

- Thèse présentée pour obtenir le grade de
- Docteur de l'Université Louis Pasteur
- Strasbourg I
-
- Discipline : physique
- par Thomas Fix ■
-

« Couches minces de Sr_2FeMoO_6 élaborées par ablation laser pour des jonctions tunnel magnétiques »

Soutenue publiquement le 9 novembre 2006 ■

Membres du jury ■

Directeur de Thèse : Aziz Dinia, Professeur, IPCMS

Co-directeur de Thèse : Geneviève Pourroy, Directeur de Recherche, IPCMS

Rapporteur Interne : Wolfgang Weber, Professeur, IPCMS

Rapporteur Externe : Agnès Barthélémy, Professeur, Unité mixte de Physique CNRS/Thales

Rapporteur Externe : Michael Coey, Professeur, Trinity College

Remerciements

Bien que la majeure partie de ce mémoire soit dédiée aux aspects scientifiques, je pense qu'un travail de thèse c'est avant tout une grande expérience humaine. En effet, tout ce travail n'aurait jamais pu voir le jour sans un travail d'équipe, allant du technicien au professeur.

Je remercie chaleureusement Aziz Dinia, mon directeur de thèse, pour avoir su conserver sa bonne humeur et son optimisme pendant ces trois années. C'est après m'avoir recommandé pour un stage chez Siemens, puis en ayant travaillé à vos côtés que j'ai attrapé le « virus » de l'électronique de spin et des couches minces magnétiques. Merci également de m'avoir toujours soutenu, même dans les moments les plus difficiles.

Je remercie également ma co-directrice, Geneviève Pourroy, pour avoir essayé de convertir le pauvre physicien que je suis en honorable chimiste du solide. Merci d'avoir trouvé du temps pour moi malgré vos responsabilités au sein du Groupe des Matériaux Inorganiques. Je remercie ensuite Silviu Colis pour m'avoir transféré une partie de son savoir-faire. Silviu a été un maillon clé de la petite équipe avec laquelle j'ai éprouvé tant de plaisir à travailler, constituée principalement de Guy Schmerber, Gilles Versini, Jean-Luc Loison, Corinne Ulhaq, Silviu Colis, Geneviève Pourroy et Aziz Dinia.

Puis je remercie les membres du jury, Wolfgang Weber, Agnès Barthélémy et Michael Coey, dont la réputation est internationale, d'avoir accepté de juger mon travail. Par égard pour eux j'ai choisi de ne présenter que les principaux résultats et de rédiger de manière synthétique. Pour la même raison j'ai également décidé de placer les descriptions des techniques expérimentales en annexe, de manière à ne pas surcharger le mémoire.

J'ai eu la chance de travailler sur une opération transverse, à la frontière entre un groupe de chimie (GMI), un groupe de physique (GEMM) et un groupe d'optique (GONLO). Voici groupe par groupe les personnes que je souhaiterais remercier.

Dans le Groupe d'Optique Non Linéaire et d'Optoélectronique :

Je remercie Jean-Luc Loison pour ses conseils et son intuition en PLD, Gilles Versini pour son suivi des manip PLD, Jean-Pierre Vola pour la conception du système de balayage PLD, Fabienne Huber pour l'AFM, Olivier Cregut pour les réglages optiques, Christophe Sutter pour les asservissements, et Gauthier Dekyndt pour la mécanique.

Dans le Groupe des Matériaux Inorganiques :

Je remercie Cédric Leuvrey pour les observations au MEB, Alain Derory pour le SQUID, Jeannot Stoll pour la mécanique, Sylvie Mainge pour toutes les missions. Cédric a toujours été d'attaque et de bonne humeur pour observer mes (nombreux) échantillons. Je remercie également mon meilleur stagiaire, Morgan Trassin pour son optimisme et sa tenacité (hein elles sont belles les jonctions avec barrière de MgO !). Et bravo à Nathalie Viart et Guillaume Rogez pour la naissance du beau petit Hugo !

Dans le Groupe d'Etudes des Matériaux Métalliques :

Je remercie Daniel Stoeffler pour les calculs *ab initio*, Guy Schmerber pour les mesures magnétiques entre autres, Corinne Ulhaq pour la microscopie, Jean-Paul Kappler et Alessandro Barla pour les mesures XMCD, Samy Boukari et Eric Beaurepaire pour les mesures Kerr, Alain Carvalho pour la lithographie électronique, Jacek Arabski pour la gravure, Yves Henry pour les mesures de transport, David Halley pour le RHEED, Victor Da Costa pour les distributions de courant.

Dans le Groupe des Matériaux Organiques : je remercie Jean-Louis Gallani pour les mesures XMCD.

A l'Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (ECPM) : je remercie Anne Boos pour les mesures ICP-MS ainsi que Pierre Legaré et Pierre Bernhardt pour les mesures XPS.

Chez SIEMENS GMBH : je remercie Theodoros Dimopoulos pour m'avoir appris la lithographie, ainsi que Ludwig Bär, et Joachim Wecker.

A l'Unité Mixte de Physique CNRS/Thales : je remercie Karim Bouzehouane pour la nanoindentation et la CTAFM. Encore désolé que l'on n'ait pas obtenu les résultats escomptés !

A l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne : je remercie Laurent Gravier pour les mesures de SQUID.

Au Commissariat à l'Energie Atomique à Grenoble : je remercie Pascale Bayle pour la mise à disposition d'un très beau microscope électronique en transmission de 400 kV.

Enfin je remercie la Région Alsace, le CNRS et l'Université Louis Pasteur pour leur soutien financier.

Table des matières

Table des illustrations.....	11
Table des abréviations.....	19
Introduction.....	21
Chapitre I : Etat de l'art et motivation de cette thèse.....	27
I.1 L'électronique de spin.....	29
I.2 La magnétorésistance géante.....	30
I.3 La magnétorésistance tunnel.....	31
I.3.1 Condition de franchissement d'une barrière isolante : effet tunnel.....	32
I.3.2 Le modèle de Jullière.....	34
I.4 La polarisation en spin.....	36
I.4.1 Mesure de la conductance dans une jonction ferromagnétique / isolant / supraconducteur.....	37
I.4.2 Mesure de la magnétorésistance dans une jonction ferromagnétique / isolant / ferromagnétique.....	39
I.4.3 Réflexion d'Andreev.....	39
I.5 Les demi-métaux.....	42
I.5.1 Définition d'un demi-métal selon de Groot (1983).....	42
I.5.2 Quelques exemples de demi-métaux.....	44
I.5.3 Classification des demi-métaux selon Coey (2002).....	45
I.5.4 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin.....	48
I.5.5 Jonctions tunnel magnétiques à base de demi-métaux : état de l'art.....	51
I.6 Le demi-métal $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	53
I.6.1 Synthèse et structure cristallographique de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	53
I.6.2 Propriétés électroniques.....	55
I.6.3 Défauts d'antisite Fe/Mo.....	57
I.6.4 Degrés d'oxydation du Fe et du Mo.....	61
I.6.5 Résistivité et magnétorésistance.....	63
I.6.6 Dépôts en couches minces à base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	65
I.7 Conclusion du chapitre.....	68

Chapitre II : Elaboration et caractérisation de poudres de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	71
II.1 Méthode d'élaboration de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sous forme de poudre.....	73
II.2 Optimisation de la méthode d'élaboration.....	76
II.2.1 La diffraction des rayons X	76
II.2.2 L'aimantation à saturation	80
II.2.3 La spectroscopie Mössbauer.....	82
II.2.4 La résonance magnétique nucléaire.....	85
II.2.5 Comparaison des différentes techniques d'évaluation du désordre d'antisite... 86	
II.3 Préparation et caractérisation de la cible	87
II.4 Conclusion du chapitre	89
Chapitre III : Préparation et caractérisation des dépôts obtenus par ablation laser.....	91
III.1 Description de la technique de dépôt par ablation laser	93
III.1.1 Le principe.....	93
III.1.2 Les mécanismes.....	95
III.1.3 Avantages et inconvénients	97
III.1.4 Le dispositif expérimental	101
III.2 Substrat de SrTiO_3 (001)	104
III.2.1 Structure et propriétés de SrTiO_3	104
III.2.2 Optimisation du substrat de SrTiO_3 (001).....	105
III.3 Dépôt de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ en couche mince.....	112
III.3.1 Conditions de dépôt.....	112
III.3.2 Diffraction des rayons X	117
III.3.3 Observation de la croissance par RHEED.....	123
III.3.4 Calculs <i>ab initio</i>	132
III.3.5 Caractéristiques de la surface	135
III.3.6 Microscopie électronique en transmission	137
III.3.7 Comportement magnétique des couches de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	144
III.3.8 Effet de la couche de protection	149
III.3.9 Mesures de dichroïsme magnétique circulaire XMCD.....	152
III.3.10 Spectroscopie de photoémission X (XPS)	154
III.4 Dépôt et caractérisation de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3$	156
III.5 Dépôt et caractérisation de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3/\text{M}$	164

III.5.1 Choix de l'électrode supérieure.....	165
III.5.2 Electrode CoFe_2	165
III.5.3 Electrode CoFe_2/NiO	170
III.5.4 Electrode $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	175
III.5.5 Electrode CoFe_2O_4	179
III.6 Conclusion du chapitre.....	180
Chapitre IV : Propriétés de transport des empilements à base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ structurés par lithographie.....	183
IV.1 Lithographie par rayonnement ultraviolet.....	185
IV.1.1 Principe général de la lithographie par rayonnement ultraviolet.....	186
IV.1.2 Lithographie en trois étapes pour l'obtention de jonctions tunnel magnétiques.....	189
IV.1.3 Multicouches $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	194
IV.1.4 Multicouches $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3/\text{CoFe}_2$ et $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3/\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	202
IV.2 Lithographie par nanoindentation.....	205
IV.3 Conclusion du chapitre.....	208
Conclusion.....	211
Annexes.....	217
A. Dispositifs expérimentaux.....	219
A.1 Magnétométrie.....	219
A.2 Microscopie.....	221
A.3 Rayons X.....	225
A.4 Autres techniques.....	230
B. Programme de balayage.....	236
C. Positions des atomes dans $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (ordonné).....	240
D. Liste des publications.....	241
E. Liste des congrès et séminaires.....	242
Références.....	245

Table des illustrations

<i>Figure 0.1 : nombre de publications sur Sr_2FeMoO_6 publiées chaque année de 1998 à 2005</i>	23
<i>Figure I.1 : les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique</i>	32
<i>Figure I.2 : diagramme représentant une barrière tunnel rectangulaire</i>	33
<i>Figure I.3 : densités d'états des électrodes ferromagnétiques séparées par une couche isolante</i>	36
<i>Figure I.4 : (a) éclatement Zeeman de la densité d'états BCS</i>	38
<i>Tableau I.1 : polarisation en spin de quelques matériaux ferromagnétiques</i>	39
<i>Figure I.5 : principe de la mesure de la polarisation en spin par réflexion d'Andreev</i>	40
<i>Tableau I.2 : polarisation en spin de quelques matériaux, mesurée par la méthode de la réflexion d'Andreev</i>	42
<i>Figure I.6 : représentation schématique des densités d'états</i>	43
<i>Tableau I.3 : quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie</i>	44
<i>Figure I.7 : densité d'états d'un demi-métal de type I ou II</i>	46
<i>Figure I.8 : densité d'états d'un demi-métal de type IIIA</i>	46
<i>Figure I.9 : densité d'états d'un demi-métal de type IVA</i>	47
<i>Figure I.10 : deux types de densité d'états d'un demi-métal de type VA</i>	48
<i>Figure I.11 : diagramme expliquant l'origine de la magnéto-résistance</i>	50
<i>Figure I.12 : maille pseudo-cubique de Sr_2FeMoO_6</i>	55
<i>Figure I.13 : densité d'états de Sr_2FeMoO_6 calculée</i>	56
<i>Figure I.14 : schéma suivant la projection [010] de l'empilement des atomes dans Sr_2FeMoO_6</i>	58
<i>Figure I.15 : diffractogrammes obtenus pour du Sr_2FeMoO_6 synthétisé à différentes températures</i>	59
<i>Figure I.16 : aimantation à saturation à 10 K et 30 kOe en fonction de la concentration d'antisite</i>	60

<i>Figure I.17 : spectre d'absorption X d'un monocristal de Sr_2FeMoO_6 au seuil $L_{2,3}$ du Fe</i>	62
<i>Figure I.18 : absorption X, mesurée à l'ESRF sur la ligne ID-8, sur un monocristal de Sr_2FeMoO_6 au seuil $L_{2,3}$ du Fe</i>	63
<i>Figure I.19 : résistivité d'un échantillon de Sr_2FeMoO_6 polycristallin en fonction de la température</i>	65
<i>Figure I.20 : évolution du paramètre de maille c, de la largeur à mi-hauteur de la rocking-curve de la réflexion (004) et de la résistivité en fonction de la température de dépôt</i>	67
<i>Figure I.21 : courbe de magnétorésistance d'une jonction tunnel de Sr_2FeMoO_6</i>	68
<i>Figure II.1 : diffractogramme θ-2θ de rayons X, de poudre de Sr_2FeMoO_6</i>	75
<i>Figure II.2 : aimantation à 5 K de la poudre de Sr_2FeMoO_6</i>	75
<i>Figure II.3 : diffractogrammes θ-2θ de rayons X (radiation Co $K_{\alpha 1}$) à température ambiante de Sr_2FeMoO_6</i>	77
<i>Figure II.4 : évolution de l'intégrale du pic (110) de Fe dans un échantillon de Sr_2FeMoO_6</i>	78
<i>Figure II.5 : évolution de l'intégrale du pic (112) de $SrMoO_4$ (SMO) dans un échantillon de Sr_2FeMoO_6</i>	79
<i>Figure II.6 : variation de la fraction massique de Sr_2FeMoO_6 et des phases parasites de Fe et de $SrMoO_4$ en fonction de la température du dernier frittage</i>	79
<i>Figure II.7 : évolution de l'aimantation à saturation à 5 K et 18 kOe de poudre de Sr_2FeMoO_6 en fonction de la température du frittage. L'aimantation est maximale pour une température de 1100 °C.</i>	81
<i>Figure II.8 : lien entre l'aimantation à saturation (à 5 K et 18 kOe) et la concentration d'antisite (évaluée par XRD) dans des poudres de Sr_2FeMoO_6</i>	82
<i>Figure II.9 : spectre Mössbauer réalisé à 77 K pour un échantillon de Sr_2FeMoO_6 fritté à 1100 °C.</i>	83
<i>Tableau II.1 : paramètres de l'ajustement réalisé pour un échantillon de Sr_2FeMoO_6 fritté à 1100 °C.</i>	84
<i>Figure II.10 : variation de l'intensité de chaque sorte de Fe, observée par spectroscopie Mössbauer, en fonction de la température de frittage du Sr_2FeMoO_6.</i>	85
<i>Figure II.11 : spectre RMN à 5 K sans champ pour Sr_2FeMoO_6 fritté de 900 à 1200 °C.</i>	86

<i>Figure II.12 : variation de la concentration d'antisite en fonction de la température du frittage de Sr₂FeMoO₆ obtenue par XRD, RMN et Mössbauer.</i>	87
<i>Figure II.13 : cible de Sr₂FeMoO₆ observée au MEB en mode LEI (lower secondary electron image)</i>	88
<i>Tableau II.2 : stoechiométrie de cibles de Sr₂FeMoO₆, SrFe₂O₄, Sr₂FeO_{3,5}, et SrMoO₄ obtenue par ICP-MS et par microanalyse EDX</i>	89
<i>Figure III.1 : schéma du dispositif d'ablation laser</i>	94
<i>Figure III.2 : photo du plasma obtenu avec une cible de Sr₂FeMoO₆</i>	96
<i>Figure III.3 : cible de Sr₂FeMoO₆, après 50000 impulsions laser réparties sur 1 cm², observée au MEB</i>	100
<i>Figure III.4 : cible de Sr₂FeMoO₆, après un polissage et à nouveau 50000 impulsions laser, observée au MEB</i>	101
<i>Figure III.5 : dispositif expérimental</i>	102
<i>Figure III.6 : SrTiO₃ de structure pérovskite</i>	105
<i>Figure III.7 : échantillon de SrTiO₃ (001) brut vu à l'AFM à température ambiante, avant tout traitement, sur une échelle de 5×5 μm²</i>	106
<i>Tableau III.1 : rugosité en fonction du traitement du SrTiO₃ (001)</i>	107
<i>Figure III.8 : échantillon de SrTiO₃ (001) vu à l'AFM à température ambiante après le traitement</i>	108
<i>Figure III.9 : échantillon de SrTiO₃ (001) vu à l'AFM à température ambiante après le traitement</i>	109
<i>Figure III.10 : échantillon de SrTiO₃ (001) vu à l'AFM à température ambiante après le traitement</i>	110
<i>Figure III.11 : section obtenue par AFM à température ambiante avec un substrat de SrTiO₃ (001) après le traitement</i>	111
<i>Figure III.12 : diagramme RHEED à température ambiante obtenu avec un substrat de SrTiO₃ (001) brut</i>	112
<i>Figure III.13 : aimantation à saturation (à 50 kOe et 300 K) des couches de Sr₂FeMoO₆</i>	114
<i>Figure III.14 : aimantation à saturation (à 50 kOe et 300 K) des couches de Sr₂FeMoO₆ en fonction du taux de dépôt</i>	116
<i>Figure III.15 : diffractogramme θ-2θ à 300 K (radiation Co K_{α1}) d'une couche de Sr₂FeMoO₆ déposée sur un substrat de SrTiO₃ (001)</i>	117

<i>Figure III.16 : illustration de la géométrie utilisée lors d'une mesure de diffraction de rayons X asymétrique</i>	119
<i>Figure III.17 : diffractogramme asymétrique (radiation Co $K_{\alpha 1}$) d'une couche de Sr_2FeMoO_6 déposée sur du $SrTiO_3$ (001)</i>	119
<i>Figure III.18 : carte dans l'espace réciproque d'une couche de Sr_2FeMoO_6 déposée sur $SrTiO_3$ (001)</i>	121
<i>Figure III.19 : évolution des paramètres de maille du Sr_2FeMoO_6 déposé sur $SrTiO_3$ (001) en fonction de l'épaisseur du dépôt</i>	122
<i>Figure III.20 : diagramme RHEED d'une couche de Sr_2FeMoO_6</i>	124
<i>Figure III.21 : intensité spéculaire RHEED en fonction du temps pour un dépôt de Sr_2FeMoO_6</i>	125
<i>Figure III.22 : évolution de l'intensité spéculaire, à partir de la fin du dépôt de Sr_2FeMoO_6, pour différentes températures de dépôt</i>	127
<i>Figure III.23 : logarithme népérien du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température de dépôt</i>	128
<i>Figure III.24 : évolution du coefficient de distorsion en fonction de l'épaisseur du dépôt de Sr_2FeMoO_6</i>	129
<i>Figure III.25 : comparaison entre le coefficient de distorsion obtenu en fonction de l'épaisseur du dépôt par diffraction des rayons X et par RHEED pour des couches de Sr_2FeMoO_6</i>	130
<i>Figure III.26 : évolution du coefficient de distorsion en fonction de l'épaisseur du dépôt de Sr_2FeMoO_6</i>	132
<i>Figure III.27 : densité d'états dans le cas de Sr_2FeMoO_6 relaxé (ligne continue) et de Sr_2FeMoO_6 contraint (ligne en tirets)</i>	133
<i>Tableau III.2 : tableau récapitulatif montrant, en fonction de l'épaisseur du dépôt de Sr_2FeMoO_6</i>	135
<i>Figure III.28 : topographie d'une couche de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 70 nm obtenue par AFM à température ambiante</i>	136
<i>Figure III.29 : surface d'une couche de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 70 nm environ obtenue par microscopie électronique à balayage</i>	137

<i>Figure III.30 : a) coupe transverse de microscopie électronique en transmission haute résolution d'un échantillon de Sr_2FeMoO_6 (SFMO) d'épaisseur 30 nm complètement contraint</i>	138
<i>Figure III.31 : cliché de diffraction de Sr_2FeMoO_6 et indexation.....</i>	139
<i>Figure III.32 : coupe transverse de microscopie électronique en transmission haute résolution d'un échantillon de Sr_2FeMoO_6, recouvert par 15 nm de Ta</i>	140
<i>Figure III.33 : coupe transverse en microscopie électronique haute résolution d'un échantillon de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 600 nm complètement relaxé.....</i>	142
<i>Figure III.34 : coupe transverse en microscopie électronique haute résolution d'un échantillon de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 600 nm complètement relaxé.....</i>	143
<i>Figure III.35 : cliché de diffraction pour un échantillon de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 600 nm, présentant des défauts d'empilement.....</i>	144
<i>Figure III.36 : courbe d'aimantation, lorsque le champ est parallèle au plan de la couche, à 5 K d'une couche de Sr_2FeMoO_6.....</i>	145
<i>Figure III.37 : variation des courbes d'aimantation, lorsque le champ est parallèle au plan de la couche, en fonction de la température, pour un échantillon de Sr_2FeMoO_6....</i>	146
<i>Figure III.38 : courbe d'aimantation, lorsque le champ est parallèle ou perpendiculaire au plan de la couche, à 5 K d'un échantillon de Sr_2FeMoO_6</i>	147
<i>Figure III.39 : courbe d'aimantation obtenue à température ambiante pour un échantillon de Sr_2FeMoO_6.....</i>	148
<i>Figure III.40 : aimantation en fonction de la température d'une couche de Sr_2FeMoO_6</i>	149
<i>Figure III.41 : courbes d'aimantation d'une couche mince de Sr_2FeMoO_6.....</i>	150
<i>Figure III.42 : courbes d'aimantation d'une couche mince de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 70 nm environ recouverte par 5 nm de Ta.....</i>	151
<i>Figure III.43 : absorption X, observée sur la ligne UE46 à Bessy, mesurée avec une polarisation gauche σ^+ et droite σ^-, aux seuils $L_{2,3}$ du Fe à une température de 300 K et un champ magnétique de 10 kOe, pour un échantillon de Sr_2FeMoO_6.....</i>	153
<i>Figure III.44 : dichroïsme, observé sur la ligne UE46 à Bessy, aux seuils $L_{2,3}$ du Fe à une température de 300 K et un champ magnétique de 10 kOe, pour un échantillon de Sr_2FeMoO_6</i>	154
<i>Figure III.45 : spectre général obtenu à température ambiante par spectroscopie de photoémission X (raie Al K_{α}) sur une couche de Sr_2FeMoO_6.....</i>	155

<i>Figure III.46 : spectre obtenu par spectroscopie de photoémission X (raie Al Kα), sur une couche de Sr₂FeMoO₆.....</i>	156
<i>Figure III.47 : diagramme RHEED d'une couche de SrTiO₃ (001) // Sr₂FeMoO₆ (70 nm) / SrTiO₃ (3 nm)</i>	157
<i>Figure III.48 : évolution de l'intensité spéculaire RHEED au cours du temps lors d'un dépôt d'environ 3 nm de SrTiO₃ sur Sr₂FeMoO₆.....</i>	158
<i>Figure III.49 : topographie d'une couche de SrTiO₃ de 3 nm d'épaisseur déposée sur Sr₂FeMoO₆ (70 nm) // SrTiO₃ (001).....</i>	159
<i>Figure III.50 : images de la topographie (à gauche) et de la résistance (à droite), obtenues par CTA FM à température ambiante, d'un échantillon SrTiO₃ (001) // Sr₂FeMoO₆ (65 nm) / SrTiO₃ (1,5 nm) sur une échelle de 0,5 μm.....</i>	160
<i>Figure III.51 : images de la topographie (à gauche) et de la résistance (à droite), obtenues par CTA FM à température ambiante, d'un échantillon SrTiO₃ // Sr₂FeMoO₆ (65 nm) / SrTiO₃ (1,5 nm) sur une échelle de 10 μm</i>	160
<i>Figure III.52 : profil de la topographie et du courant d'un échantillon SrTiO₃ // Sr₂FeMoO₆ (65 nm) / SrTiO₃ (1,5 nm).....</i>	161
<i>Figure III.53 : la courbe avec des carrés représente la distribution des courants locaux traversant la barrière tunnel</i>	162
<i>Figure III.54 : courbe d'aimantation d'une couche de Sr₂FeMoO₆ d'épaisseur 30 nm ..</i>	165
<i>Figure III.55 : courbe d'aimantation d'une couche de SrTiO₃ (001) // Sr₂FeMoO₆ (30 nm) / SrTiO₃ (2 nm) / CoFe₂ (6 nm)</i>	166
<i>Figure III.56 : à droite, coupe transverse de microscopie électronique en transmission en haute résolution d'un empilement SrTiO₃ (001) // Sr₂FeMoO₆ (100 nm) / SrTiO₃ (3 nm) / CoFe₂ (35 nm) / Ta (27 nm)</i>	167
<i>Figure III.57 : à droite, coupe transverse de microscopie électronique en transmission en haute résolution d'un empilement SrTiO₃ (001) // Sr₂FeMoO₆ (55 nm) / SrTiO₃ (4 nm) / CoFe₂ (12 nm) / Ta (26 nm)</i>	168
<i>Figure III.58 : diagrammes RHEED d'une couche de 35 nm de CoFe₂ déposée sur SrTiO₃ (001) // Sr₂FeMoO₆ (70 nm) / SrTiO₃ (3 nm)</i>	169
<i>Figure III.59 : évolution de l'intensité spéculaire RHEED au cours du temps lors d'un dépôt de CoFe₂ sur SrTiO₃ (3 nm) / Sr₂FeMoO₆ (100 nm) // SrTiO₃ (001).....</i>	170

<i>Tableau III.3 : énergie d'interface, température de blocage et température de Néel de différents matériaux antiferromagnétiques</i>	171
<i>Figure III.60 : courbe d'aimantation mesurée à température ambiante de Si (001) // NiO (30 nm) / CoFe₂ (5 nm) avant et après recuit.....</i>	173
<i>Figure III.61 : courbe d'aimantation mesurée à température ambiante de Si (001) // NiO (30 nm) / CoFe₂ (5 nm) / SrTiO₃ (3 nm) / Ni₈₀Fe₂₀ (5 nm) / Ta (5 nm)</i>	174
<i>Figure III.62 : courbe d'aimantation mesurée à température ambiante de SrTiO₃ (001) // Sr₂FeMoO₆ (30 nm) / SrTiO₃ (3 nm) / CoFe₂ (5 nm) / NiO (30 nm) / Ta (5 nm)</i>	175
<i>Figure III.63 : courbe d'aimantation, à 300 K et avec le champ parallèle au plan des couches</i>	176
<i>Figure III.64 : courbe d'aimantation mineure, à 300 K et avec le champ parallèle au plan des couches</i>	177
<i>Figure III.65 : coupe transverse de microscopie électronique en transmission haute résolution d'un empilement SrTiO₃ (001) // Sr₂FeMoO₆ (50 nm) / SrTiO₃ (3 nm) / CoFe₂ (10 nm) / CoFe₂O₄ (5 nm) / Ta (10 nm)</i>	178
<i>Figure III.66 : courbe d'aimantation à température ambiante avec le champ parallèle au plan des couches d'un dépôt de SrTiO₃ (001) // Sr₂FeMoO₆ (70 nm) / SrTiO₃ (3 nm) / CoFe₂O₄ (30 nm)</i>	179
<i>Figure IV.1 : schéma en coupe d'une jonction tunnel magnétique après la micro-structuration</i>	186
<i>Figure IV.2 : principe de base des techniques de lithographie par rayonnement ultraviolet</i>	188
<i>Figure IV.3 : représentation schématique de la première étape</i>	190
<i>Figure IV.4 : représentation schématique de la deuxième étape</i>	192
<i>Figure IV.5 : représentation schématique de la troisième étape</i>	193
<i>Figure IV.6 : jonction tunnel magnétique de 50x50 μm², vue du dessus, au MEB</i>	194
<i>Figure IV.7 : évolution de la résistance de différentes jonctions en fonction de l'inverse de leur aire</i>	195
<i>Figure IV.8 : caractéristique courant-tension à température ambiante d'une jonction SrTiO₃ (001) // Sr₂FeMoO₆ (70 nm) / SrTiO₃ (3 nm) / CoFe₂O₄ (30 nm)</i>	197
<i>Figure IV.9 : caractéristiques courant-tension de 290 K à 20 K d'une jonction de taille 50x50 μm² composée de SrTiO₃ (001) // Sr₂FeMoO₆ (70 nm) / SrTiO₃ (3 nm) / CoFe₂O₄ (30 nm)</i>	197

<i>Figure IV.10 : caractéristique courant-tension à 20 K d'une jonction de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ composée de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (70 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2O_4 (30 nm)</i>	198
<i>Figure IV.11 : densités d'états pour le spin « up » et le spin « down » de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, SrTiO_3, et CoFe_2O_4, calculées</i>	201
<i>Figure IV.12 : caractéristique courant-tension à température ambiante d'une jonction de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ composée de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (30 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2 (5 nm) / CoFe_2O_4 (70 nm) / Ta (5 nm)</i>	203
<i>Figure IV.13 : résistance en fonction du champ magnétique lorsque celui-ci est appliqué parallèlement au plan des couches</i>	204
<i>Figure IV.14 : magnétorésistance observée à température ambiante</i>	205
<i>Figure IV.15 : coupe transverse d'une jonction tunnel magnétique obtenue par nanoindentation</i>	207
<i>Figure IV.16 : caractéristique courant-tension à 4 K d'une nano-jonction composée de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (65 nm) / SrTiO_3 (1,5 nm) / Co (50 nm) / Au (50 nm)</i>	208
<i>Figure A.1 : schéma d'un VSM</i>	219
<i>Figure A.2 : schéma d'un AGFM</i>	220
<i>Figure A.3 : courbe de réflectométrie obtenue pour une couche mince de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ d'épaisseur 64,4 nm déposée sur SrTiO_3 (001)</i>	226
<i>Figure A.4 : configuration d'une expérience RHEED</i>	234
<i>Figure B.1 : interface du programme de balayage du laser</i>	236
<i>Figure B.2 : calcul des différents paramètres par le programme</i>	237

Table des abréviations

AFM	: Microscope à Force Atomique (Atomic Force Microscope)
AGFM	: Magnétomètre à gradient de champ alternatif (Alternating Gradient Field Magnetometer)
CTAFM	: Microscope à Force Atomique à pointe conductrice (Conductive-Tip AFM)
DRAM	: Dynamic Random Access Memory
EDX	: Energy Dispersive X-Ray Analysis
GMR	: Giant Magnetoresistance
IBE	: Ion Beam Etching
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer
LEI	: Lower secondary Electron Image
MBE	: Epitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy)
MEB	: Microscope Electronique à Balayage
MET	: Microscope Electronique en Transmission
MR	: Magnétorésistance
MRAM	: Magnetic Random Access Memory
PLD	: Pulsed Laser Deposition ou ablation laser
RHEED	: Reflection High Energy Electron Diffraction
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
RMS	: Root-Mean-Square
SEI	: Images en Electrons Secondaires
SQUID	: Superconducting Quantum Interference Device
SRAM	: Static Random Access Memory
TMR	: Tunnel Magnetoresistance
u.a.	: unité arbitraire
u.f.	: unité de formule
VSM	: Magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometer)
XMCD	: X-ray Magnetic Circular Dichroism
XPS	: Spectroscopie de Photoémission X (X-ray Photoemission Spectroscopy)
XRD	: Diffraction des Rayons X (X-Ray Diffraction)

Introduction

La double pérovskite Sr_2FeMoO_6 a été étudiée pour la première fois dans les années 1970 (Nakagawa 1968). Cependant ce n'est qu'après la publication en 1998 d'un article de Kobayashi dans Nature (Kobayashi, Kimura et al. 1998), que la communauté scientifique s'est focalisée sur ce matériau. Kobayashi prédisait que ce matériau possède des propriétés intéressantes, à savoir la demi-métallicité, combinée à une température de Curie élevée. La Figure 0.1 montre l'évolution du nombre de publications relatives à ce matériau et publiées chaque année, de 1998 à 2005. On observe que le nombre de publications est en constante augmentation depuis 1998, et atteint 74 rien que pour l'année 2005. A titre de comparaison, le terme « magnetic tunnel junction(s) », ou jonction tunnel magnétique, apparaît 239 fois en 2005.

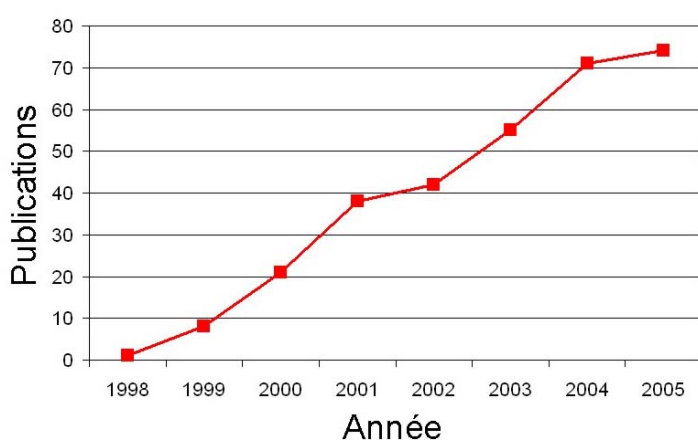


Figure 0.1 : nombre de publications sur Sr_2FeMoO_6 publiées chaque année de 1998 à 2005 d'après ISI Current Contents. On observe qu'il n'a cessé d'augmenter depuis 1998, avec une progression moyenne d'environ onze publications par an.

Avec l'essor de l'électronique de spin, de nouveaux dispositifs ont vu le jour, comme les jonctions tunnel magnétiques. Dans ces jonctions, on observe un phénomène appelé magnétorésistance tunnel. Cette magnétorésistance augmente avec la polarisation en spin

des électrodes. Or les éléments magnétiques utilisés jusqu'à présent, comme le Ni, Co, Fe et CoFe, présentent des polarisations qui ne dépassent pas les 50 %. Une solution pour avoir une polarisation plus importante et par conséquent une magnétorésistance élevée est d'utiliser des oxydes ferromagnétiques à caractère demi-métallique, pour lesquels le niveau de Fermi passe au cœur d'une bande d'énergie dans l'une des directions de spin et passe par un gap d'énergie dans l'autre direction. Il n'y a alors qu'une seule population de spin au niveau de Fermi, donnant ainsi une polarisation de 100 %.

La recherche s'est d'abord orientée vers des manganites du type $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Les jonctions à base de ces manganites présentent une très forte magnétorésistance à basse température (Bowen, Bibes et al. 2003), mais l'inconvénient majeur est que cette magnétorésistance décroît rapidement lorsque la température augmente, devenant déjà négligeable en dessous de la température de Curie (360 K). Sachant que la température de fonctionnement des dispositifs électroniques peut atteindre 150 à 180 °C, cette décroissance empêche toute application, même à température ambiante. Nous avons donc choisi un matériau alternatif, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Ce matériau, qui posséderait un caractère demi-métallique et une température de Curie élevée (Kobayashi, Kimura et al. 1998), permettrait d'envisager des applications à température ambiante. Une première confirmation expérimentale de la demi-métallicité du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ a été obtenue à basse température (Bibes, Bouzehouane et al. 2003). Cependant, aucune magnétorésistance tunnel n'a été observée à température ambiante, peut-être à cause de la mauvaise qualité du dépôt de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Il est donc nécessaire de mieux contrôler le dépôt de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ pour obtenir des jonctions tunnel magnétiques de bonne qualité. Nous nous sommes donc efforcés de répondre à cette problématique.

Dans le premier chapitre, nous expliquerons en quoi consiste l'électronique de spin, les jonctions tunnel magnétiques, la polarisation en spin, les demi-métaux. Nous présenterons ensuite un état de l'art sur $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Dans le deuxième chapitre, nous parlerons de la synthèse et de la caractérisation de poudres de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, afin de réaliser une cible.

Introduction

Dans le troisième chapitre, nous présenterons le dépôt et la caractérisation des couches minces de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, puis le dépôt de jonctions tunnel magnétiques à base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Dans le quatrième chapitre, nous montrerons les résultats obtenus sur des structures à base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ lithographiées.

Chapitre I : Etat de l'art et motivation de cette thèse

Dans ce premier chapitre, je vais rappeler les notions importantes, puis exposer l'intérêt et la motivation du sujet. Tout d'abord, nous expliquerons brièvement pour les néophytes en quoi consiste l'électronique de spin, et plus spécifiquement en quoi consiste une jonction tunnel magnétique, la polarisation en spin, et les méthodes pour la mesurer. Puis nous parlerons des demi-métaux en donnant quelques exemples, en expliquant les mécanismes mis en jeu, leur intérêt pour l'électronique de spin, et leur application aux jonctions tunnel magnétiques. Enfin nous présenterons l'état de l'art sur la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO), c'est-à-dire les résultats publiés jusqu'à présent, les méthodes de synthèse utilisées, les propriétés structurales, et les dépôts en couche mince.

I.1 L'électronique de spin

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs et repose sur une propriété essentielle de l'électron, sa charge électrique. La spintronique (ou électronique de spin), aussi connue sous le nom de magnétoélectronique, est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle branche de l'électronique, au lieu d'être basée uniquement sur la charge des porteurs comme dans l'électronique traditionnelle à base de semi-conducteurs, est basée sur l'état de spin « up » ou « down » des porteurs et sur la dépendance en spin de la conduction dans certains matériaux magnétiques. Elle ouvre des portes à des applications nouvelles, sans pour autant modifier totalement la technologie bien maîtrisée du silicium.

Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique (Grünberg, Schreiber et al. 1986), et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches Fe/Cr en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud - Orsay, et celle de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne (Baibich, Broto et al. 1988; Binash, Grünberg et al. 1989). Une équipe de recherche d'IBM menée par Stuart Parkin a réalisé la même expérience sur des couches polycristallines en 1989, ouvrant la voie à des applications suffisamment peu chères pour envisager des applications commerciales. Les débouchés industriels ne se sont pas fait attendre. L'une des premières applications a été la réalisation d'un capteur

de champ magnétique, conduisant à un nouveau type de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateurs. Le premier dispositif utilisant la magnétorésistance géante a été commercialisé par IBM en 1997. Aujourd'hui, 90 % des nouveaux disques durs ont des têtes de lecture qui fonctionnent sur le principe de la magnétorésistance géante. De manière générale, les phénomènes de l'électronique de spin n'apparaissent que pour des longueurs d'échelle caractéristique ; par exemple, l'épaisseur des couches doit être inférieure au libre parcours moyen des électrons, d'où des épaisseurs souvent inférieures à 10 nm.

L'essor de la magnétorésistance géante a été suivi par celui de la magnétorésistance tunnel observé dans des jonctions tunnel magnétiques, qui sont très prometteuses au niveau des applications. On peut ainsi citer le nouveau type de mémoire MRAM (Magnetic Random Access Memory). Celles-ci ont pour avantage d'être non volatiles et donc économes en énergie, d'être insensibles aux radiations ionisantes, et d'offrir des temps d'accès comparables aux mémoires volatiles actuelles (SRAM, DRAM). La non-volatilité permet également de supprimer les délais, souvent longs, nécessaires à la mise en route des ordinateurs.

I.2 La magnétorésistance géante

La magnétorésistance géante (en anglais Giant Magnetoresistance ou GMR) est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. Elle se manifeste par une importante modification de la résistance de ces empilements sous l'effet d'un champ magnétique. En supposant qu'à champ nul, les deux couches ferromagnétiques adjacentes ont une aimantation antiparallèle, alors, sous l'effet d'un champ magnétique externe, les aimantations respectives des deux couches s'alignent et la résistance de la multicouche décroît et devient constante. Si les champs coercitifs des deux électrodes ferromagnétiques sont différents, il est possible de les commuter indépendamment. Ainsi, on peut réaliser un alignement parallèle ou antiparallèle. Ce système, appelé vanne de spin ou spin-valve, présente un grand intérêt industriel et commercial car il est utilisé notamment dans les têtes de lecture des disques durs.

La magnétorésistance géante est aussi observée dans des composés granulaires, par exemple dans des matrices de cuivre contenant des granules de cobalt. Cependant, les effets ne sont pas aussi importants que ceux présentés par les multicouches et les champs de retournement des aimantations sont également plus élevés.

I.3 La magnétorésistance tunnel

Afin d'obtenir des densités d'intégration de plus en plus importantes avec les dispositifs à magnétorésistance géante, il faut à la fois diminuer les tailles en nanostructurant ces dispositifs et augmenter leur résistance électrique. Or, cette dernière est limitée par la présence d'une couche métallique entre les deux couches ferromagnétiques. Ce problème peut être résolu en introduisant une couche non magnétique, isolante (ou semi-conductrice) entre les deux couches ferromagnétiques. Dans ce type d'empilement, la couche isolante ou semi-conductrice, très fine, est une barrière qui autorise le transport électronique par effet tunnel. On obtient alors une jonction tunnel magnétique, et la magnétorésistance observée est appelée magnétorésistance tunnel (TMR). Celle-ci consiste en une variation de la résistance électrique de la jonction sous l'effet d'un changement de l'orientation relative des aimantations des couches ferromagnétiques (Figure I.1). La magnétorésistance tunnel a été décrite pour la première fois par Jullière en 1975 (Jullière 1975). Mais ce n'est qu'après l'obtention d'une magnétorésistance tunnel élevée à température ambiante (Moodera, Kinder et al. 1995) que la communauté scientifique s'est focalisée sur l'effet tunnel polarisé en spin.

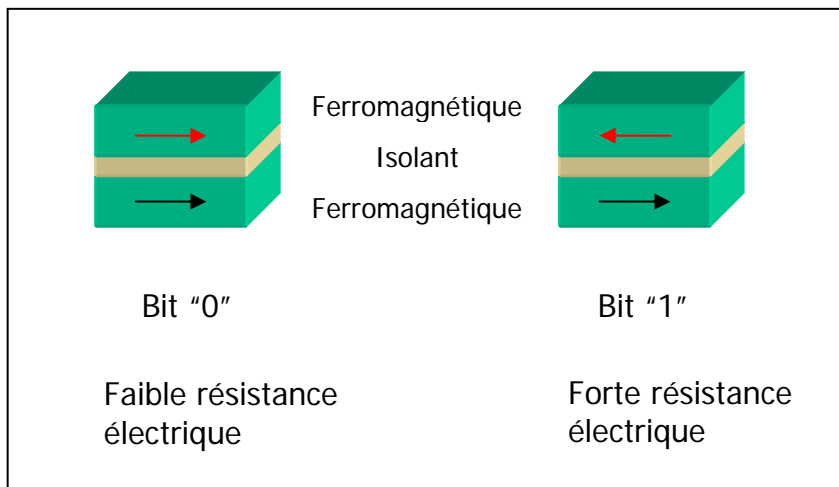


Figure I.1 : les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique. Une jonction tunnel magnétique est composée de deux couches ferromagnétiques séparées par un isolant ou un semi-conducteur. Les deux couches ferromagnétiques peuvent avoir leurs aimantations soit parallèles, la résistance entre ces deux couches est alors faible, soit antiparallèles et la résistance est alors élevée.

I.3.1 Condition de franchissement d'une barrière isolante : effet tunnel (Cohen-Tannoudji, Diu et al. 1998)

Considérons une barrière de potentiel telle qu'elle est schématisée dans la Figure I.2.

La fonction d'onde d'une particule doit vérifier l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t) \quad \text{Equation I.1}$$

On recherche des états stationnaires solutions de cette équation tels que :

$$\psi(x, t) = \varphi(x) \chi(t) \quad \text{Equation I.2}$$

On obtient alors :

$$\frac{i\hbar}{\chi(t)} \frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{1}{\varphi(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(x) \right] + V(x) \quad \text{Equation I.3}$$

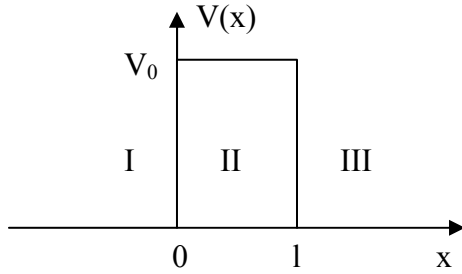


Figure I.2 : diagramme représentant une barrière tunnel rectangulaire. On distingue trois régions, celles avant et après la barrière, lorsque le potentiel est nul, et celle au niveau de la barrière de longueur l , lorsque le potentiel vaut V_0 .

