. M. de Jonge, Appl. Phys. Lett. **76**, 3783 (2000). [11](#)
- [38] P. LeClair, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, and W. J. M. de Jonge, Phys. Rev. Lett. **86**, 1066 (2001). [11](#)
- [39] E. Y. Tsybmal and D. G. Pettifor, J. Phys. : Condens. Matter **9**, L411 (1997). [11](#)
- [40] J. M. D. Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J.-P. Contour, F. Montaigne, and P. Seneor, Science **286**, 507 (1999). [11](#), [12](#), [165](#)
- [41] J. S. Moodera, J. Nassar, and G. Mathon, Annual Review of Materials Science **29**, 381 (1999). [11](#), [13](#), [164](#)
- [42] M. B. Stearns, J. Magn. Mater. **8**, 167 (1977). [12](#), [164](#)
- [43] I. I. Mazin, Phys. Rev. Lett. **83**, 1427 (1999). [12](#), [35](#), [164](#)
- [44] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, Phys. Rev. B **63**, 054416 (2001). [13](#)
- [45] J. Mathon and A. Umerski, Phys. Rev. B **63**, 220403(R) (2001). [13](#)
- [46] M. Bowen, V. Cros, F. Petroff, A. Fert, C. M. Boubeta, J. Costa-Kramer, J.V.Angueta, A. Cebollada, F. Briones, J. de Teresa, et al., Appl. Phys. Lett. **79**, 1655 (2001). [13](#)
- [47] J. Faure-Vincent, C. Tiusan, E. Jouguelet, F. Canet, M. Sajieddine, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, Appl. Phys. Lett. **82**, 4507 (2001). [13](#)
- [48] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno, Appl. Phys. Lett. **93**, 082508 (2008). [13](#)
- [49] T. Nagahama and J. S. Moodera, J. Magnetism **11**, 170 (2006). [13](#)

RÉFÉRENCES

- [50] A. Saffarzadeh, *J. Magn. Magn. Mater.* **269**, 327 (2004). [17](#), [18](#), [33](#)
- [51] J. S. Moodera, J. Nowak, and R. J. M. van de Veerdonk, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2941 (1998). [18](#)
- [52] X.-F. Han, A. C. C. Yu, M. Oogane, J. Murai, T. Daibou, and T. Miyazaki, *Phys. Rev. B* **63**, 224404 (2001). [18](#)
- [53] S. Zhang, P. M. Levy, A. Marley, and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3744 (1997). [18](#)
- [54] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A119**, 173 (1928). [18](#)
- [55] D. C. Worledge and T. H. Geballe, *J. Appl. Phys.* **88**, 5277 (2000). [19](#), [20](#), [26](#)
- [56] A. Saffarzadeh, *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, 3041 (2003). [19](#)
- [57] X. Hao, J. S. Moodera, and R. Meservey, *Phys. Rev. B* **42**, 8235 (1990). [22](#)
- [58] P. LeClair, J. K. Ha, J. M. Swagten, J. T. Kohlhepp, C. H. van de Vin, and W. J. M. de Jonge, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 625 (2002). [22](#), [23](#), [36](#)
- [59] T. Nagahama, T. S. Santos, and J. S. Moodera, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 016602 (2007). [23](#), [33](#)
- [60] J. S. Moodera, R. Meservey, and X. Hao, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 853 (1993). [24](#), [25](#), [36](#)
- [61] T. S. Santos, J. S. Moodera, K. Raman, E. Negusse, J. Holroyd, J. Dvorak, M. Liberati, Y. U. Idzerda, and E. Arenholz, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 147201 (2008). [25](#), [26](#), [124](#)
- [62] M. Müller, G. Miao, and J. S. Moodera, *Europhys. Lett.* **88**, 47006 (2009). [25](#)
- [63] T. S. Santos, Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Materials Science and Engineering (2007). [25](#), [26](#), [74](#)
- [64] S. M. Watson, T. S. Santos, J. A. Borchers, and J. S. Moodera, *J. Appl. Phys.* **103**, 07A719 (2008). [26](#)
- [65] G. Miao, M. Müller, and J. S. Moodera, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 076601 (2009). [26](#), [27](#)
- [66] G. Miao and J. S. Moodera, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 182504 (2009). [27](#)
- [67] G. Miao and J. S. Moodera, *J. Appl. Phys.* **106**, 023911 (2009). [28](#)