Cette égalité n'est possible que si chacune des fonctions vaut une constante $E = \hbar\omega$. La solution de l'équation différentielle constituée par le membre de gauche donne :

$$\psi(x,t) = \varphi(x)e^{-i\omega t} \quad \text{Equation I.4}$$

Le membre de droite de l'équation différentielle peut s'écrire :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x) \right] \varphi(x) = E\varphi(x) \quad \text{Equation I.5}$$

et sa solution s'écrit :

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} + A'e^{-ikx} \quad \text{Equation I.6}$$

que l'on peut décomposer dans les trois régions I, II et III en :

$$\varphi_I(x) = A_1e^{ik_1x} + A_1'e^{-ik_1x} \quad \text{Equation I.7}$$

$$\varphi_{II}(x) = A_2e^{k_2x} + A_2'e^{-k_2x} \quad \text{Equation I.8}$$

$$\varphi_{III}(x) = A_3e^{ik_1x} + A_3'e^{-ik_1x} \quad \text{Equation I.9}$$

où

$$k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad \text{Equation I.10}$$

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad \text{Equation I.11}$$

Les conditions de raccordement permettent de calculer le coefficient de transmission de la barrière :

$$T = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \text{sh}^2[\sqrt{2m(V_0 - E)l / \hbar}]} . \quad \text{Equation I.12}$$

Considérons un électron d'énergie 1 eV rencontrant une barrière telle que $V_0 = 2 \text{ eV}$ et $l = 0,5 \text{ nm}$, on trouve $T = 0,14$. Donc un électron a une chance sur sept environ de franchir la barrière.

I.3.2 Le modèle de Jullière

Dans le modèle de Jullière (Jullière 1975), la magnétorésistance tunnel est due à la combinaison de deux effets :

- le franchissement de la barrière par effet tunnel
- l'asymétrie des densités d'états des bandes électroniques observée pour les deux directions de spin des électrons dans les couches ferromagnétiques.

En supposant que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, que la conduction s'effectue selon deux canaux correspondant aux deux directions de spin, et que le courant tunnel dans chaque canal est proportionnel au produit des densités d'états au niveau de Fermi dans les deux électrodes suivant la même direction de spin, on peut définir la magnétorésistance tunnel comme :

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{(D_1^\uparrow D_2^\uparrow + D_1^\downarrow D_2^\downarrow) - (D_1^\uparrow D_2^\downarrow + D_1^\downarrow D_2^\uparrow)}{D_1^\uparrow D_2^\downarrow + D_1^\downarrow D_2^\uparrow} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \quad \text{Equation I.13}$$

Dans cette expression :

- R_P et R_{AP} sont les résistances de la jonction lorsque les aimantations des électrodes sont respectivement parallèles et antiparallèles ;
- D_1^\uparrow (D_2^\uparrow) et D_1^\downarrow (D_2^\downarrow) sont les densités d'états au niveau de Fermi des électrodes 1(2) respectivement pour les directions de spin majoritaire (\uparrow) et minoritaire (\downarrow);
- P_1 et P_2 sont les polarisations en spin de chaque électrode, définies par :

$$P_i = \frac{D_i^\uparrow - D_i^\downarrow}{D_i^\uparrow + D_i^\downarrow}.$$

Equation I.14

Le mécanisme de la magnétorésistance tunnel est représenté schématiquement dans la Figure I.3. Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « up » et de spin « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin (Tisuan 2000). La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à la Figure I.3, dans le cas où les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (partie gauche de la Figure I.3). Les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes, le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est par conséquent faible. Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, donc le courant de spin est faible et la résistance est alors élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (partie droite de la Figure I.3), les électrons de spin « up » ou « down » sont majoritaires pour une électrode mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées et la résistance totale de la jonction est donc élevée. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs. Un facteur important est le contrôle de l'aimantation dans les deux électrodes magnétiques. On utilise généralement une architecture douce-dure, c'est-à-dire que l'une des couches magnétiques est magnétiquement dure (champ coercitif élevé) tandis que l'autre est magnétiquement douce (champ coercitif faible).

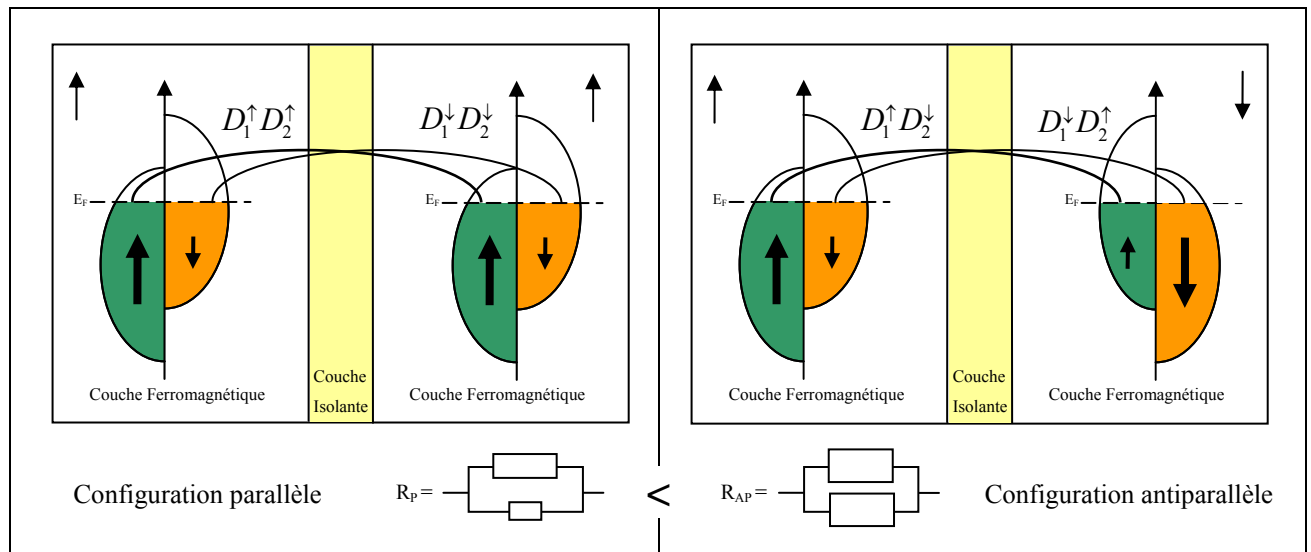


Figure I.3 : densités d'états des électrodes ferromagnétiques séparées par une couche isolante dans le cas où les aimantations sont parallèles (à gauche), et antiparallèles (à droite). On peut modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin. Dans la configuration parallèle, la résistance totale est faible alors que dans la configuration antiparallèle elle est élevée.

I.4 La polarisation en spin

L'équation I.13 montre que la magnétorésistance tunnel dépend de la polarisation en spin de chaque électrode. Elle est définie comme le degré d'asymétrie des densités d'états au niveau de Fermi pour le spin « up » et le spin « down » (Equation I.14). Dès lors, on serait tenté de penser qu'il s'agit d'une propriété intrinsèque du matériau. Or, les phénomènes de polarisation en spin sont extrêmement complexes et à ce jour aucun modèle ne permet d'unifier l'ensemble des résultats obtenus.

En effet, des expériences ont permis de montrer que la polarisation en spin d'une électrode dépend de l'interface ferromagnétique/isolant (De Teresa, Barthelemy et al. 1999). Le signe ou la valeur de la polarisation en spin d'une même électrode peut changer en fonction de la nature de la barrière. Par exemple, la polarisation en spin du cobalt dans des

jonctions tunnel est positive avec une barrière d'alumine, mais négative avec une barrière de titanate de strontium (De Teresa, Barthelemy et al. 1999).

Ainsi, parler de polarisation en spin d'un matériau n'a de sens que si l'on spécifie la nature de la barrière, voire même la nature de la seconde électrode. Pour compliquer encore les choses, la valeur de la polarisation dépend de la méthode de mesure, et également de la température. La détermination expérimentale de la polarisation en spin d'un matériau n'est donc pas aisée.

Pour comparer le degré de polarisation en spin de plusieurs matériaux il faut donc utiliser rigoureusement la même technique de mesure et les mêmes dispositifs (par exemple la même barrière, la même électrode supérieure etc.).

La polarisation en spin peut être mesurée sur le matériau par réflexion d'Andreev à l'aide d'une pointe supraconductrice, ou encore par mesure de conductance ou de magnétorésistance sur des jonctions. Notons qu'il existe également une autre technique, moins répandue, que nous ne détaillerons pas ici : la photoémission résolue en spin. Cette technique est très sensible à l'état de surface. Park et al. ont mis en évidence avec cette technique la demi-métallicité de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (Park, Vescovo et al. 1998).

I.4.1 Mesure de la conductance dans une jonction ferromagnétique / isolant / supraconducteur

Meservey et Tedrow (Meservey et Tedrow 1994) sont les premiers à avoir mesuré la polarisation de métaux ferromagnétiques dans une jonction ferromagnétique / isolant / supraconducteur. Lorsqu'on applique un champ magnétique à un supraconducteur, on lève la dégénérescence de la densité d'états, pour les deux directions de spin, par effet Zeeman, comme le montre la Figure I.4a. On obtient alors quatre pics, au lieu de deux, dans la courbe de conductance (Figure I.4b).

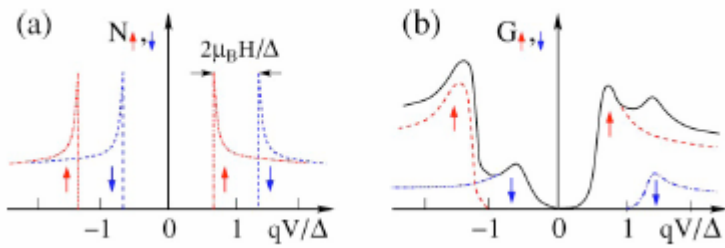


Figure I.4 : (a) éclatement Zeeman de la densité d'états BCS (Bardeen, Cooper et Schrieffer) en fonction de la tension appliquée, sous un champ magnétique. La dégénérescence de la densité d'états pour les deux directions de spin est levée en appliquant un champ magnétique au supraconducteur. (b) conductance à température finie. On observe alors quatre pics au lieu de deux du fait de la levée de dégénérescence. Source : (Zutic, Fabian et al. 2004)

En première approximation, la polarisation du matériau ferromagnétique s'exprime par (Seneor 2000) :

$$P = \frac{(G_4 - G_2) - (G_1 - G_3)}{(G_4 - G_2) + (G_1 - G_3)} \quad \text{Equation I.15}$$

où G_i est la conductance du pic d'indice i .

Les mesures devant être réalisées à basse température (supraconducteur), on ne peut donc pas connaître la polarisation à température ambiante.

Voici quelques valeurs de polarisation de métaux ou alliages ferromagnétiques obtenues par Moodera et al. (Moodera et Mathon 1999) à l'aide de jonctions tunnel du type : métal ferromagnétique / Al_2O_3 / Aluminium supraconducteur :

Ferromagnétique	Polarisation
Fe	44 %
Co	45 %
Ni	33 %
Ni ₈₀ Fe ₂₀	48 %
Co ₅₀ Fe ₅₀	51 %

Tableau I.1 : polarisation en spin de quelques matériaux ferromagnétiques (Mooodera et Mathon 1999). Les métaux de transition et leurs alliages ont des polarisations en spin généralement inférieures à 50 %.

Comme on le voit sur le Tableau I.1, les métaux de transition et leurs alliages donnent généralement des polarisations qui n'excèdent pas les 50 %. Nous verrons plus loin (I.5) qu'il existe d'autres types de matériaux offrant des polarisations bien plus élevées.

I.4.2 Mesure de la magnéto-résistance dans une jonction ferromagnétique / isolant / ferromagnétique

La polarisation en spin peut être déduite en première approximation à partir de la formule de Jullière (Equation I.13) dans une jonction ferromagnétique / isolant / ferromagnétique. Malheureusement, la polarisation en spin dépend de l'interface avec la barrière et de la nature de la barrière (De Teresa, Barthelemy et al. 1999). Par ailleurs, différents phénomènes de transport peuvent interférer dans la mesure. Ceci est dû, par exemple, au fait que l'interface n'est pas parfaite, qu'elle est diffuse ou rugueuse. Cette méthode de mesure présente cependant l'avantage d'être la plus proche des applications.

I.4.3 Réflexion d'Andreev

La méthode de mesure de la polarisation en spin par réflexion d'Andreev (Soulen, Byers et al. 1998; Upadhyay, Palanisami et al. 1998) consiste à appliquer une pointe

supraconductrice, de niobium par exemple, sur une couche mince du matériau dont on veut déterminer la polarisation en spin. Cette méthode ne fonctionne donc qu'à basse température.

Examinons le cas d'une couche non magnétique métallique de Cu (Figure I.5A). Un électron de spin « up », injecté dans le gap du supraconducteur, s'apparie avec un électron de spin opposé pour former une paire de Cooper. Comme le montre la densité d'états, il y a dans le cuivre des états disponibles pour le spin « down ». Un courant supraconducteur va donc pouvoir circuler, pour une tension inférieure au gap du supraconducteur. On observe alors une augmentation de la conductance pour des tensions inférieures au gap (Figure I.5B).

Dans le cas d'un matériau demi-métallique comme CrO_2 , on voit au niveau du diagramme de densité d'états (Figure I.5C) qu'il n'y a pas d'état accessible pour un électron de spin « down » et donc il n'y aura pas de courant supraconducteur. La conductance est alors faible pour des tensions inférieures au gap, comme le montre la Figure I.5D.

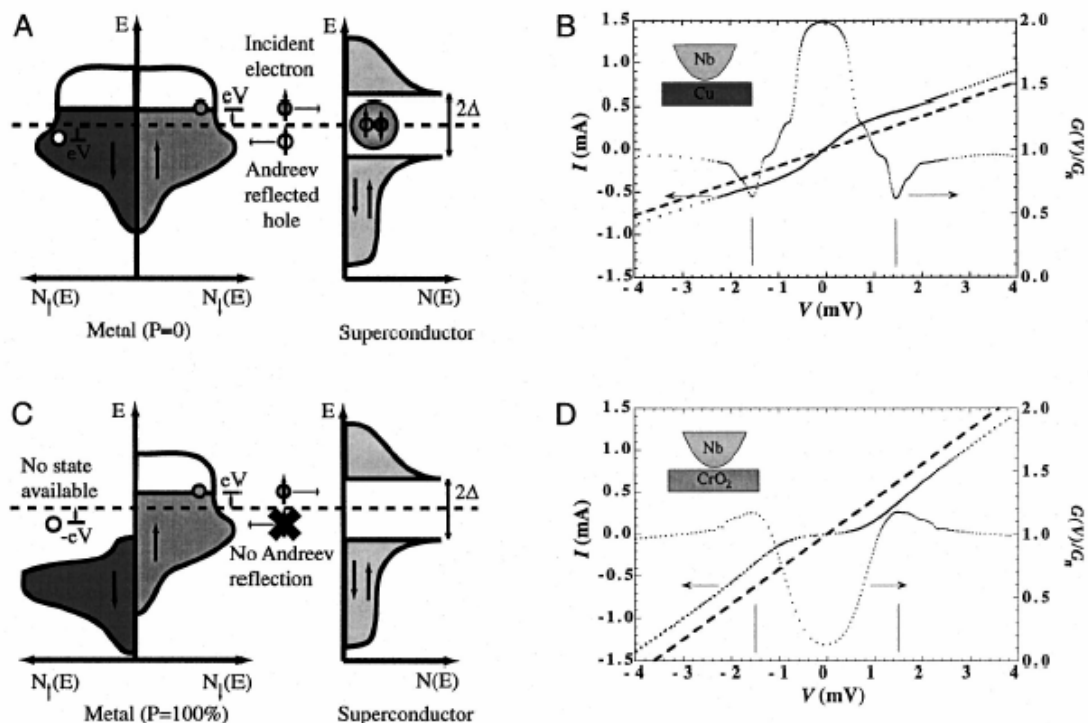


Figure I.5 : principe de la mesure de la polarisation en spin par réflexion d'Andreev. A) densité d'états pour un matériau non magnétique métallique comme le Cu, et densité I - 40

d'états du supraconducteur. Dans ce cas, il y a réflexion d'Andreev et un courant supraconducteur peut circuler, d'où l'augmentation de la conductance, pour des tensions inférieures au gap, observée dans la figure B. C) densité d'états pour un matériau demi-métallique comme CrO₂, et densité d'états du supraconducteur. Il n'y a pas de réflexion d'Andreev et il n'y a donc pas de courant supraconducteur. La conductance est alors faible pour des tensions inférieures au gap, comme observé dans la figure D. Source : (Soulen, Byers et al. 1998)

Soulen et al. ont adapté le modèle de conductance de Blonder et Tinkham (Blonder, Tinkham et al. 1982) au cas de matériaux polarisés en spin. Ils obtiennent à température nulle et à tension nulle :

$$\frac{1}{G_n} \frac{dI}{dV} = 2(1 - P_C) \quad \text{Equation I.16}$$

où G_n est la conductance pour un électron d'énergie supérieure au gap du supraconducteur et P_C est la polarisation.

Quelques valeurs déterminées par cette méthode sont rassemblées dans le Tableau I.2. Si l'on compare ces valeurs avec celles obtenues par la méthode de Meservey et Tedrow (cf. Tableau I.1) on se rend compte que les valeurs obtenues par ces deux méthodes sont très proches pour le Fe et le Co, mais l'on trouve un écart de 11 % pour la polarisation du Ni₈₀Fe₂₀. Ceci illustre bien le fait que la polarisation obtenue dépend fortement de la méthode utilisée pour la mesurer.

Les oxydes CrO₂ de structure rutile et la pérovskite La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ présentent des polarisations en spin bien plus élevées que les matériaux ferromagnétiques classiques : ce sont des demi-métaux. Ils font l'objet du prochain paragraphe.

Matériau	Polarisation
Fe	45 %
Co	42 %
Ni	45 %
Ni ₈₀ Fe ₂₀	37 %
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	78 %
CrO ₂	90 %

Tableau I.2 : polarisation en spin de quelques matériaux, mesurée par la méthode de la réflexion d'Andreev. Alors que la polarisation en spin des métaux de transition et de leurs alliages ne dépasse pas 50 %, d'autres matériaux comme CrO₂ et La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ possèdent des polarisations en spin plus importantes, ce sont des demi-métaux. (Soulén, Byers et al. 1998)

I.5 Les demi-métaux

I.5.1 Définition d'un demi-métal selon de Groot (1983)

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 (de Groot et al. 1983). Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » (Figure I.6). Nous verrons dans la partie I.5.3 que cette définition ainsi que le schéma C de la Figure I.6 sont incomplets car ils ne correspondent qu'à un type particulier de demi-métal. Les autres types de demi-métaux seront présentés plus loin.

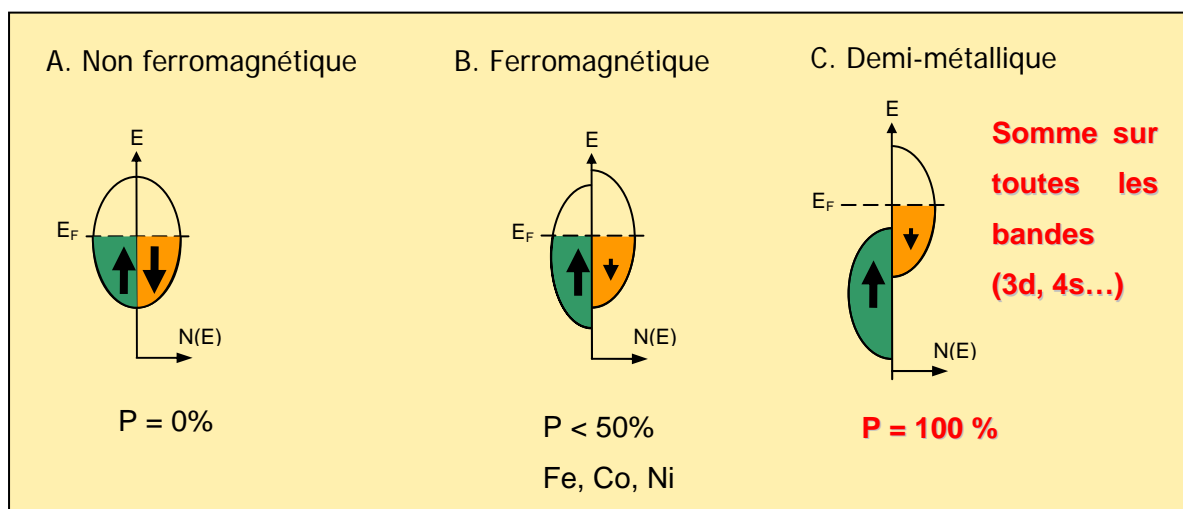


Figure I.6 : représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C). On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction. Nous verrons dans la partie I.5.3 qu'il existe d'autres types de demi-métaux que celui-ci.

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons « up » ou « down » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique.

Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

I.5.2 Quelques exemples de demi-métaux

Structure	Matériau	P à 5 K	M_S ($\mu_B/u.f.$)	T_C (K)	Références pour la polarisation
Rutile AO_2	CrO_2	96%	2	390	(Ji, Strijkers et al. 2001)
Spinelle AB_2O_4	Fe_3O_4	*	4	840	(Hu et Suzuki 2002)
Heuslers A_2MnB	Co_2MnSi	89%	5	985	(Sakuraba, Nakata et al. 2005)
Demi-Heuslers $AMnB$	$NiMnSb$	*	4	730	(Soulen, Byers et al. 1998)
Manganites $ABMnO_3$	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	95%		340	(Bowen, Bibes et al. 2003)
SC magnétiques dilués	$(Ga,Mn)As$	85%		110	(Braden, Parker et al. 2003)
Double pérovskite	Sr_2FeMoO_6	85%	4	415	(Bibes, Bouzouane et al. 2003)

*Tableau I.3 : quelques exemples de demi-métaux avec leur structure, leur polarisation en spin mesurée, leur aimantation à saturation et leur température de Curie. La polarisation en spin est proche de 100 % à basse température et l'on espère obtenir une forte polarisation en spin à température ambiante lorsque la température de Curie est très élevée. Certains demi-métaux (type I et II, cf. I.5.3) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr. * : résultats non concluants*

On peut remarquer tout d'abord que les matériaux du Tableau I.3 ne paraissent pas avoir grand-chose en commun au niveau de leur structure cristallographique, alors qu'ils sont tous demi-métalliques. Nous verrons plus loin que les mécanismes à l'origine de leur demi-métallicité sont multiples.

De plus, les demi-métaux dont on a pu mesurer une polarisation proche de 100 % sont peu nombreux. Cela est dû, d'une part à des difficultés expérimentales de synthèse des matériaux, et d'autre part à des difficultés de mesure de la polarisation. Beaucoup de demi-métaux (type I et II, cf. la partie suivante) ont la particularité d'avoir une aimantation égale à un nombre entier de magnétons de Bohr. Cela se comprend assez facilement en regardant le schéma précédent. En effet, $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ est entier. Or, dans l'exemple de la Figure I.6, n_{\uparrow} est entier car tous les états sont occupés, donc n_{\downarrow} est aussi entier. L'aimantation, qui se calcule par la formule $M_S = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \mu_B$, est donc bien égale à un nombre entier de magnétons de Bohr.

Enfin, on remarque que certains demi-métaux ont des températures de Curie plus élevées que d'autres. Les demi-métaux dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante sont plus intéressants pour les applications. En effet, la perte de l'ordre ferromagnétique s'accompagne d'une décroissance de la polarisation (Choy, Chien et al. 1999). Certains demi-métaux, comme la magnétite, offrent des températures de Curie très élevées, mais posent des problèmes d'élaboration sous forme de couches minces, par exemple à cause de phases parasites.

Nous avons choisi la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, matériau dont la demi-métallicité a été montrée expérimentalement à basse température (Bibes, Bouzehouane et al. 2003), et qui offre une température de Curie intéressante de 415 K.

I.5.3 Classification des demi-métaux selon Coey (2002)

Nous présentons ici la classification des demi-métaux proposée par Coey et Venkatesan (Coey et Venkatesan 2002). Ils distinguent cinq types de demi-métaux, et pour chaque type, une famille A correspondant à une conduction par les électrons « up » et une famille B correspondant à une conduction par les électrons « down ».

Type I : dans ce cas, soit l'hybridation des niveaux 4s avec les états 2p de l'oxygène fait se déplacer les niveaux 4s au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation p-d fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande 4s. Le type IA n'a que des électrons « up » au niveau de Fermi, comme CrO_2 et NiMnSb , et le type IB, des électrons « down », comme $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Type II : dans ce cas et contrairement au type I, les électrons sont localisés et la conduction se fait par saut (hopping) d'un site à l'autre avec le même spin. La magnétite est de type IIB.

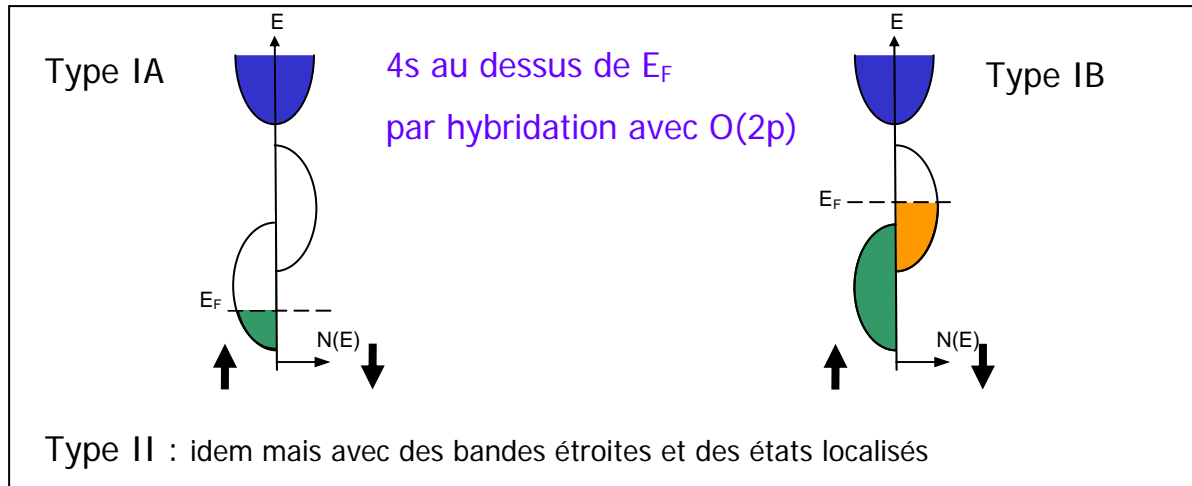


Figure I.7 : densité d'états d'un demi-métal de type I ou II. Les demi-métaux de type II se distinguent de ceux de type I par le fait que la bande d est suffisamment resserrée pour que les électrons soient localisés. Les demi-métaux de type A ont une conduction par les électrons « up » et ceux de type B par les électrons « down ».

Type III : les électrons « up » au niveau de Fermi sont localisés et les « down » délocalisés ou vice-versa. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de manière significative à la conduction, du fait d'une grande différence de masses effectives entre les électrons « up » et « down ». $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ est de type IIIA car ce sont les électrons « up » qui contribuent à la conduction.

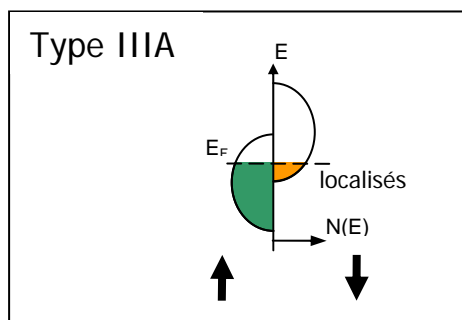


Figure I.8 : densité d'états d'un demi-métal de type IIIA. Il est de type IIIA car il y a des états disponibles au niveau de Fermi pour le spin « up » et le spin « down », mais les électrons de spin « down » sont ici localisés ce qui fait que ce sont les électrons « up » qui participent à la conduction.

Type IV : il concerne les semi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre par exemple les électrons de spin « down » et les trous de spin « up ». $Tl_2Mn_2O_7$ est de type IVB, il s'agit pour l'instant du seul semi-métal ferromagnétique connu. Un semi-métal, comme le bismuth ou le graphite, est généralement non magnétique et possède un nombre faible et égal d'électrons et de trous du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

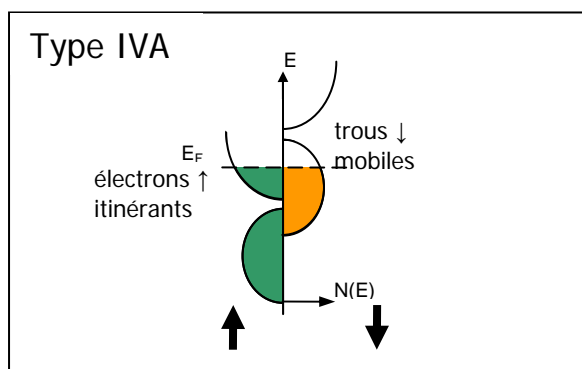


Figure I.9 : densité d'états d'un demi-métal de type IVA. Le type IV concerne les demi-métaux semi-métalliques. Les électrons de spin « up » sont ici itinérants et ceux de spin « down » sont localisés.

Type V : il concerne les semiconducteurs magnétiques, comme $(GaMn)As$, pour lequel les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui crée par exemple des trous de spin « down ». EuO et $GaN:Mn$ sont de type VA et $SnO_2:Fe$ de type VB. Un semiconducteur magnétique peut être un demi-métal si l'une de ces trois conditions est réunie : les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin.

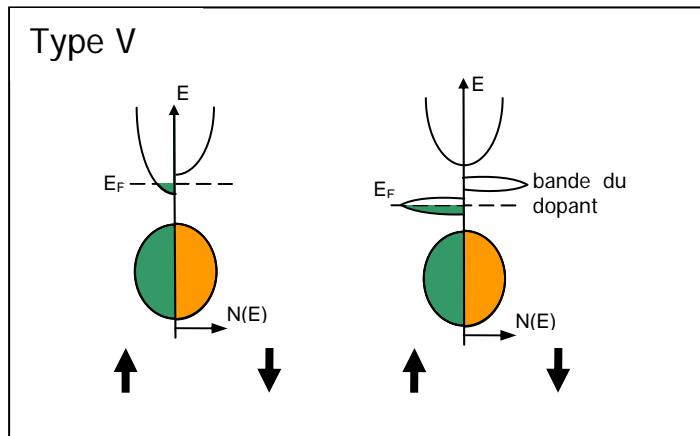


Figure I.10 : deux types de densité d'états d'un demi-métal de type VA. Il concerne les semiconducteurs magnétiques, comme le combe (GaMn)As. A gauche, les bandes de conduction sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « down ». A droite, les bandes du dopant sont décalées pour les deux directions de spin, et le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « down ».

En conclusion, il faut retenir qu'un demi-métal peut très bien avoir des états au niveau de Fermi pour les deux directions de spin, mais que dans ce cas les électrons d'une des deux directions de spin doivent être localisés. Un demi-métal n'a donc pas forcément une densité d'états demi-métallique comme celle donnée dans la Figure I.6C, c'est-à-dire caractérisée par un gap au niveau de Fermi pour l'une des directions de spin. Un demi-métal n'a pas non plus forcément une conduction de type métallique, elle peut être aussi de type semi-conducteur, ou non métallique (hopping).

I.5.4 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin

Dans ce paragraphe, nous allons montrer quel est l'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin. Intéressons-nous au cas des jonctions tunnel magnétiques, dans le cas où les deux électrodes sont des électrodes ferromagnétiques classiques (non demi-métalliques) et dans le cas où ces deux électrodes ferromagnétiques sont demi-métalliques.

Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « up » et de spin « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin (Tisuan 2000). La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à la Figure I.11 : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (Figure I.11A), les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal est faible. Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin. La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible.

Dans la configuration antiparallèle (Figure I.11B), les électrons de spin « up » ou « down » sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.

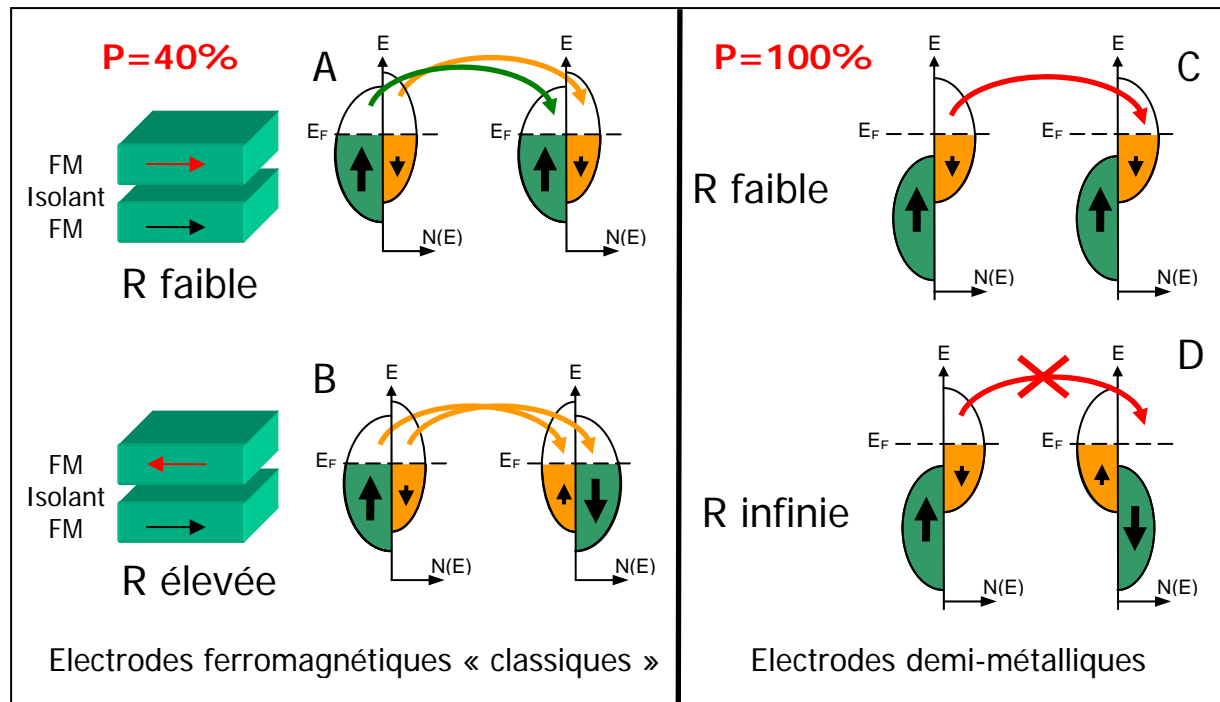


Figure I.11 : diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40 %, et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %. Les densités d'états sont représentées pour des électrodes ferromagnétiques « classiques », et pour des électrodes demi-métalliques, dans le cas où les deux électrodes ont leurs aimantations soit parallèles soit antiparallèles. Dans le cas parallèle, on observe une résistance faible entre les deux électrodes pour les deux types de matériaux, « classiques » ou demi-métalliques. Cependant, dans le cas antiparallèle, la résistance devient élevée dans le cas du ferromagnétique « classique » alors qu'elle devient infinie (en théorie) dans le cas du demi-métal. La magnétorésistance est donc infinie en théorie dans le cas des électrodes demi-métalliques.

Dans le cas où les deux électrodes sont demi-métalliques, et en configuration parallèle (Figure I.11C), il existe un canal de spin permettant le passage des électrons. La résistance est donc faible. Par contre, dans le cas d'une configuration antiparallèle (Figure I.11D), il n'y a aucun courant de spin car il n'y a pas d'état disponible soit au départ, soit à l'arrivée. La résistance est alors infinie en théorie. Ainsi, dans le cas d'un demi-métal, on s'attend en

théorie à une magnétorésistance tunnel infinie (le paragraphe I.5.5 montrera que cela est loin d'être le cas en pratique).

Le modèle de Jullière (I.3.2) montre que l'amplitude de la magnétorésistance tunnel est liée à la polarisation en spin des électrodes. Or les éléments magnétiques utilisés jusqu'à présent, comme le Ni, Co, Fe et CoFe, présentent des polarisations qui ne dépassent pas les 50 %.

Une solution pour avoir une polarisation plus importante et par conséquent une magnétorésistance élevée est d'utiliser des oxydes ferromagnétiques à caractère demi-métallique, pour lesquels le niveau de Fermi passe au cœur d'une bande d'énergie dans l'une des directions de spin et passe par un gap d'énergie dans l'autre direction. Il n'y a alors qu'une seule population de spin au niveau de Fermi, donnant ainsi une polarisation de 100 %.

La recherche s'est d'abord orientée vers des manganites du type $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A=Ca, Sr, Ba$). Les jonctions à base de ces manganites présentent une très forte magnétorésistance à basse température (Bowen, Bibes et al. 2003), mais l'inconvénient majeur est que cette magnétorésistance décroît rapidement lorsque la température augmente, devenant déjà négligeable en dessous de la température de Curie (360 K). Sachant que la température de fonctionnement des dispositifs électroniques peut atteindre 150 à 180 °C, cette décroissance empêche toute application, même à température ambiante.

L'oxyde Sr_2FeMoO_6 est un demi-métal dont la température de Curie est relativement élevée, 415 K, ce qui laisse entrevoir des applications possibles à température ambiante.

L'objectif ultime du projet est d'obtenir une jonction tunnel magnétique à partir de couches de Sr_2FeMoO_6 , et avec une magnétorésistance tunnel élevée à température ambiante.

I.5.5 Jonctions tunnel magnétiques à base de demi-métaux : état de l'art

Plusieurs dispositifs à base de demi-métaux ont été réalisés depuis une dizaine d'années. Les premières jonctions tunnel magnétiques à base de manganite demi-métallique ont été réalisées par Lu, Li et al. (Lu, Li et al. 1996) en utilisant des manganites ferromagnétiques

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) séparées par une barrière isolante de SrTiO_3 . Ces jonctions du type LSMO / SrTiO_3 / LSMO ont permis d'obtenir une magnétorésistance tunnel de 85 % à 5 K. Bowen, Bibes et al. ont amélioré les résultats en 2003 de manière significative puisqu'ils ont obtenu une magnétorésistance de 1900 % (Bowen, Bibes et al. 2003). La polarisation en spin du LSMO est évaluée à 95 %, mais la magnétorésistance tunnel disparaît à 150 K et est donc inexistante à température ambiante. Une électrode de LSMO a été remplacée par du Co (De Teresa, Barthelemy et al. 1999). Ces résultats ont permis de montrer que la polarisation en spin d'une électrode dépend de la nature de l'isolant et de l'interface. En effet, les auteurs obtiennent une polarisation du Co positive lorsque l'isolant est Al_2O_3 , (magnétorésistance de 10 % à 40 K) mais négative lorsque l'isolant est SrTiO_3 (magnétorésistance de -30% à 40 K). Un autre dispositif à base de manganite a été étudié par Jo, Mathur et al. (Jo, Mathur et al. 2000). Ils ont obtenu une polarisation en spin du $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ de 86 % à 77 K sur des jonctions $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ / NdGaO_3 / $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Des oxydes de structure spinelle ont aussi été envisagés, soit comme électrodes dans le système Fe_3O_4 / MgO / Fe_3O_4 (Li, Gupta et al. 1998), soit comme électrode et comme barrière dans le système Fe_3O_4 / CoCr_2O_4 / LSMO (Hu et Suzuki 2002). Dans ces systèmes, une faible magnétorésistance tunnel a été observée à température ambiante. Une magnétorésistance de -25 % à 50 K a été obtenue avec des jonctions tunnel du type Fe_3O_4 / CoCr_2O_4 / LSMO. La polarisation de Fe_3O_4 a été évaluée à -39 % à 50 K, ce qui est assez loin de ce que l'on peut attendre d'un demi-métal.

Des alliages d'Heusler ont également été intégrés dans des jonctions tunnel magnétiques. On peut citer Co_2MnSi qui a été intégré dans une jonction Co_2MnSi / Al-O / $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$. Une magnétorésistance de 159 % à 2 K est obtenue, et la polarisation en spin de Co_2MnSi est évaluée à 89 % à 2 K (Sakuraba, Nakata et al. 2005). La magnétorésistance à température ambiante est de 70 %.

Enfin, des oxydes de structure double pérovskite ont été envisagés. Ainsi, des jonctions tunnel du type $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3/\text{Co}$ ont été réalisées par nanoindentation (Bibes,

Bouzehouane et al. 2003). La polarisation du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est alors évaluée à 85 % à 4 K (cf. I.6.6).

Toutes ces études ont permis de montrer qu'il est possible de réaliser des couches minces avec une polarisation en spin proche de 100 %. Cependant, la magnétorésistance tunnel devient presque nulle à température ambiante, ce qui pose un problème pour les applications. La magnétorésistance tunnel décroît bien plus vite que l'aimantation de la couche, peut être à cause de phénomènes de perte d'aimantation aux interfaces (Pierce, Celotta et al. 1982; Moodera, Nowak et al. 1998). Il est donc nécessaire de choisir des demi-métaux avec une température de Curie bien supérieure à la température ambiante, comme c'est le cas du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ou du Fe_3O_4 . Mais l'on voit que même avec de tels matériaux, il est difficile d'obtenir de la magnétorésistance tunnel à température ambiante, sans doute parce que la croissance de ces matériaux n'est pas bien contrôlée et que les propriétés des dépôts sont bien éloignées de celles du matériau massif. On peut également supposer que la température de Curie au niveau de l'interface est inférieure à celle du massif.

I.6 Le demi-métal $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

I.6.1 Synthèse et structure cristallographique de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ a été étudié pour la première fois sous forme de poudre dans les années 1970 (Nakagawa 1968). Si beaucoup d'études sur des échantillons massifs ont été publiées, celles-ci ne s'attardent pas beaucoup sur les conditions de préparation de ce composé et sur les mécanismes des réactions mises en jeu.

La synthèse de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est généralement réalisée à partir d'un mélange stoechiométrique de SrCO_3 , Fe_2O_3 , et MoO_3 chauffé à 900 °C sous air. Cette poudre est ensuite pressée. La pastille est recuite à 1200 °C sous Ar/H_2 ou N_2/H_2 selon les auteurs.

Les publications présentent en général des variantes de ce protocole, avec à chaque fois des durées de recuit et des compositions d'atmosphères différentes (Kobayashi, Kimura et al.

1998; Niebieskikwiat, Sanchez et al. 2000; Ritter, Ibarra et al. 2000; Yamamoto, Liimatainen et al. 2000; Balcells, Navarro et al. 2001; Fang, Wu et al. 2001; Greneche, Venkatesan et al. 2001; Moreno, Gayone et al. 2001; Navarro, Balcells et al. 2001; Kim, Lee et al. 2002; Goko, Endo et al. 2003; Linden, Karppinen et al. 2003; Liu, Rao et al. 2003; Sakuma, Taniyama et al. 2003; Sharma, Berenov et al. 2003; Klencsar, Nemeth et al. 2004; Park, Han et al. 2004; Wang et Sui 2004). On observe souvent une grande dispersion des résultats qui s'explique sans doute par un contrôle insuffisant des conditions de préparation ou par une méconnaissance de leur importance. Les paramètres critiques sont le dosage initial des réactifs, ainsi que la durée, la température et la nature de l'atmosphère du recuit. Des divergences sont observées en diffraction des rayons X (présence ou absence de phases parasites) ou en mesurant la conductivité en fonction de la température, l'aimantation ou encore la magnéto-résistance.

Plus récemment, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ a été synthétisé par chimie en solution (Retuerto, Alonso et al. 2004; Yuan, Zhu et al. 2004). $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans l'acide citrique en quantités stoechiométriques. La solution est évaporée afin d'obtenir une résine organique. Cette résine est ensuite séchée à 120 °C puis décomposée à 600 °C pendant 12 h, et enfin à 800 °C pendant 2 h, à l'air. Ce traitement permet d'obtenir des précurseurs très réactifs qui sont finalement chauffés à 1200 °C pendant 12 h sous un flux d' H_2/Ar (1 % / 99 %) pour obtenir $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Cette méthode fournit d'après les auteurs (Retuerto, Alonso et al. 2004) de meilleurs résultats que la première méthode. L'aimantation obtenue est de 3.97 μ_B /unité de formule (u.f.) à 5 K, ce qui est proche de la valeur théorique de 4 μ_B /u.f.. De plus le taux de désordre Fe/Mo est très faible (cf. I.6.3). Le désordre Fe/Mo correspond à la présence d'atomes de Fe sur des sites de Mo et vice-versa. On recherche un taux de désordre le plus faible possible car il a été prédit que $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ très désordonné n'est plus demi-métallique (Saha-Dasgupta et Sarma 2001). Le composé obtenu par ces deux méthodes a pour formule $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et possède une structure double pérovskite de formule générale $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$. Celle-ci peut être décrite par l'empilement de deux mailles pérovskite, ABO_3 et $\text{AB}'\text{O}_3$. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ cristallise dans le groupe d'espace tétragonal $I4/mmm$, avec un paramètre a de 0,557 nm et c de 0,790 nm (Chmaissem, Kruk et al. 2000). Les positions des atomes sont données dans l'annexe C.

L'agencement des atomes est représenté dans une maille pseudo-cubique (Figure I.12), plus simple à visualiser. Les axes a et b du groupe tétragonal sont parallèles aux diagonales de la base de la maille pseudo-cubique ; l'axe c est identique. On remarque sur la Figure I.12 l'alternance des atomes de Fe et de Mo le long des trois axes.

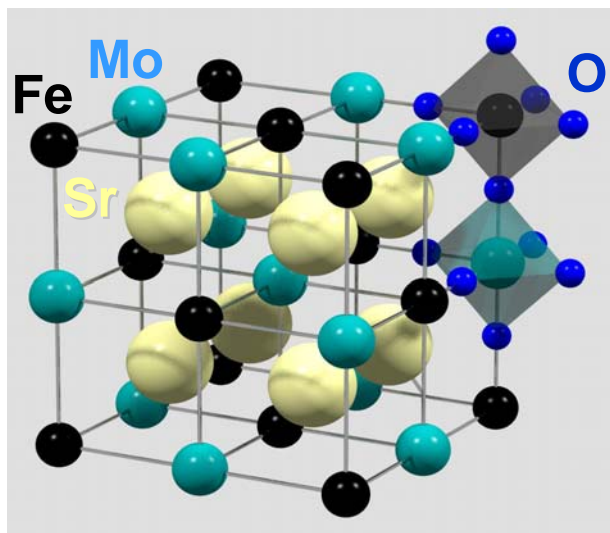


Figure I.12 : maille pseudo-cubique de Sr_2FeMoO_6 . Les atomes de Sr sont en jaune, ceux de Fe en noir, ceux de Mo en turquoise et ceux d'O en bleu. Les atomes d'O forment des octaèdres autour des atomes de Fe et de Mo. On remarque l'alternance des atomes de Fe et de Mo le long des trois axes. Source : N. Auth

I.6.2 Propriétés électroniques

La conductivité électrique de Sr_2FeMoO_6 s'explique de manière simple par une délocalisation électronique au niveau des atomes de Mo ou de Fe, qui conduit à une valence mixte schématisée par un équilibre entre les configurations $Mo^{5+}-Fe^{3+}$ et $Mo^{6+}-Fe^{2+}$.

En supposant une interaction antiferromagnétique entre le spin 5/2 du fer et le spin 1/2 du molybdène, on s'attend à un moment de $4 \mu_B/u.f.$, valeur entière caractéristique d'un demi-métal de type I (cf. I.5.3). Des calculs (Kobayashi, Kimura et al. 1998) ont en effet prédit la demi-métallicité de ce matériau, ce qui a été confirmé expérimentalement (Bibes, Bouzehouane et al. 2003). La Figure I.13 donne les densités d'états de Sr_2FeMoO_6 pour

les spin « up » (b) et « down » (c) et sommée sur le spin (a). Les bandes 3d du Fe, 4d du Mo et 2p de l'O sont représentées. On remarque que pour le spin « down » le niveau de Fermi se trouve dans une bande d'énergie constituée par les niveaux t_{2g} du Fe et du Mo et la bande 2p de l'O. Pour le spin « up », le niveau de Fermi se trouve dans un gap, entre les électrons e_g du Fe et les électrons t_{2g} du Mo, ce qui met en évidence la demi-métallicité.

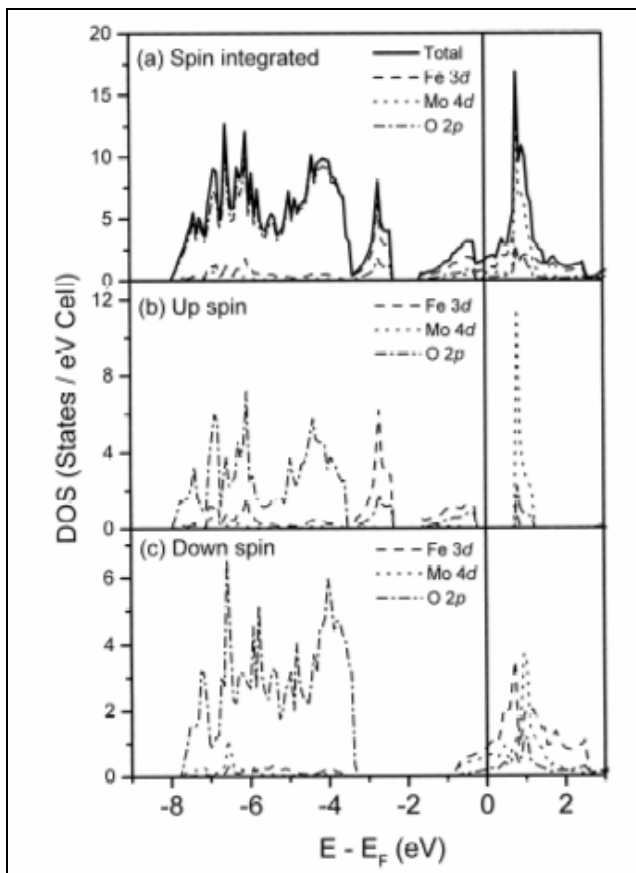


Figure I.13 : densité d'états de Sr_2FeMoO_6 calculée dans l'approximation GGA (generalized gradient approximation), pour la bande 3d du Fe, 4d du Mo, 2p de l'O, a) sommée sur le spin, b) spin « up », c) spin « down ». On remarque que le niveau de Fermi passe par des bandes d'énergie pour le spin « down » et par un gap pour le spin « up », d'où la demi-métallicité. Source : (Kobayashi, Kimura et al. 1998)

I.6.3 Défauts d'antisite Fe/Mo

La structure de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est constituée de l'empilement de deux mailles pérovskite, les atomes de Fe et de Mo étant ordonnés suivant trois axes. Un désordre Fe/Mo peut donc se produire, il s'agit de défauts d'antisite. La concentration d'antisite est définie comme la fraction d'atomes de Fe qui, au lieu d'être entourée par six atomes de Mo, est entourée par six atomes de Fe.

Dans une vision simpliste et sans défauts d'antisite, l'aimantation de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ de $4 \mu_B/\text{u.f.}$ s'explique par le fait que les atomes de Fe et de Mo ont une aimantation antiparallèle, et que le Fe contribue à hauteur de $5 \mu_B$ et le Mo à hauteur de $1 \mu_B$. $5 \mu_B$ moins $1 \mu_B$ vaut donc $4 \mu_B$. Si l'on permute un site de Fe avec un site de Mo, on peut imaginer que l'atome de Fe permuté s'alignera antiparallèlement par rapport aux autres atomes de Fe, comme c'est le cas dans SrFeO_3 . On perd donc deux fois $5 \mu_B$. L'atome de Mo permuté aura son aimantation retournée. On gagne donc deux fois $1 \mu_B$. Au total, on perd deux fois $5 \mu_B$ et on gagne deux fois $1 \mu_B$, on en déduit une perte d'aimantation de $8 \mu_B$ (car $-10 + 2 = -8$). Cela conduit à une aimantation à saturation égale à $M_s = 4 - 8 \text{ AS}$ où AS est la concentration d'antisite. De manière plus rigoureuse, cette variation de l'aimantation en fonction de la concentration d'antisite peut être calculée en utilisant une simulation de Monte Carlo (Ogale, Ogale et al. 1999). Les auteurs en déduisent également une réduction de la température de Curie de $300 \text{ K} \times \text{AS}$. La relation $M_s = 4 - 8 \text{ AS}$ décrit correctement les valeurs expérimentales (Balcells, Navarro et al. 2001; Navarro, Balcells et al. 2001; Sakuma, Taniyama et al. 2003). L'effet de la variation de la température de frittage de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sur l'aimantation a été corrélé à une variation de l'amplitude du pic de surstructure (101) en diffraction des rayons X. Dans une maille idéale (ordonnée) de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ les plans (101) sont des plans soit de Fe soit de Mo, comme indiqué par la Figure I.14 qui montre l'empilement des atomes. Dans une structure désordonnée, dans laquelle les positions des atomes de Fe et de Mo sont réparties aléatoirement, le pic de surstructure (101) est éteint, alors qu'il sera visible dans une maille ordonnée.

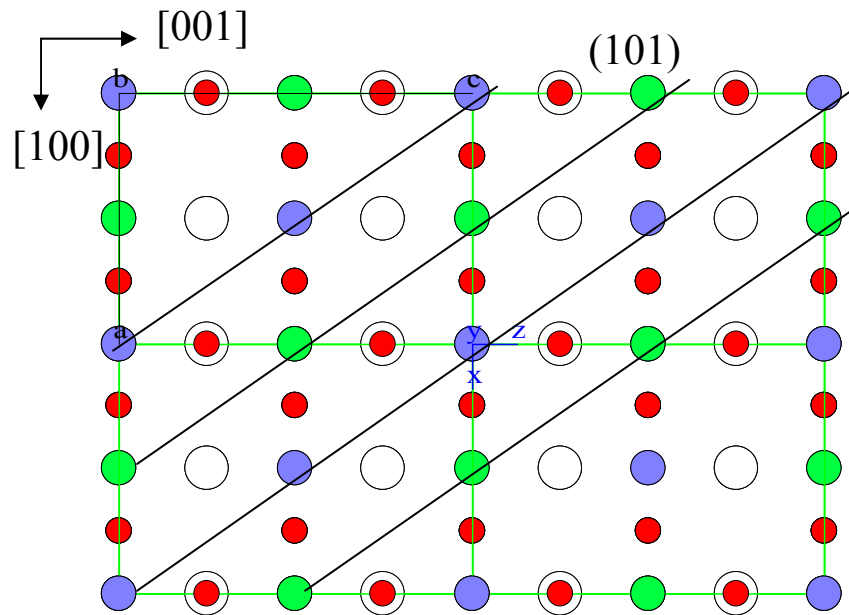


Figure I.14 : schéma suivant la projection $[010]$ de l'empilement des atomes dans Sr_2FeMoO_6 . Les atomes de Sr sont en blanc, ceux de Fe en bleu, ceux de Mo en vert et ceux d'O en rouge. Les lignes noires indiquent les plans de surstructure (101).

La concentration d'antisite est obtenue (Balcells, Navarro et al. 2001) à partir des diagrammes de diffraction des rayons X en opérant une analyse par la méthode de Rietveld quantitative ou encore, de manière très approximative, en évaluant l'intensité du pic de surstructure par rapport à celles des pics de structure, par exemple le rapport des intensités du pic (101) (pic de surstructure) sur la somme des intensités des pics (200) et (112) (pics de structure).

Les auteurs obtiennent la Figure I.15, qui montre des diffractogrammes pour du Sr_2FeMoO_6 synthétisé à différentes températures :

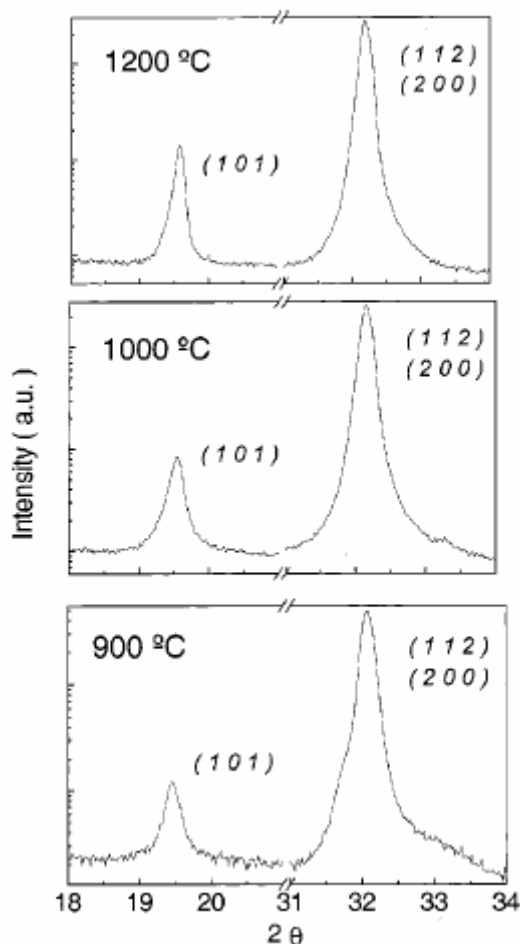


Figure I.15 : diffractogrammes obtenus pour du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ synthétisé à différentes températures. Ces diffractogrammes montrent le pic de surstructure (101) qui consiste en une alternance de plans Fe et de plans Mo, et les pics (200) et (112). On observe que le rapport entre l'intégrale du pic de surstructure et celle des pics (200) et (112) augmente avec la température du recuit, ce qui indique que le désordre Fe/Mo diminue lorsque la température du recuit augmente de 900 °C à 1200 °C. Source : (Balcells, Navarro et al. 2001)

On observe sur cette figure que l'intensité du pic de surstructure (101) décroît avec la température de recuit.

Pour Ll. Balcells et al. (Balcells, Navarro et al. 2001), de petites variations dans les températures de recuit peuvent modifier le désordre Fe/Mo, ce qui a un impact important sur l'aimantation à saturation. La Figure I.16 montre l'aimantation à saturation à 10 K et

30 kOe en fonction de la concentration d'antisite, pour différentes températures de recuit. On observe que l'aimantation décroît avec la température de recuit. La variation de l'aimantation en fonction de la concentration d'antisite est quasiment linéaire et correspond bien avec la relation : $M_s = 4 - 8 AS$ où AS est la concentration d'antisite.

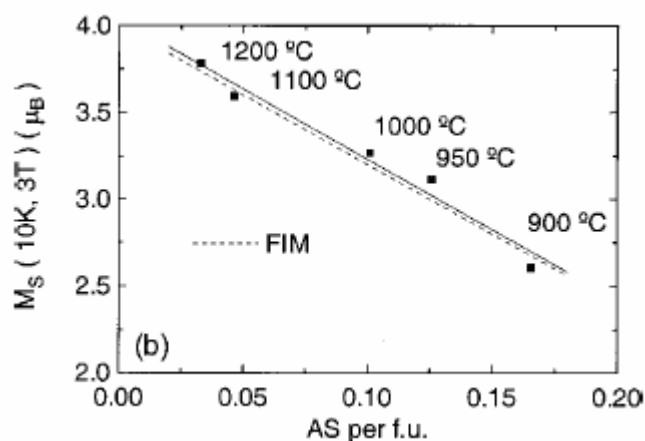


Figure 1.16 : aimantation à saturation à 10 K et 30 kOe en fonction de la concentration d'antisite. La ligne continue est un ajustement linéaire des données expérimentales. La ligne pointillée représente le modèle dénommé « FIM » (ferrimagnétique). Il correspond à la relation : $M_s = 4 - 8 AS$ où AS est la concentration d'antisite. On observe que l'accord entre ce modèle et l'expérience est très bon. Source : (Balcells, Navarro et al. 2001)

Le désordre Fe/Mo influence donc l'aimantation, la température de Curie, mais aussi la polarisation en spin. En effet, des calculs *ab initio* de structure de bande par la méthode LMTO (linear muffin-tin orbital) prédisent que Sr_2FeMoO_6 très désordonné n'est plus demi-métallique (Saha-Dasgupta et Sarma 2001). Cela est dû au fait que le gap présent pour le spin « up » entre les états Fe e_g et les états Mo t_{2g} devient nul.

D'après une simulation de Monte Carlo (Ogale, Ogale et al. 1999), les lacunes d'oxygène font également décroître l'aimantation, d'après les auteurs, de manière aussi brutale que le désordre Fe/Mo. Des calculs dans le formalisme FLAPW (full potential linearized augmented plane wave) montrent que pour obtenir une réduction de l'aimantation de 1

μ_B /u.f. il faut soit une concentration d'antisite de 15 %, soit une concentration de défaut en oxygène de 8,5 % (Stoeffler et Colis 2006). Stoeffler et al. montrent également que les lacunes d'oxygène peuvent supprimer la demi-métallicité.

I.6.4 Degrés d'oxydation du Fe et du Mo

La formule Sr_2FeMoO_6 conduit aux valences +2 ou +3 pour le Fe et +6 ou +5 pour le Mo. Des études ont été menées pour essayer de déterminer les valences respectives du Fe et du Mo. Des mesures Mössbauer ont été réalisées avec une source de ^{57}Co (Linden, Yamamoto et al. 2000; Sakuma, Taniyama et al. 2003; Klencsar, Nemeth et al. 2004) et avec une source de $^{57}CoRh$ (Balcells, Navarro et al. 2001; Greneche, Venkatesan et al. 2001; Kim, Lee et al. 2002). Une majorité d'études semble montrer l'existence de deux contributions pour le Fe (Linden, Yamamoto et al. 2000; Balcells, Navarro et al. 2001), avec parfois une contribution supplémentaire due à du Fe non magnétique (Algarabel, Morellon et al. 2001). L'observation de deux sextuplés hyperfins décalés indique la présence de deux sites de Fe avec presque la même coordination : le premier correspond à du Fe en position normale, et le second correspond à des configurations du Fe en position de défaut, lorsqu'un atome de Fe occupe un site du Mo. Les paramètres hyperfins sont intermédiaires entre ceux de Fe^{3+} et de Fe^{2+} , faisant penser à une valence mixte $Fe^{2,5+}$. Deux études montrent l'existence de parois d'antiphase, détectées par spectroscopie Mössbauer (Greneche, Venkatesan et al. 2001; Linden, Karppinen et al. 2003). Ces parois d'antiphase contribuent à la réduction de l'aimantation.

Des mesures de XMCD (X-ray magnetic circular dichroism) ont été réalisées sur du Sr_2FeMoO_6 massif, soit un monocristal, soit des poudres frittées, par deux groupes. Le premier groupe (Ray, Kumar et al. 2001) obtient une valence du Fe de +3, ce qui est en contradiction avec les mesures Mössbauer. Il obtient un moment négligeable du Mo, ce qui est en contradiction avec les mesures de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire, cf. II.2.4). Il est possible que l'absence de moment sur le Mo soit due à un manque de sensibilité. Ray et al. montrent cependant que la présence de désordre Fe/Mo est

responsable de la chute de l'aimantation totale. Le dichroïsme obtenu sur le seuil L_3 du Fe est environ de 16 %. Le second groupe (Besse, Cros et al. 2002) obtient, sur un monocristal de Sr_2FeMoO_6 , une valence mixte du Fe, 66 % de Fe^{2+} et 34 % de Fe^{3+} , comme le montre la Figure I.17. Dans cette figure, la ligne continue montre le spectre d'absorption X. On observe deux pics pour le seuil L_3 et deux pics pour le seuil L_2 . Le dédoublement de ces pics est dû à la présence de Fe^{2+} et de Fe^{3+} . Des calculs de multiplet permettent d'évaluer leur contribution respective, ils sont représentés dans la figure par des pointillés.

Le moment de spin pour le Fe et le Mo est de $+3,05$ et $-0,32 \mu_B$ respectivement, et aucun moment orbital n'est décelé pour les seuils $L_{2,3}$ du Fe et du Mo. Le dichroïsme sur le seuil L_3 du Fe est de 60 % environ (Figure I.18). La Figure I.18 montre l'absorption X, mesurée à l'ESRF sur la ligne ID-8, sur un monocristal de Sr_2FeMoO_6 au seuil $L_{2,3}$ du Fe, avec une polarisation gauche σ^+ et droite σ^- , et montre le dichroïsme au seuil $L_{2,3}$ du Fe, à une température de 10 K et un champ magnétique de 50 kOe.

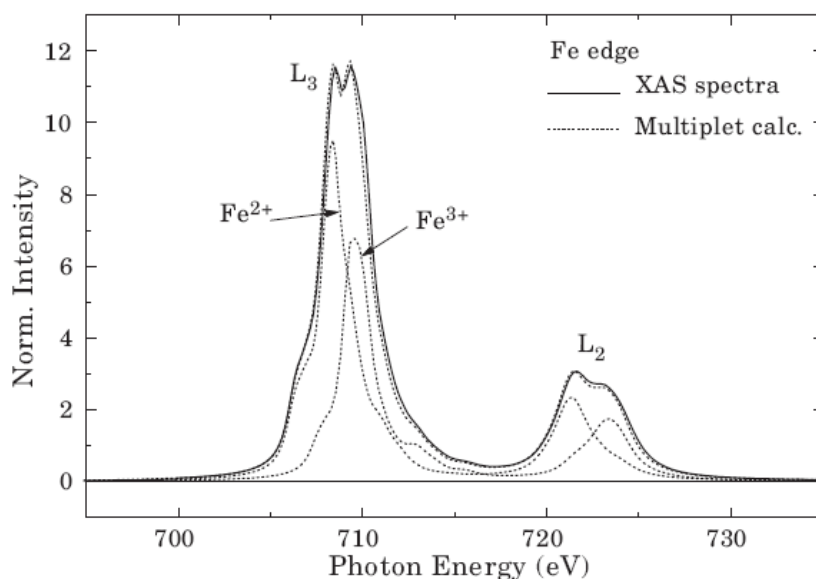


Figure I.17 : spectre d'absorption X d'un monocristal de Sr_2FeMoO_6 au seuil $L_{2,3}$ du Fe, mesuré à l'ESRF sur la ligne ID-8, et calcul de multiplet (en pointillés). On observe pour le spectre d'absorption deux pics dédoublés pour les seuils L_2 et L_3 du Fe. Les dédoublements correspondent aux contributions du Fe^{2+} et du Fe^{3+} , comme le montrent les calculs de multiplet. Source : (Besse, Cros et al. 2002)

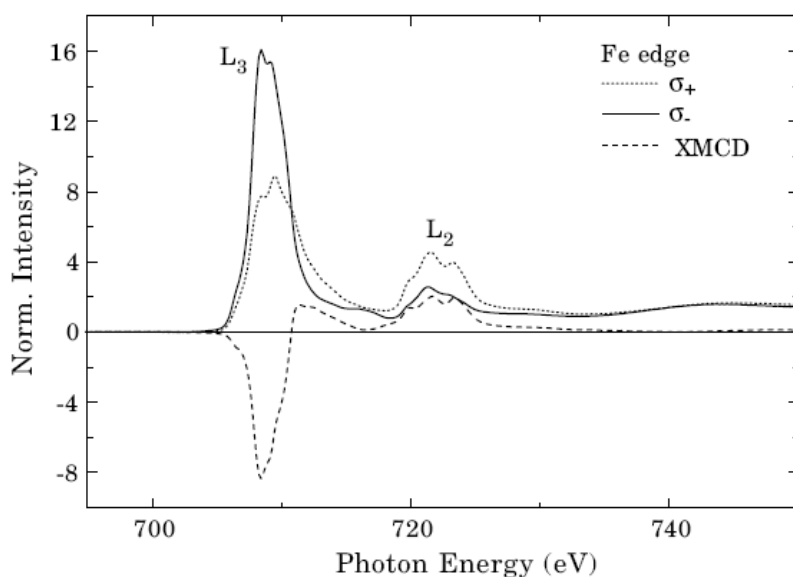


Figure I.18 : absorption X, mesurée à l'ESRF sur la ligne ID-8, sur un monocristal de Sr_2FeMoO_6 au seuil $L_{2,3}$ du Fe, avec une polarisation gauche σ^+ et droite σ^- , et dichroïsme au seuil $L_{2,3}$ du Fe, à une température de 10 K et un champ magnétique de 50 kOe. Source : (Besse, Cros et al. 2002)

I.6.5 Résistivité et magnétorésistance

La Figure I.19 montre l'évolution de la résistivité d'un échantillon de Sr_2FeMoO_6 polycristallin en fonction de la température, obtenue par Kobayashi et al. (Kobayashi, Kimura et al. 1998). Cet échantillon a été réalisé à partir d'un mélange de $SrCO_3$, Fe_2O_3 et MoO_3 calciné à 900°C pendant 3 heures à l'air. La poudre a ensuite été broyée puis pastillée et recuite à 1200 °C pendant 2 heures sous un flux de 1 % H_2/Ar .

A champ nul, on observe que la résistivité augmente lorsque la température diminue. La résistivité est proche de 0,03 Ωcm , ce qui est trop élevé pour une conduction métallique. D'après les auteurs, cela indique que la résistance de l'échantillon est dominée par la diffusion des porteurs aux joints de grains, ce qui est couramment observé pour des échantillons céramiques polycristallins (Hwang, Cheong et al. 1996). La valeur de la résistivité et sa dépendance en température varient fortement en fonction de la préparation de l'échantillon. Des valeurs allant de 0,005 à 0,5 Ωcm sont observées suivant la

température et l'atmosphère du recuit. A champ nul, on observe un comportement de semiconducteur car la résistivité augmente lorsque la température diminue. Cependant, lorsqu'un champ magnétique est appliqué, cette augmentation devient de moins en moins marquée et devient une diminution à partir de 1 T. Pour des champs élevés, le comportement du matériau devient métallique. Le fait que la résistivité devienne plus faible lorsque le champ augmente peut s'expliquer en terme de magnétorésistance tunnel aux joints de grains. Dans ce processus, le saut (hopping) d'électrons polarisés en spin entre les grains microcristallins, avec chacun leur propres domaines magnétiques, est affecté par l'angle relatif des directions de l'aimantation, et peut donc être contrôlé par un champ magnétique externe grâce à la rotation des domaines.

En définissant la magnétorésistance notée MR comme :

$$MR(T, H) = \frac{\rho(T, H = 0) - \rho(T, H)}{\rho(T, H)} \quad \text{Equation I.17}$$

où T est la température, H le champ magnétique extérieur, et ρ la résistivité, les auteurs obtiennent une magnétorésistance $MR(4,2K, 7T)$ de 42 % et $MR(300K, 7T)$ de 10 %. Comme on le voit sur la Figure I.19, la magnétorésistance à champ faible est importante, et elle provient sûrement d'une magnétorésistance tunnel aux joints de grains.

Cependant, D. Niebieskikwiat et al. (Niebieskikwiat, Caneiro et al. 2002) observent qu'une variation de 0,04 de la valence en oxygène de Sr_2FeMoO_6 peut modifier la magnétorésistance à champ faible de 40 % à 5 K. Chmaissem et al. (Chmaissem, Kruk et al. 2000) montrent que de petites variations dans les durées de recuit ou dans les températures modifient complètement les propriétés de Sr_2FeMoO_6 . Le comportement peut être soit isolant, soit métallique ou encore semi-conducteur selon les conditions choisies, ce qui montre l'importance du contrôle de l'élaboration du matériau.

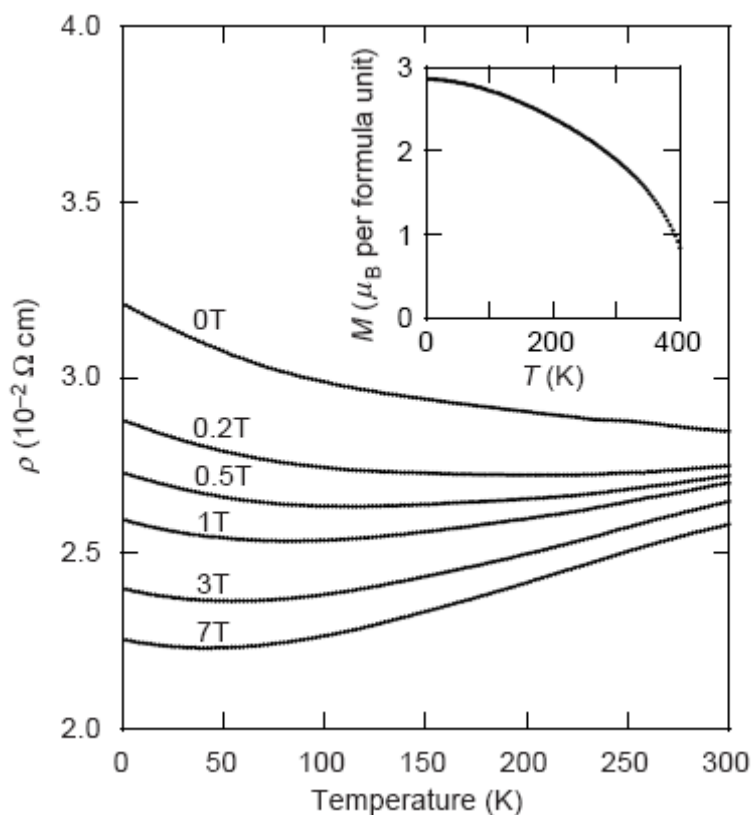


Figure I.19 : résistivité d'un échantillon de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ polycristallin en fonction de la température pour différents champs magnétiques de 0 à 7 T. Lorsque le champ est nul, on observe que la résistivité augmente lorsque la température diminue. Cette augmentation devient de moins en moins marquée lorsque le champ augmente puis elle devient une diminution. L'encart montre la dépendance en température de l'aimantation mesurée à 1 T. Source : (Kobayashi, Kimura et al. 1998)

I.6.6 Dépôts en couches minces à base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Les premiers essais d'élaboration de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ en couches minces (Manako, Izumi et al. 1999) n'ont démarré qu'après la découverte du caractère demi-métallique de ce matériau. Les couches sont généralement déposées sur SrTiO_3 (100) ou (111) par ablation laser, avec un laser à excimère KrF pulsé, à partir d'une cible frittée de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Les conditions de dépôt, telles que la température de dépôt, la pression et la nature des gaz, la fluence du laser, le substrat utilisé, sont cruciales pour la qualité des couches. On peut remarquer que

malgré les efforts de nombreuses équipes, les aimantations à saturation des couches obtenues sont souvent bien inférieures à celle d'un échantillon massif, et parfois inférieures à $1 \mu_B/u.f.$ (Asano, Ogale et al. 1999; Westerburg, Martin et al. 2000; Besse, Pailloux et al. 2002; Santiso, Figueras et al. 2002; Shinde, Ogale et al. 2003). La reproductibilité n'est pas très bonne. Les conditions de dépôt et les résultats obtenus par les différents groupes sont par ailleurs peu concordants. Certains préconisent le dépôt sous vide secondaire (Asano, Ogale et al. 1999; Borges, Lhostis et al. 2003; Shinde, Ogale et al. 2003), d'autres sous oxygène (Manako, Izumi et al. 1999; Besse, Pailloux et al. 2002; Santiso, Figueras et al. 2002), d'autres encore sous argon (Westerburg, Reisinger et al. 2000; Yin, Zhou et al. 2000) ou sous un mélange d'oxygène et d'argon (Venimadhav, Sher et al. 2004). Des méthodes de croissance en plusieurs étapes ont été envisagées (Asano, Ogale et al. 1999; Besse 2003; Bibes, Bouzehouane et al. 2003). Mais aucune méthode ne se démarque vraiment. La seule courbe présentant une évolution cohérente (Westerburg, Reisinger et al. 2000) montre l'évolution du paramètre de maille c en fonction de la température de dépôt (Figure I.20), mais sans en expliquer l'origine.

Deux méthodes de mesure de la polarisation en spin ont été utilisées. La première consiste à réaliser une jonction tunnel magnétique à base de Sr_2FeMoO_6 , puis à calculer la polarisation en spin du Sr_2FeMoO_6 à partir de la formule de Jullière (cf. I.3.2). Pour cela, des jonctions tunnel du type $Sr_2FeMoO_6 / SrTiO_3 / Co$ ont été réalisées par nanoindentation (Bibes, Bouzehouane et al. 2003). La polarisation de Sr_2FeMoO_6 est évaluée à 85 % à 4 K. Une magnétorésistance tunnel de 50 % est observée à 5 K, comme le montre la Figure I.21, mais elle est nulle à température ambiante. Ceci peut s'expliquer par le fait que les électrodes de Sr_2FeMoO_6 obtenues présentent une aimantation et une température de Curie relativement faibles par rapport au massif, et que ces électrodes ne sont pas de qualité optimale. En effet, Bibes et al. observent des terrasses sur 100 nm environ, percées par des trous de profondeur allant jusqu'à 40 nm (Bibes, Bouzehouane et al. 2003). Des excroissances de Fe sont également détectées.

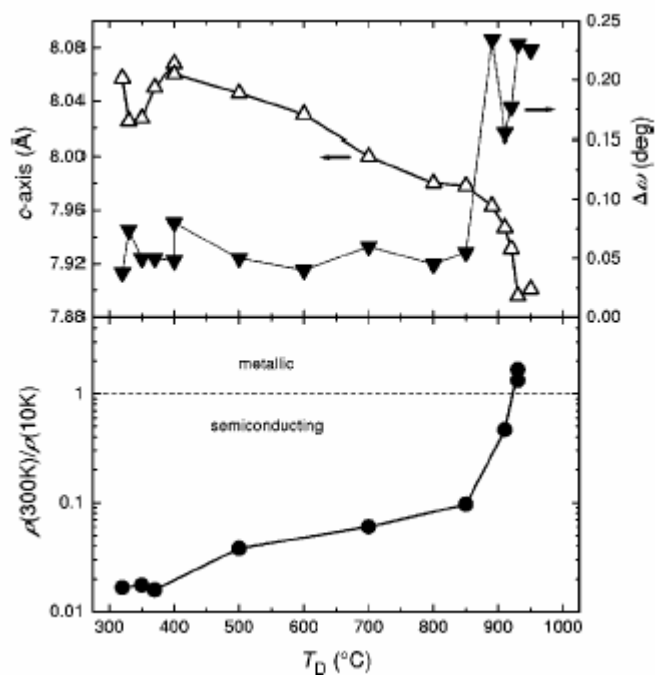


Figure I.20 : évolution du paramètre de maille c , de la largeur à mi-hauteur de la rocking-curve de la réflexion (004) et de la résistivité en fonction de la température de dépôt. On observe que le paramètre c diminue et que la résistivité augmente lorsque la température de dépôt augmente. La largeur à mi-hauteur de la rocking-curve subit une augmentation brusque lorsque la température de dépôt atteint environ 900 °C. Source : (Westerburg, Reisinger et al. 2000)

La deuxième méthode utilisée pour mesurer la polarisation en spin de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est la méthode de réflexion d'Andreev (cf. I.4.3). Une première étude (Auth, Jakob et al. 2003) a montré que les simulations de réflexion d'Andreev ne permettaient pas de conclure quant à la polarisation en spin de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ car celui-ci est trop résistif. Les spectres dI/dV sont dominés par le transport thermique. Ainsi, il n'est pas possible de décider si les courbes dI/dV montrent une fraction de transport cohérent avec suppression de la réflexion d'Andreev ou si elles résultent simplement d'un spectre dominé par le passage tunnel des électrons. Une deuxième étude (Bugoslavsky, Miyoshi et al. 2005) montre qu'une analyse des spectres basée sur le modèle généralisé de Blonder-Tinkham-Klapwijk (Blonder, Tinkham et al. 1982; Mazin, Golubov et al. 2001) peut conduire à des solutions dégénérées : la détermination de la polarisation en spin avec des ajustements à paramètres

multiples est ambiguë. Les auteurs ont développé une méthode d'analyse qui réduit cette ambiguïté. Ils obtiennent alors une polarisation en spin de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ de 0,6 dans le régime ballistique et 0,75 dans le régime diffusif.

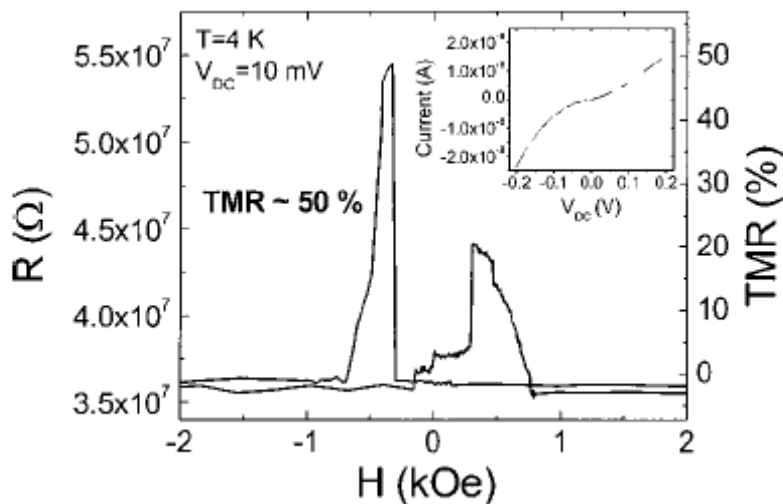


Figure I.21 : courbe de magnétorésistance d'une jonction tunnel de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 / \text{SrTiO}_3 / \text{Co}$, obtenue par nanoindentation, mesurée à une température de 4 K et une tension de 10 mV. Une tension positive correspond à une injection de courant du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ vers le Co. L'encart représente la courbe courant-tension. Source : (Bibes, Bouzehouane et al. 2003)

I.7 Conclusion du chapitre

L'électronique de spin est toujours un sujet d'actualité et d'innovation permanente, et son potentiel industriel est important. Les jonctions tunnel magnétiques en sont un exemple, car elles peuvent par exemple servir de capteur magnétorésistif, d'actuateur, ou de mémoire non volatile. Cependant, les multinationales de l'électronique sont encore frileuses et préfèrent pour l'instant rester à la technologie « semiconducteur », qui est bien maîtrisée et qui ne nécessite pas autant d'investissement que les nouveaux dispositifs de

l'électronique de spin. Mais ces multinationales pratiquent la veille technologique, et c'est à la charge des scientifiques de dévoiler le potentiel énorme de l'électronique de spin.

Concernant les jonctions tunnel magnétiques, nous avons montré que la notion de polarisation en spin est délicate mais primordiale dans la compréhension des phénomènes mis en jeu. Les demi-métaux, matériaux émergents, offrent une polarisation en spin de 100 %, et permettent donc en théorie d'obtenir une magnétorésistance tunnel infinie, c'est-à-dire en pratique un très bon rapport signal sur bruit.

Nous nous intéressons ici au demi-métal $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ qui a la particularité d'avoir une température de Curie relativement élevée, ce qui laisse entrevoir des applications à température ambiante. Sa structure est intéressante mais complexe, sa synthèse n'est pas encore totalement maîtrisée, et les phénomènes mis en jeu ne sont pas tous totalement compris. Les dépôts en couches minces sont souvent de mauvaise qualité, difficilement interprétables, et sont surtout peu reproductibles. Nous essaierons de surmonter toutes ces difficultés dans les chapitres suivants.

**Chapitre II : Elaboration et
caractérisation de poudres de
 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$**

L'un des objectifs de cette thèse est d'obtenir des jonctions tunnel magnétiques à base de Sr₂FeMoO₆. Cela implique évidemment de bien maîtriser le dépôt en couche mince. Cependant, pour déposer Sr₂FeMoO₆ en couche mince, il faut une cible de Sr₂FeMoO₆. Or, d'après la littérature, même la synthèse des poudres de Sr₂FeMoO₆ pose problème : les résultats obtenus sont très disparates voire peu reproductibles, des phases parasites sont identifiées, l'aimantation est très inférieure à la valeur théorique ... En somme il nous est nécessaire dans un premier temps d'étudier la synthèse de Sr₂FeMoO₆, ce qui fait l'objet de ce chapitre. De plus, l'étude des propriétés du Sr₂FeMoO₆ sous forme de poudres nous permettra de mieux comprendre celles des couches minces.

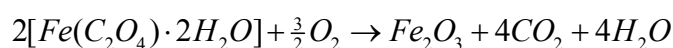
II.1 Méthode d'élaboration de Sr₂FeMoO₆ sous forme de poudre

Sr₂FeMoO₆ comporte des ions fer aux degrés d'oxydation +2 et +3 et des ions molybdène aux degrés d'oxydation +6 et +5. Plusieurs oxydes de départ peuvent être choisis, ainsi que plusieurs atmosphères. Nous avons choisi d'utiliser SrCO₃, Fe₂O₃, et MoO₃ le tout sous atmosphère réductrice.

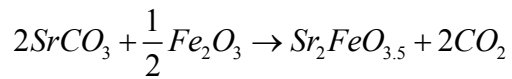
Les produits de départ sont :

- Oxalate ferreux Fe(C₂O₄)·2H₂O 99 % Aldrich
- Carbonate de strontium SrCO₃ 99 % Prolabo
- Oxyde de molybdène MoO₃ 99 % Fluka

Fe₂O₃ est obtenu en chauffant l'oxalate ferreux à 600 °C selon la réaction :

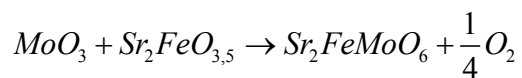


Un mélange stoechiométrique de SrCO₃ et Fe₂O₃ est chauffé à 1000 °C pendant 10 heures, pour obtenir Sr₂FeO_{3,5}. Pour tous les recuits, le temps de montée est de 20 °C/min. Après un broyage d'homogénéisation, le mélange subit un deuxième recuit à 1000 °C. Cette première synthèse, selon la réaction :



est destinée à éviter la formation de $SrMoO_4$ dans le produit final, car on ne met pas en contact MoO_3 et $SrCO_3$.

Ensuite, un mélange équimolaire de MoO_3 et $Sr_2FeO_{3,5}$ est broyé puis pressé à 4000 bars pour obtenir une pastille. Cette pastille est recuite sous une atmosphère réductrice de 95 % N_2 , 5 % H_2 avec un débit de 44,5 ml/min, à 1000 °C pendant deux heures. La réaction est la suivante :



La poudre obtenue est analysée par diffraction des rayons X (XRD, cf. annexe A.3) en utilisant un affinement de Rietveld avec le programme Fullprof (Rodriguez-Carvajal 1998). Le diffractogramme obtenu (Figure II.1) s'indexe dans le groupe d'espace $I4/mmm$, conformément à la structure connue de Sr_2FeMoO_6 (cf. I.6.1). Les paramètres de maille dans ce groupe tétragonal sont $a = 0,557 \pm 0,001$ nm et $c = 0,790 \pm 0,001$ nm. Ces valeurs correspondent à celles obtenues dans la littérature (Chmaissem, Kruk et al. 2000).

L'aimantation de la poudre de Sr_2FeMoO_6 est ensuite mesurée avec un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM, cf. annexe A.1) à 5 K (Figure II.2). L'aimantation obtenue est de $3,26 \mu_B$ /unité de formule (u.f.). Cette valeur est inférieure au moment magnétique théorique de $4 \mu_B$ /u.f., ce qui, comme on le verra plus loin, est probablement dû à du désordre Fe/Mo.

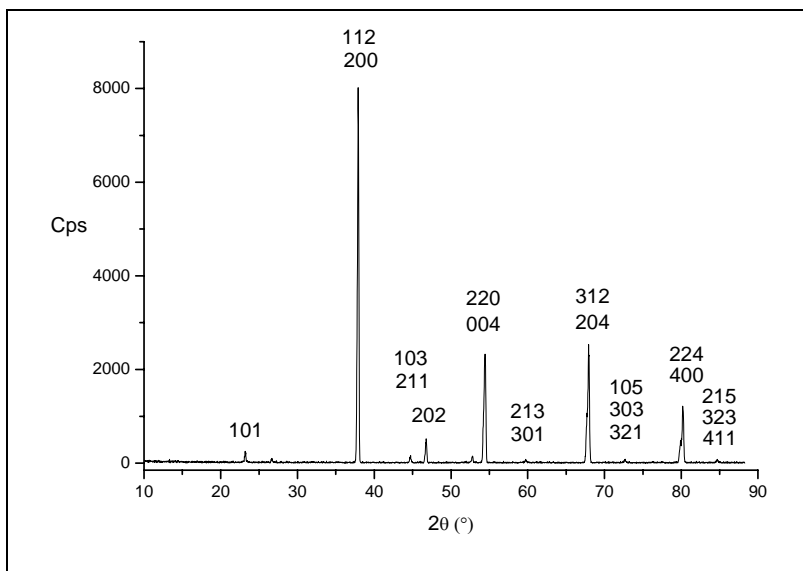


Figure II.1 : diffractogramme θ - 2θ de rayons X, de poudre de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, obtenu à température ambiante (radiation $\text{Co K}\alpha_1$). Le diffractogramme est indexé dans le groupe d'espace $I4/mmm$ avec des paramètres de maille $a = 0,557 \pm 0,001$ nm et $c = 0,790 \pm 0,001$ nm.