- [68] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, and A. Fert, *Nature Mater.* **6**, 296 (2007). [29](#), [30](#)
- [69] M. Gajek, M. Bibes, A. Barthélémy, M. Varela, and J. Fontcuberta, *J. Appl. Phys.* **97**, 103909 (2005). [30](#)
- [70] M. Gajek, M. Bibes, M. Varela, J. Fontcuberta, G. Herranz, S. Fusil, K. Bouzehouane, A. Barthélémy, and A. Fert, *J. Appl. Phys.* **99**, 08E504 (2006). [30](#)
- [71] G. Hu and Y. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 276601 (2002). [30](#)
- [72] U. Lüders, M. Bibes, J. F. Bobo, M. Cantoni, R. Bertacco, and J. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* **71**, 134419 (2005). [30](#), [44](#), [103](#), [112](#), [122](#)
- [73] U. Lüders, G. Herranz, M. Bibes, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J.-P. Contour, S. Fusil, J. F. Bobo, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, et al., *J. Appl. Phys.* **99**, 08K301 (2006). [30](#)
- [74] U. Lüders, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, E. Jaquet, C. B. Sommers, J.-P. Contour, J.-F. Bobo, A. Barthelemy, A. Fert, et al., *Phys. Rev. B* **76**, 134412 (2007). [31](#), [32](#), [165](#), [166](#)
- [75] Z. Szotek, W. M. Temmerman, D. Kodderitzsch, A. Svane, L. Petit, and H. Winter, *Phys. Rev. B* **74**, 174431 (2006). [31](#), [33](#), [34](#), [37](#), [40](#), [41](#), [92](#), [95](#), [97](#), [101](#), [121](#), [124](#), [126](#), [128](#), [134](#), [156](#), [162](#), [163](#), [165](#), [168](#)
- [76] B. B. Nelson-Cheeseman, F. J. Wong, R. V. Chopdekar, E. Arenholz, and Y. Suzuki, *Phys. Rev. B* **81**, 214421 (2010). [32](#)
- [77] M. G. Chapline and S. X. Wang, *Phys. Rev. B* **74**, 014418 (2006). [33](#)
- [78] Y. F. Chen and M. Ziese, *Phys. Rev. B* **76**, 014426 (2007). [33](#)
- [79] J. S. Moodera and G. Mathon, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 248 (1999). [33](#), [124](#), [154](#), [157](#), [168](#), [172](#)
- [80] A. V. Ramos, T. S. Santos, G. X. Miao, M.-J. Guittet, J.-B. Moussy, and J. S. Moodera, *Phys. Rev. B* **78**, 180402(R) (2008). [34](#), [35](#), [101](#), [103](#), [124](#), [125](#), [154](#), [157](#), [164](#), [165](#)
- [81] F. Rigato, S. Piano, M. Foerster, F. Giubileo, A. M. Cucolo, and J. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* **81**, 174415 (2010). [35](#)
- [82] Y. K. Takahashi, S. Kasai, T. Furubayashi, S. Mitani, K. Inomata, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 072512 (2010). [35](#), [36](#), [153](#), [168](#), [172](#)

RÉFÉRENCES

- [83] M. Foerster, D. F. Gutierrez, F. Rigato, J. M. Rebled, F. Peiro, and J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 242508 (2010). [36](#), [124](#)
- [84] G. Hu, J. H. Choi, C. B. Eom, V. G. Harris, and Y. Suzuki, *Phys. Rev. B* **62**, 779 (2000). [39](#), [43](#), [44](#), [108](#), [129](#), [133](#), [147](#), [150](#)
- [85] J.-S. Kang, G. Kim, H. J. Lee, D. H. Kim, H. S. Kim, J. H. Shim, S. Lee, H. Lee, J.-Y. Kim, B. H. Kim, et al., *Phys. Rev. B* **77**, 035121 (2008). [39](#), [91](#), [94](#), [95](#)
- [86] J. Smith and H. P. J. Wijn, *Ferrites, Chap. VIII, p. 163*. (New York, 1959), wiley ed. [40](#)
- [87] D. J. Singh, M. Gupta, and R. Gupta, *Phys. Rev. B* **65**, 064432 (2002). [40](#)
- [88] X. Zuo, B. Barbiellinib, and C. Vittoria, *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, 306 (2004). [40](#)
- [89] D. T. Margulies, F. T. Parker, M. L. Rudee, F. E. Spada, J. N. Chapman, P. R. Aitchison, and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5162 (1997). [42](#), [43](#), [86](#), [112](#), [176](#)
- [90] T. Hibma, F. C. Voogt, L. Niesen, P. A. A. van der Heijden, W. J. M. de Jonge, J. J. T. M. Donkers, and P. J. van der Zaag, *J. Appl. Phys.* **85**, 5291 (1999). [42](#), [133](#)
- [91] W. Eerenstein, Ph.D. thesis, Rijksuniversiteit Gronigen (2003). [42](#), [130](#), [171](#)
- [92] J.-B. Moussy, S. Gota, A., Bataille, M.-J. Guittet, M. G. Soyer, F. Delille, B. Dieny, F. Ott, T. D. Doan, et al., *Phys. Rev. B* **70**, 174448 (2004). [42](#), [43](#), [86](#), [110](#), [112](#)
- [93] M. Luysberg, R. G. S. Sofin, S. K. Arora, and I. V. Shvets, *Phys. Rev. B* **80**, 024111 (2009). [42](#), [43](#), [143](#), [149](#)
- [94] C. Gatel, Ph.D. thesis, INSA Toulouse (2004). [42](#)
- [95] R. Datta, S. Kanuri, S. V. Karthik, D. Mazumdar, J. X. Ma, and A. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 071907 (2010). [42](#), [43](#), [143](#)
- [96] S. K. Arora, R. G. S. Sofin, and I. V. Shvets, *Phys. Rev. B* **72**, 134404 (2005). [42](#), [149](#)
- [97] D. T. Margulies, F. T. Parker, F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li, R. Sinclair, and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **53**, 9175 (1996). [42](#), [43](#)