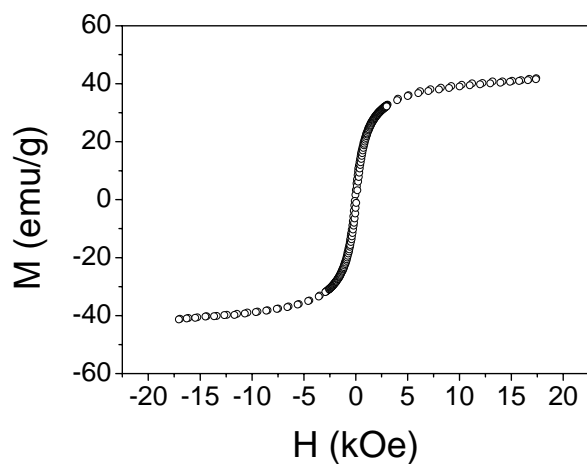


Figure II.2 : aimantation à 5 K de la poudre de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. L'aimantation obtenue est de $3,26 \mu_B/\text{u.f.}$, valeur à comparer avec l'aimantation théorique qui est de $4 \mu_B/\text{u.f.}$.

II.2 Optimisation de la méthode d'élaboration

Mais il reste encore à optimiser les paramètres de cette synthèse notamment la durée, la température et le flux de 95 % N_2 , 5 % H_2 du dernier frittage. Il nous faut pour cela définir également les méthodes et les critères d'évaluation de la qualité des poudres. En effet, la simple considération de l'aimantation ne suffit pas à évaluer la qualité de la synthèse, à cause de la présence possible de phases parasites de Fe. Quatre méthodes de caractérisation complémentaires sont en fait utilisées pour évaluer la qualité du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: la diffraction des rayons X, l'aimantation à saturation, la spectroscopie Mössbauer, et la résonance magnétique nucléaire.

II.2.1 La diffraction des rayons X

La première méthode de caractérisation utilisée est la diffraction des rayons X (XRD, cf. annexe A.3). Cette technique permet de déceler les phases parasites si la taille des grains est suffisante. On distingue généralement des phases parasites de Fe et de SrMoO_4 (SMO), comme le montre la Figure II.3, pour les recuits à 900 °C, 1000 °C, 1100 °C et 1200 °C.

La quantité de phases parasites de Fe et de SrMoO_4 dépend très fortement de la température du dernier frittage. La quantité de ces phases parasites est évaluée de manière quantitative à partir des diffractogrammes. Pour ce faire, la première étape est de rajouter dans tous les échantillons, recuits à des températures de 900 °C, 1000 °C, 1100 °C et 1200 °C, une petite quantité de silicium (environ 15 mg de Si pour 140 mg de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$). Par la suite, toutes les intégrales des pics de Fe, de SrMoO_4 , et de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ seront normalisées par rapport à l'intégrale du pic (111) du Si. La seconde étape est de choisir l'un des échantillons, par exemple celui recuit à 1000 °C. A partir de cette poudre, on réalise plusieurs échantillons dans lesquels on rajoute à chaque fois une concentration différente de Fe ou de SrMoO_4 . SrMoO_4 est obtenu après le recuit sous air à 800 °C pendant 400 min d'un mélange stoechiométrique de SrCO_3 et MoO_3 . L'obtention de SrMoO_4 est vérifiée par diffraction des rayons X.

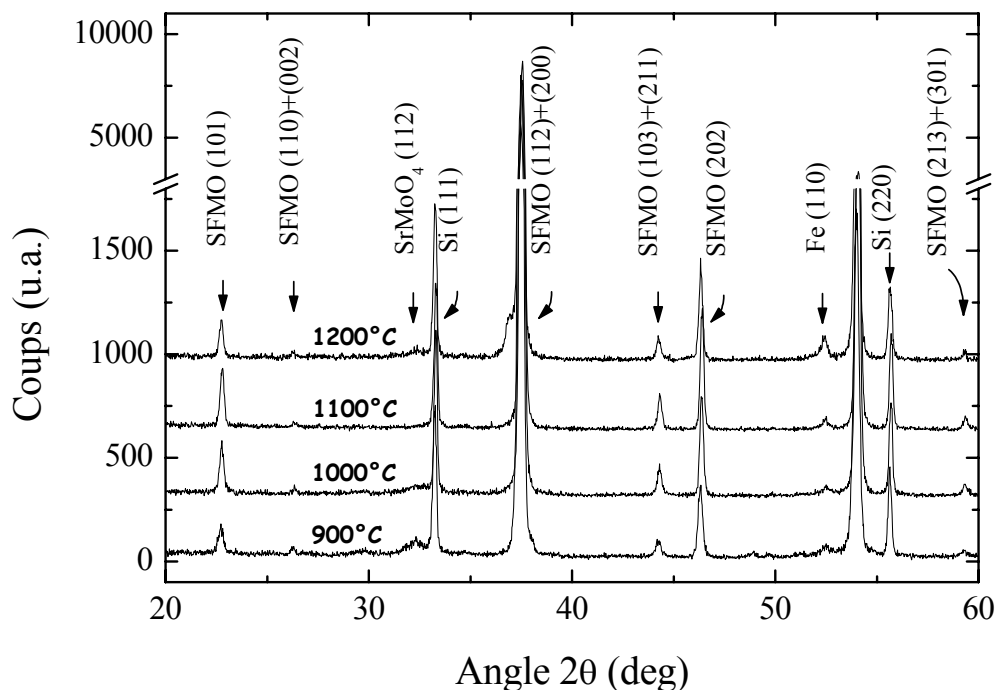


Figure II.3 : diffractogrammes θ - 2θ de rayons X (radiation $\text{Co K}_{\alpha 1}$) à température ambiante de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) fritté à différentes températures pendant 2 h sous un flux de 95 % N_2 , 5% H_2 avec un débit de 44,5 ml/min. Du silicium a été rajouté pour servir de référence. On observe une phase parasite de Fe et de SrMoO_4 . Le pic de surstructure (101) est le plus intense pour des températures de 1000 et 1100 °C ce qui indique une faible concentration d'antisite pour ces températures.

Ensuite, on trace l'évolution de l'intégrale, normalisée par rapport au Si, du pic (110) de Fe (ou du pic (112) de SrMoO_4) en fonction de la concentration ajoutée en Fe (ou en SrMoO_4 , respectivement). Les Figures II.4 et II.5 montrent les points obtenus, qui sont ajustés par une droite. Dans ces figures, l'abscisse à l'origine, c'est-à-dire l'abscisse pour laquelle la droite passe par une ordonnée nulle, est égale à la concentration initiale en Fe (ou en SrMoO_4) dans l'échantillon. On peut ensuite déduire de ces deux droites la concentration initiale en Fe ou en SrMoO_4 dans les autres échantillons, recuits à 900 °C, 1100 °C et 1200

°C. En supposant qu'il n'y a comme phases parasites que du Fe ou du SrMoO_4 , on peut alors déduire la concentration de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ dans les différents échantillons.

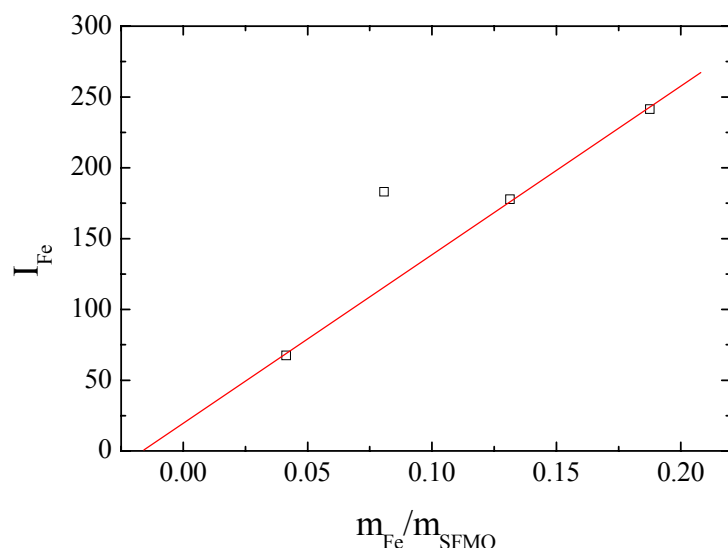


Figure II.4 : évolution de l'intégrale du pic (110) de Fe dans un échantillon de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) recuit à 1000 °C en fonction de la concentration en Fe qui a été rajoutée. Ce graphique va permettre d'évaluer la concentration en Fe dans les échantillons de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ recuits à différentes températures et dont les diffractogrammes sont représentés dans la Figure II.3.

La Figure II.6 montre l'évolution ainsi obtenue de la quantité des phases de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, de Fe et de SrMoO_4 en fonction de la température du dernier frittage. L'optimum, c'est-à-dire la température pour laquelle la phase de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est en plus grande proportion, se situe aux alentours de 1000 °C. On observe que pour des températures supérieures à 1000 °C la proportion de Fe métallique augmente fortement, ce qui indique que l'atmosphère devient trop réductrice.

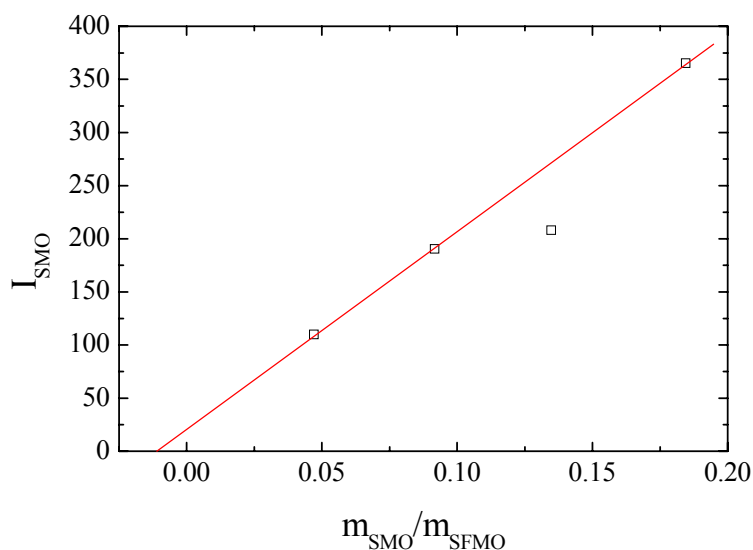


Figure II.5 : évolution de l'intégrale du pic (112) de SrMoO_4 (SMO) dans un échantillon de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) recuit à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en fonction de la concentration en SrMoO_4 qui a été rajoutée. Ce graphique va permettre d'évaluer la concentration en SrMoO_4 dans les échantillons de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ recuits à différentes températures et dont les diffractogrammes sont représentés dans la Figure II.3.

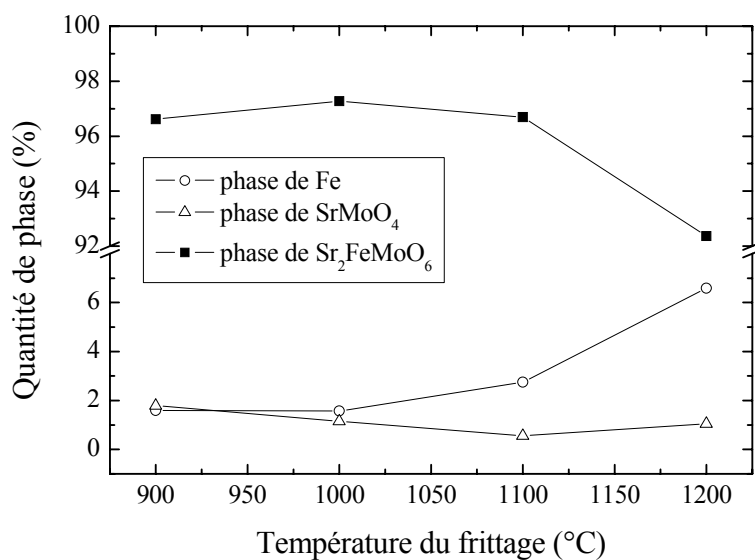


Figure II.6 : variation de la fraction massique de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et des phases parasites de Fe et de SrMoO_4 en fonction de la température du dernier frittage. Lorsque la température du

frittage passe de 1000 à 1200 °C on observe une diminution de la quantité de Sr_2FeMoO_6 au profit de la phase de Fe, ce qui indique que l'atmosphère devient trop réductrice.

L'évaluation de la quantité de phases parasites n'est pas un critère suffisant pour évaluer la qualité du Sr_2FeMoO_6 . En effet dans le premier chapitre (I.6.3) nous parlons du désordre Fe/Mo dans Sr_2FeMoO_6 . Ce désordre nuit à l'aimantation du Sr_2FeMoO_6 et à sa demi-métallicité. La concentration de désordre d'antisite Fe/Mo (AS) peut être évaluée à l'aide du diffractogramme de Sr_2FeMoO_6 , en calculant le rapport de l'intégrale du pic de surstructure (101) sur l'intégrale du pic fondamental (112) + (200) :

$$AS \propto \frac{(101) Sr_2FeMoO_6}{(112) + (200) Sr_2FeMoO_6} . \quad \text{Equation II.1}$$

Comme le montre la Figure II.3, le pic de surstructure (101) s'intensifie lorsqu'on augmente la température de frittage de 900 à 1100 °C, puis il diminue pour des températures plus élevées.

II.2.2 L'aimantation à saturation

L'aimantation à saturation est un critère important pour l'évaluation de la qualité du Sr_2FeMoO_6 . Plus le désordre Fe/Mo est faible, plus l'aimantation est forte. En effet, on suppose que des ions de Fe en position d'antisite sont couplés antiferromagnétiquement dû au superéchange à travers les orbitales de l'oxygène. En pratique l'évaluation du désordre Fe/Mo par l'aimantation à saturation est plus compliquée car il faut prendre en compte la phase parasite de Fe métallique (détectée par diffraction des rayons X, cf. II.2.1) qui contribue à l'aimantation. On observe sur la Figure II.7 que l'aimantation à saturation (en pratique à 18 kOe) mesurée par un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM, cf. annexe A.1) augmente lorsque la température de frittage passe de 900 à 1100 °C, puis elle diminue pour une température plus élevée. Cette évolution correspond à l'évolution du désordre d'antisite de la Figure II.3. Dans tous les cas, on n'atteint jamais l'aimantation théorique qui est de $4 \mu_B$ par unité de formule (u.f.).

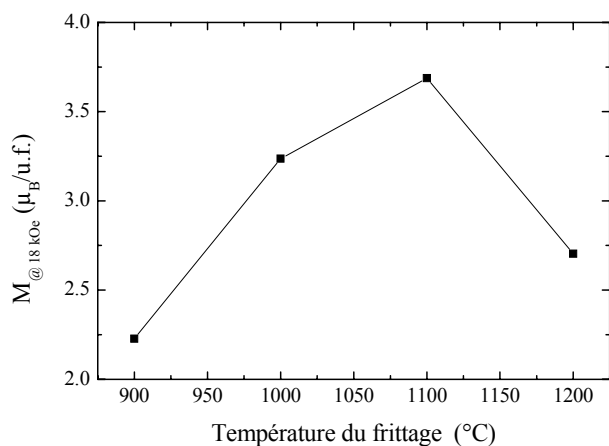


Figure II.7 : évolution de l'aimantation à saturation à 5 K et 18 kOe de poudre de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ en fonction de la température du frittage. L'aimantation est maximale pour une température de 1100 °C.

La Figure II.8 montre le lien entre le désordre d'antisite Fe/Mo et l'aimantation à saturation. On peut ajuster la variation de l'aimantation à saturation en fonction de la concentration d'antisite par la formule $M_s(\mu_B) = 4 - 7,6 \times AS$ où AS est la concentration d'antisite. Cette formule, représentée sur la figure par une ligne continue, correspond assez bien à la formule théorique $M_s(\mu_B) = 4 - 8 \times AS$ attendue pour un alignement antiparallèle entre deux sites de Fe (Ogale, Ogale et al. 1999) (cf. I.6.3) et représentée par une ligne pointillée. Les résultats obtenus confirment donc les résultats précédents (Balcells, Navarro et al. 2001; Navarro, Balcells et al. 2001; Sakuma, Taniyama et al. 2003).

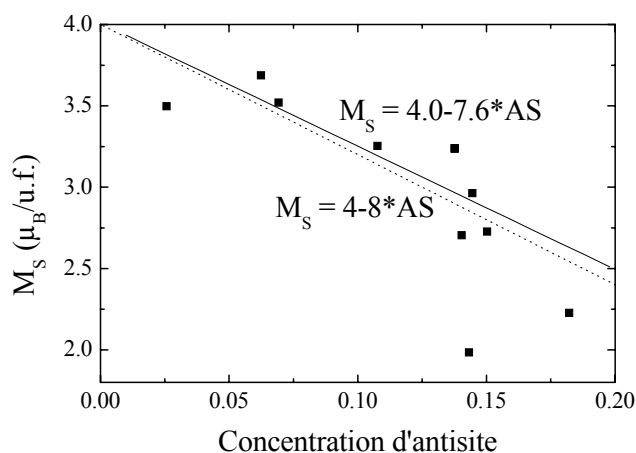


Figure II.8 : lien entre l'aimantation à saturation (à 5 K et 18 kOe) et la concentration d'antisite (évaluée par XRD) dans des poudres de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. On observe que l'aimantation à saturation décroît lorsque la concentration d'antisite augmente, selon la relation $M_s(\mu_B) = 4 - 7,6 \times AS$ (ligne continue). Le modèle couramment utilisé $M_s(\mu_B) = 4 - 8 \times AS$ (Balcells, Navarro et al. 2001; Navarro, Balcells et al. 2001; Sakuma, Taniyama et al. 2003) est représenté par la ligne pointillée.

II.2.3 La spectroscopie Mössbauer

Pour mieux comprendre le rôle du Fe dans la synthèse de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, de la spectroscopie Mössbauer (cf. annexe A.4) est réalisée. La Figure II.9 montre le spectre de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, obtenu à 77 K. On observe cinq contributions :

- deux singulets (ou un doublet quadripolaire) sans champ hyperfin correspondant à du fer paramagnétique (par exemple des phases non magnétiques). Le déplacement isomérique vaut 0,83 et -0,07 mm/s. Ces deux singulets sont représentés sur la figure par les raies (1) et (2).
- un sextuplet correspondant à du fer métallique. Le déplacement isomérique est proche de zéro (-0,007 mm/s). Ce sextuplet est représenté par la raie (3).

- deux sextuplets correspondant à des cations de fer dans une position de défaut (raie (4)) ou dans une position normale (raie (5)). Le déplacement isomérique est de 0,58 mm/s en position normale et de 0,47 mm/s en position de défaut. Le fer dans une position normale donne une seule raie alors que le fer dans une position de défaut donne une raie pour chaque type de défaut (antisite, voisin d'antisite, voisin d'une lacune d'oxygène...). Ces raies dues à des défauts sont très rapprochées ce qui fait qu'une seule raie est observée pour tous les défauts.

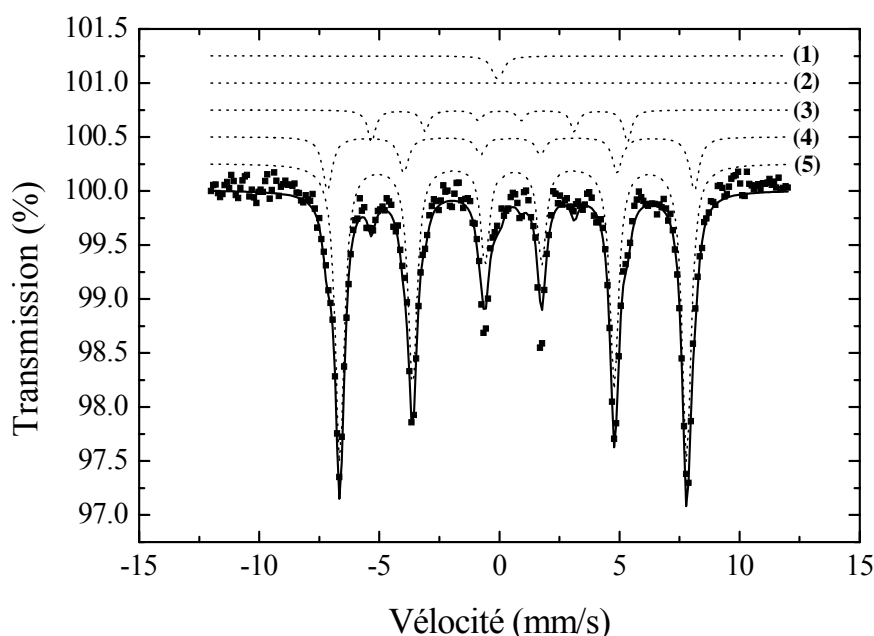


Figure II.9 : spectre Mössbauer réalisé à 77 K pour un échantillon de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ fritté à 1100 °C. Les raies (1) à (5), en pointillés, représentent les différentes contributions extraites du spectre mesuré (courbe continue) et ont été décalées pour améliorer la visibilité. On observe cinq contributions : deux singulets (ou un doublet quadripolaire) correspondant à du fer paramagnétique (1,2), un sextuplet correspondant à du fer métallique (3), et deux sextuplets correspondant à du fer en position de défaut (4) ou en position normale (5).

Le Tableau II.1 montre les paramètres de l'ajustement réalisé. Le champ hyperfin est de 446 kOe pour Fe en position normale et de 472 kOe pour Fe en position de défaut, alors que le champ hyperfin du Fe métallique ne vaut que 330 kOe. Le déplacement isomérique

est de 0,58 mm/s en position normale et de 0,47 mm/s en position de défaut. Les valeurs du champ hyperfin et du déplacement isomérique sont intermédiaires entre les valeurs attendues pour Fe^{2+} et Fe^{3+} . On obtient donc une valence de +2,5 pour les atomes de Fe en position normale, ce qui se comprend en considérant que l'électron $4d^1$ du Mo est transféré vers le site de Fe. Cependant, lorsque le Fe occupe une position d'antisite, le transfert de charge est plus faible car ses voisins sont aussi du Fe, et donc le champ hyperfin et le déplacement isomériques sont plus proches de celui de Fe^{3+} (Colis, Stoeffler et al. 2005). La concentration en Fe dans cette position permet donc d'évaluer la concentration de désordre d'antisite.

Type de Fe	Intensité (%)	H_{hf} (kOe)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Q_s (mm/s)
Fe métallique	6,84	330	0,007	0,19	0,000
Fe non magnétique 1	0,01	0	0,830	0,18	0,000
Fe non magnétique 2	1,53	0	-0,070	0,24	0,000
Fe sur site normal	77,31	446	0,580	0,22	-0,009
Fe en position de défaut	14,31	472	0,471	0,23	0,013

Tableau II.1 : paramètres de l'ajustement réalisé pour un échantillon de Sr_2FeMoO_6 fritté à 1100 °C. H_{hf} , δ , Γ et Q_s représentent respectivement le champ hyperfin, le déplacement isomérique, la largeur à mi-hauteur, et la séparation quadripolaire.

La Figure II.10 montre la concentration des différentes sortes de Fe en fonction de la température du frittage. La proportion de Fe en site normal est maximale pour des températures de frittage de 1000 et 1100 °C, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par XRD (cf. Figures II.3 et II.12).

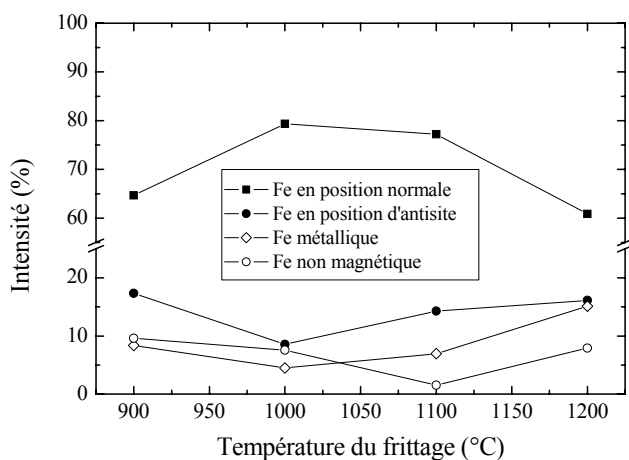


Figure II.10 : variation de l'intensité de chaque sorte de Fe, observée par spectroscopie Mössbauer, en fonction de la température de frittage du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. De 1000 à 1200 °C, on observe une augmentation de fer métallique, ce qui est en accord avec les mesures de XRD (cf. Figure II.6).

II.2.4 La résonance magnétique nucléaire

Des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN, cf. annexe A.4) sont effectuées sans champ à 4 K pour comprendre l'effet des atomes de Mo sur les propriétés magnétiques. La Figure II.11 montre des spectres obtenus pour $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ fritté de 900 à 1200 °C. Deux pics sont observés :

- le premier aux alentours de 68 MHz correspond aux atomes de Mo (isomères ^{95}Mo et ^{97}Mo) en position normale
- le second aux alentours de 51 MHz correspond à du Mo dans un environnement différent (antisite, proche d'une lacune d'O...). Ce pic est en fait constitué de deux pics, à cause des défauts localisés suivant l'axe cristallographique ab ou suivant l'axe c .

Le fer métallique pourrait apparaître à 47,8 MHz mais le signal attendu est environ trente fois plus faible que celui d'une quantité équivalente de Mo, du fait de la faible abondance du ^{57}Fe .

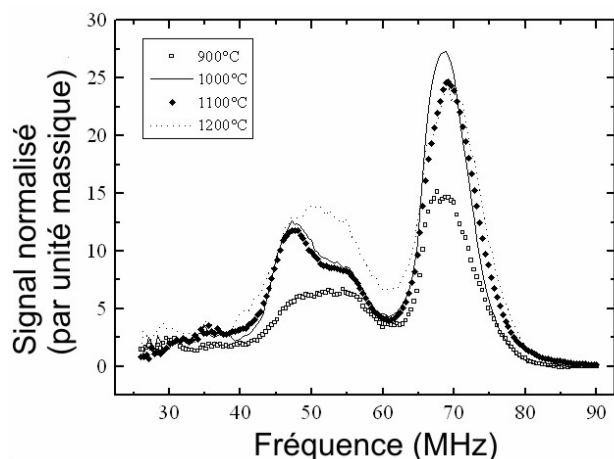


Figure II.11 : spectre RMN à 5 K sans champ pour $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ fritté de 900 à 1200 °C. On observe un pic correspondant à du Mo en position normale et un pic correspondant à du Mo dans un environnement différent.

On remarque que lorsque la température du frittage passe de 900 à 1000 °C :

- l'ensemble du signal augmente car la proportion de phase de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ augmente
- la proportion du pic à 51 MHz décroît, c'est-à-dire qu'il y a moins de défauts.

Lorsque la température du frittage passe de 1000 à 1200 °C on observe la tendance inverse.

II.2.5 Comparaison des différentes techniques d'évaluation du désordre d'antisite

La Figure II.12 montre la variation de la concentration d'antisite en fonction de la température du frittage, obtenue par XRD, RMN et Mössbauer. La concentration d'antisite minimale est obtenue à 1000 °C d'après les spectres de RMN et de Mössbauer, et à 1100

°C selon les diagrammes de diffraction des rayons X. Le fait que les résultats ne sont pas identiques pour ces trois méthodes provient du fait que la RMN est sensible aux atomes de Mo, que la spectroscopie Mössbauer est sensible aux atomes de Fe et que la diffraction des rayons X est sensible aux atomes de Fe et de Mo.

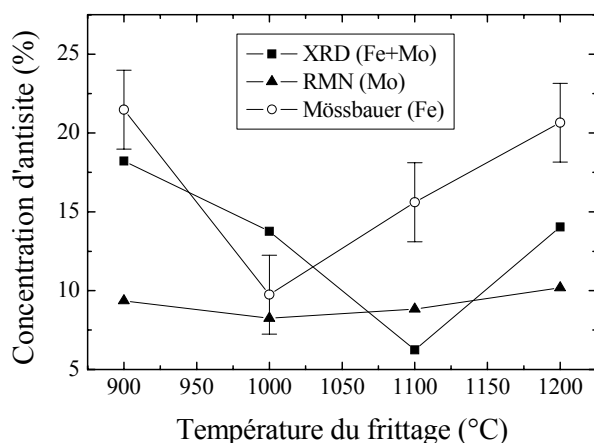


Figure II.12 : variation de la concentration d'antisite en fonction de la température du frittage de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ obtenue par XRD, RMN et Mössbauer.

II.3 Préparation et caractérisation de la cible

La cible est préparée selon la méthode décrite dans la partie II.1. La température du dernier frittage est choisie à 1100 °C de manière à obtenir une aimantation maximale (Figure II.7) et une concentration d'antisite, évaluée par diffraction des rayons X, minimale (Figure II.12).

Pratiquement aucune phase parasite n'est observable en diffraction des rayons X, l'aimantation à saturation est de $3,6 \mu_B$ par unité de formule à 5 K et 15 kOe et la concentration d'antisite évaluée par diffraction des rayons X est inférieure à 10 %.

La cible a été observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB, cf. annexe A.2), (Figure II.13). La densité de la cible n'est pas parfaite et la taille des grains n'est pas homogène. La ségrégation de phase n'est pas décelable en mode composition. La

microanalyse par EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) des différents grains donne la composition suivante : $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,09}\text{Mo}_{0,93}\text{O}_{6\pm w}$. La concentration de molybdène mesurée par analyse EDX diffère beaucoup de celle obtenue par spectrométrie de masse (Inductively coupled plasma-mass spectroscopy ICP-MS, cf. annexe A.4). En effet, l'analyse ICP-MS donne comme composition de la cible : $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,06(5)}\text{Mo}_{1,09(6)}\text{O}_{6\pm w}$.

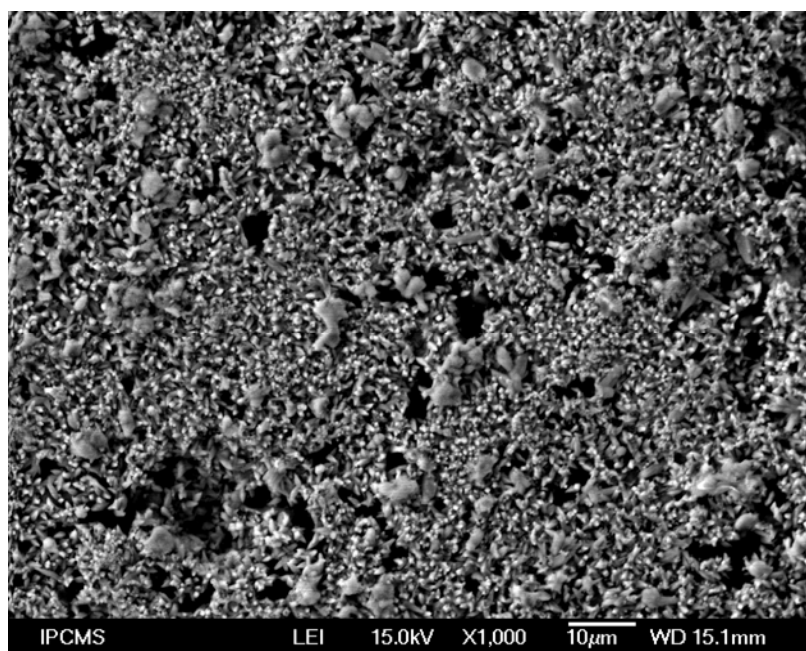


Figure II.13 : cible de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ observée au MEB en mode LEI (lower secondary electron image). Le frittage n'est pas parfait car on observe des trous et des grains de taille inhomogène.

Pour vérifier la validité de la microanalyse EDX, différentes cibles sont réalisées par frittage puis polies de manière à éviter toutes les aberrations de la microanalyse dues à la topographie des cibles. En effet, des erreurs en microanalyse sont causées par la non planéité et le manque de densité de l'échantillon. Le Tableau II.2 montre la comparaison entre les résultats obtenus par ICP-MS et ceux obtenus par microanalyse EDX. On constate que dans les cibles de SrFe_2O_4 et de $\text{Sr}_2\text{FeO}_{3,5}$ la microanalyse EDX sous-estime la quantité de Fe de 10 % (molaire) environ, alors que dans la cible de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ c'est la

quantité de Mo qui est sous-estimée de 8 %. Pour bien évaluer la proportion de Fe par rapport à celle de Mo, il faudrait disposer d'une cible constituée de ces deux éléments, mais on rencontre alors les mêmes problèmes que pour la synthèse de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. La mesure de l'O est évidemment très approximative que ce soit par ICP-MS ou microanalyse EDX.

Cible	Méthode	Sr (référence)	Fe	Mo	O
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	ICP-MS	2,00	1,06	1,09	6,76
	MEB	2,00	1,09	0,93	6,44
SrFe_2O_4	ICP-MS	1,00	2,08	/	4,47
	MEB	1,00	1,81	/	3,28
$\text{Sr}_2\text{FeO}_{3,5}$	ICP-MS	2,00	1,02	/	5,21
	MEB	2,00	0,90	/	2,71
SrMoO_4	ICP-MS	1,00	/	1,06	4,38
	MEB	1,00	/	1,05	4,15

Tableau II.2 : stoechiométrie de cibles de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, SrFe_2O_4 , $\text{Sr}_2\text{FeO}_{3,5}$, et SrMoO_4 obtenue par ICP-MS et par microanalyse EDX. Réglages de la microanalyse EDX : mode LEI, 20 μA , distance du détecteur à 15 mm, temps de comptage de 200 s, cps sur 12, mode Proza, Fe K, Mo L, 10 kV.

II.4 Conclusion du chapitre

Pour conclure, nous proposons une méthode originale de synthèse du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ permettant d'optimiser le désordre d'antisite Fe/Mo et de contrôler la proportion d'oxygène et donc la quantité de phase parasite. Nous optimisons la durée du frittage, la température du frittage et le flux d'atmosphère réductrice. Nous présentons quatre méthodes différentes d'évaluation de la concentration en désordre d'antisite Fe/Mo, qui joue un rôle prépondérant dans les propriétés du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, en particulier dans la demi-métallicité. Nous préparons une cible de bonne qualité pour l'ablation laser.

Chapitre III : Préparation et caractérisation des dépôts obtenus par ablation laser

Ce chapitre est dédié aux dépôts en couches minces par ablation laser. Tout d'abord nous expliquerons en quoi consiste cette technique. Les dépôts se font sur des substrats appropriés. Nous passerons en revue différents traitements visant à améliorer leur état de surface. Puis nous détaillerons les conditions de dépôt du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ comme la température, l'atmosphère, et les réglages du laser. Différentes caractérisations seront exposées : les mesures magnétiques (cf. annexe A.1), la diffraction des rayons X (cf. annexe A.3), les observations par diffraction électronique en incidence rasante RHEED (reflection high energy electron diffraction, cf. annexe A.4), la microscopie à force atomique (cf. annexe A.2), la microscopie électronique à balayage (cf. annexe A.2), la microscopie électronique en transmission (cf. annexe A.2), les mesures de dichroïsme magnétique circulaire XMCD (X-ray magnetic circular dichroism, cf. annexe A.3), et la spectroscopie de photoémission X (XPS, cf. annexe A.3). Toutes ces observations visent à mettre en évidence la bonne qualité des couches obtenues. Après cela, nous souhaitons essayer de déterminer la polarisation en spin des couches de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Nous avons montré dans l'état de l'art qu'il existe différentes techniques de mesure de la polarisation en spin d'un matériau (cf. I.4). Nous avons choisi la méthode la plus proche des applications ; celle-ci consiste à élaborer des jonctions tunnel magnétiques (cf. I.3) et à déduire la polarisation en spin de l'électrode de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ à partir des mesures de magnétorésistance. Ainsi, au-dessus de l'électrode de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ nous faisons croître une barrière de SrTiO_3 , dont nous mettrons également en évidence la bonne qualité. Enfin nous faisons croître différentes électrodes supérieures : CoFe_2 , CoFe_2/NiO , $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, et CoFe_2O_4 . L'objectif est ici de les tester afin de trouver celles qui sont le mieux adaptées à l'électrode de base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

III.1 Description de la technique de dépôt par ablation laser

III.1.1 Le principe

Les premières expériences de dépôt par ablation laser, ou Pulsed Laser Deposition (PLD), datent des années 1960 (Smith et Turner 1965), mais ce n'est qu'à partir de la fin des années 1980 que cette technique s'est répandue, suite aux succès rencontrés dans la fabrication des couches minces d'oxydes supraconducteurs (Inam, Hedge et al. 1988).

Cette technique consiste à focaliser un faisceau laser excimère intense sur la surface d'une cible, afin d'entraîner l'éjection de matière sous forme de plasma. Cette matière se dépose ensuite sur un substrat approprié situé en vis-à-vis de la cible.

La Figure III.1 montre le schéma d'un système de dépôt par ablation laser. Le faisceau laser est focalisé par une lentille sur la cible. La cible et le substrat en vis-à-vis sont situés dans un bâti ultravide. Afin de ne pas détériorer l'état de surface de la cible, en créant des trous, et afin de conserver un flux homogène, le laser doit balayer la cible. Ceci est rendu possible à l'aide de miroirs rotatifs par exemple. Le dispositif utilisé est décrit en détail dans la partie III.1.4.

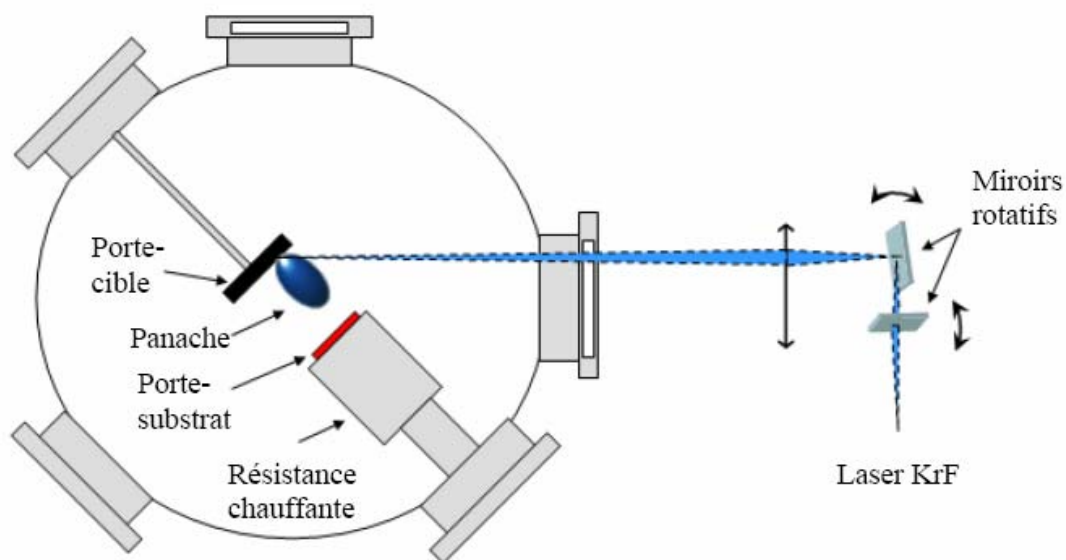


Figure III.1 : schéma du dispositif d'ablation laser. Un laser excimère est envoyé sur des miroirs rotatifs puis à travers une lentille de manière à focaliser le faisceau sur la cible, située dans un bâti ultravide. Le substrat est situé en vis-à-vis de la cible. Un carrousel permet éventuellement de changer de cible sans ouvrir le bâti.

Le laser utilisé est généralement un laser excimère. Un excimère est une molécule diatomique qui n'est stable que dans un état électronique excité. L'excitation est créée par une décharge électrique ou un faisceau d'électrons dans un mélange de gaz rare et

d'halogène. L'halogène est décomposé en atomes qui réagissent sur les atomes de gaz rare excité pour former la molécule d'excimère (XeCl, XeF ou KrF par exemple). L'effet laser a lieu sur les transitions entre l'état excité stable et l'état de base dissociatif. L'inversion de population est donc très facilement réalisée, puisque l'état d'arrivée de la transition est très rapidement dépeuplé par dissociation de la molécule. Ainsi ce type de laser atteint des rendements énergétiques assez élevés, jusqu'à 10 %.

L'ablation laser est très adaptée pour le dépôt en couches minces d'oxydes, car elle permet une bonne conservation de la stoechiométrie du matériau à déposer. Elle permet également de fonctionner à des pressions de O₂ importantes. Cependant, cette technique est aussi utilisée pour les dépôts de métaux ou pour les matériaux organiques comme les nanotubes de carbone. Voyons de plus près quels sont les avantages et les inconvénients de l'ablation laser.

III.1.2 Les mécanismes

Le mécanisme responsable de l'ablation dépend des caractéristiques du laser, et des propriétés optiques, topologiques, et thermodynamiques de la cible. Lorsque le rayonnement laser est absorbé par la surface d'un solide, l'énergie électromagnétique est convertie d'abord en excitation électronique puis en énergie thermique, chimique ou même mécanique pour causer différents phénomènes comme l'évaporation, l'ablation, la formation de plasma, l'exfoliation...

En dessous d'une intensité seuil, le faisceau provoque juste une élévation de température au point d'impact, alors que pour des intensités plus élevées, la température superficielle de la cible atteint rapidement la température de vaporisation, ce qui provoque une évaporation locale de la cible.

Lorsque la fluence (énergie du laser par unité de surface) dépasse le seuil d'évaporation thermique (qui dépend du coefficient d'absorption du matériau et donc de la longueur d'onde), ce qui est le cas avec des impulsions courtes (quelques dizaines de ns) et hautes en énergie (100 mJ par impulsion), le surplus d'énergie provoque par photoionisation la formation d'un plasma concentré dans un cône, appelé panache, ou « plume » en anglais,

contenant tous les éléments de la cible sous forme ionique, atomique ou moléculaire. Une photo du panache obtenu avec une cible de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est représentée dans la Figure III.2. L'évaporation et l'ionisation se poursuivent sous l'effet combiné de l'interaction laser-matière et laser-plasma, pendant toute la durée de l'impulsion laser. Le plasma peut absorber l'énergie électromagnétique du faisceau laser, ce qui fournit une énergie cinétique supplémentaire aux ions et autres espèces.



Figure III.2 : photo du plasma obtenu avec une cible de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Le cône formé par le plasma est appelé panache (ou « plume » en anglais). Il contient tous les éléments de la cible sous forme ionique, atomique ou moléculaire.

Lorsque l'impulsion laser cesse, le plasma cesse d'être entretenu et les agrégats et autres espèces contenues dans le plasma sont propulsés dans l'enceinte par détente adiabatique, du fait de leur énergie cinétique et du gradient de pression, pour venir se déposer à la surface du substrat. L'énergie cinétique des ions peut atteindre 100 eV et celle des particules neutres, majoritaires dans le panache, est de l'ordre de l'eV.

Les dépôts par ablation laser se font donc hors équilibre thermodynamique, de par la nature impulsionnelle du laser, mais l'absence d'équilibre thermodynamique n'empêche pas l'obtention de dépôts épitaxiés.

L'interaction laser-cible est un processus extrêmement complexe dont aucun modèle ne parvient à expliquer tous les aspects. Beaucoup d'interrogations restent sans réponse et plusieurs mécanismes doivent être pris en compte, comme l'absorption en volume par les électrons et les phonons dans le réseau, et l'absorption par les porteurs libres en surface. L'importance relative de ces mécanismes dépend des propriétés du matériau et des caractéristiques du laser. Ainsi, les surfaces métalliques absorbent surtout au niveau des porteurs libres en surface, alors que pour les diélectriques, l'absorption intervient dans le réseau. Le mécanisme est intermédiaire pour les semiconducteurs. L'ablation laser est moins efficace pour les métaux du fait d'une réflectivité et d'une conductivité thermique élevées, et l'éjection de gouttelettes provoque parfois une densité élevée de gouttelettes.

III.1.3 Avantages et inconvénients

III.1.3.1 Une technique versatile

Pratiquement tous les types de matériaux peuvent être déposés par ablation laser : les métaux, les diélectriques, les semiconducteurs, les supraconducteurs, les oxydes simples ou complexes... Les réglages pour ablater ces matériaux sont minimales : il n'y a souvent aucun réglage à faire pour passer d'un matériau à un autre, même si parfois on change la fluence (densité d'énergie du laser). La taille de la cible est relativement faible (environ 3 cm de diamètre) ce qui fait que les cibles sont relativement peu onéreuses et que l'on peut utiliser des cibles frittées. L'ablation laser est donc un dispositif adapté au test de matériaux nouveaux. Mais plus la taille de la cible est faible moins le dépôt sera homogène sur de grandes surfaces.

III.1.3.2 Transfert stoechiométrique des constituants de la cible pour beaucoup de matériaux

Un avantage majeur du dépôt par ablation laser est la conservation de la stoechiométrie de la cible. Nous allons expliquer quelle en est l'origine. Avec certaines techniques de dépôt, le taux d'évaporation est déterminé par la pression de vapeur des constituants de la cible.

Mais avec l'ablation laser, pour des fluences du laser supérieures au seuil d'évaporation thermique, ce taux d'évaporation ne dépend principalement que de l'interaction laser-matériau, et donc entre autres du coefficient d'absorption du matériau à ablater. Les coefficients d'absorption ne varient pas beaucoup d'un élément à l'autre sur une même ligne du tableau périodique des éléments, ce qui peut expliquer la bonne conservation de la stoechiométrie. Dans le cas des oxydes, la conservation de la stoechiométrie en oxygène pose généralement problème, du fait de la volatilité de l'oxygène. Il est alors nécessaire d'ablater sous atmosphère réactive pour compenser le déficit en oxygène.

Par ailleurs, l'évaporation est dissociative, et à des fluences suffisantes, la dissociation des espèces moléculaires en espèces atomiques est complète, ce qui favorise également une bonne stoechiométrie.

On peut citer en exemple l'obtention de couches épitaxiales et stoechiométriques de Nd,Cr:Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂ sur Si (001) (Willmott, Manoravi et al. 2000), un matériau qui comporte 160 atomes par maille élémentaire !

III.1.3.3 Croissance et taux de dépôt bien contrôlés

L'énergie cinétique des particules est élevée (de 1 à 100 eV) ce qui favorise la mobilité des atomes déposés et permet donc une meilleure cristallisation ou une épitaxie des couches, souvent à des températures de dépôt inférieures aux autres techniques. Le fait que l'énergie cinétique des particules est élevée est à double tranchant. D'une part, la température de dépôt est plus faible qu'avec d'autres techniques, on s'attend donc à avoir moins d'interdiffusion aux interfaces. D'autre part, le fait que l'énergie des particules peut atteindre 100 eV peut conduire à des interfaces diffuses, car les particules sont trop énergétiques. Krieger et al. ont observé ce phénomène dans des vanes de spin Co/Cu/Co déposées par ablation laser (Krieger M., Plettl A. et al. 2004). Ils ont réduit la fluence pour déposer le Co et le Cu à proximité des interfaces. Ils ont constaté que cette méthode conduit à une augmentation de la magnétorésistance géante, car les interfaces sont moins diffuses.

Le taux de dépôt par impulsion varie de 0,0001 à 0,1 nm par impulsion. Or, les paramètres de maille étant de l'ordre de 0,3 nm, on peut donc déposer monocouche par monocouche.

L'ajout d'un RHEED (reflection high-energy electron diffraction) dans le bâti permet de contrôler couche par couche le dépôt (cf. III.3.3). Le RHEED est une technique de diffraction électronique en incidence rasante, qui permet d'étudier de nombreux phénomènes de surface (cf. annexe A.4).

III.1.3.4 Splashing et agrégats

L'inconvénient majeur est la projection sur le substrat de gouttelettes, d'agrégats de grande dimension (splashing), ce qui est particulièrement gênant pour les multicouches et pour les dispositifs électroniques. Les causes possibles sont :

- l'ébullition en sous-surface, si la vitesse de transformation de l'énergie lumineuse en chaleur est trop grande par rapport à la vitesse d'évaporation. Ainsi la couche en sous-surface est surchauffée avant que la surface elle-même n'atteigne la phase vapeur. Ce mécanisme va envoyer des gouttelettes de taille de l'ordre du micron sur le substrat. Ce phénomène intervient plus dans l'ablation de cibles métalliques à fluence élevée que dans l'ablation de diélectriques.
- l'expulsion de la couche liquide attirée par l'onde de choc du panache, ce qui crée des gouttelettes comparables à celles causées par l'ébullition en sous-surface. Le panache est le cône formé par le plasma, appelé « plume » en anglais.
- l'exfoliation. Dans la plupart des matériaux, en particulier les cibles céramiques frittées, la surface est érodée par l'ablation répétitive et forme de longues microstructures en aiguille de dimension de l'ordre du micron. Ces microstructures sont très fragiles et peuvent être détachées par le choc thermique causé par l'irradiation laser. L'expansion du panache amène ces débris vers le substrat et ceux-ci se condensent sur la couche. La Figure III.3 montre une image, obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB, cf. annexe A.2), d'une cible de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, après 50000 impulsions laser sur 1 cm^2 . On observe de longues microstructures de diamètre $1 \mu\text{m}$ environ, et espacées de $7 \mu\text{m}$ environ. Ces microstructures n'apparaissent pas avant l'exposition au laser (cf. Figure II.13). Après un polissage puis à nouveau 50000 impulsions laser, on observe dans la

Figure III.4 que les microstructures sont atténuées. La surface de la cible devient donc de meilleure qualité après le polissage.

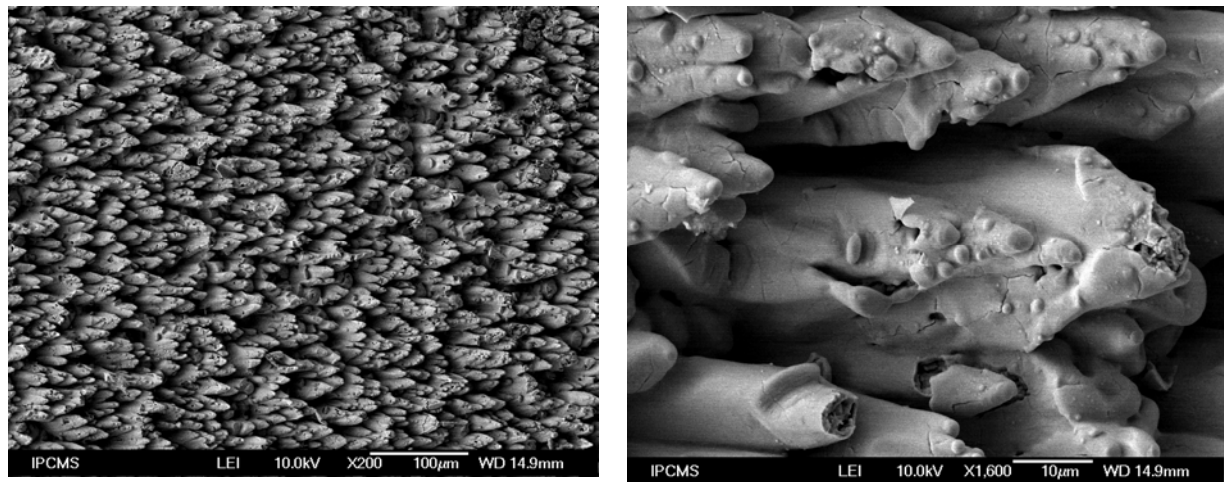


Figure III.3 : cible de Sr_2FeMoO_6 , après 50000 impulsions laser réparties sur 1 cm^2 , observée au MEB en mode LEI (lower secondary electron image). La préparation de la cible est décrite dans les parties II.1 et II.3 et le laser utilisé est décrit dans la partie III.1.4. La fluence est d'environ 1 J/cm^2 . On observe des microstructures, orientées dans la direction du laser, à 45° par rapport à la surface. Ces microstructures n'apparaissent pas avant l'exposition au laser (cf. Figure II.13).

De manière générale, le nombre de gouttelettes décroît avec la pression dans le bâti. Il décroît également avec la fluence du laser, au prix de la décroissance du taux de dépôt. Mais une fluence trop faible conduit à un dépôt amorphe. Des cibles bien denses, lisses et dégazées permettent de réduire l'exfoliation.

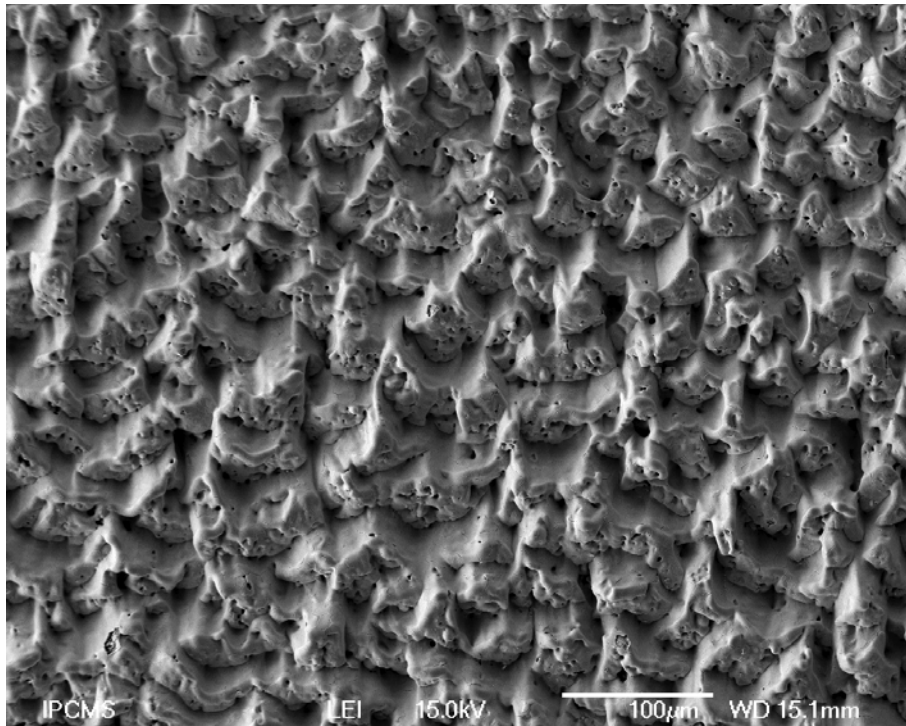


Figure III.4 : cible de Sr_2FeMoO_6 , après un polissage et à nouveau 50000 impulsions laser, observée au MEB en mode LEI. On observe que les microstructures de la Figure III.3 sont atténuées.

III.1.3.5 Faible surface de dépôt

L'inconvénient principal qui limite une utilisation industrielle de l'ablation laser est que la surface de dépôt est faible, de l'ordre de 1 cm². Le dépôt est peu uniforme sur de grandes surfaces du fait de la faible distribution angulaire du panache. Différentes méthodes ont été développées pour homogénéiser le dépôt sur une plus grande surface : des filtres ou des masques (Pechen, Varlashkin et al. 1995; Trajanovic, Choopun et al. 1997), un dépôt désaxé (Holzapfel, Roas et al. 1992), ou l'utilisation de deux lasers (T Schauer 1998).

III.1.4 Le dispositif expérimental

La Figure III.5 montre une photographie du dispositif expérimental. Celui-ci est composé d'un laser et d'un ordinateur permettant de le piloter. Le faisceau laser est ensuite dévié par des miroirs rotatifs puis focalisé sur la cible située dans le bâti ultravide.

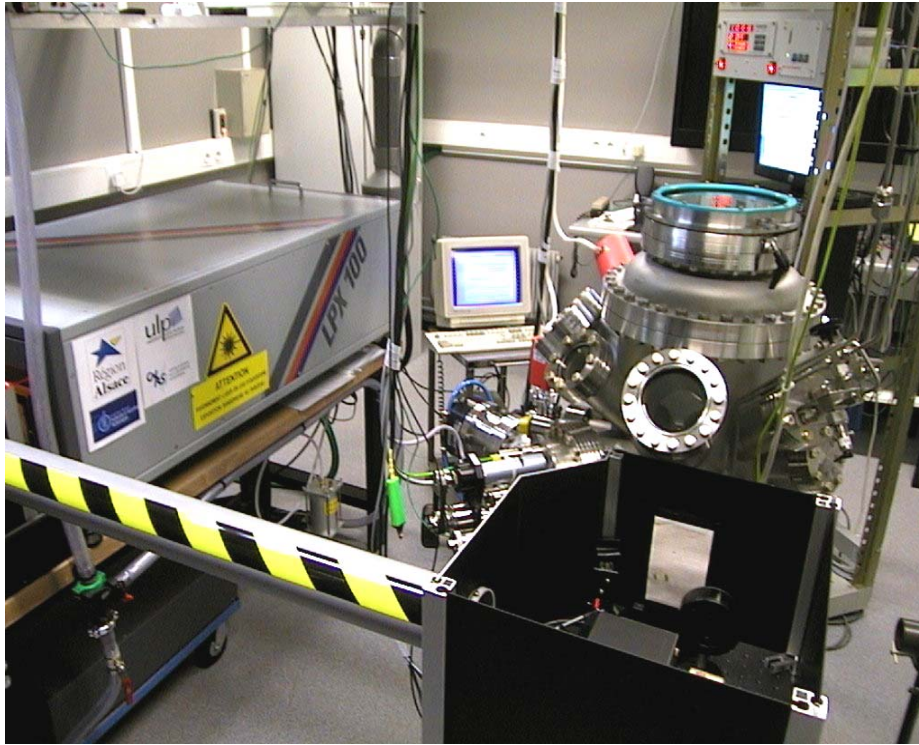


Figure III.5 : dispositif expérimental. On distingue à gauche un laser excimère KrF Lambda Physics LPX 100 ainsi que l'ordinateur permettant de le piloter. Le laser est ensuite dévié par des miroirs rotatifs (partie en noire) pour être focalisé par une lentille sur la cible dans un bâti ultravide.

La source laser est une source KrF, Lambda Physics LPX 100, de longueur d'onde 248 nm, avec une fréquence de répétition de 10 Hz, une durée d'impulsion d'une vingtaine de ns, et une énergie de 150 mJ par impulsion. La fréquence de répétition du laser correspond à l'intervalle de temps entre deux impulsions. C'est pendant cet intervalle de temps qu'a lieu le dépôt et la croissance du matériau. L'utilisation d'une longueur d'onde courte permet de maximiser l'absorption par le matériau et donc de minimiser l'échauffement et la pénétration. La fluence est réglée à environ 1 J/cm² sur la cible, grâce à un atténuateur.

La distance cible-substrat est réglée à 5 cm. Le fait de diminuer cette distance va faire augmenter le taux de dépôt, car plus de matière est interceptée par le substrat, et cela va faire augmenter l'énergie cinétique des adatoms puisque les particules interagissent moins

longtemps avec le gaz. Un carrousel permet d'utiliser jusqu'à six cibles différentes sans rouvrir le bâti.

La température du substrat doit être proche de la température nécessaire à la formation de la phase recherchée, et suffisamment élevée pour permettre une bonne mobilité des adatoms et donc une bonne cristallisation. Le porte-substrat chauffant permet d'atteindre une température proche de 900°C. Le substrat est accroché à une pelle qui peut être glissée contre la partie chauffante dans le bâti. La pelle est en inox, la partie en contact avec le substrat est constituée d'une rondelle de Mo, et les pattes pour accrocher le substrat sont également en Mo.

Le système de balayage de la cible est constitué de deux galvanomètres en x et y pilotés par ordinateur (cf. annexe B), sur lesquels sont fixé les miroirs.

Le système de pompage permet grâce à une pompe turbomoléculaire à paliers magnétiques d'obtenir un vide de base de $2 \cdot 10^{-8}$ mbar.

Deux débitmètres massiques de haute précision sont installés, l'un de pleine échelle allant de 11 à 30 sccm et l'autre allant de 4 à 10 sccm, pour tout type de gaz. Il est donc possible de faire des mélanges de deux gaz différents, pour atteindre des pressions allant de environ 10^{-6} à 10^{-2} mbar. Le débit minimal pouvant être régulé par chaque débitmètre est de 2 % de la pleine échelle. Un gaz est introduit pour deux raisons. D'une part, un dépôt sous oxygène permet, lorsque le débit est faible, de compenser l'effet réducteur du bâti lorsque la cible et le matériau à déposer sont identiques (par exemple un dépôt de NiO à partir d'une cible de NiO). Mais on peut également utiliser un débit d'oxygène plus important pour obtenir un oxyde à partir d'une cible métallique (par exemple un dépôt de NiO à partir d'une cible de Ni, cf. III.5.3). L'ablation laser a pour avantage de pouvoir fonctionner à des pressions importantes (jusqu'à 10^{-2} mbar), donc à des débits en oxygène élevés.

D'autre part, un gaz inerte peut être introduit pour réduire l'énergie cinétique des constituants ablatés, du fait des collisions avec le gaz. En effet, en ablation laser, les espèces créées ont une énergie cinétique importante, de l'ordre de 100 eV pour les ions et

de 1 à 10 eV pour les atomes. Ces espèces, parfois trop énergétiques, peuvent créer des défauts dans la couche. Il peut alors y avoir ré-évaporation de la surface (Scharf et Krebs 2002) ou implantation de particules dans le film.

Un RHEED (reflection high energy electron diffraction) est installé *in situ* (cf. annexe A.4). Le RHEED est une technique de diffraction électronique en incidence rasante, qui permet d'étudier de nombreux phénomènes de surface (cf. III.3.3). Ainsi, pour des croissances épitaxiales, le RHEED peut être utilisé pour contrôler l'épaisseur d'un dépôt à la monocouche près, en suivant l'oscillation de l'intensité du spot spéculaire. Ce niveau de qualité opératoire permet aux promoteurs de la technique de l'ablation laser de la comparer avec avantage à la technique de dépôt épitaxial par jet moléculaire (MBE) ce qu'ils ont souligné en créant le néologisme Laser-MBE.

III.2 Substrat de SrTiO₃ (001)

III.2.1 Structure et propriétés de SrTiO₃

Les substrats que nous avons utilisés sont des substrats de SrTiO₃ (001) qui ont été achetés chez Crystal (référence 1STO 101E). SrTiO₃ est chimiquement relativement stable, et il peut être utilisé pour des dépôts à haute température. Sa température de fusion est en effet de 2350 K environ. SrTiO₃ a une structure pérovskite. Il est cubique à température ambiante (Figure III.6), avec un paramètre de maille de 0,3905 nm. Il possède une constante diélectrique élevée égale à 300. A des températures inférieures à 105 K, sa structure est tétragonale. A très basse température (inférieure à 0,25 K), il devient piézo-électrique et supraconducteur.

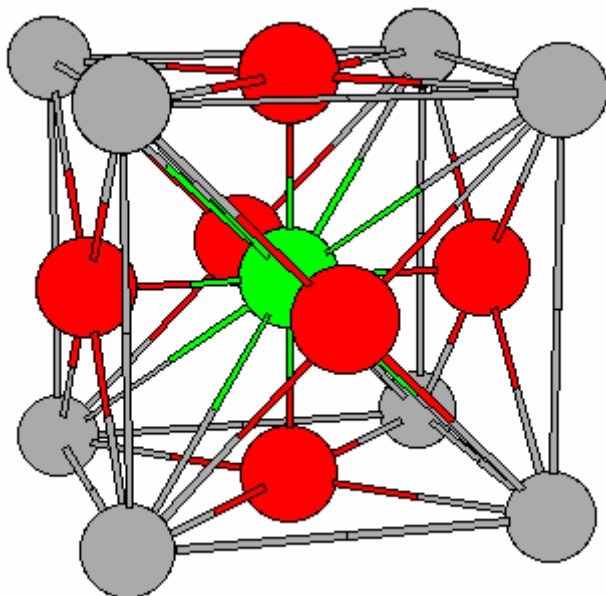


Figure III.6 : SrTiO₃ de structure pérovskite. Les atomes de Sr sont en gris, ceux de Ti sont en vert et ceux d'O sont en rouge. Source : <http://cst-www.nrl.navy.mil>

III.2.2 Optimisation du substrat de SrTiO₃ (001)

L'état de la surface du substrat est un point important dans la croissance de couches de très bonne qualité. Il joue un rôle dans la qualité cristalline et la rugosité de la couche obtenue, et dans la nature et la composition de l'interface substrat/dépôt. Ces paramètres sont cruciaux pour les jonctions tunnel magnétiques. Il est donc nécessaire d'obtenir un substrat ayant la rugosité la plus faible, des marches atomiques nettes pour favoriser la nucléation, ou de contrôler la composition chimique de la surface. Dans la direction (001) du SrTiO₃, les plans de strontium et de titane alternent, ce qui veut dire que la surface peut être constituée soit d'atomes de strontium et d'oxygène, soit de titane et d'oxygène. La rugosité et les marches atomiques sont aisément observées par microscopie à force atomique (AFM, cf. annexe A.2), alors que la composition de la terminaison peut seulement être devinée, en regardant la hauteur des marches par AFM, ou déterminée par microscopie à forces frictionnelles (FFM) (Fompeyrine, Berger et al. 1998; Koster, Kropman et al. 1998). Cependant il existe des méthodes plus fiables comme l'XPS (spectroscopie de photoémission X, cf. annexe A.3) (Szot, Speier et al. 2000) ou l'ISS (ion

scattering spectroscopy) (Kawasaki, Takahashi et al. 1994; Nishimura, Ikeda et al. 1999; Ohnishi, Takahashi et al. 1999) qui permettent de donner la composition chimique de la surface.

Dans le cas de SrTiO_3 , l'oxyde le plus utilisé en tant que substrat, la terminaison est généralement un mélange de SrO et de TiO_2 . Mais l'on peut par un traitement adéquat obtenir seulement la terminaison TiO_2 (Kawasaki, Takahashi et al. 1994), par exemple avec un bain dans du NH_4F -HF (BHF, buffered HF) suivi d'un recuit à $900\text{ }^\circ\text{C}$. Une étude plus récente (Ohnishi, Shibuya et al. 2004) a cependant montré que le recuit à $900\text{ }^\circ\text{C}$ peut conduire à une apparition de SrO (jusqu'à 10 %) en surface.

Plusieurs essais ont été menés pour optimiser l'état de surface des substrats. Nous avons essayé d'obtenir une terminaison de TiO_2 par la méthode de Kawasaki et al., présentée dans le paragraphe précédent (Kawasaki, Takahashi et al. 1994). Dans tous les cas, plusieurs zones ont été observées à l'AFM. Avant traitement, nos substrats de SrTiO_3 (001) ont une rugosité RMS de 0,20 nm (Figure III.7). Les différents traitements appliqués sont présentés dans le Tableau III.1.

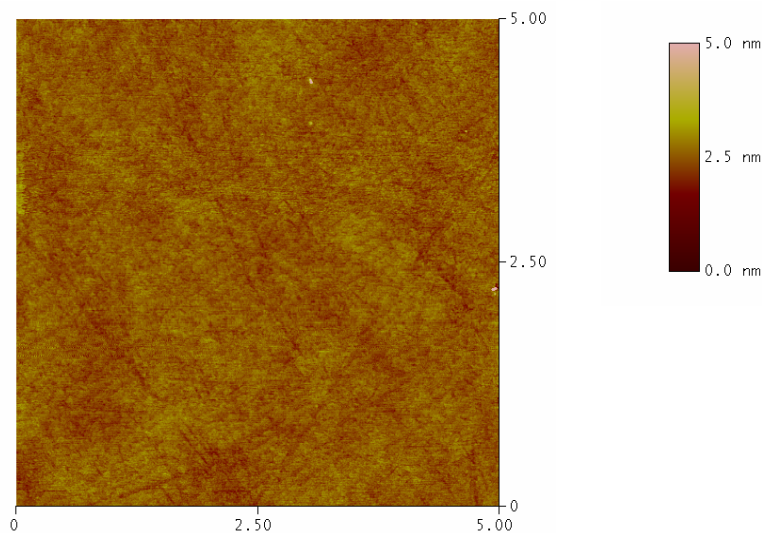


Figure III.7 : échantillon de SrTiO_3 (001) brut vu à l'AFM à température ambiante, avant tout traitement, sur une échelle de $5 \times 5\ \mu\text{m}^2$. La rugosité RMS est de 0,20 nm. On distingue difficilement les marches atomiques.

Traitement	Rugosité RMS sur une fenêtre de 25 μm^2	Rugosité RMS sur une fenêtre de 1 μm^2
Echantillon brut	0,21 nm	0,19 nm
900 °C pendant 15 min sous 10 sccm de O ₂	0,16 nm	0,15 nm
30 s dans NH ₄ F-HF puis à 900 °C pendant 15 min sous 10 sccm de O ₂	0,22 nm	0,18 nm
5 min dans NH ₄ F-HF puis à 900 °C pendant 15 min sous 10 sccm de O ₂	5,78 nm	5,78 nm
10 min dans NH ₄ F-HF puis à 900 °C pendant 15 min sous 10 sccm de O ₂	8,41 nm	8,41 nm
10 min aux ultrasons dans de l'eau distillée purifiée puis pendant 10 s dans NH ₄ F-HF puis à 900 °C pendant 15 min sous 0,4 sccm de N ₂ /O ₂	0,16 nm	0,15 nm
10 min aux ultrasons dans de l'eau distillée purifiée puis pendant 30 s dans NH ₄ F-HF puis à 900 °C pendant 15 min sous 0,4 sccm de N ₂ /O ₂	0,19 nm	0,18 nm

Tableau III.1 : rugosité en fonction du traitement du SrTiO₃ (001). On observe que la rugosité augmente fortement avec la durée du bain dans NH₄F-HF.

Un recuit à 900 °C sous O₂ diminue la rugosité RMS jusqu'à 0,16 nm, la surface s'est réorganisée. Un traitement de 30 s au BHF (NH₄F 87,5 % / HF 12,5 %) suivi d'un recuit à 900 °C sous O₂ permet de rendre les marches atomiques bien plus visibles, tout en conservant une rugosité RMS de 0,20 nm. Un traitement trop long au BHF dégrade considérablement le substrat (plus de 5 nm RMS) comme le montre la Figure III.8. Un recuit trop long (1 h) semble créer une recristallisation en surface (Figure III.9).

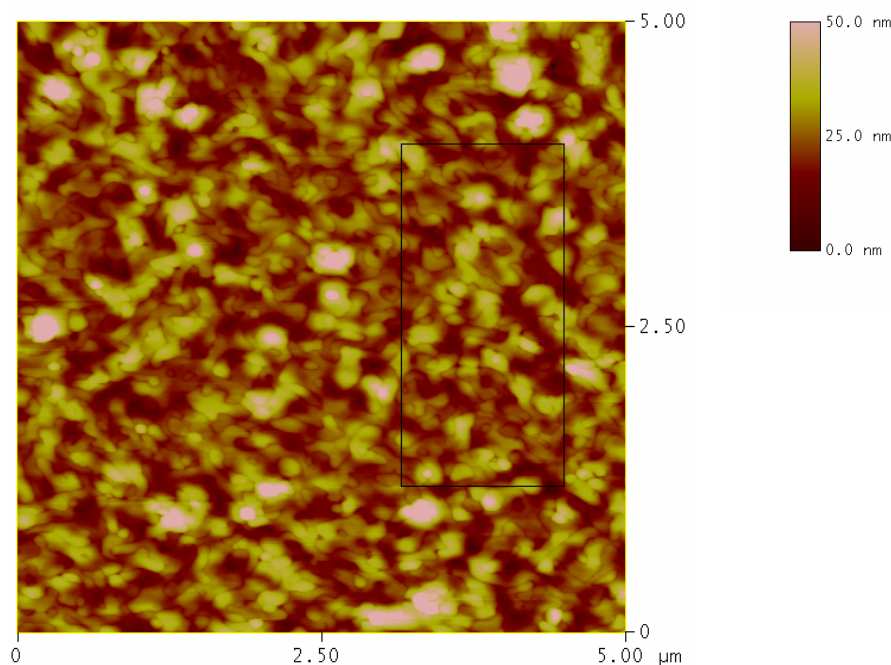


Figure III.8 : échantillon de SrTiO₃ (001) vu à l'AFM à température ambiante après le traitement suivant : 10 min dans du NH₄F-HF puis chauffage à 900 °C avec un palier de 15 min sous 10 sccm de O₂. On observe que la surface est devenue très rugueuse (plus de 8 nm de rugosité RMS).

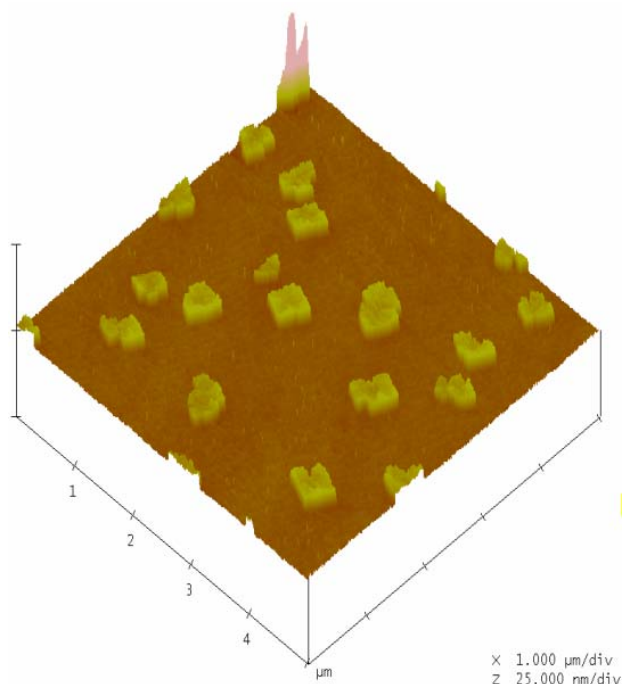


Figure III.9 : échantillon de SrTiO_3 (001) vu à l'AFM à température ambiante après le traitement suivant : 1 min dans du NH_4F -HF puis chauffage à 900°C avec un palier de 1 h sous 10 sccm de O_2 . La rugosité RMS est de 1 nm environ.

Plus récemment, Koster et al. (Koster, Kropman et al. 1998; Koster 1999) ont préconisé de mettre le substrat de SrTiO_3 pendant 10 min dans de l'eau distillée purifiée sous ultrasons, avant de le tremper dans le BHF. Il est en effet connu que SrO réagit avec CO_2 et H_2O à température ambiante pour former des composés comme SrCO_3 et $\text{Sr}(\text{OH})_2$ respectivement. Il est peu probable que l'eau réagisse avec la terminaison TiO_2 . Par conséquent, seuls les domaines de terminaison SrO forment un complexe d'hydroxyde de Sr qui se dissout en milieu acide. Malheureusement, dans la pratique nous n'avons pas observé d'amélioration au niveau de la qualité des marches et de la rugosité par AFM. La hauteur des marches atomiques observée laisse penser que la terminaison est un mélange de SrO et TiO_2 .

Le meilleur traitement observé en terme de rugosité et surtout de qualité des marches atomiques (Figure III.10 et III.11) consiste en un bain de 30 s dans le BHF puis un recuit sous 10 sccm de O_2 (sous une pression d'environ 10^{-4} mbar) avec un palier de 15 min à 900°C .

°C. Ces conditions expérimentales ne correspondent pas du tout à celles de la littérature (Kawasaki, Takahashi et al. 1994) où un bain de 10 min dans le BHF est préconisé. Or nous observons qu'un bain de 10 min dans le BHF conduit à une rugosité RMS de 8 nm environ, ce qui est énorme (Tableau III.1). Il est par ailleurs clair que l'état initial du substrat, proportionnel à son prix d'achat, joue énormément. Le fait que les résultats obtenus sont moins bons que ceux de la littérature en terme de netteté des marches atomiques s'explique donc soit par la qualité initiale des substrats soit par le fait que les publications sont incomplètes dans leur description du mode opératoire.

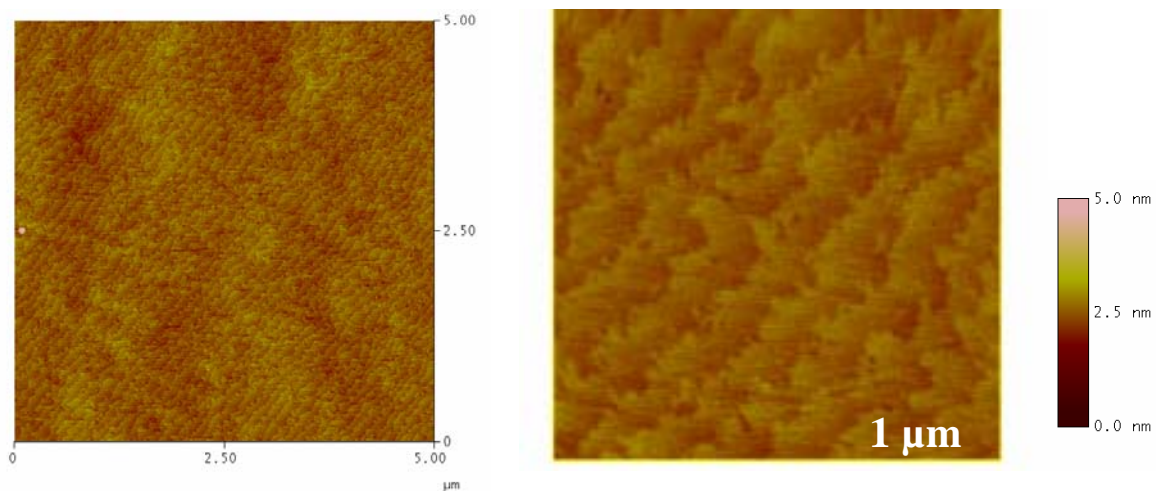


Figure III.10 : échantillon de SrTiO₃ (001) vu à l'AFM à température ambiante après le traitement suivant : 30 s dans du NH₄F-HF puis chauffage à 900 °C avec un palier de 15 min sous 10 sccm O₂. A gauche l'échelle est de 5×5 μm² et à droite de 1×1 μm². Il s'agit du meilleur traitement observé en terme de rugosité et surtout de qualité des marches atomiques. On observe que les marches atomiques sont relativement dentelées (figure de droite).

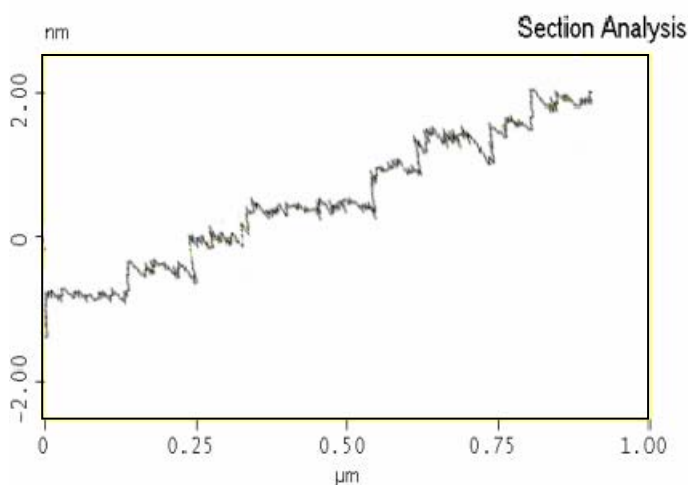


Figure III.11 : section obtenue par AFM à température ambiante avec un substrat de SrTiO_3 (001) après le traitement suivant : 30 s dans du NH_4F -HF puis chauffage à 900 °C avec un palier de 15 min sous 10 sccm de O_2 . Les marches atomiques ne sont pas bien définies et ont une hauteur de 0,55 nm environ.

Les substrats que nous utilisons ont des largeurs de marche assez faibles, de l'ordre de 140 nm, ce qui est dû à un angle de miscut assez élevé, de plusieurs dixièmes de degrés. La hauteur des marches correspond à environ 0,55 nm, valeur qui est à comparer avec le paramètre de maille de SrTiO_3 qui est de 0,3905 nm. Les marches atomiques sont assez dentelées.

En conclusion, un traitement de surface adéquat permet effectivement d'améliorer la définition des marches atomiques. Cependant, toutes les mesures AFM sont effectuées après refroidissement à température ambiante et après remise à l'air. Ainsi ces mesures ne sont pas représentatives de l'état réel du substrat, lorsqu'il est sous vide à 900 °C, juste avant le dépôt. En effet, la seule mesure *in situ* dont nous disposons est le RHEED (reflection high energy electron diffraction, cf. annexe A.4), qui ne permet pas d'évaluer la terminaison atomique, ce qui empêche d'optimiser les conditions du traitement. Etant donné que les conditions de traitement sous atmosphère de O_2 sont peu compatibles avec le dépôt du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, qui nécessite une atmosphère peu oxydante, sous peine de créer des phases parasites, et étant donné qu'un tel traitement n'apporte que peu d'améliorations,

nous avons préféré ne pas réaliser de traitement sur les substrats. La Figure III.12 montre le diagramme RHEED obtenu avec un échantillon brut (sans traitement additionnel). Le fait que des bâtonnets sont observés témoigne de la bonne qualité initiale du substrat.

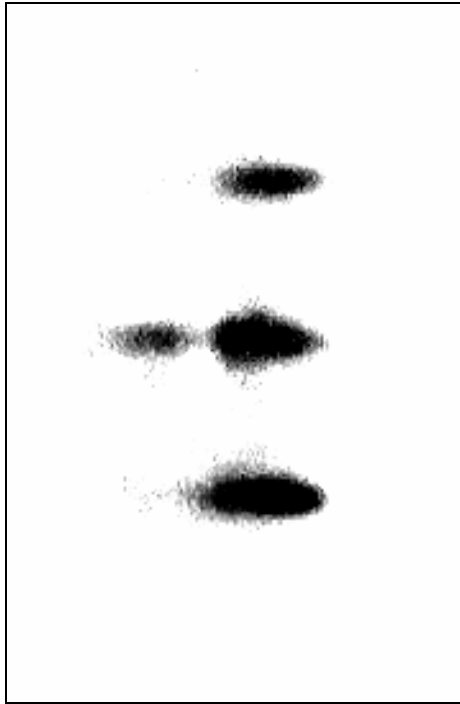


Figure III.12 : diagramme RHEED à température ambiante obtenu avec un substrat de SrTiO_3 (001) brut (fourni par Crystal) selon l'azimut $\langle 100 \rangle$. Le contraste a été inversé.

III.3 Dépôt de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ en couche mince

III.3.1 Conditions de dépôt

Les échantillons sont déposés sur des substrats de SrTiO_3 (001) à 900 °C sous vide, ou sous différentes pressions de 20 % $\text{O}_2 + \text{N}_2$, ou 0,3 % $\text{O}_2 + \text{Ar}$. La cible utilisée est une cible frittée stoechiométrique de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ dont la préparation est décrite dans le chapitre II. Les conditions d'utilisation du laser sont décrites dans la partie III.1.4. Les couches ont tout d'abord été analysées par diffraction de rayons X en configuration θ - 2θ (cf. annexe A.3), ce qui sera exposé dans la prochaine partie. Aucune modification n'a été observée

pour les différentes conditions lorsque le débit de gaz, 20 % O₂ + N₂ ou 0,3 % O₂ + Ar, est faible. Il faut donc chercher d'autres méthodes pour évaluer la qualité des couches. Nous avons montré dans la partie I.6.3 que le désordre Fe/Mo est un paramètre important, qui a une influence sur l'aimantation de Sr₂FeMoO₆ et sur sa demi-métallicité. Pour déterminer la concentration de désordre Fe/Mo, il faut mesurer la réflexion (101) du dépôt de Sr₂FeMoO₆. Or, contrairement au cas des poudres, dans le cas des couches minces, lorsque le substrat utilisé est SrTiO₃ (001), la réflexion (101) n'est pas accessible en configuration θ -2 θ . Il faut donc utiliser un diffractomètre à quatre cercles, équipement dont ne dispose pas le laboratoire. En attendant de pouvoir faire ces mesures ailleurs, nous avons choisi d'utiliser le critère de l'aimantation à saturation pour distinguer les bonnes couches des mauvaises et donc pour déterminer les conditions de dépôt. En effet, l'aimantation à saturation décroît lorsque la concentration de défauts d'antisite Fe/Mo augmente. Nous voyons dans la Figure III.13, qui montre la variation de l'aimantation à saturation des couches en fonction de l'atmosphère de dépôt, que l'aimantation à saturation varie significativement en fonction des conditions de dépôt. Nous examinerons plus en détail les propriétés magnétiques des couches dans la partie III.3.7. Les mesures magnétiques ont été obtenues avec un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) dont le fonctionnement est décrit dans l'annexe A.1. L'aimantation par unité de formule a été calculée en utilisant les valeurs d'épaisseur des couches obtenues par réflectométrie (cf. annexe A.3). Trois types d'atmosphère ont été utilisés : le vide (dépôt à 10⁻⁷ mbar), ou un mélange soit de 20 % O₂ + N₂ soit de 0,3 % O₂ + Ar.

Lorsque l'échantillon est déposé sous vide, on remarque que l'aimantation est faible, de l'ordre de 1,3 μ_B /u.f. (unité de formule). On peut supposer qu'il est nécessaire de compenser le fait que le bâti est légèrement réducteur en ajoutant un gaz contenant de l'oxygène. On dépose alors soit sous 20 % O₂ + N₂ soit sous 0,3 % O₂ + Ar. On ne connaît pas encore la quantité de O₂ nécessaire pour obtenir du Sr₂FeMoO₆ de bonne qualité. On va donc étudier la qualité du Sr₂FeMoO₆ en fonction du débit de 20 % O₂ + N₂ ou de 0,3 % O₂ + Ar.

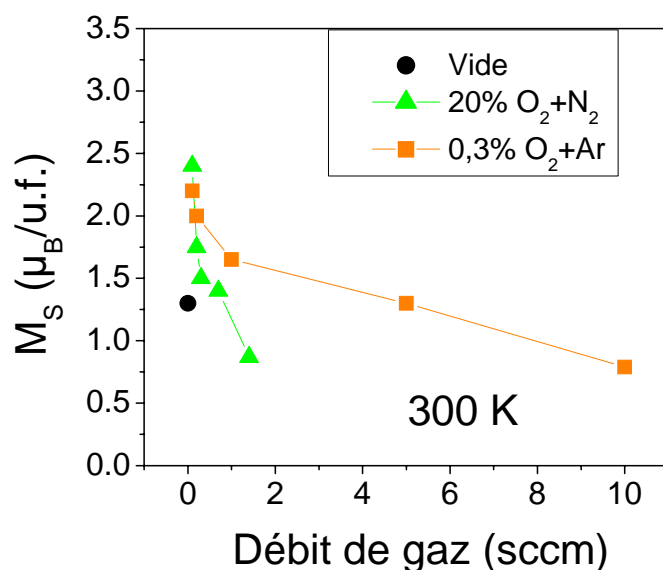


Figure III.13 : aimantation à saturation (à 50 kOe et 300 K) des couches de Sr_2FeMoO_6 sous vide (point) ou en fonction du débit en 20 % $O_2 + N_2$ (triangle) ou en 0,3 % $O_2 + Ar$ (carré). Lorsque le dépôt est effectué sous vide ou sous un débit supérieur à 1 sccm de 20 % $O_2 + N_2$ ou 0,3 % $O_2 + Ar$, l'aimantation est faible, de l'ordre de $1 \mu_B/u.f.$ On observe que l'aimantation est maximale pour des débits les plus faibles possibles.