- [98] W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, T. Hibma, and S. Celotto, *Phys. Rev. B* **68**, 014428 (2003). [42](#), [171](#)
- [99] J. Bobo, D. Basso, E. Snoeck, C. Gatel, D. Hrabovsky, J. Gauffier, L. Ressler, R. Mamy, S. Visnovsky, J. Hamrle, et al., *Eur. Phys. J. B* **24**, 43 (2001). [43](#), [121](#), [171](#)
- [100] M. Ziese and H. J. Blythe, *J. Phys. : Condens. Matter* **12**, 13 (2000). [43](#), [86](#)
- [101] W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, S. S. Saxena, and T. Hibma, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 247204 (2002). [43](#), [86](#)
- [102] A. V. Ramos, J. B. Moussy, M. J. Guittet, A. M. Bataille, M. Gautier-Soyer, M. Viret, C. Gatel, P. Bayle-Guillemaud, and E. Snoeck, *J. Appl. Phys.* **100**, 103902 (2006). [43](#), [86](#)
- [103] S. A. Chambers, R. F. C. Farrow, S. Maat, M. F. Toney, L. Folks, J. G. Catalano, T. P. Trainor, and G. E. Brown Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* **246**, 124 (2002). [43](#), [44](#), [81](#), [108](#), [110](#), [119](#), [129](#), [133](#)
- [104] L. Horng, G. Chern, M. C. Chen, P. C. Kang, and D. S. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* **270**, 389 (2004). [43](#), [44](#), [108](#), [110](#), [117](#), [129](#), [133](#)
- [105] Y. Suzuki, R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, J. M. Phillips, V. Korenivski, D. J. Werder, C. H. Chen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 714 (1996). [43](#), [108](#), [110](#), [134](#)
- [106] Y. Suzuki, G. Hu, R. B. van Dover, and R. J. Cava, *J. Magn. Magn. Mater.* **191**, 1 (1999). [44](#), [129](#), [150](#)
- [107] P. C. Dorsey, P. Lubitz, D. B. Chrisey, and J. S. Horwitz, *J. Appl. Phys.* **79**, 8 (1996). [44](#), [129](#), [133](#)
- [108] A. Lisfi and C. M. Williams, *J. Appl. Phys.* **93**, 8143 (2003). [44](#), [129](#), [133](#)
- [109] W. Huang, J. Zhu, H. Z. Zeng, X. H. Wei, Y. Zhang, and Y. R. Li, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262506 (2006). [44](#), [129](#), [130](#), [133](#)
- [110] F. Rigato, J. Geshev, V. Skumryev, and J. Fontcuberta, *J. Appl. Phys.* **106**, 113924 (2009). [44](#), [117](#), [129](#), [130](#)
- [111] M. G. Chapline and S. X. Wang, *J. Appl. Phys.* **97**, 10C915 (2005). [44](#)