On observe sur la Figure III.13 deux phénomènes concernant l'atmosphère réactive. Le premier phénomène est chimique : à des débits élevés l'aimantation décroît plus rapidement sous 20 % $O_2 + N_2$ que sous 0,3 % $O_2 + Ar$, lorsque le débit augmente, probablement à cause de la formation de la phase parasite $SrMoO_4$. Une quantité trop importante de O_2 conduit à la formation de phase parasite $SrMoO_4$ et donc à une baisse de l'aimantation.

A des débits plus faibles, inférieurs à 1 sccm, on observe que cette tendance est beaucoup moins marquée. En effet lorsque l'on dépose sous un débit inférieur à 0,2 sccm de 20 % $O_2 + N_2$ ou de 0,3 % $O_2 + Ar$, l'aimantation obtenue est élevée dans les deux cas, supérieure à $3 \mu_B/u.f.$ Donc quelle que soit la quantité d' O_2 , 20 % ou 0,3 %, l'aimantation obtenue est importante. Cela signifie qu'à des débits faibles, le facteur limitant pour l'aimantation n'est

plus tellement le taux en oxygène. Il y a donc un autre phénomène mis en jeu : l'influence de la pression sur l'énergie cinétique des particules qui constituent le plasma. Un changement de débit signifie un changement de pression et donc une augmentation ou une baisse du nombre d'atomes ou de molécules qui vont entrer en collision avec les particules du plasma. Ces collisions ralentissent les particules, leur énergie cinétique diminue. En ablation laser, l'énergie cinétique des espèces est importante, de l'ordre de 100 eV pour les ions et de 10 eV pour les atomes. Ces espèces, parfois trop énergétiques, peuvent créer des défauts dans la couche. Il peut alors y avoir re-évaporation de la surface ou implantation de particules dans le film. Le fait de rajouter un gaz permet donc de diminuer l'énergie cinétique des espèces, donc de diminuer le nombre de défauts. Cependant, s'il y a trop de gaz, l'énergie cinétique des particules est insuffisante et les adatoms n'ont pas assez d'énergie pour trouver l'emplacement optimal et le dépôt est alors de mauvaise qualité. Il y a donc un optimum à trouver.

Etant donné que l'on suppose que le débit de gaz a une influence sur l'énergie cinétique des particules et donc sur la qualité des dépôts, il est intéressant de regarder l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction du taux de dépôt, présentée dans la Figure III.14. Celle-ci montre que plus le taux de dépôt diminue, plus l'aimantation augmente. On peut interpréter cette évolution par l'hypothèse que lorsque le taux de dépôt est élevé, l'énergie cinétique des particules est importante et beaucoup de défauts sont créés. En fait, lorsque l'énergie cinétique est importante, les atomes peuvent migrer pour atteindre rapidement un site d'énergie minimale, on tend donc vers une structure parfaite. Cependant, les atomes qui arrivent par la suite piègent les atomes en train de migrer et les arrêtent dans des positions de non équilibre, d'où la formation de défauts. On peut citer en exemple les défauts de désordre Fe/Mo, dont il a été montré qu'ils font diminuer l'aimantation (cf. II.2.2). Lorsque le taux de dépôt est plus faible, il y a moins de défauts et l'aimantation est donc plus importante.

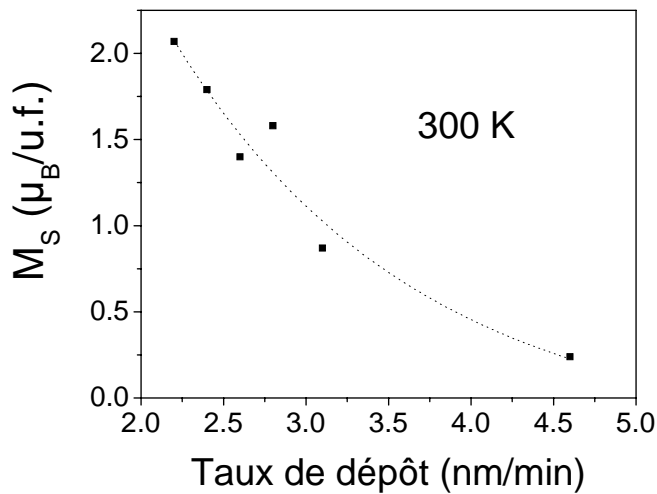


Figure III.14 : aimantation à saturation (à 50 kOe et 300 K) des couches de Sr_2FeMoO_6 en fonction du taux de dépôt. On observe que l'aimantation décroît lorsque le taux de dépôt augmente.

Dans la suite de ce mémoire, les couches de Sr_2FeMoO_6 sont déposées dans les conditions suivantes :

- substrat de $SrTiO_3$ (001) chauffé à 900 °C. Nous avons observé qu'une température de dépôt trop faible ou un dépôt sur Si (001) conduisent à une aimantation quasiment nulle.
- atmosphère de 20 % $O_2 + N_2$ sous une pression de 10^{-6} mbar. Cette pression a été choisie à partir de la Figure III.13, il s'agit de la pression la plus faible possible.
- laser KrF avec une énergie de 150 mJ par impulsion, une fluence d'environ $1 J/cm^2$ sur la cible, et une fréquence de répétition de 10 Hz. Nous avons observé qu'une fluence trop faible conduit à un dépôt amorphe, tandis qu'une fluence plus élevée n'apporte pas d'avantages. La fréquence de répétition n'a pas été variée, mais celle-ci semble être adaptée (cf. III.3.3 oscillations RHEED). L'utilisation d'un laser KrF permet d'obtenir moins de gouttelettes qu'avec un laser XeCl de longueur d'onde plus élevée (308 nm).
- distance cible-substrat de 5 cm. Nous n'avons jamais fait varier cette distance.

- refroidissement sous vide. Ce choix est arbitraire.

III.3.2 Diffraction des rayons X

La Figure III.15 représente un diffractogramme typique des couches obtenues (cf. annexe A.3). On observe les raies (001) de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ainsi qu'un pic parasite de SrMoO_4 (SMO). Ce pic parasite disparaît lorsque le flux de gaz est suffisamment faible (par exemple inférieur à 0,2 sccm de 20 % $\text{O}_2 + \text{N}_2$). L'observation des raies (001) de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ témoigne d'une bonne texture (en fait d'une épitaxie, cf. III.3.6 microscopie électronique en transmission) des couches suivant l'axe c . Une rocking-curve sur la réflexion (004) de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ indique une largeur à mi-hauteur de $0,5^\circ$, alors que celle du substrat de SrTiO_3 (001) pour la réflexion (002) est de $0,6^\circ$, ce qui met en évidence une bonne orientation cristalline, une bonne texture de la couche. Une rocking-curve consiste à faire varier l'angle θ entre la source et le plan de l'échantillon tout en gardant les positions de la source et du détecteur fixes.

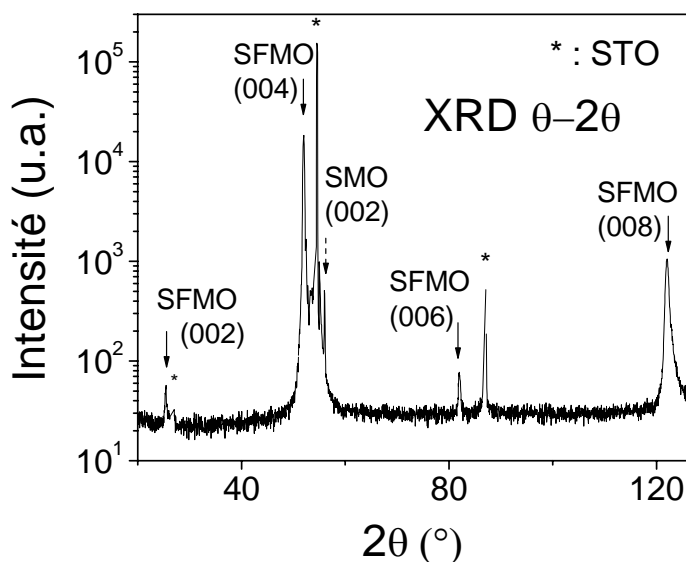


Figure III.15 : diffractogramme θ - 2θ à 300 K (radiation $\text{Co } K_{\alpha 1}$) d'une couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ déposée sur un substrat de SrTiO_3 (001). On observe les pics (001) de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et de SrTiO_3 ainsi qu'un pic parasite de SrMoO_4 (SMO). Les pics du substrat sont indiqués par des astérisques.

La taille des grains peut être déduite de la largeur des pics de diffraction en utilisant la formule de Scherrer (Guinier 1964) :

$$D = \frac{180}{\pi} \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Equation III.1}$$

où D est la longueur de cohérence, λ la longueur d'onde (Co, 0,1789 nm), θ l'angle entre la source et le plan de l'échantillon pour le pic de diffraction considéré, B est en degrés et vaut soit la largeur à mi-hauteur du pic considéré, soit la largeur intégrale du pic (c'est-à-dire la largeur d'un rectangle qui a la même hauteur et la même surface que le pic), K est une constante qui vaut 0,89 si l'on utilise la largeur à mi-hauteur, ou 1 si l'on utilise la largeur intégrale (Langford 1992). La taille des grains est estimée à partir de la longueur de cohérence. En réalité, la longueur de cohérence est inférieure ou égale à la taille des grains.

Grâce à cette formule, en l'appliquant à la réflexion (004) de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, on obtient une taille moyenne des grains d'au moins 48 nm. Cette valeur est très proche de celle de 50 nm obtenue par microscopie à force atomique (cf. III.3.5).

En configuration θ - 2θ , on ne peut déterminer que les paramètres de maille des couches de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ hors du plan (axe c), mais il est aussi possible de déterminer les paramètres de maille dans le plan grâce à des mesures de diffraction des rayons X asymétriques (ω - 2θ). La Figure III.16 illustre la géométrie utilisée.

La Figure III.17 montre un diffractogramme asymétrique, obtenu sur un diffractomètre Siemens D500 à anode de Co ($\lambda=0,1789$ nm). On observe sur ce diffractogramme les pics (116) du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et (103) du SrTiO_3 . Nous avons choisi d'observer ces pics car ce sont les seuls pics asymétriques accessibles avec notre diffractomètre.

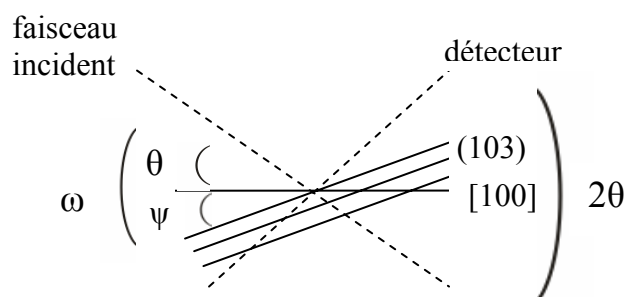


Figure III.16 : illustration de la géométrie utilisée lors d'une mesure de diffraction de rayons X asymétrique.

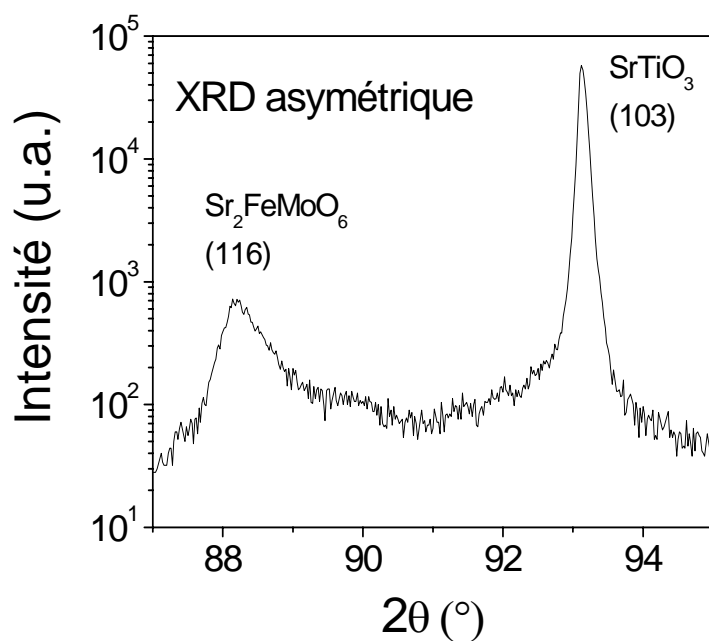


Figure III.17 : diffractogramme asymétrique (radiation $Co K_{\alpha 1}$) d'une couche de Sr_2FeMoO_6 déposée sur du $SrTiO_3$ (001), obtenu avec un angle ψ de $18,4^\circ$. On observe le pic (116) du Sr_2FeMoO_6 ainsi que le pic (103) du $SrTiO_3$.

La combinaison de plusieurs diffractogrammes tels que celui de la Figure III.17, pour différents angles ψ , permet d'obtenir une cartographie dans l'espace réciproque grâce aux relations :

$$\begin{aligned}q_x &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \sin \psi \\q_z &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \cos \psi\end{aligned}\quad \text{Equation III.2}$$

avec q_x la composante du vecteur de diffraction parallèle au plan de l'échantillon et q_z la composante orthogonale au plan de l'échantillon.

La Figure III.18 montre une carte obtenue avec une couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) autour de la réflexion (103) du substrat de SrTiO_3 (STO). L'axe des abscisses est proportionnel à $1/c$ et l'axe des ordonnées à $1/a$, où c est le paramètre de maille hors du plan et a le paramètre de maille dans le plan. On observe sur cette carte deux réflexions, la réflexion (116) du dépôt de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et la réflexion (103) du substrat de SrTiO_3 . Ces deux réflexions ne sont pas circulaires, mais cela provient probablement d'une aberration due au fait que l'on n'utilise pas un diffractomètre à quatre cercles. En fonction de l'épaisseur du dépôt, la position du centre de la réflexion (116) du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ va varier. Une variation horizontale correspond à un changement du paramètre c et une variation verticale à un changement du paramètre a . La position de ce pic est indiquée pour un échantillon contraint, relaxé et pour le massif.

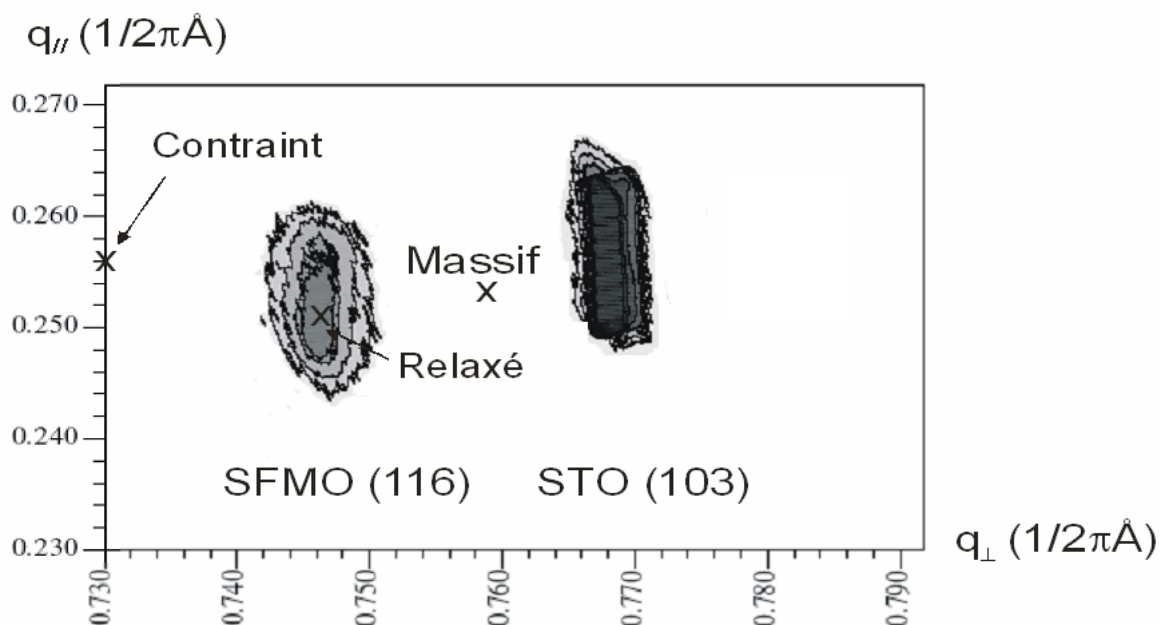


Figure III.18 : carte dans l'espace réciproque d'une couche de Sr_2FeMoO_6 déposée sur $SrTiO_3$ (001), obtenue autour de la réflexion (103) du $SrTiO_3$. En fonction de l'épaisseur du dépôt, la position du centre de la réflexion (116) de Sr_2FeMoO_6 va varier. Comme l'axe des abscisses est proportionnel à $1/c$ et l'axe des ordonnées à $1/a$, on peut déduire de ces cartes les paramètres de maille pour différentes épaisseurs de dépôt de Sr_2FeMoO_6 . Pour une épaisseur faible, le dépôt est complètement contraint, puis lorsque l'épaisseur augmente, les paramètres de maille du dépôt relaxent vers les paramètres du massif. Les positions des centres des réflexions pour un dépôt contraint, relaxé et pour le massif sont indiquées sur la figure.

A partir de plusieurs cartes pour des couches d'épaisseurs de Sr_2FeMoO_6 différentes, on peut donc tracer l'évolution des paramètres de maille de Sr_2FeMoO_6 dans le plan (a) et hors du plan (c) en fonction de l'épaisseur du dépôt (Figure III.19).

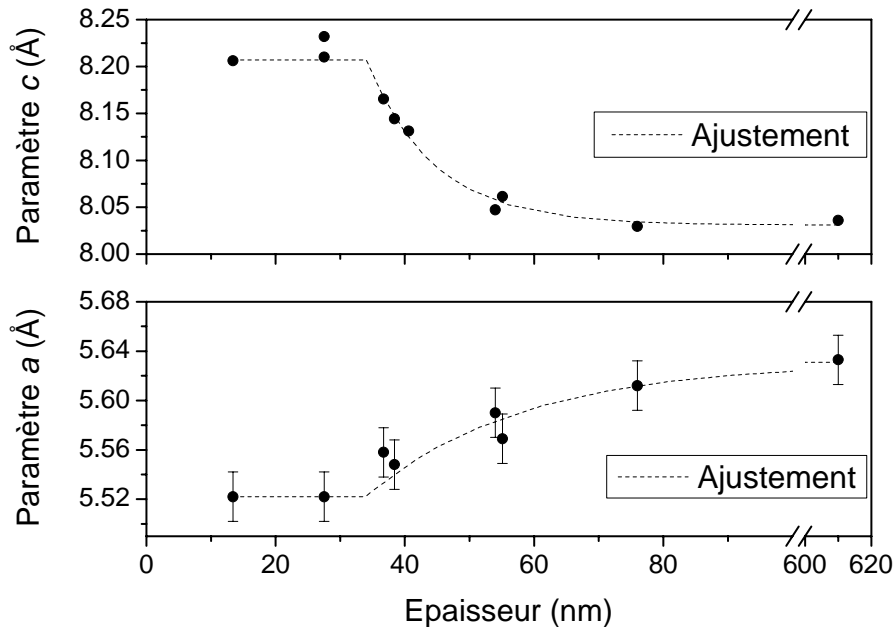


Figure III.19 : évolution des paramètres de maille du Sr_2FeMoO_6 déposé sur $SrTiO_3$ (001) en fonction de l'épaisseur du dépôt. Lorsque l'épaisseur est inférieure à 34 nm, les films sont contraints, c'est-à-dire que le paramètre dans le plan du dépôt est égal à celui du substrat. Au-delà de cette épaisseur, les films relaxent.

On observe sur la Figure III.19, que pour des épaisseurs inférieures à 34 nm, les films sont complètement contraints, c'est-à-dire que le paramètre dans le plan du dépôt est égal à celui du substrat. Pour des épaisseurs de 34 à 80 nm les films relaxent et pour des épaisseurs supérieures à 80 nm les films sont complètement relaxés.

Nous verrons dans la partie III.3.3 que la relaxation des contraintes peut également être obtenue par RHEED. Nous verrons également dans la partie III.3.4 que les contraintes ont une influence sur les propriétés électroniques du Sr_2FeMoO_6 . Les calculs *ab initio* montreront en effet que les films de Sr_2FeMoO_6 sont en théorie demi-métalliques pour des épaisseurs supérieures à 44 nm et non demi-métalliques pour des épaisseurs plus faibles. Par ailleurs, la microscopie électronique en transmission nous aidera à comprendre le phénomène de relaxation, dans la partie III.3.6.

On peut définir deux coefficients de distorsion ε_{xx} et ε_{zz} qui peuvent être utilisés pour évaluer le coefficient de Poisson ν des films, en supposant que les contraintes dans le plan ε_{xx} et ε_{yy} sont égales :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_{film} - a_{ref}}{a_{ref}} ; \varepsilon_{zz} = \frac{c_{film} - c_{ref}}{c_{ref}} \quad \text{Equation III.3}$$

où a_{ref}, c_{ref} sont les paramètres de maille d'un échantillon relaxé d'épaisseur 600 nm et a_{film}, c_{film} sont les différents paramètres de maille d'échantillons contraints.

En utilisant la formule :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{-2\nu}{(1-\nu)} \varepsilon_{zz} \quad \text{Equation III.4}$$

on obtient un coefficient de Poisson de 0,33, une valeur usuelle qui signifie que les deux coefficients de distorsion sont égaux au signe près ($\varepsilon_{xx} = -\varepsilon_{zz}$). Ceci n'est pas surprenant en considérant le fait que les directions x et z sont presque équivalentes dans une maille de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ massif basée sur les vecteurs de base (110), $(\bar{1}10)$ et (001) du groupe d'espace tétragonal I4/mmm (cf. Figure I.12).

III.3.3 Observation de la croissance par RHEED

Nous avons également suivi la croissance en temps réel *in situ* grâce aux observations RHEED. Le RHEED est une technique de diffraction électronique en incidence rasante, décrite dans l'annexe A.4. L'état initial du substrat de SrTiO_3 (001) est exposé dans la partie III.2.2. La Figure III.20 est une image RHEED obtenue après le dépôt d'une couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ d'épaisseur 70 nm. La présence de bâtonnets sur cette image montre que le dépôt est épitaxié, que la surface de la couche est très plane et que le mode de croissance est de type 2D Franck van der Merwe, c'est-à-dire plan par plan.



Figure III.20 : diagramme RHEED d'une couche de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 70 nm, suivant l'azimut $\langle 110 \rangle$ du Sr_2FeMoO_6 (ie. l'azimut $\langle 100 \rangle$ du $SrTiO_3$). Les bâtonnets sont visibles pendant toute la durée du dépôt.

Dans le cas d'une croissance suivant le mode bidimensionnel (2D), une mesure de l'intensité du faisceau d'électron en réflexion spéculaire montre des oscillations en fonction du temps qui permettent de suivre le dépôt des couches successives (Figure III.21). En effet, la nucléation d'un grand nombre de germes de croissance réduit l'intensité de la réflexion spéculaire, tandis que la coalescence de ces îlots la favorise. La période des oscillations d'intensité observées correspond au dépôt complet d'une monocouche : un maximum d'intensité correspond à la réflexion spéculaire des électrons sur une couche complètement formée, tandis qu'un creux se produit lorsque la surface n'est couverte qu'à moitié d'îlots de croissance qui diffusent les électrons dans toutes les directions. Le RHEED peut dès lors être utilisé pour contrôler l'épaisseur d'un dépôt à la monocouche près.

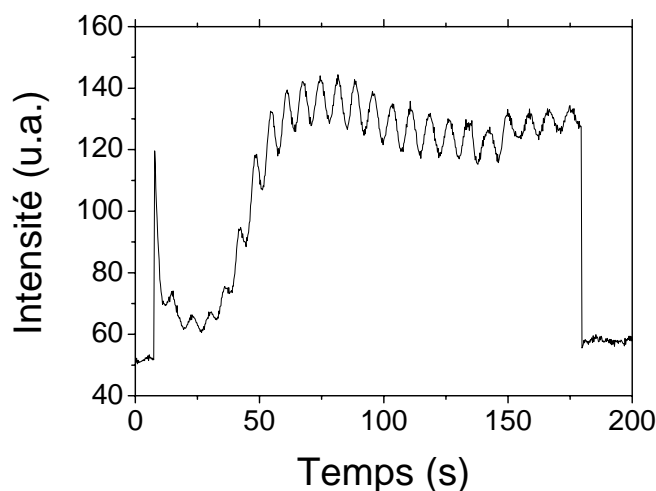


Figure III.21 : intensité spéculaire RHEED en fonction du temps pour un dépôt de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sur SrTiO_3 (001) d'épaisseur 9 nm environ. Chaque oscillation correspond au dépôt d'une couche moléculaire de $[\text{SrO} / \text{Fe}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2]$, ce qui correspond à une demi-maille de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Dans les métaux à un seul élément et dans les semiconducteurs, les espèces qui diffusent correspondent généralement à un atome et donc à une seule couche atomique. Cependant, dans les dépôts en couche mince de pérovskite, les espèces qui diffusent respectent la neutralité de charge et peuvent donc correspondre à une maille unitaire plutôt qu'à une seule couche atomique.

L'oscillation de l'intensité spéculaire est périodique et sa période correspond en fait à la plus petite unité permettant de conserver la neutralité de la charge et la stoechiométrie (Maeda, Lee et al. 1996; Lee, Shin et al. 2001). Ici, la période d'oscillation au cours de la croissance de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ correspond, en moyenne, à une couche moléculaire de $[\text{SrO} / \text{Fe}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2]$ d'épaisseur 0,39 nm, ce qui est effectivement l'unité minimale préservant la neutralité de la charge et la stoechiométrie. On déduit des mesures de réflectométrie (cf. annexe A.3) que le taux de dépôt du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est de 0,008 nm par impulsion environ. On peut donc contrôler le dépôt de manière très précise, à la monocouche près.

Il est intéressant de comprendre le phénomène de diffusion de surface dans le $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. A la fin du dépôt, on observe un accroissement de l'intensité spéculaire, qui est dû au réarrangement de la matière à la surface du film, et qui correspond donc à une décroissance de la concentration des espèces diffusantes de $[\text{SrO} / \text{Fe}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_2]$. Le phénomène de relaxation de l'intensité spéculaire est attribué à la diffusion d'espèces stables vers les bords des marches.

L'énergie d'activation pour la diffusion est obtenue par un modèle simple de diffusion de surface, basé sur la relation d'Einstein et sur la loi d'Arrhenius de la diffusion (Neave, Dobson et al. 1985; Li, Jiang et al. 2005).

La relation d'Einstein s'écrit :

$$x^2 = 2D\tau \quad \text{Equation III.5}$$

où x est la distance moyenne de déplacement, D le coefficient de diffusion, et τ le temps de relaxation nécessaire aux espèces diffusantes pour diffuser vers le bord des marches.

En combinant cette relation avec la loi d'Arrhenius de la diffusion, qui s'écrit :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad \text{Equation III.6}$$

où E_a est l'énergie d'activation pour la diffusion, k la constante de Boltzmann, et T la température, on obtient alors la relation :

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E_a}{kT}. \quad \text{Equation III.7}$$

Cette équation montre qu'il est possible de remonter à l'énergie d'activation en traçant le logarithme népérien du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, ce que nous allons faire. Pour cela il faut dans un premier temps déterminer le temps de relaxation pour différentes températures. Nous montrons ainsi dans la Figure III.22 l'évolution de l'intensité spéculaire en fonction du temps à partir de la fin du dépôt, pour des températures de dépôt de 411 °C, 470 °C et 595 °C. On remarque que le temps de relaxation, c'est-à-dire le temps entre la fermeture de l'obturateur et la fin de la relaxation (indiquée dans la figure par un carré), diminue lorsque la température augmente.

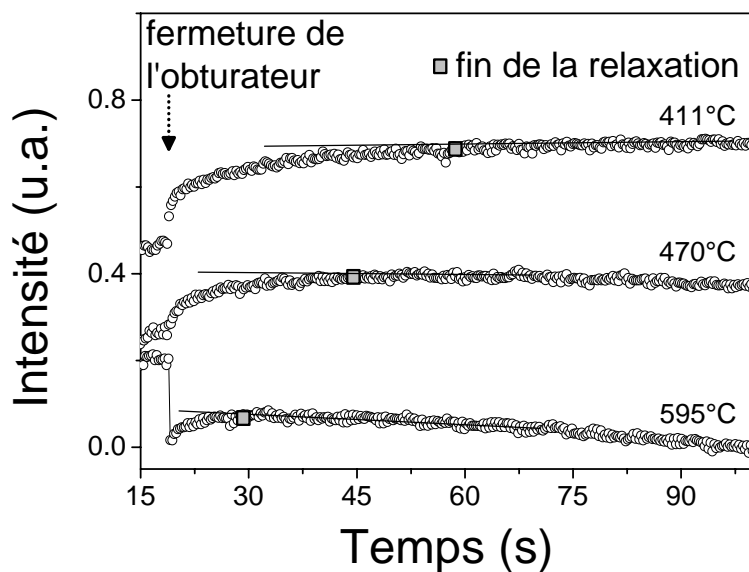


Figure III.22 : évolution de l'intensité spéculaire, à partir de la fin du dépôt de Sr_2FeMoO_6 , pour différentes températures de dépôt. Le temps de relaxation est défini comme le temps nécessaire, à compter de la fermeture de l'obturateur, pour atteindre 90 % de l'intensité en fin de relaxation (indiquée par des carrés). Ce temps de relaxation diminue lorsque la température de dépôt augmente, comme indiqué sur la figure. Les droites sont des indications visuelles pour déterminer la fin de la relaxation.

La Figure III.23 montre l'évolution du logarithme népérien du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température. En supposant que cette évolution est linéaire, on peut déduire de la pente de ce graphique l'énergie d'activation pour la diffusion. On obtient une énergie d'activation pour la diffusion proche de 0,03 eV. Cette valeur est plus faible que celle de 0,30 eV obtenue pour $SrTiO_3$ (Li, Jiang et al. 2005). Cette différence peut être due au fait que les conditions de dépôt utilisées par Li et al. ne sont pas les mêmes que les nôtres. En effet, Li et al. déposent sous un faible flux d'oxygène et avec une fluence de 2 J/cm² alors que nous déposons sous vide avec une fluence de 1 J/cm² environ.

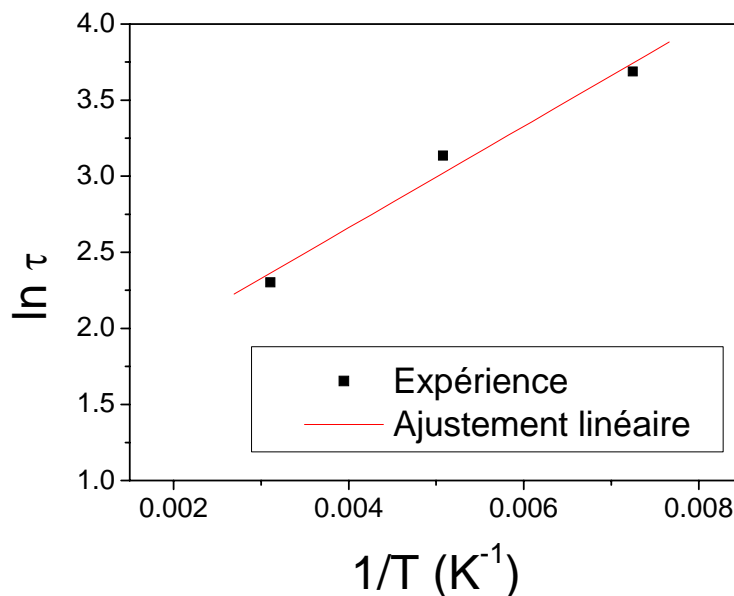


Figure III.23 : logarithme népérien du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température de dépôt (graphique d'Arrhenius). On observe une variation quasi-linéaire, qui à partir de l'équation III.7 va permettre d'évaluer l'énergie d'activation pour la diffusion.

Le RHEED permet également d'évaluer les paramètres de maille de la surface du dépôt. Comme l'espacement entre les bâtonnets observés au RHEED est inversement proportionnel au paramètre de maille dans le plan de la couche mince selon l'azimut considéré (cf. annexe A.4), on peut suivre l'évolution du paramètre de maille dans le plan au cours de la croissance de la couche mince, et le comparer au paramètre de maille du substrat de SrTiO₃. Dans la pratique, on définit le coefficient de distorsion du film de Sr₂FeMoO₆ comme :

$$\varepsilon = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad \text{Equation III.8}$$

où a_f , a_s sont les paramètres de maille dans le plan du film de Sr₂FeMoO₆ et du substrat de SrTiO₃ respectivement. On observe dans la Figure III.24, qui montre le coefficient de distorsion en fonction de l'épaisseur du dépôt, que pour des épaisseurs inférieures à 35 nm environ, le film est complètement contraint, c'est-à-dire que les paramètres dans le plan du

film de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et du substrat de SrTiO_3 sont égaux. Au fur et à mesure que l'épaisseur du dépôt augmente, il y a accumulation d'énergie élastique, et à partir d'une épaisseur de 35 nm environ, appelée épaisseur critique, la relaxation des contraintes devient énergétiquement favorable. Le film relaxe alors jusqu'à une épaisseur de 130 nm environ, et pour des épaisseurs supérieures à 130 nm, le film est complètement relaxé.

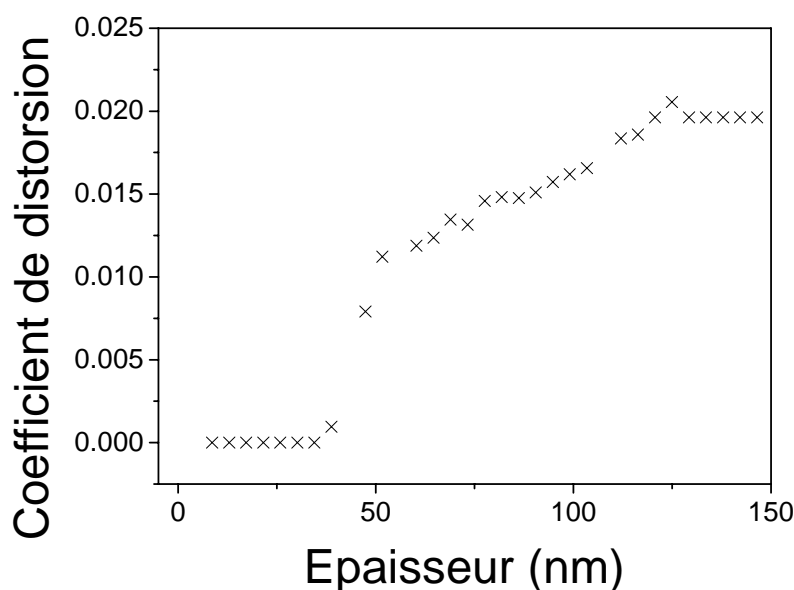


Figure III.24 : évolution du coefficient de distorsion en fonction de l'épaisseur du dépôt de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Pour des épaisseurs faibles, inférieures à 35 nm, le coefficient de distorsion est faible, le dépôt est complètement contraint, ce qui signifie que le paramètre de maille dans le plan du dépôt est égal à celui du substrat. Pour des épaisseurs supérieures, le film relaxe jusqu'à une épaisseur de 130 nm environ pour laquelle le dépôt est complètement relaxé.

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus par diffraction des rayons X (Figure III.19) avec ceux obtenus par RHEED (Figure III.24). La Figure III.25 montre que les résultats obtenus sont très proches. Comparons donc les avantages respectifs de ces deux techniques. La précision des mesures par diffraction des rayons X asymétrique avec un diffractomètre deux cercles (Siemens D500) est estimée à 0,002 nm, et celle du RHEED à 0,0005 nm. Le RHEED permet de faire des mesures *in situ* ce que ne permet pas la

diffraction des rayons X. Avec la diffraction des rayons X, il faut faire un échantillon pour obtenir un point sur la Figure III.19, alors qu'avec le RHEED, la variation du coefficient de distorsion est obtenue avec un seul échantillon mesuré *in situ* pendant le dépôt, à des épaisseurs différentes. La dernière différence entre les deux techniques est que le RHEED est une mesure de surface. Avec le RHEED, on ne mesure que les paramètres de maille à la surface de l'échantillon, alors qu'avec la diffraction des rayons X on mesure la couche sur toute son épaisseur, c'est-à-dire que l'on obtient une moyenne des paramètres de maille sur tout l'échantillon. Le fait que les résultats obtenus par RHEED sont très proches de ceux obtenus par diffraction des rayons X (Figure III.25) nous laisse donc penser que les paramètres de maille dans le plan à la surface de l'échantillon sont les mêmes que ceux en profondeur dans la couche. En d'autres termes le coefficient de distorsion est homogène sur toute l'épaisseur de la couche. Comme nous le verrons dans la partie III.3.6, la relaxation s'accompagne de défauts d'empilements perpendiculaires au substrat, prenant leur origine à l'interface dépôt-substrat, et présents sur toute l'épaisseur de la couche. C'est cela qui explique que les paramètres de maille dans le plan sont homogènes sur toute l'épaisseur de la couche.

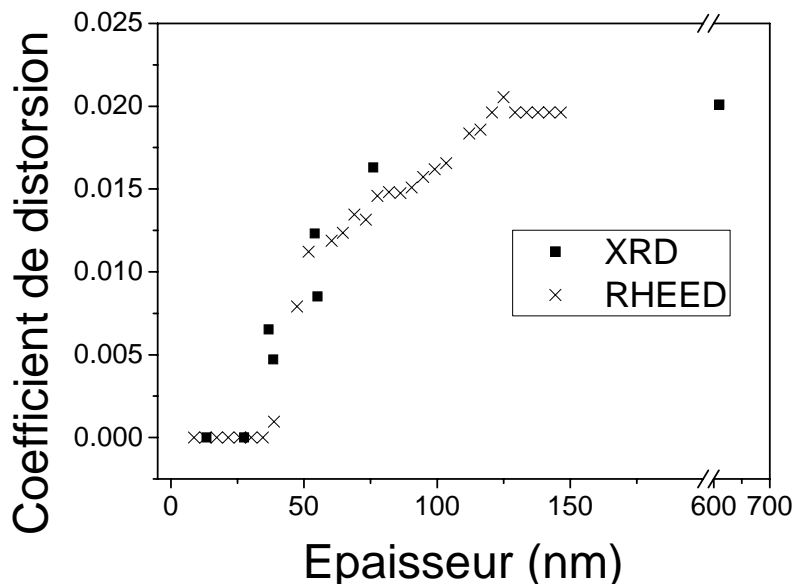


Figure III.25 : comparaison entre le coefficient de distorsion obtenu en fonction de l'épaisseur du dépôt par diffraction des rayons X et par RHEED pour des couches de

Sr₂FeMoO₆ déposées sur SrTiO₃ (001). On observe un bon accord entre les valeurs obtenues par diffraction des rayons X et celles obtenues par RHEED.

Maintenant que nous connaissons l'évolution du coefficient de distorsion en fonction de l'épaisseur du dépôt, nous pouvons la comparer à un modèle. L'évolution des contraintes est généralement bien décrite par la loi de Matthews (Matthews et Blakeslee 1974) :

$$\varepsilon(h) = \frac{b(1-\nu \cos^2 \alpha)}{8\pi(1+\nu)h} \cdot \ln \frac{\xi h}{b} \quad \text{Equation III.9}$$

où h est l'épaisseur de la couche, $\varepsilon(h)$ les contraintes, ν le coefficient de Poisson, b le vecteur de Burgers, $\xi \in [1, 8]$ un paramètre relatif à l'énergie de coeur de la dislocation, et α l'angle entre la ligne de dislocation et son vecteur de Burgers. En supposant un vecteur de Burgers de 0,552 nm, $\alpha = 90^\circ$, $\xi = 1$, et $\nu = 0,33$ (cf. III.2.2) on peut tracer la fonction $\varepsilon(h)$ relative au modèle de Matthews sur la Figure III.26. On obtient une épaisseur critique de 31,9 nm qui est très proche de la valeur expérimentale. L'accord entre le modèle et l'expérience n'est pas très bon lorsque la couche est en train de relaxer. Il faudrait donc développer un autre modèle ou adapter celui-ci. Malheureusement, comme nous le verrons dans la partie III.3.6 sur la microscopie électronique en transmission, nous ne disposons pas de suffisamment d'informations sur la relaxation.

Nous verrons dans la partie suivante que les contraintes ont une influence sur les propriétés électroniques du Sr₂FeMoO₆. Les calculs *ab initio* montreront en effet que les films de Sr₂FeMoO₆ sont en théorie demi-métalliques pour des épaisseurs supérieures à 44 nm et non demi-métalliques pour des épaisseurs plus faibles.

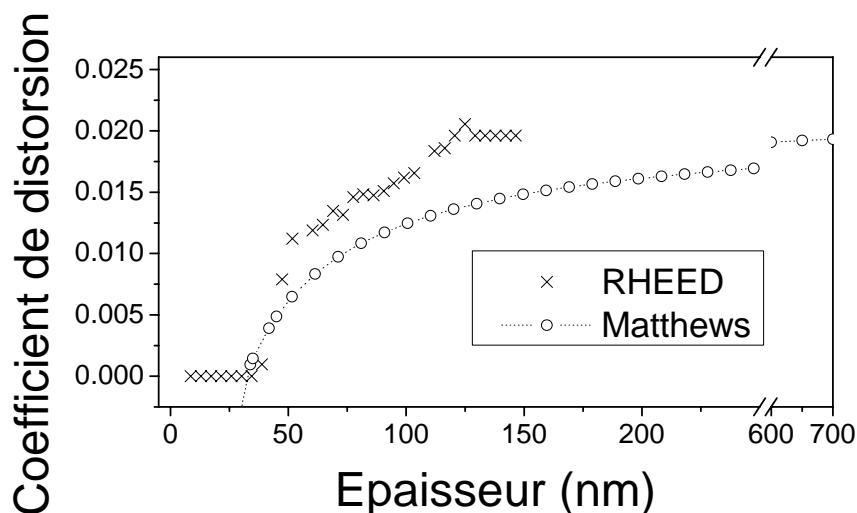


Figure III.26 : évolution du coefficient de distorsion en fonction de l'épaisseur du dépôt de Sr_2FeMoO_6 observée au RHEED et selon le modèle de Matthews. L'accord entre le modèle et l'expérience n'est pas très bon lorsque la couche est en train de relaxer.

III.3.4 Calculs *ab initio*

Des calculs *ab initio* sont effectués pour déterminer l'influence de la variation des paramètres de maille du Sr_2FeMoO_6 (cf. III.3.2 et III.3.3) due aux contraintes, sur l'aimantation et la demi-métallicité. La structure électronique est calculée sans désordre Fe/Mo et sans défauts d'oxygène, en utilisant la méthode FLAPW (full potential linearized augmented plane wave) dans l'implémentation FLEUR (<http://www.flapw.de>). Des calculs autocohérents sont effectués avec des séries de points k spéciaux incrémentées en nombre jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variation dans la structure électronique. Ces calculs sont réalisés pour différents paramètres de maille de Sr_2FeMoO_6 dans le plan et hors du plan, allant de 0,550 à 0,565 nm, et de 0,800 à 0,830 nm, respectivement. La Figure III.27 montre la densité d'états de Sr_2FeMoO_6 dans le cas d'un échantillon contraint (ligne en tirets) et celui d'un échantillon relaxé (ligne continue). Les densités d'états positives correspondent au spin « up » et les densités d'états négatives au spin « down ».

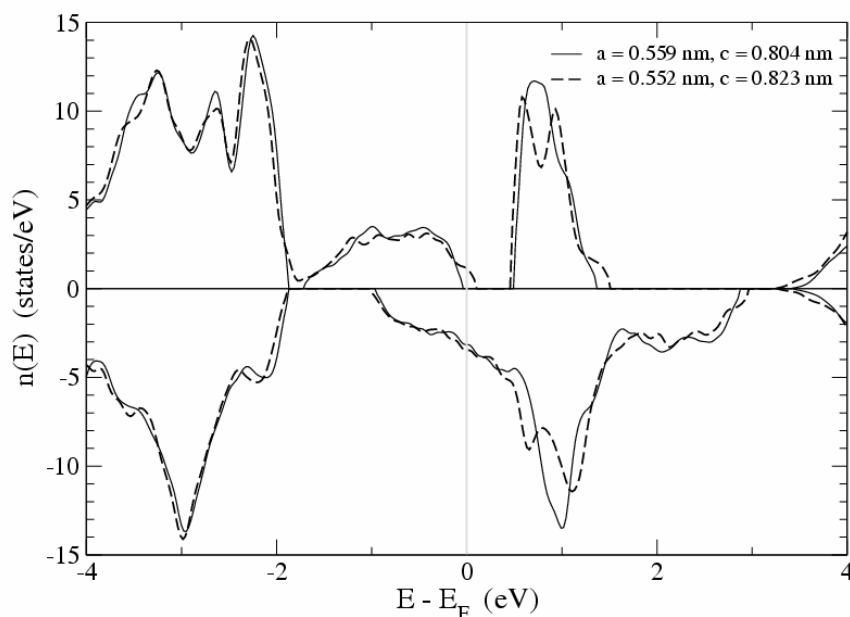


Figure III.27 : densité d'états dans le cas de Sr_2FeMoO_6 relaxé (ligne continue) et de Sr_2FeMoO_6 contraint (ligne en tirets). Les densités d'états positives correspondent au spin « up » et les densités d'états négatives au spin « down ». Dans le cas contraint, le niveau de Fermi passe par des bandes d'énergie pour les deux directions de spin, il n'y a donc pas de demi-métallicité. Dans le cas relaxé, le niveau de Fermi passe par un gap pour le spin « up », d'où la demi-métallicité.

Quand le paramètre de maille dans le plan est supérieur à 0,556 nm, le système est demi-métallique comme dans le massif, comme le montre la ligne continue de la Figure III.27, pour n'importe quel paramètre hors du plan contenu dans la plage de variation. En effet, le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour le spin « up ». Cependant lorsque le paramètre de maille dans le plan est inférieur à 0,556 nm le système n'est plus demi-métallique, pour n'importe quel paramètre hors du plan contenu dans la plage de variation. On observe ainsi dans la Figure III.27 pour la ligne en tirets qu'il y a des états disponibles au niveau de Fermi pour le spin « up » et le spin « down » ; le système n'est donc pas demi-métallique.

La largeur du gap de la densité d'états de spin majoritaire passe de 0,36 eV dans le cas contraint à 0,53 eV dans le cas relaxé, conséquence directe d'une diminution de la longueur de la liaison Fe-O-Mo. En conséquence, le niveau de Fermi sort du gap pour un paramètre dans le plan inférieur à 0,556 nm et les propriétés demi-métalliques disparaissent. Il faut noter que toutes ces valeurs sont théoriques et donc indicatives. Elles sont obtenues sur une maille idéale de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et à température nulle. Pour résumer, si le paramètre dans le plan est supérieur à 0,556 nm, le système est demi-métallique, et si il est inférieur à cette valeur, le système n'est pas demi-métallique. Il y a donc une transition, et cette transition demi-métallique ne dépend pas des paramètres hors du plan dans la plage de variation. La valeur critique de 0,556 nm pour le paramètre dans le plan correspond à une épaisseur de 44 nm d'après la Figure III.19.

Ainsi les films de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ sont en théorie demi-métalliques pour des épaisseurs supérieures à 44 nm et non demi-métalliques pour des épaisseurs plus faibles. Dans notre cas il ne paraît pas possible d'obtenir des films demi-métalliques complètement contraints, car l'épaisseur critique est de 35 nm environ (cf. III.3.2 et III.3.3). Ainsi tous les films demi-métalliques donc d'épaisseur supérieure à 44 nm sont en cours de relaxation ou relaxés. Pour rester dans le régime demi-métallique, on doit donc utiliser des films relativement épais, présentant des défauts dus à la relaxation, ou bien utiliser des substrats différents. Or, des films présentant des défauts conduisent à une perte d'aimantation et donc à une perte locale de demi-métallicité. En conclusion, si l'on utilise des films minces ils ne seront pas demi-métalliques d'après les calculs *ab initio*, mais si l'on utilise des films épais ils comporteront des défauts et donc des pertes locales de demi-métallicité. Le Tableau III.2 résume dans quelles conditions (épaisseur, paramètre a) l'échantillon est contraint ou relaxé, demi-métallique ou non demi-métallique.

Il reste à vérifier si cette transition demi-métallique est observable expérimentalement, bien qu'une évaluation expérimentale correcte de la polarisation en spin reste difficile (cf. I.4).

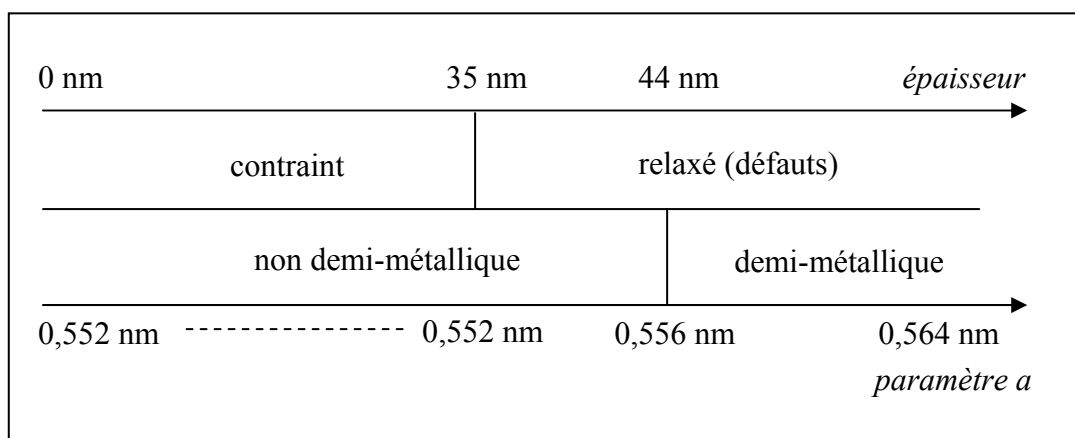


Tableau III.2 : tableau récapitulatif montrant, en fonction de l'épaisseur du dépôt de Sr_2FeMoO_6 ou en fonction de son paramètre de maille dans le plan a , les zones dans lesquelles l'échantillon est contraint ou relaxé (cf. III.3.2 et III.3.3), demi-métallique ou non demi-métallique (calculs *ab initio*). On observe qu'un échantillon demi-métallique est forcément relaxé et comporte donc des défauts qui peuvent altérer localement la demi-métallicité.

III.3.5 Caractéristiques de la surface

La qualité de la surface est très importante pour le transport tunnel et pour ce faire nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM, cf. annexe A.2) pour analyser la qualité de la surface libre. En effet, une rugosité trop importante, une mauvaise planéité ou des gouttelettes peuvent nuire au transport tunnel. Des mesures AFM sont effectuées à température ambiante en mode « tapping » sur des couches minces de Sr_2FeMoO_6 déposées sur $SrTiO_3$ (001). Différentes zones sur plusieurs échantillons ont été mesurées. Comme illustré par la Figure III.28, les échantillons ont une faible rugosité, de 0,30 nm RMS sur $400 \mu m^2$ (image de gauche) et de 0,26 nm sur $1 \mu m^2$ (image de droite). La rugosité est très proche de celle du substrat (cf. III.2.2). La taille des grains estimée par AFM est de 50 nm environ. On peut comparer cette valeur avec celle obtenue par diffraction des rayons X (III.3.2). Une valeur très proche est obtenue par cette technique, 48 nm. Le nombre de gouttelettes est très faible. La qualité de la surface est donc

suffisamment bonne pour faire croître une barrière tunnel sur la couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (cf. III.4). Le nombre de gouttelettes doit être le plus faible possible car celles-ci peuvent créer des courts-circuits une fois que les multicouches sont structurées par lithographie (cf. chapitre IV).

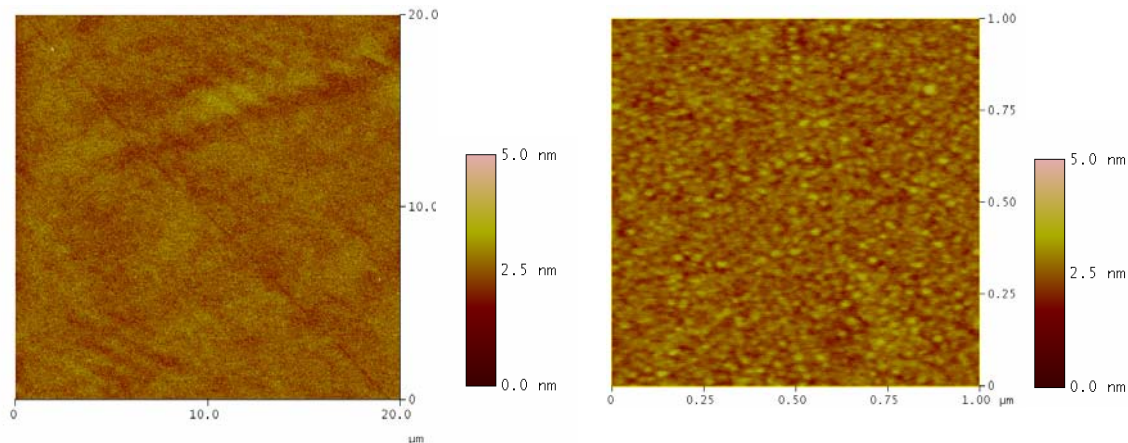


Figure III.28 : topographie d'une couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ d'épaisseur 70 nm obtenue par AFM à température ambiante en mode « tapping ». L'image de gauche est sur une échelle de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ et celle de droite sur une échelle de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Les échantillons ont une faible rugosité, de 0,30 nm RMS sur $400 \mu\text{m}^2$ et de 0,26 nm sur $1 \mu\text{m}^2$.

Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus par M. Besse qui observait des trous de profondeur allant jusqu'à 40 nm (Besse 2003; Bibes, Bouzehouane et al. 2003). L'état de surface qu'il obtenait lui faisait exclure la lithographie classique au profit d'une technique de nanoindentation développée par K. Bouzehouane (cf. chapitre IV). Celle-ci permet de réaliser des jonctions de diamètre 50 nm environ et de choisir la position de la jonction sur l'échantillon. Avec cette technique, il est donc possible de réaliser des jonctions tunnel magnétiques même si l'état global des couches est peu satisfaisant.

Afin de mieux évaluer la quantité de gouttelettes, on peut observer les couches par microscopie électronique à balayage (MEB, cf. annexe A.2). La Figure III.29 montre que l'on n'observe qu'une seule gouttelette (au centre de la figure) sur une surface d'environ

500 μm^2 . Plusieurs zones ont été observées sur plusieurs échantillons et la figure est représentative de l'état de surface. Etant donné que les plus petites structures obtenues par lithographie sous rayonnement ultraviolet ont dans notre cas une taille de 100 μm^2 , on peut espérer obtenir des jonctions tunnel magnétiques sans gouttelettes c'est-à-dire sans courts-circuits (cf. chapitre IV).

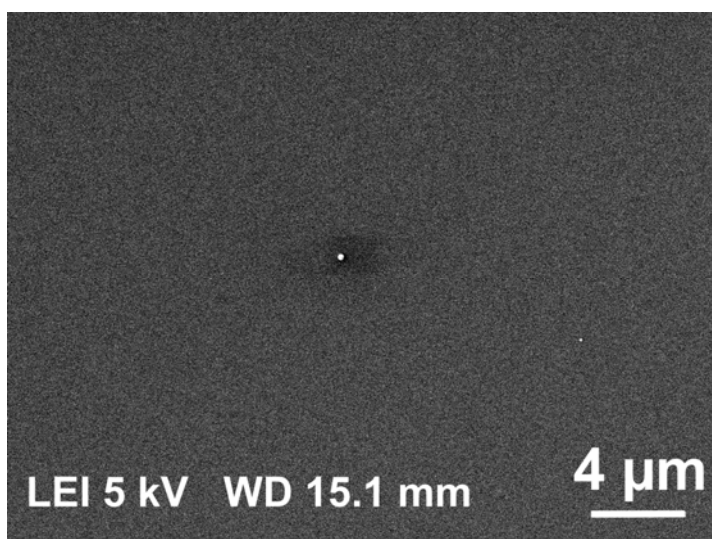


Figure III.29 : surface d'une couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ d'épaisseur 70 nm environ obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB). On observe qu'il n'y a pratiquement pas de gouttelettes, à part au centre de l'image où l'on peut en observer une.

Dans notre cas, la faible rugosité et la qualité de l'état de surface permettent d'envisager de structurer les couches par lithographie classique sous rayonnement ultraviolet. Mais il faut pour cela également que les interfaces soient de bonne qualité, ce qui sera vérifié dans la partie III.5.

III.3.6 Microscopie électronique en transmission

Le principe du microscope électronique en transmission (MET) ainsi que la méthode de préparation des échantillons sont décrits dans l'annexe A.2. Sauf mention contraire, le

microscope utilisé est un TOPCON EM-002B fonctionnant à 200 kV, avec une résolution point à point de 0,18 nm.

La Figure III.30 montre un échantillon de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ en section transverse vu au microscope électronique en transmission en haute résolution. Cette figure permet de confirmer l'épitaxie observée au RHEED et en diffraction des rayons X. On observe en effet la continuité des plans atomiques (Figure III.30b), du substrat au dépôt. Sur la Figure III.30a on observe des plans orientés à 45° par rapport à l'interface, il s'agit des plans (101) du substrat de SrTiO_3 et des plans (111) du dépôt de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Différentes zones sur plusieurs échantillons ont été observées. A chaque fois, aucune phase parasite n'est observée, contrairement aux observations de Besse et al. (Besse 2003) où des phases parasites de Fe et d'oxyde de Fe étaient détectées au MET.

Les paramètres de maille déduits pour un échantillon de faible épaisseur (30 nm selon la réflectométrie X, cf. annexe A.3.) sont environ de 0,82(1) nm pour le paramètre c et de 0,55(1) nm pour le paramètre a . Ces valeurs sont conformes à celles obtenues par diffraction des rayons X (cf. III.3.2).

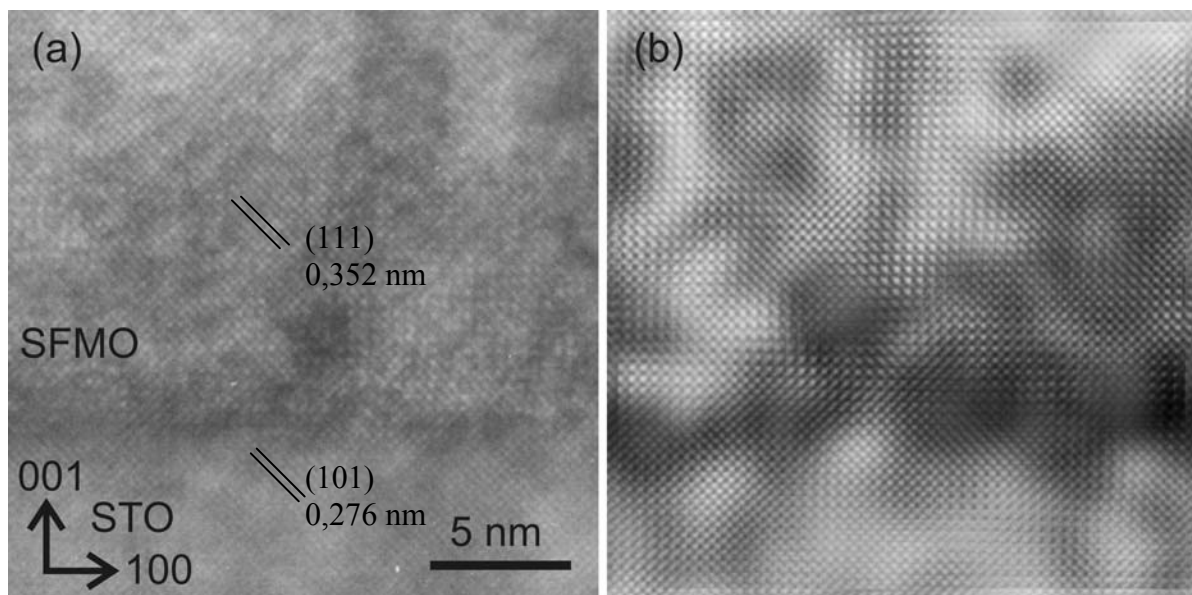


Figure III.30 : a) coupe transverse de microscopie électronique en transmission haute résolution d'un échantillon de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) d'épaisseur 30 nm complètement contraint sur SrTiO_3 (001) (STO), observé suivant l'axe de zone $\langle 100 \rangle$ du SrTiO_3 b)

image filtrée. On observe les plans du substrat de $SrTiO_3$ et du dépôt de Sr_2FeMoO_6 , qui montrent que le dépôt est épitaxié.

La Figure III.31 montre le cliché de diffraction obtenu pour un échantillon de Sr_2FeMoO_6 déposé sur $SrTiO_3$ (001), ainsi que son indexation avec le logiciel Carine. La relation d'épitaxie déduite de la microscopie est la suivante : $[100] Sr_2FeMoO_6 (001) \parallel [110] SrTiO_3 (001)$. Cette relation d'épitaxie est en accord avec les mesures de diffraction des rayons X symétrique et asymétrique (cf. III.3.2). On observe que les taches sont bien circulaires donc uniques, la relaxation n'a pas encore démarré. Nous verrons plus loin le cliché de diffraction d'un échantillon complètement relaxé.

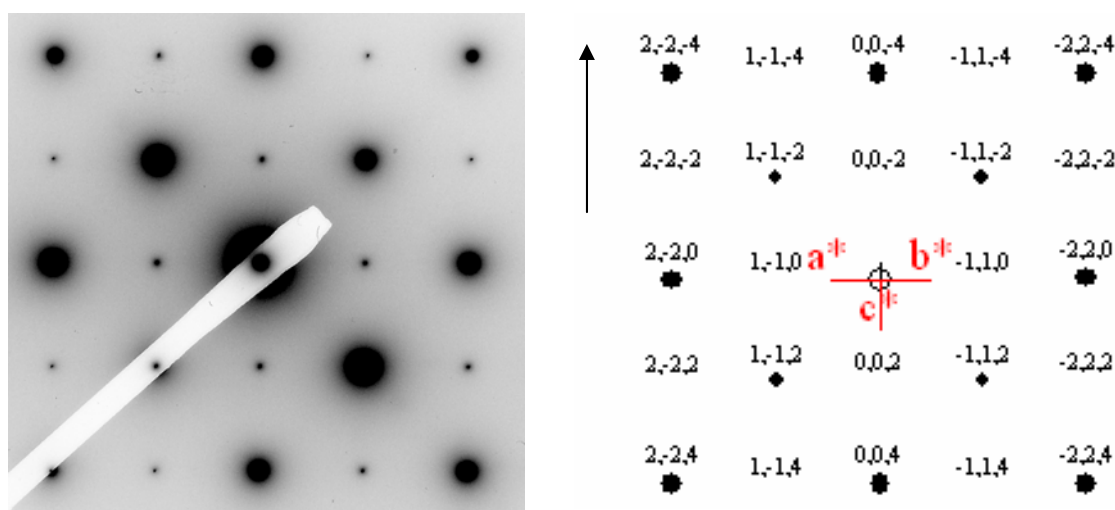


Figure III.31 : cliché de diffraction de Sr_2FeMoO_6 et indexation (logiciel Carine) d'un échantillon en section transverse de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 30 nm complètement contraint sur $SrTiO_3$ (001), observé suivant l'axe de zone $\langle 100 \rangle$ du $SrTiO_3$. La flèche indique l'axe de croissance.

Afin d'être sûr d'observer la totalité de la couche de Sr_2FeMoO_6 , en particulier la zone proche de la surface, nous avons déposé une couche de Ta sur Sr_2FeMoO_6 à température ambiante. Il est nécessaire de choisir un échantillon recouvert par du Ta, pour être sûr d'observer la surface du dépôt de Sr_2FeMoO_6 et pour y détecter d'éventuelles phases parasites. Besse et al. (Besse 2003) avaient en effet observé des phases parasites de fer et

d'oxyde de fer proches de la surface. Sans couche de Ta, on ne peut pas savoir si l'on observe bien la surface du dépôt de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ou si l'on n'observe qu'une zone inférieure, la surface ayant été attaquée lors de la préparation de l'échantillon par bombardement ionique (cf. annexe A.2). La Figure III.32 montre une haute résolution de l'échantillon de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, recouvert par 15 nm de Ta, en section transverse. On observe sur le haut de la figure des plans de TaO et non de Ta, celui-ci s'étant oxydé au contact de l'air. Il faut noter que la couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est homogène sur toute l'épaisseur, y compris au niveau de l'interface avec TaO. Il n'y a pas de phase parasite à la surface de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, car on observe un même contraste dans toute l'épaisseur de la couche. Cette remarque nous resservira dans la partie III.3.9. Avec cet échantillon, préparé suivant l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ du SrTiO_3 , nous avons recherché les plans ou taches de surstructure (101) de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (cf. I.6.3 et II.2.1). Ces taches de surstructure indiquent la présence ou non d'un ordre Fe/Mo. Avec cet échantillon, les taches (101) ne sont pas visibles, donc l'échantillon est fortement désordonné. Or l'aimantation de cet échantillon est inférieure à $1 \mu_B/\text{u.f.}$ à température ambiante. Ceci confirme donc que la faiblesse de l'aimantation observée sur certains échantillons est due aux défauts d'antisite Fe/Mo. Cette conclusion est en accord avec les observations faites sur des poudres de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, dans la partie II.2.1.

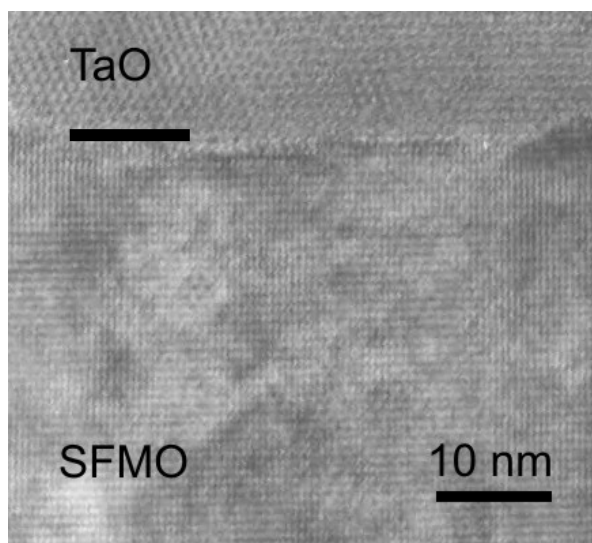


Figure III.32 : coupe transverse de microscopie électronique en transmission haute résolution d'un échantillon de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, recouvert par 15 nm de Ta, et déposé sur

SrTiO₃ (001), observé suivant l'axe de zone <110> du SrTiO₃. On observe sur le haut de la figure des plans de TaO et non de Ta, celui-ci s'étant oxydé. On ne détecte pas de phase parasite à la surface du Sr₂FeMoO₆. Le trait noir indique la limite entre Sr₂FeMoO₆ et TaO.

Les Figures III.33 et III.34 montrent un échantillon de Sr₂FeMoO₆ d'épaisseur élevée (600 nm) donc complètement relaxé d'après les mesures de diffraction des rayons X (cf. III.3.2). On observe des défauts d'empilement perpendiculaires au plan du substrat et présents sur toute l'épaisseur du film. Ce type de défaut est une succession de trois ou quatre fautes d'empilements, appelée micromacle. L'écartement entre deux micromacles est quasiment aléatoire. Ces défauts, qui prennent naissance à l'interface, ne sont pas visibles sur les échantillons contraints (cf. Figure III.30). Les défauts d'empilement mettent ici en évidence un phénomène de relaxation qui a été observé par diffraction des rayons X (cf. III.3.2) et par RHEED (cf. III.3.3). Les observations au MET corroborent donc ces résultats.

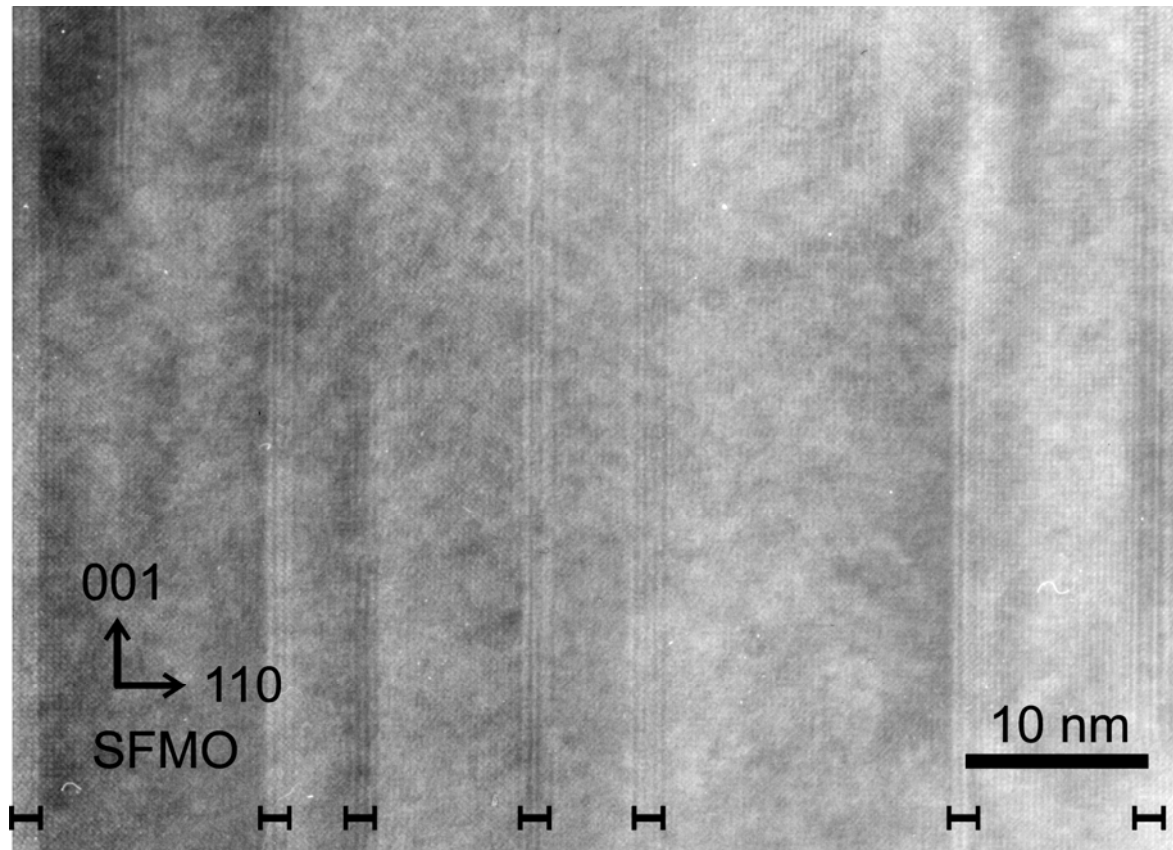


Figure III.33 : coupe transverse en microscopie électronique haute résolution d'un échantillon de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ d'épaisseur 600 nm complètement relaxé, déposé sur SrTiO_3 (001), observé suivant l'axe de zone $\langle 100 \rangle$ du SrTiO_3 . On remarque des défauts d'empilement perpendiculaires à l'interface et présents sur toute l'épaisseur de la couche. Ils sont indiqués par le symbole **H**.

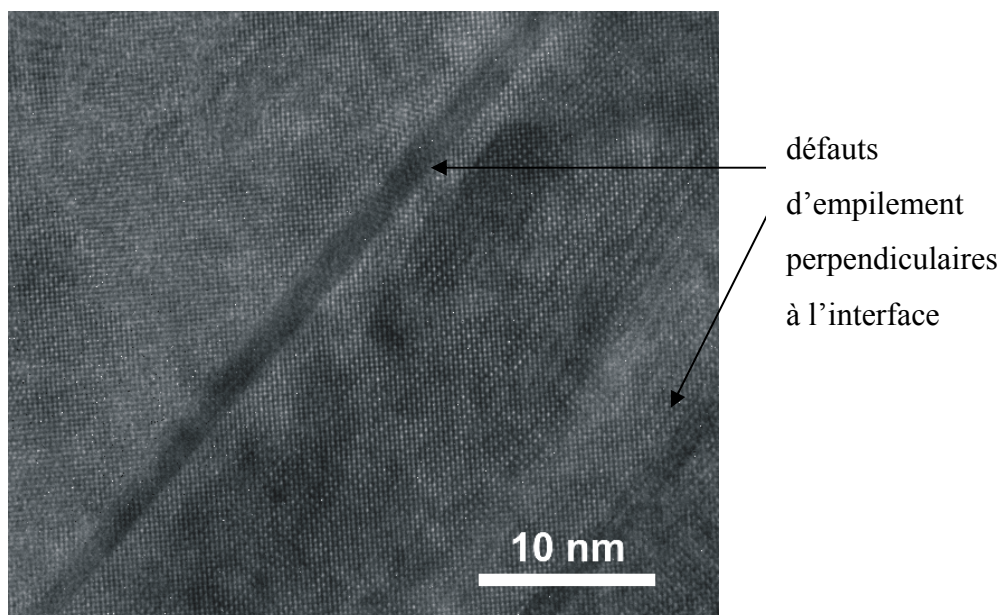


Figure III.34 : coupe transverse en microscopie électronique haute résolution d'un échantillon de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 600 nm complètement relaxé, déposé sur $SrTiO_3$ (001), observé suivant l'axe de zone $\langle 100 \rangle$ du $SrTiO_3$. Le microscope utilisé est le JEOL JEM 4000EX à 400 kV du CEA de Grenoble.

La Figure III.35 représente le cliché de diffraction de Sr_2FeMoO_6 obtenu sur le même échantillon relaxé d'épaisseur 600 nm. On observe des lignes horizontales qui n'étaient pas visibles sur l'échantillon non relaxé de faible épaisseur (cf. Figure III.31). Ces lignes, qui ne sont pas continues, indiquent en fait une variation de paramètre causée par les défauts d'empilements.

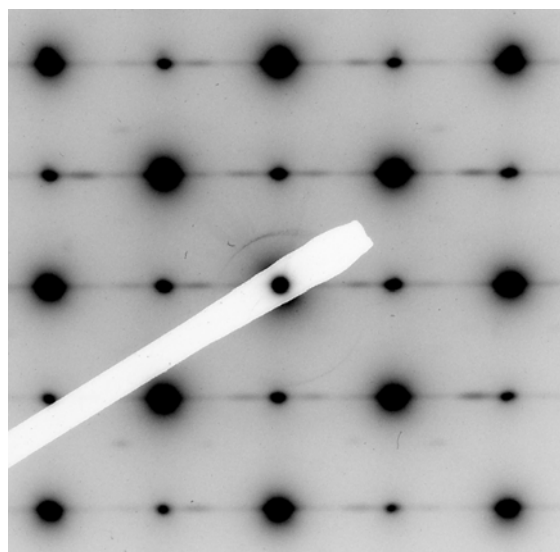


Figure III.35 : cliché de diffraction pour un échantillon de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 600 nm, présentant des défauts d'empilement, déposé sur $SrTiO_3$ (001), observé suivant l'axe de zone $\langle 100 \rangle$ du $SrTiO_3$.

III.3.7 Comportement magnétique des couches de Sr_2FeMoO_6

La Figure III.36 montre une courbe d'aimantation à 5 K typique d'une couche de Sr_2FeMoO_6 , lorsque le champ est parallèle au plan de la couche. L'aimantation maximale obtenue à 5 K est de $3,4 \mu_B/u.f.$, à comparer avec la valeur théorique de $4 \mu_B/u.f.$. En se basant sur la relation, reliant l'aimantation à saturation au désordre d'antisite, obtenue pour des poudres (cf. I.6.3), $M_s = 4 - 8 AS$ où AS est la concentration d'antisite, on en déduit pour cette couche mince d'aimantation $3,4 \mu_B/u.f.$ un désordre d'antisite d'environ 8 %, en supposant qu'il n'y a pas de phase parasite de Fe. Dans l'état de l'art (cf. I.6.6) nous avons montré que dans les études précédentes, les aimantations à saturation des couches obtenues sont souvent bien inférieures à celle d'un échantillon massif, et parfois inférieures à $1 \mu_B/u.f.$ (Asano, Ogale et al. 1999; Westerburg, Martin et al. 2000; Besse, Pailloux et al. 2002; Santiso, Figueras et al. 2002; Shinde, Ogale et al. 2003). Il est important de souligner que nous obtenons une aimantation élevée et relativement proche de celle du massif, alors qu'aucune phase parasite comportant du Fe n'est détectée par diffraction des rayons X (III.3.2), par analyse MEB (III.3.5), ou par MET (III.3.6). Par ailleurs, le champ coercitif

est de 1300 Oe et la rémanence de 0,45 environ. Le fait que l'aimantation commence à tourner avant le renversement du champ, ce qui se traduit par une rémanence relativement faible, provient d'anisotropies locales. L'inclinaison du cycle est également le signe d'une anisotropie.

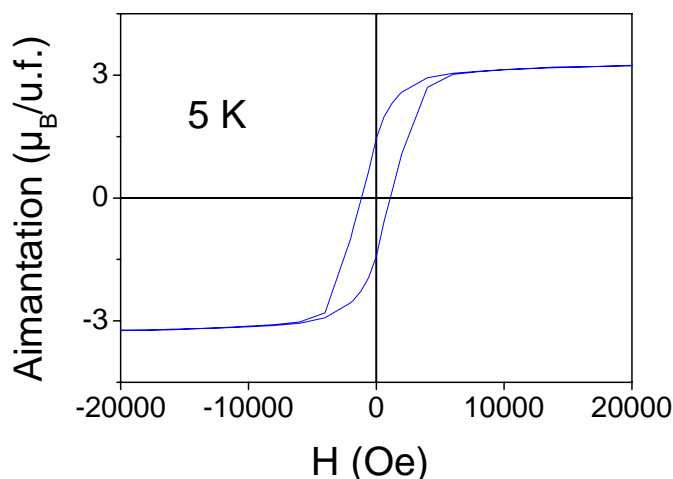


Figure III.36 : courbe d'aimantation, lorsque le champ est parallèle au plan de la couche, à 5 K d'une couche de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 50 nm environ déposée sur $SrTiO_3$ (001). Le champ coercitif est de 1300 Oe et la rémanence de 0,45.

Etant donné que nous souhaitons par la suite (cf. chapitre IV) effectuer des mesures de transport sur des structures à base de Sr_2FeMoO_6 à différentes températures, il est intéressant de regarder le comportement magnétique d'une couche de Sr_2FeMoO_6 en fonction de la température. La Figure III.37 montre l'évolution des courbes d'aimantation en fonction de la température. On observe qu'à température ambiante, le champ coercitif est très faible, inférieur à 10 Oe. Il augmente lorsque la température diminue, pour atteindre environ 1300 Oe à 5 K. Le fait que le champ coercitif diminue lorsque la température augmente provient d'un effet thermique qui facilite le renversement des moments. On observe également que l'inclinaison des cycles augmente lorsque la température diminue, ce qui peut être corrélé au fait que l'anisotropie magnétocristalline varie en fonction de la température.

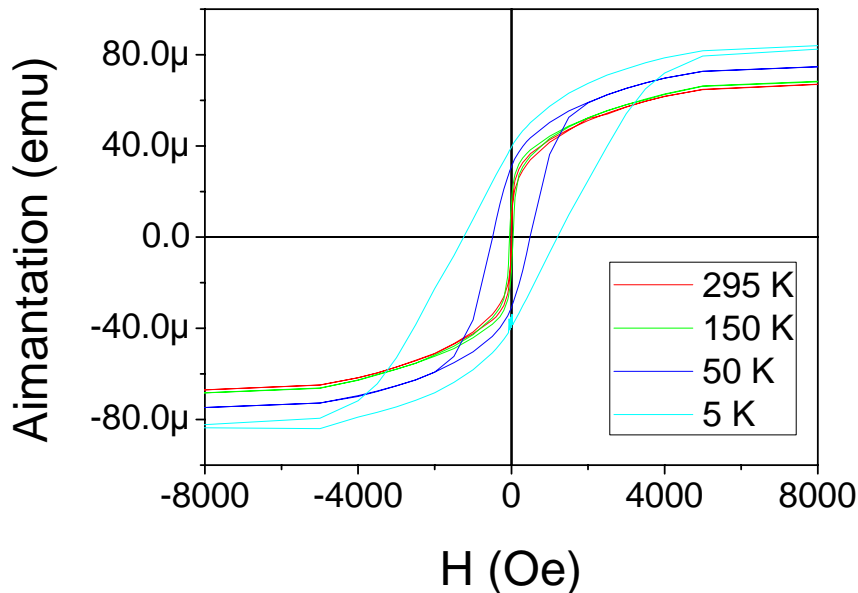


Figure III.37 : variation des courbes d'aimantation, lorsque le champ est parallèle au plan de la couche, en fonction de la température, pour un échantillon de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 50 nm environ déposé sur $SrTiO_3$ (001). On observe que le champ coercitif et la rémanence augmentent lorsque la température diminue.

Comme l'inclinaison des cycles met en évidence la présence d'une anisotropie, nous allons nous y intéresser de plus près. Nous cherchons tout d'abord à savoir si l'anisotropie est dans le plan ou hors du plan. La Figure III.38 montre les courbes d'aimantation à 5 K obtenues lorsque le champ est parallèle ou perpendiculaire au plan de la couche. On observe qu'en configuration perpendiculaire le champ coercitif est environ dix fois plus faible qu'en configuration parallèle. Le cycle d'aimantation est plus carré dans la configuration parallèle que dans la configuration perpendiculaire. Tout cela indique que l'anisotropie de l'échantillon est planaire.

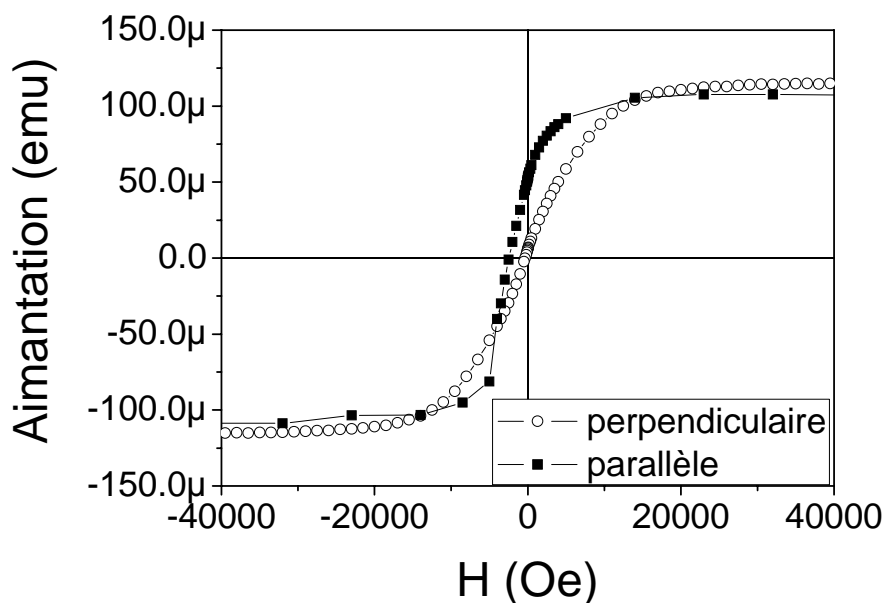


Figure III.38 : courbe d'aimantation, lorsque le champ est parallèle ou perpendiculaire au plan de la couche, à 5 K d'un échantillon de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 50 nm environ déposé sur $SrTiO_3$ (001).

Maintenant que l'on sait que l'anisotropie est planaire, on cherche à savoir quel est l'axe facile dans le plan de l'échantillon. On mesure donc l'aimantation avec le champ parallèle au plan de la couche, lorsque l'angle entre l'axe $\langle 100 \rangle$ du substrat et le champ vaut 0° et 45° (Figure III.39). On observe que l'axe facile de Sr_2FeMoO_6 déposé sur $SrTiO_3$ (001) est suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ du substrat (courbe dénommée « 45 degrés »). La courbe suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ paraît en effet plus carrée que celle obtenue suivant l'axe $\langle 100 \rangle$. Le fait que la courbe suivant l'axe facile ($\langle 110 \rangle$) n'est pas totalement carrée (Figure III.39) peut provenir d'un léger désalignement lors de la mesure ou d'une composante paramagnétique due à des impuretés.

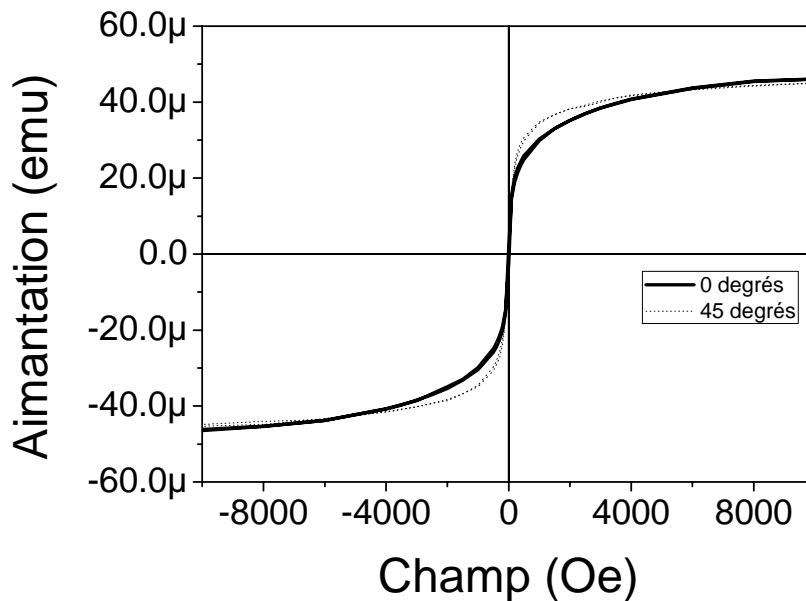


Figure III.39 : courbe d'aimantation obtenue à température ambiante pour un échantillon de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ déposé sur SrTiO_3 (001), avec le champ parallèle au plan de la couche, lorsque l'angle entre l'axe $\langle 100 \rangle$ du substrat et le champ vaut 0° et 45° .

Il reste ensuite à vérifier la valeur de la température de Curie des couches de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. La Figure III.40 montre l'évolution de l'aimantation en fonction de la température (en partant de 400 K) sous un champ de 3 kOe. On observe que la température de Curie des couches de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est supérieure à 400 K. Notre SQUID ne permet pas de monter à des températures supérieures à 400 K. Lorsque la température varie de 5 K à 400 K, on observe une réduction de l'aimantation de 25 % environ. Cette réduction est due au fait que sous l'effet de la température, les moments se désorientent.

Par ailleurs, nous n'observons aucune variation cohérente des propriétés magnétiques en fonction de l'épaisseur des dépôts. Nous ne pouvons donc pas établir de corrélation entre les propriétés magnétiques et le phénomène de relaxation des contraintes observé dans les parties III.3.2, III.3.3 et III.3.6.

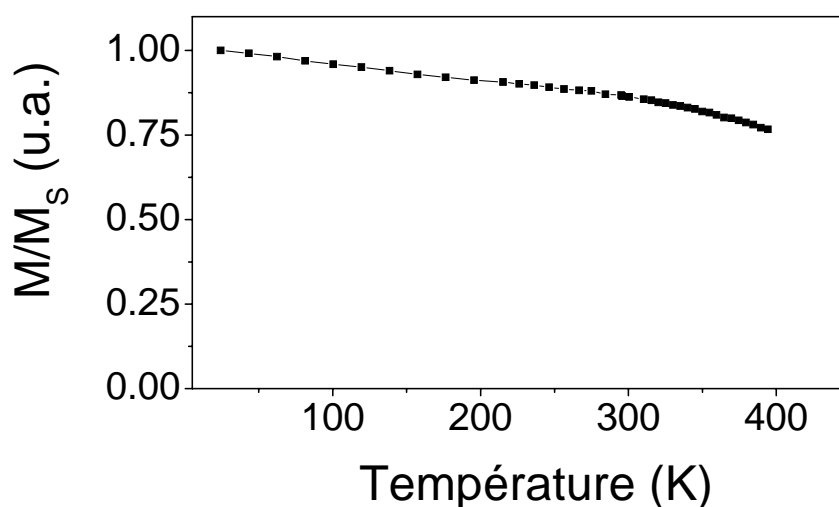


Figure III.40 : aimantation en fonction de la température d'une couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ d'épaisseur 50 nm environ déposée sur SrTiO_3 (001). On observe que la température de Curie est supérieure à 400 K.