RÉFÉRENCES

- [112] A. V. Ramos, J.-B. Moussy, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer, C. Gatel, P. Bayle-Guillemaud, B. Warot-Fonrose, and E. Snoeck, *Phys. Rev. B* **75**, 224421 (2007). [44](#)
- [113] Y. Suzuki, R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, J. M. Phillips, V. Korenivski, D. J. Werder, C. H. Chen, R. J. Felder, R. J. Cava, J. J. Krajewski, et al., *J. Appl. Phys.* **79**, 5923 (1996). [44](#), [108](#)
- [114] U. Lüders, Ph.D. thesis, Universitat autòma de Barcelona, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2005). [44](#), [100](#), [108](#)
- [115] U. Lüders, M. Bibes, J. F. Bobo, and J. Fontcuberta, *Appl. Phys. A* **80**, 427 (2005). [44](#)
- [116] F. Rigato, S. Estrade, J. Arbiol, F. Peiro, U. Lüders, X. Marty, F. Sanchez, and J. Fontcuberta, *Mat. Sc. Eng. B* **144**, 43 (2007). [44](#)
- [117] X. Zuo, A. Yang, S. D. Yoon, J. A. Christodoulides, V. G. Harris, and C. Vittoria, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 152505 (2005). [44](#), [108](#)
- [118] A. Yang, Z. Chen, A. L. Geiler, X. Zuo, D. Haskel, E. Kravtsov, C. Vittoria, and V. G. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 052504 (2008). [44](#), [108](#)
- [119] A. Ramos, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie, Ecole doctorale de physique et chimie des matériaux (2008). [48](#), [78](#), [87](#), [110](#), [117](#), [118](#), [154](#), [167](#), [168](#)
- [120] http://www-llb.cea.fr/prism/programs/simulreflec/SimulReflecHelp/SR_Manual.htm. [57](#)
- [121] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas, *Ultramicroscopy* **74**, 131 (1998). [58](#), [85](#), [145](#), [146](#)
- [122] B. Thole, G. van der Laan, J. Fuggle, G. Sawatzky, R. Karnatak, and J. Esteve, *Phys. Rev. B* **32**, 5107 (1985). [62](#), [92](#), [137](#)
- [123] S. Brice-Profeta, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie, Ecole doctorale de physique et chimie des matériaux (2004). [62](#), [65](#)
- [124] G. van der Laan, P. F. Schofield, G. Cressey, and C. M. B. Henderson, *Chem. Phys. Lett.* **252**, 272 (1996). [63](#)
- [125] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti, *Phys. Rev. B* **42**, 7262 (1990). [63](#)
- [126] J. Stöhr, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **75**, 253 (1995). [63](#), [64](#)

- [127] J. Stöhr, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 470 (1999). [64](#)
- [128] C. Brouder and M. Hikam, *Phys. Rev. B* **43**, 3809 (1991). [64](#)
- [129] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, *Phys. Rev.Lett.* **75**, 152 (1995). [65](#), [139](#), [140](#)
- [130] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, *Phys. Rev.Lett.* **68**, 1943 (1992). [65](#), [139](#)
- [131] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, *Phys. Rev.Lett.* **70**, 694 (1993). [65](#), [139](#)
- [132] J. Stöhr, H. Padmore, S. Anders, T. Stammler, and M. Scheinfein, *Surf. Rev. Lett.* **5**, 1297 (1998). [66](#)
- [133] S. Anders, H. Padmore, R. Duarte, T. Renner, T. Stammler, A. Scholl, M. Scheinfein, and J. Stöhr, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3973 (1999). [66](#)
- [134] J. Miguel, R. Abrudan, M. Bernien, M. Piantek, C. Tieg, J. Kirschner, and W. Kuch, *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, 185004 (2009). [67](#)
- [135] <http://www.psi.ch/sls/sim/endstations>. [67](#)
- [136] F. Houzé, R. Meyer, O. Schneegans, and L. Boyer, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1975 (1996). [67](#)
- [137] K. Bouzehouane, S. Fusil, M. Bibes, J. Carrey, T. Blon, M. L. Du, P. Seneor, V. Cros, and L. Vila, *Nanoletters* **3**, 1599 (2003). [68](#)
- [138] R. Meservey, P. M. Tedrow, and P. Fulde, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1270 (1970). [70](#)
- [139] A. Barbier, R. Belkhou, P. Ohresser, M. Gautier-Soyer, O. Bezencenet, M. Mulazzi, M.-J. Guittet, and J.-B. Moussy, *Phys. Rev. B* **72**, 245423 (2005). [78](#)
- [140] J. Gao, S. Y. Dai, and T. K. Li, *Phys. Rev. B* **67**, 153403 (2003). [79](#)
- [141] E. Beyreuther, S. Grafström, L. M. Eng, C. Thiele, and K. Dörr, *Phys. Rev. B* **73**, 155425 (2006). [79](#)
- [142] J. Takaobushi, M. Ishikawa, S. Ueda, E. Ikenaga, J.-J. Kim, M. Kobata, Y. Takeda, Y. Saitoh, M. Yabashi, Y. Nishino, et al., *Phys. Rev. B* **76**, 205108 (2007). [79](#), [91](#)
- [143] K. Kim, H. Lee, and J. Park, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 3706 (2009). [81](#)

RÉFÉRENCES

- [144] A. M. Bataille, J.-B. Moussy, F. Paumier, S. Gota, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer, P. Warin, P. Bayle-Guillemaud, P. Seneor, K. Bouzehouane, et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012509 (2005). [87](#)
- [145] L. Stichauer, A. Mirone, S. Turchini, T. Prosperi, S. Zennaro, N. Zema, F. Lama, R. Pontin, Z. Simsa, P. Tailhades, et al., *J. Appl. Phys.* **90**, 2511 (2001). [91](#), [94](#)
- [146] A. Yang, X. Zuo, C. Vittoria, and V. G. Harris, *IEEE Trans. Mag.* **42**, 2870 (2006). [92](#)
- [147] C. Carvallo, P. Sainctavit, M.-A. Arrio, N. Menguy, Y. Wang, G. Ona-Nguema, and S. Brice-Profeta, *American Mineralogist* **93**, 880 (2008). [93](#)
- [148] R. A. D. Pattrick, G. van der Laan, C. M. D. Henderson, P. Kuiper, E. Dudzik, and D. J. Vaughan, *Eur. J. Mineral.* **14**, 1095 (2002). [95](#), [97](#)
- [149] J. F. Hochepped, P. Sainctavit, and M. P. Pileni, *J. Magn. Magn. Mater.* **231**, 315 (2001). [95](#), [97](#), [98](#)
- [150] G. van der Laan, E. Arenholz, R. V. Chopdekar, and Y. Suzuki, *Phys. Rev. B* **77**, 064407 (2008). [95](#)
- [151] G. van der Laan, C. M. B. Henderson, R. A. D. Pattrick, S. S. Dhesi, P. F. Schofield, E. Dudzik, and D. J. Vaughan, *Phys. Rev. B* **59**, 6 (1999). [99](#)
- [152] M. Richter, J.-M. Mariot, O. Heckmann, L. Kjeldgaard, B. Mun, C. Fadley, U. Lüders, J.-F. Bobo, P. D. Padova, A. Taleb-Ibrahimi, et al., *Eur. Phys. J. Special Topics* **169**, 175180 (2009). [100](#)
- [153] M. Finazzi, A. Brambilla, L. Duò, G. Ghiringhelli, M. Portalupi, , F. Ciccacci, M. Zacchigna, and M. Zangrando, *Phys. Rev. B* **70**, 235420 (2004). [99](#)
- [154] S. Zhou, K. Potzger, Q. Xu, K. Kuepper, G. Talut, D. Markó, A. Mücklich, M. Helm, J. Fassbender, E. Arenholz, et al., *Phys. Rev. B* **80**, 094409 (2009). [100](#)
- [155] S. K. Arora, H.-C. Wu, R. J. Choudhary, I. V. Shvets, O. N. Mryasov, H. Yao, and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **77**, 134443 (2008). [114](#)
- [156] J. Orna, A. Algarabel, L. Morellón, J. A. Pardo, J. M. de Teresa, R. L. Anton, F. Bartolomé, L. M. Garcia, J. Bartolomé, J. C. Cezar, et al., *Phys. Rev. B* **81**, 144420 (2010). [114](#)
- [157] J. Slonczewski, *J. Appl. Phys. Suppl.* **32**, 252S (1961). [116](#), [172](#)

- [158] M. Foerster, F. Rigato, K. Bouzehouane, and J. Fontcuberta, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **43**, 295001 (2010). [124](#)
- [159] S. Xie, J. Cheng, B. W. Wessels, and V. P. Dravid, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 181901 (2008). [133](#)
- [160] D. T. Margulies, F. T. Parker, F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li, R. Sinclair, and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **53**, 9175 (1996). [133](#)
- [161] G. van der Laan, G. Ghiringhelli, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, and L. Braicovich, *Phys. Rev. B* **69**, 104427 (2004). [141](#)
- [162] M. Tachiki, *Prog. Theor. Phys.* **23**, 1055 (1960). [141](#)
- [163] Y. Xu, T. Ephron, and M. R. Beasley, *Phys. Rev. B* **52**, 2843 (1995). [155](#)
- [164] A. Thomas, J. S. Moodera, and B. Satpati, *J. Appl. Phys.* **97**, 10C908 (2005). [165](#)
- [165] D. C. Worledge and T. H. Geballe, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5182 (2000). [166](#)
- [166] H. Jaffrès, D. Lacour, F. N. V. Dau, J. Briatico, F. Petroff, and A. Vaurès, *Phys. Rev. B* **64**, 064427 (2001). [175](#)
- [167] C. Magen, E. Snoeck, U. Lüders, and J. F. Bobo, *J. Appl. Phys.* **104**, 013913 (2008). [181](#)
- [168] S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665 (1990). [190](#)
- [169] S. Sugahara and M. Tanaka, *Physica E* **21**, 996 (2004). [191](#)
- [170] A. T. Filip, P. LeClair, C. J. P. Smits, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, B. Koopmans, and W. J. M. de Jonge, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1815 (2002). [191](#)
- [171] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom, *Nature* **402**, 790 (1999). [191](#)
- [172] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp, *Nature* **402**, 787 (1999). [191](#)
- [173] I. Appelbaum, B. Huang, and D. J. Monsma, *Nature* **447**, 295 (2007). [191](#)
- [174] B. T. Jonker, G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, C. H. Li, and P. E. Thompson, *Nature Physics* **3**, 542 (2007). [191](#)
- [175] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Mollenkamp, A. T. Filip, and B. J. van Wees, *Phys. Rev. B* **62**, 4790 (2000). [191](#)

RÉFÉRENCES

- [176] E. I. Rashba, Phys. Rev. B **62**, 16267 (2000). [191](#)
- [177] A. Fert and H. Jaffrès, Phys. Rev. B **64**, 184420 (2001). [191](#)
- [178] B.-C. Min, K. Motohashi, C. Lodder, and R. Jansen, Nature Materials **5**, 817 (2006). [191](#)
- [179] M. Müller, M. Luysberg, and C. M. Schneider, Appl. Phys. Lett. **98**, 142503 (2011). [191](#), [192](#)
- [180] V. A. Dediu, L. E. Hueso, I. Bergenti, and C. Taliani, Nature Materials **8**, 707 (2009). [192](#)
- [181] A. Fert, V. Cros, J.-M. George, J. Grollier, H. Jaffrès, A. Hamzic, A. Vaurès, G. Faini, J. B. Youssef, and H. L. Gall, J. Magn. Magn. Mater. **272**, 1706 (2004). [193](#)
- [182] C. Binek and B. Doudin, J. Phys. : Condens. Matter **17**, L39 (2005). [193](#)
- [183] R. Ramesh and N. A. Spaldin, Nature Materials **6**, 21 (2007). [193](#)
- [184] M. Bibes and A. Barthélémy, Nature Materials **7**, 425 (2008). [193](#)
- [185] H. F. Tian, T. L. Qu, L. B. Luo, J. J. Yang, S. M. Guo, H. Y. Zhang, Y. G. Zhao, and J. Q. Li, Appl. Phys. Lett. **92**, 063507 (2008). [193](#)
- [186] R. V. Chopdekar and Y. Suzuki, Appl. Phys. Lett. **89**, 182506 (2006). [193](#)
- [187] Y. Zhang, C. Deng, J. Ma, Y. Lin, and C.-W. Nan, Appl. Phys. Lett. **92**, 062911 (2008). [193](#)
- [188] Y. Zhang, C. Deng, J. Ma, Y. Lin, and C.-W. Nan, Appl. Phys. Lett. **92**, 152510 (2008). [193](#)
- [189] C. Deng, Y. Zhang, J. Ma, Y. Lin, and C.-W. Nan, J. Appl. Phys. **102**, 074114 (2007). [193](#)
- [190] C. H. Sim, A. Z. Z. Pan, and J. Wang, J. Appl. Phys. **103**, 124109 (2008). [193](#)
- [191] R. Y. Zheng, J. Wang, and S. Ramakrishna, J. Appl. Phys. **104**, 034106 (2008). [193](#)
- [192] V. Garcia, M. Bibes, L. Bocher, S. Valencia, F. Kronast, A. Crassous, X. Moya, S. Enouz-Vedrenne, A. Gloter, D. Imhoff, et al., Science **327**, 1106 (2010). [193](#), [194](#)