En conclusion pour ces mesures magnétiques, nous avons montré que l'anisotropie est planaire, et que l'axe facile est selon l'axe $\langle 110 \rangle$ du substrat de SrTiO_3 (001), c'est-à-dire selon l'axe $\langle 100 \rangle$ de la couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Dans le meilleur des cas, l'aimantation à saturation obtenue est de $3,4 \mu_B/\text{u.f.}$, ce qui est une bonne valeur par rapport à la littérature. Cette valeur correspond à un désordre d'antisite d'environ 8 %. Nous montrons également que la température de Curie est supérieure à 400 K. Tous ces résultats sont donc très prometteurs pour l'obtention de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ demi-métallique à température ambiante.

III.3.8 Effet de la couche de protection

Nous pouvons illustrer l'importance de la couche de protection dans le cas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ avec l'expérience suivante. Tout d'abord nous mesurons l'aimantation, avec un SQUID (cf. annexe A.1), d'une couche mince de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ d'épaisseur 70 nm environ, sans couche de protection, déposée sur SrTiO_3 (001). Les mesures sont réalisées avec le champ en configuration parallèle au plan du substrat, d'abord à température ambiante puis à 5 K. Lorsque nous retournons à température ambiante et que nous refaisons la mesure, la

couche mince a perdu 30 % de son signal magnétique par rapport à la première mesure (Figure III.41).

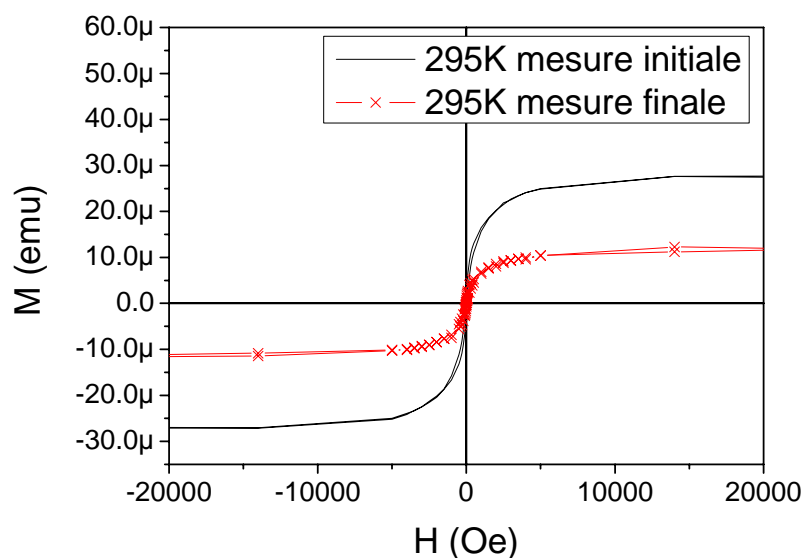


Figure III.41 : courbes d'aimantation d'une couche mince de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 70 nm environ déposée sur $SrTiO_3$ (001). Les mesures sont réalisées avec le champ parallèle au plan du substrat, à température ambiante, avant (mesure initiale) et après (mesure finale) refroidissement à 5 K. On observe une chute du signal magnétique de 30 % entre la mesure initiale et la mesure finale, signe d'une réaction avec du H_2O formé par condensation.

Cependant, lorsque nous préparons un échantillon de Sr_2FeMoO_6 identique mais recouvert d'une couche de protection de 5 nm de Ta (déposée à température ambiante), nous n'observons pas de chute de l'aimantation après avoir refroidi l'échantillon à 5 K, comme le montre la Figure III.42. La couche de Ta semble donc protéger l'échantillon, sans doute d'une réaction avec de l'eau formée par condensation. Il a en effet été montré que H_2O peut déclencher la décomposition de Sr_2FeMoO_6 en $SrMoO_4$ (Navarro, Frontera et al. 2003). Navarro et al. ont observé le vieillissement du Sr_2FeMoO_6 sous air et ils ont remarqué que celui-ci se transforme en $SrMoO_4$, et ce d'autant plus rapidement que

l'atmosphère est saturée en H₂O. Les mesures d'aimantation présentées dans la partie III.3.7 sont valables car elles ont été réalisées lors de la première descente en température et non lors d'une remontée. Or, c'est bien la remontée en température qui est la cause d'une réduction de l'aimantation.

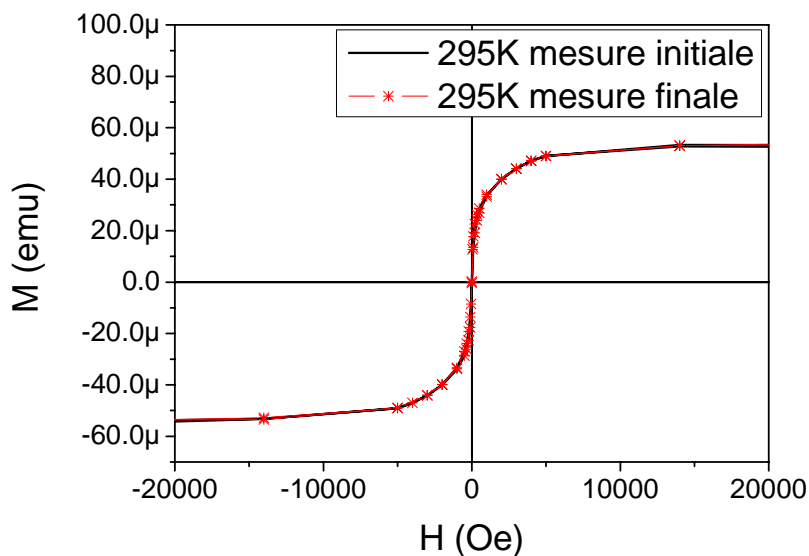


Figure III.42 : courbes d'aimantation d'une couche mince de Sr_2FeMoO_6 d'épaisseur 70 nm environ recouverte par 5 nm de Ta et déposée sur $SrTiO_3$ (001). Les mesures sont réalisées avec le champ parallèle au plan du substrat, à température ambiante, avant (mesure initiale) et après (mesure finale) refroidissement à 5 K. On observe que le signal magnétique est identique entre la mesure initiale et la mesure finale, ce qui prouve que la couche de Ta protège bien le dépôt de Sr_2FeMoO_6 .

En conclusion, il est souhaitable de protéger l'échantillon lorsque cela est possible, c'est-à-dire lorsque l'on n'a pas à effectuer de mesures de surface. Nous avons donc opté dans la partie suivante sur les mesures de dichroïsme magnétique circulaire pour une protection très fine de la couche de Sr_2FeMoO_6 par environ 1 nm de Ru.

III.3.9 Mesures de dichroïsme magnétique circulaire XMCD

Des mesures de XMCD (X-ray magnetic circular dichroism, cf. annexe A.3) ont été réalisées à Bessy sur la ligne UE46 sur une couche mince de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ déposée sur SrTiO_3 (001) et protégée par 1 nm de Ru. La couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ doit être protégée car nous avons montré que celle-ci pouvait s'altérer au contact de l'eau ou de l'air (cf. III.3.8). L'épaisseur de la couche de protection doit être très fine pour ne pas trop diminuer le signal et celle-ci ne doit comporter aucun des éléments à analyser. Nous avons exclu le Ta car celui-ci forme une couche de passivation de TaO, observée dans la partie III.3.6. Or comme nous souhaitons observer les prépics (K) de l'oxygène, TaO ne convient pas. Nous avons donc choisi le Ru qui est très stable. La température lors de la mesure est de 300 K et le champ magnétique de 10 kOe. La Figure III.43 montre les spectres d'absorption obtenus aux seuils $L_{2,3}$ du Fe. Le dédoublement du seuil L_2 montre la présence d'une valence mixte du Fe. D'après les calculs de multiplets d'A. Mirone, représentés sur la Figure I.17, on déduit que l'échantillon contient 43 % de Fe^{2+} et 57 % de Fe^{3+} . Ces valeurs sont proches de la valeur théorique de 50 %, plus proches que les précédents résultats, obtenus avec un cristal de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, (cf. I.6.4) qui étaient de 66 % en Fe^{2+} et 34 % en Fe^{3+} (Besse, Cros et al. 2002).

La Figure III.44 montre le dichroïsme obtenu au seuil $L_{2,3}$ du Fe à une température de 300 K. Le dichroïsme est de 12 % environ, ce qui est très faible par rapport à la valeur de 60 % obtenue précédemment (cf. Figure I.18). Une application des règles de somme ne devrait fournir alors qu'un moment pour le Fe relativement faible, inférieur à $1 \mu_B$. Or, au niveau macroscopique (SQUID), cet échantillon possède une aimantation de $3,2 \mu_B/\text{u.f.}$ à température ambiante. Le moment obtenu par XMCD est donc anormalement faible. On serait donc tenté de penser que le dépôt de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ n'est pas homogène en épaisseur. Or la Figure III.32, obtenue par microscopie électronique en transmission, semble montrer que cela n'est pas le cas et qu'il n'y a pas de phase parasite à la surface du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Mais il y a bien un problème de surface.

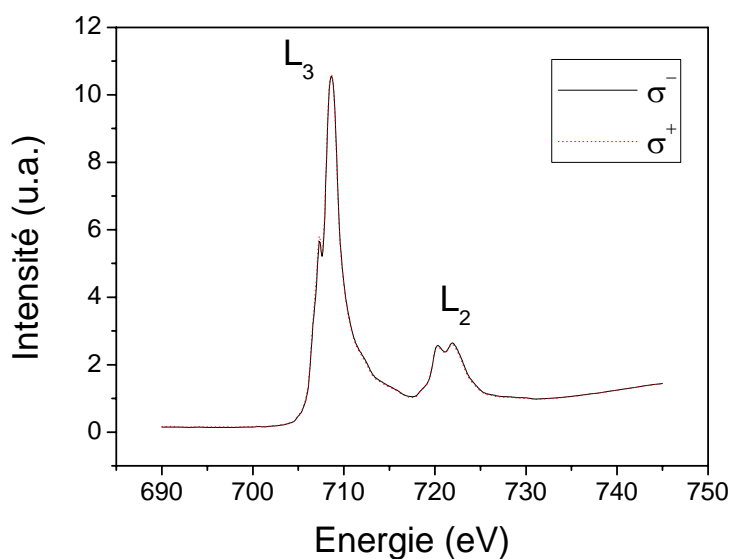


Figure III.43 : absorption X, observée sur la ligne UE46 à Bessy, mesurée avec une polarisation gauche σ^+ et droite σ^- , aux seuils $L_{2,3}$ du Fe à une température de 300 K et un champ magnétique de 10 kOe, pour un échantillon de Sr_2FeMoO_6 déposé sur $SrTiO_3(001)$ recouvert par 1 nm de Ru. On observe deux pics dédoublés pour le seuil L_2 et L_3 du fer, ce qui indique la présence de Fe^{2+} et de Fe^{3+} .

Il pourrait y avoir par exemple un problème de stoechiométrie en oxygène ou un problème de désordre Fe/Mo à la surface. Il a été montré que le désordre Fe/Mo conduit à une forte réduction de l'aimantation et surtout à une perte de la demi-métallicité (Saha-Dasgupta et Sarma 2001). Les défauts en oxygène conduisent également aux mêmes effets (Stoeffler et Colis 2006). Cela pourrait expliquer l'absence de magnéto-résistance observée dans les jonctions tunnel magnétiques (cf. chapitre IV). Mais nous verrons dans le prochain paragraphe que l'anomalie détectée par les mesures de XMCD ne provient probablement ni du désordre Fe/Mo ni des défauts en oxygène.

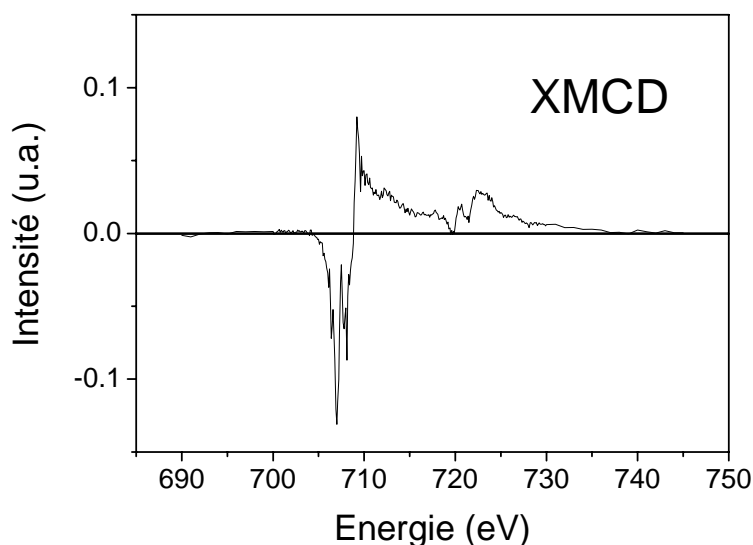


Figure III.44 : dichroïsme, observé sur la ligne UE46 à Bessy, aux seuils $L_{2,3}$ du Fe à une température de 300 K et un champ magnétique de 10 kOe, pour un échantillon de Sr_2FeMoO_6 déposé sur $SrTiO_3(001)$ recouvert par 1 nm de Ru.

III.3.10 Spectroscopie de photoémission X (XPS)

Une anomalie ayant été détectée par XMCD à la surface des couches de Sr_2FeMoO_6 (cf. III.3.9), il nous est apparu nécessaire de réaliser une autre expérience sensible à la surface : la spectroscopie de photoémission X (XPS, cf. annexe A.3). La Figure III.45 montre le spectre général obtenu à température ambiante pour une couche de Sr_2FeMoO_6 déposée sur $SrTiO_3(001)$. On observe des raies dues à l'O, au Sr et au Mo. Les raies correspondant au Fe sont pratiquement invisibles.

En faisant un passage plus lent, on observe sur la Figure III.46 la raie $2p_{3/2}$ du Fe. Il y a donc bien du Fe dans l'échantillon. En évaluant le rapport entre les surfaces des pics du Fe et ceux du Mo, et en prenant en compte les sections efficaces d'ionisation et les énergies cinétiques moyennes, on peut obtenir de manière semi-quantitative le rapport entre les concentrations en Fe et en Mo (cf. annexe A.3). On obtient alors une stoechiométrie $Fe_{0,2}Mo_1$ (environ) au lieu d'une stoechiométrie Fe_1Mo_1 , tandis que le rapport entre Sr et Mo est correct.

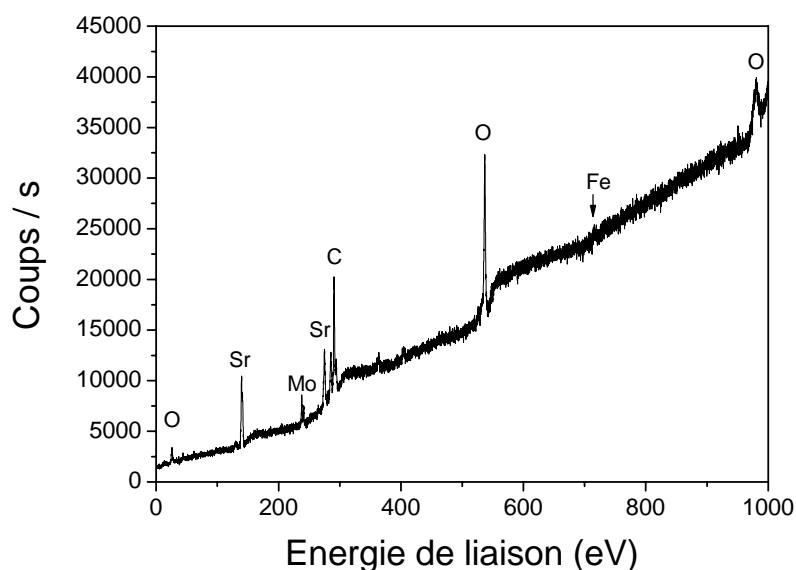


Figure III.45 : spectre général obtenu à température ambiante par spectroscopie de photoémission X (raie Al K_{α}) sur une couche de Sr_2FeMoO_6 déposée sur $SrTiO_3(001)$. On observe les pics du Sr et du Mo, ainsi que du C adsorbé à la surface. Le Fe est quasiment invisible, il faut faire une mesure plus précise pour le voir (cf. Figure III.46).

Ce défaut en Fe n'était pas détecté en microanalyse MEB ou en magnétométrie SQUID. Au MEB, l'analyse se fait sur une épaisseur d'environ 1 μm , les électrons traversent toute la couche, il ne s'agit pas d'une analyse de surface. Au SQUID, la mesure de l'aimantation se fait sur l'ensemble de l'échantillon. L'aimantation obtenue est relativement proche de l'aimantation théorique de 4 $\mu_B/\text{u.f.}$, ce qui prouve que l'ensemble de la couche contient bien du Fe. Le fait que le défaut en Fe est détecté en XPS et non au MEB ou au SQUID montre donc que le défaut en Fe est bien localisé à la surface de l'échantillon, sur le ou les premiers nm. Des mesures EELS (electron energy-loss spectroscopy) sont prévues pour connaître le profil en Fe dans l'échantillon. Le défaut en Fe observé par XPS est probablement relié à l'anomalie observée en XMCD, c'est-à-dire un faible moment pour le Fe. Ce défaut en Fe risque de nuire à la demi-métallicité de la couche et donc aux mesures de transport (cf. chapitre IV), mais il a malheureusement été détecté après que les étapes de lithographie aient été réalisées. On pourrait imaginer que ce défaut en Fe à la surface est dû

à une ré-évaporation du Fe à la fin du dépôt. Ce phénomène n'interviendrait pas pendant le dépôt du fait de l'arrivée permanente de nouveaux atomes de Fe qui sont immédiatement incorporés et associés aux autres atomes pour former $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

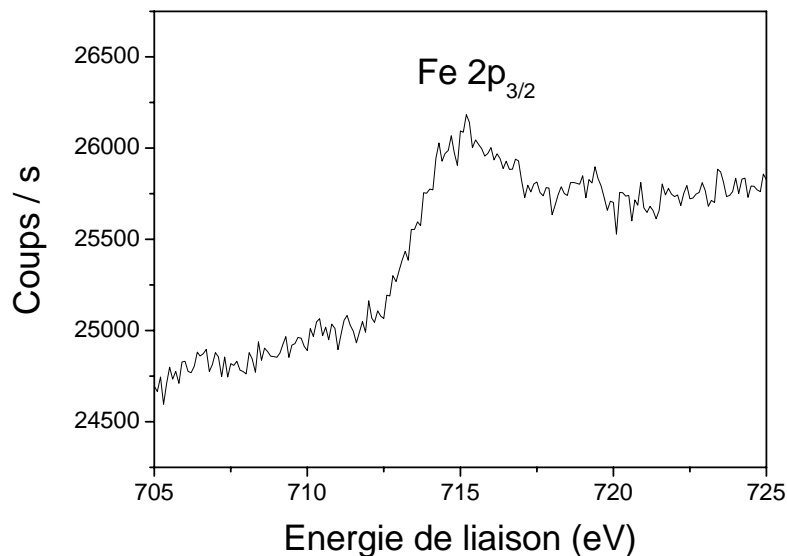


Figure III.46 : spectre obtenu par spectroscopie de photoémission X (raie $\text{Al } K_{\alpha}$), sur une couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ déposée sur SrTiO_3 (001), autour de la raie $\text{Fe } 2p_{3/2}$.

III.4 Dépôt et caractérisation de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3$

Il s'agit de déposer une barrière tunnel de quelques nm d'épaisseur sur $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ déposé sur SrTiO_3 (001). Nous avons choisi SrTiO_3 comme barrière tunnel de manière à pouvoir obtenir une barrière épitaxiée. En effet, les paramètres de maille de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et de SrTiO_3 sont compatibles et ces deux matériaux sont également compatibles chimiquement. Nous déposons SrTiO_3 sous vide à partir d'une cible frittée de SrTiO_3 (cible achetée, Praxair). Les conditions de dépôt sont décrites dans la partie III.1.4. La fluence du laser est la même que pour le dépôt du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, soit environ 1 J/cm^2 . Lorsque le dépôt est fait à température ambiante après refroidissement sous vide de la couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, aucun motif du SrTiO_3 n'est observé avec le RHEED. Le dépôt de SrTiO_3 est peut-être amorphe. Par contre, lorsque l'on dépose SrTiO_3 à $500 \text{ }^\circ\text{C}$, on observe des bâtonnets au RHEED (Figure III.47), qui mettent en évidence l'épitaxie du SrTiO_3 sur $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Il y a en fait

un compromis à trouver au niveau de la température de dépôt. Une température de dépôt trop élevée donnera lieu à de la diffusion au niveau de l'interface $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3$, ce qui est néfaste au niveau du transport, tandis qu'un dépôt à température trop faible donnera lieu à une barrière mal cristallisée ou amorphe. L'épitaxie de la barrière de SrTiO_3 vue en microscopie électronique haute résolution, lorsque la barrière est déposée à $500\text{ }^\circ\text{C}$, sera montrée plus loin (cf. III.5.2). La relation d'épitaxie déduite des observations de RHEED et de microscopie électronique s'écrit : $[110]\text{ SrTiO}_3$ (barrière) $(001) \parallel [100]\text{ Sr}_2\text{FeMoO}_6$ $(001) \parallel [110]\text{ SrTiO}_3$ (substrat) (001) .

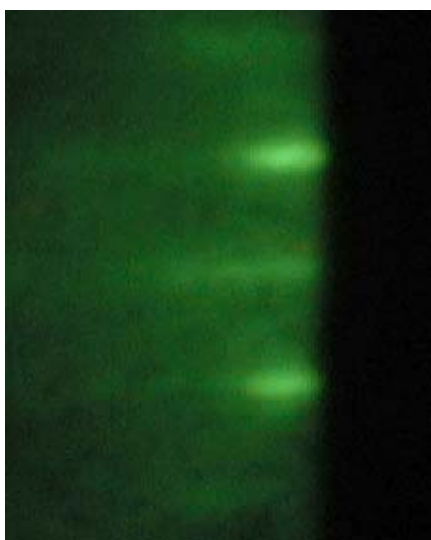


Figure III.47 : diagramme RHEED d'une couche de SrTiO_3 $(001) \parallel \text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (70 nm) / SrTiO_3 (3 nm) suivant l'azimut $\langle 100 \rangle$ du SrTiO_3 , lorsque SrTiO_3 est déposé à $500\text{ }^\circ\text{C}$. Les bâtonnets sont visibles pendant toute la durée du dépôt. Ils mettent en évidence l'épitaxie de la barrière de SrTiO_3 sur la couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Si l'on suit l'évolution de l'intensité spéculaire au cours du dépôt, on observe des oscillations (cf. III.3.3), comme le montre la Figure III.48. La croissance est donc bidimensionnelle. On peut alors contrôler le dépôt monocouche par monocouche, et arrêter le dépôt lorsqu'une couche est complètement remplie. La période moyenne d'oscillation correspond à une couche moléculaire de SrTiO_3 d'épaisseur $0,39\text{ nm}$ environ.

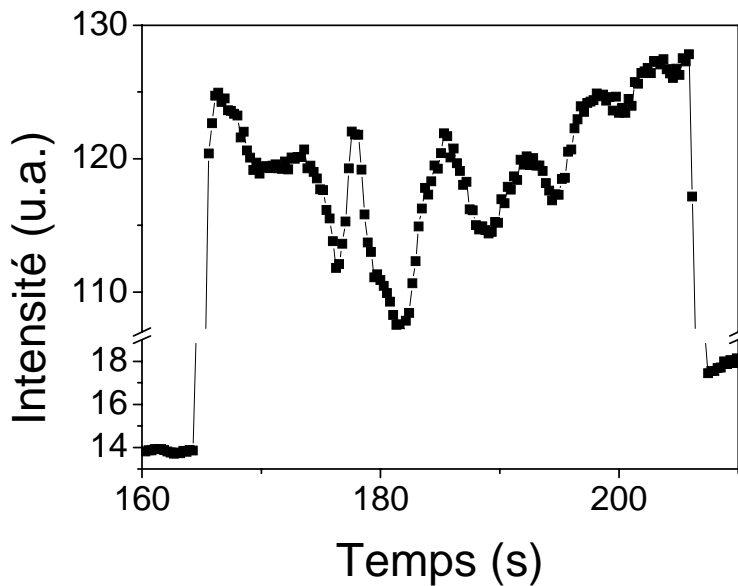


Figure III.48 : évolution de l'intensité spéculaire RHEED au cours du temps lors d'un dépôt d'environ 3 nm de SrTiO_3 sur $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Chaque oscillation correspond à une couche moléculaire de SrTiO_3 d'épaisseur 0,39 nm environ.

La barrière est ensuite observée en microscopie à force atomique (AFM) (cf. annexe A.2) comme illustré par la Figure III.49. On observe que les gouttelettes sont quasi-absentes sur une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. La rugosité RMS est de 0,23 nm sur une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, ce qui est proche de la rugosité de la couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ déposée sous la barrière tunnel et proche de la rugosité du substrat (cf. III.2.2). Le dépôt de la barrière tunnel semble donc n'avoir pas altéré la qualité des surfaces.

Afin de mieux caractériser la barrière de SrTiO_3 , nous avons observé celle-ci avec un AFM à pointe conductrice (CTAFM, cf. annexe A.2). L'échantillon, composé de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (65 nm) / SrTiO_3 (1,5 nm), est observé sur une échelle de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ (Figure III.50) et de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (Figure III.51). Avec cette technique on peut obtenir une image topographique (parties gauches des Figures III.50 et III.51) et simultanément la cartographie de la résistance (parties droites des figures).

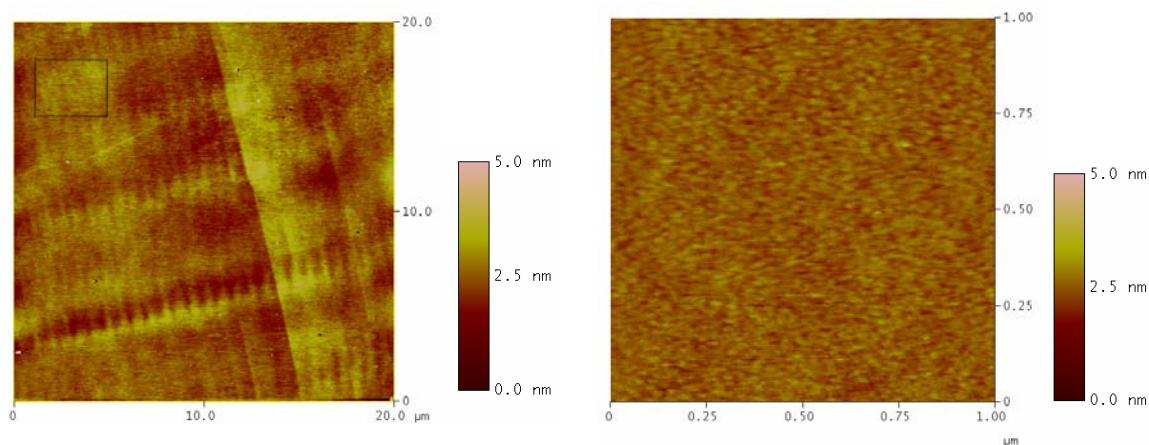


Figure III.49 : topographie d'une couche de SrTiO_3 de 3 nm d'épaisseur déposée sur $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (70 nm) // SrTiO_3 (001), obtenue par AFM à température ambiante en mode « tapping », sur une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (à gauche) et de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (à droite) . La rugosité RMS est de 0,23 nm sur une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, ce qui est proche de la rugosité du substrat.

La distribution de la résistance semble très homogène sur plusieurs dizaines de μm^2 ce qui prouve que la barrière est bien continue à l'exception de quelques très rares gouttelettes. On peut en observer une dans la Figure III.51. Par ailleurs, la barrière est bien isolante car la résistance mesurée est de l'ordre de 10^8 Ohms. Ces images sont donc très prometteuses pour les prochaines étapes de lithographie.

Il a également été vérifié que les fluctuations de la résistance ne correspondent pas à des variations de la topographie, il n'y a pas de corrélation entre les deux. Pour s'en convaincre on peut regarder attentivement la Figure III.50 ou encore regarder la Figure III.52 qui montre un profil de la topographie et de la résistance sur une échelle de 100 nm, obtenu à partir de la Figure III.50.

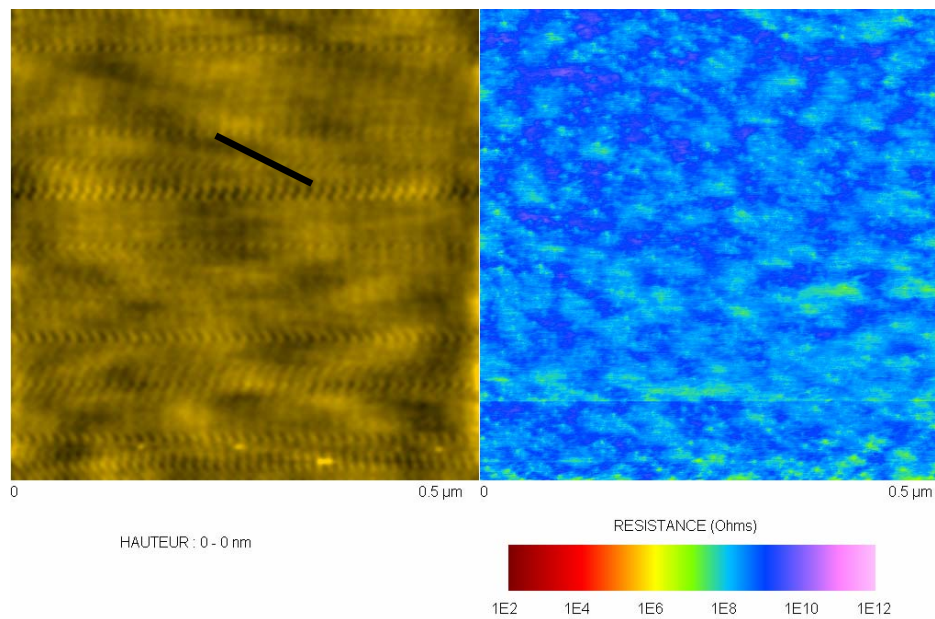


Figure III.50 : images de la topographie (à gauche) et de la résistance (à droite), obtenues par CTA FM à température ambiante, d'un échantillon SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (65 nm) / SrTiO_3 (1,5 nm) sur une échelle de 0,5 μm . La résistance est relativement homogène. Le trait noir sur l'image topographique (à gauche) correspond au profil tracé dans la Figure III.52.

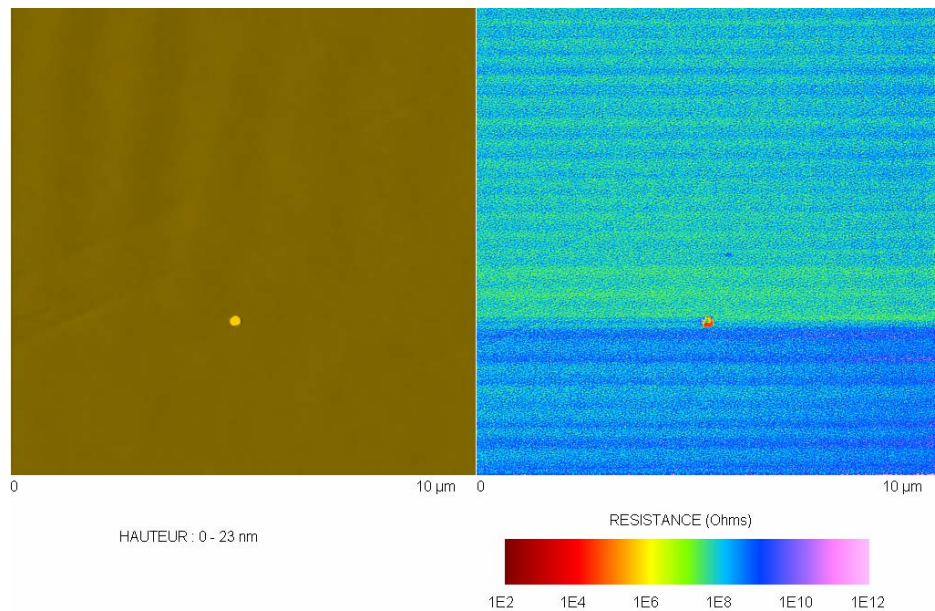


Figure III.51 : images de la topographie (à gauche) et de la résistance (à droite), obtenues par CTA FM à température ambiante, d'un échantillon SrTiO_3 // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (65 nm) / SrTiO_3 (1,5 nm) sur une échelle de 10 μm . La résistance est relativement homogène. Le trait noir sur l'image topographique (à gauche) correspond au profil tracé dans la Figure III.52.

SrTiO₃ (1,5 nm) sur une échelle de 10 μm. On observe que la résistance est relativement homogène, à part pour une gouttelette.

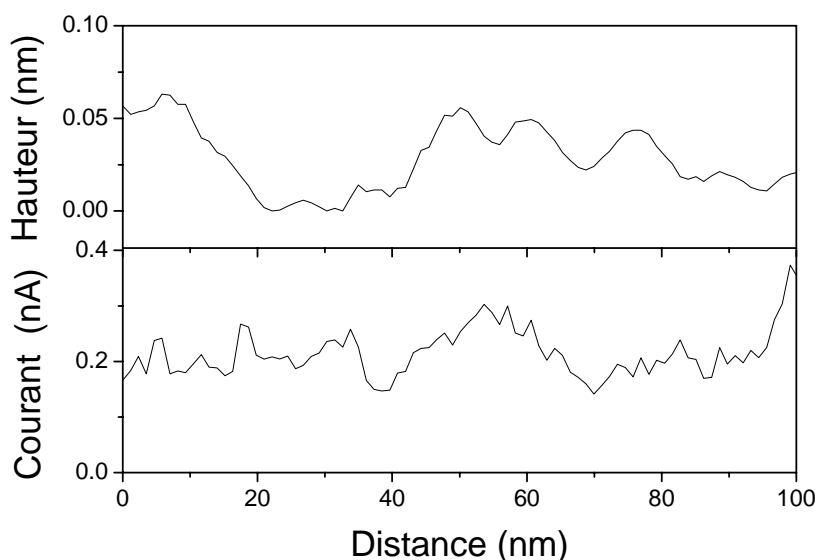


Figure III.52 : profil de la topographie et du courant d'un échantillon SrTiO₃ // Sr₂FeMoO₆ (65 nm) / SrTiO₃ (1,5 nm) sur une échelle de 100 nm. On observe qu'il n'y a pas de corrélation entre la topographie et le courant. La zone où a été tracé le profil est indiquée sur la Figure III.50.

Nous pouvons maintenant exploiter de manière plus rigoureuse la cartographie des résistances (ou des courants), ce qui nous permettra de mieux caractériser la barrière tunnel. Comme les paramètres de la barrière, comme son épaisseur ou sa hauteur, fluctuent spatialement, on observe en fait une distribution de courants (ou de résistances). On peut en effet distinguer des fluctuations de la résistance dans les Figures III.50 et III.52. Comme nous l'avons montré, ces fluctuations ne proviennent pas de la topographie de la barrière mais plutôt d'autres paramètres comme son épaisseur ou sa hauteur. A partir de la Figure III.50, on peut tracer dans la Figure III.53 la distribution des courants locaux obtenue sur une échelle de 0,5×0,5 μm². On observe que la courbe de distribution est légèrement asymétrique, ce qui indique qu'il y a plus de sites transmettant un courant plus élevé que la valeur typique que de sites transmettant un courant moins élevé que la valeur typique.

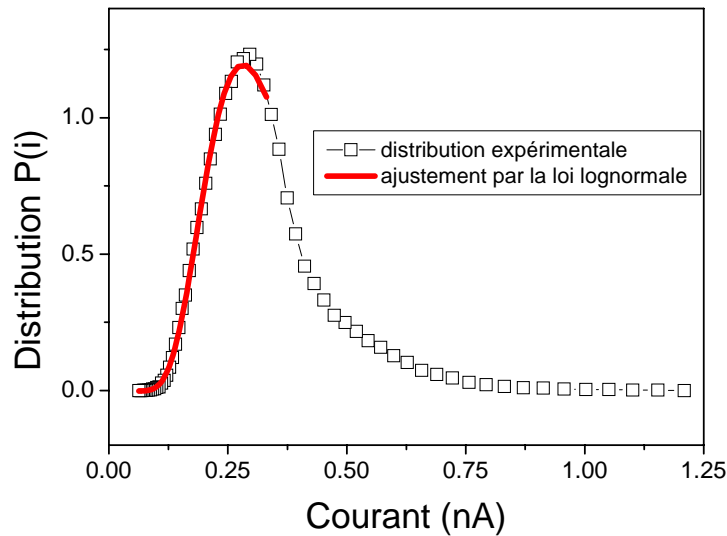


Figure III.53 : la courbe avec des carrés représente la distribution des courants locaux traversant la barrière tunnel, pour un échantillon $\text{SrTiO}_3 // \text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (65 nm) / SrTiO_3 (1,5 nm), obtenue à partir de la Figure III.50 sur une échelle de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$. La courbe continue représente un ajustement par la loi lognormale.

La distribution du courant tunnel à travers une barrière imparfaite a été étudiée à l'IPCMS (Da Costa, Henry et al. 2000; Da Costa, Romeo et al. 2003; Guth 2003; Romeo, Da Costa et al. 2003). Dans le modèle suivant on ne considère que les fluctuations de l'épaisseur de la barrière et non les fluctuations de la hauteur de la barrière. On suppose que la distribution $P(d)$ de l'épaisseur de la barrière d est une Gaussienne avec une espérance μ_d et une variance σ_d^2 . Or, le courant, ou la probabilité d'un électron de passer à travers une barrière rectangulaire, varie exponentiellement avec d :

$$i = i_0 e^{-d/\lambda} \quad \text{Equation III.10}$$

où i_0 est un facteur de courant, d l'épaisseur de la barrière, et λ la longueur d'atténuation de la fonction d'onde électronique dans la barrière, définie comme :

$$\lambda = \frac{\hbar}{2\sqrt{2M(V_0 - E)}} \quad \text{Equation III.11}$$

avec \hbar la constante de Planck réduite, M la masse de l'électron, V_0 la hauteur de barrière et E l'énergie cinétique de l'électron.

La variable aléatoire i est donc proportionnelle à une exponentielle de l'épaisseur de la barrière d , qui est une variable aléatoire Gaussienne. Par définition mathématique, l'exponentielle d'une variable aléatoire Gaussienne est une variable aléatoire lognormale. Ainsi, le courant i obéit à une distribution lognormale :

$$P(i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma i}} \exp\left[-\frac{(\ln i - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad \text{Equation III.12}$$

où $\mu = \ln i_0 - \mu_d / \lambda$ et $\sigma = \sigma_d / \lambda$. μ est un paramètre d'échelle qui va dépendre entre autres de l'unité du courant et σ est un paramètre de fluctuation qui va principalement déterminer l'étalement de la distribution c'est-à-dire l'écart entre le courant le plus probable (de faible intensité) et le courant moyen (de plus forte intensité) (Guth 2003). Si l'on connaît λ et σ , on peut donc déterminer l'écart-type de l'épaisseur de la barrière σ_d . Il est important de noter que σ varie en σ_d / λ et non en σ_d / μ_d donc une barrière qui apparaît comme uniforme en épaisseur peut présenter un paramètre de fluctuation σ élevé si λ est faible. Egalement, plus la longueur d'atténuation λ est élevée, plus le paramètre de fluctuation σ est faible. Donc grâce à l'équation III.11, on en déduit que plus la hauteur de barrière est faible plus le paramètre de fluctuation σ est faible. Da Costa et al. (Da Costa, Romeo et al. 2003) ont montré que lorsque le paramètre de fluctuation σ est faible ($\sigma < 0,25$) la moitié du courant est amenée par environ la moitié de la surface, il n'y a pas de points chauds. Quand σ augmente, la proportion du courant amenée par des points chauds augmente. Ainsi, pour $\sigma = 1$ (respectivement 2) 50 % du courant total est amené par 16 % (respectivement 3 %) de la surface, donc par des points chauds. Ce sont ces points chauds qui expliquent que l'on peut observer des problèmes de reproductibilité d'une jonction à l'autre lorsque la taille de ces jonctions est très faible (par exemple inférieure à $0,1 \times 0,1 \mu\text{m}^2$ pour une longueur d'atténuation de l'ordre de 1 nm). Des problèmes de reproductibilité dus aux fluctuations de la barrière sont donc peu probables lorsque les jonctions sont lithographiées par rayonnement ultraviolet (cf. IV.1), car la taille

des jonctions est supérieure au micron, mais plus probables avec la lithographie électronique ou la nanoindentation (cf. IV.2).

Pour calculer quel est le paramètre de fluctuation dans le cas de nos barrières de SrTiO₃, il faut ajuster la courbe expérimentale de la Figure III.53 par une loi lognormale (courbe continue). On obtient alors $\sigma = 0,35$ et $\mu = 0,08$. La valeur de σ est relativement faible, il n'y a pas beaucoup de points chauds. On peut également déterminer λ en connaissant la hauteur de la barrière. Comme nous le verrons dans les parties IV.1 et IV.2, celle-ci a été déterminée par des ajustements des caractéristiques courant-tension obtenues après lithographie sur des jonctions tunnel magnétiques. La valeur de la hauteur de la barrière de SrTiO₃ obtenue est d'environ 0,4 eV, et on en déduit une valeur $\lambda = 0,15 \text{ nm}$. Comme $\sigma = \sigma_d / \lambda$, et qu'on connaît λ et σ , on obtient une valeur de l'écart-type de la distribution de l'épaisseur de la barrière de $\sigma_d = 0,05 \text{ nm}$. Cette valeur, obtenue sur une surface d'échelle $0,5 \times 0,5 \text{ }\mu\text{m}^2$, est très faible, cela signifie qu'il n'y a pratiquement pas de fluctuations dans l'épaisseur de la barrière. On peut comparer ces valeurs avec les valeurs $\sigma = 1,84$ et $\sigma_d = 0,1 \text{ nm}$ obtenues par Da Costa et al. (Da Costa, Henry et al. 2000) sur des jonctions Co/CoO_x élaborées par épitaxie par jet moléculaire (MBE). Nous obtenons pour nos barrières de SrTiO₃ un paramètre de fluctuation σ bien inférieur à celui des jonctions Co/CoO_x, ce qui montre que nous avons moins de points chauds. De plus, l'écart-type de la distribution de l'épaisseur de la barrière σ_d obtenu avec nos barrières de SrTiO₃, déposées par ablation laser, est très proche de celui obtenu pour les jonctions Co/CoO_x, ce qui met en évidence la bonne qualité des barrières obtenues.

III.5 Dépôt et caractérisation de Sr₂FeMoO₆/SrTiO₃/M

Après s'être assuré de la bonne qualité du dépôt de Sr₂FeMoO₆ (cf. III.3) puis de celle du dépôt de la barrière de SrTiO₃ (cf. III.4), nous nous sommes intéressés à la croissance et aux propriétés de l'électrode supérieure. Nous avons testé différentes électrodes supérieures : CoFe₂, CoFe₂/NiO, CoFe₂/CoFe₂O₄, et CoFe₂O₄ afin de trouver celles qui sont le mieux adaptées à l'électrode de base de Sr₂FeMoO₆.

III.5.1 Choix de l'électrode supérieure

Comme le montre la Figure III.54, les couches minces de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ont un faible champ coercitif, un champ de saturation élevé et les courbes d'aimantations sont très peu carrées. Nous avons utilisé plusieurs types d'électrode supérieure, douce comme CoFe_2 ou dure comme $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ou CoFe_2/NiO . Etant donné que le $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ doit croître sur SrTiO_3 à 900°C , il n'est pas possible de déposer d'abord la couche dure. Comme nous le verrons, l'élaboration d'une couche dure en tant qu'électrode supérieure n'est pas une chose aisée.

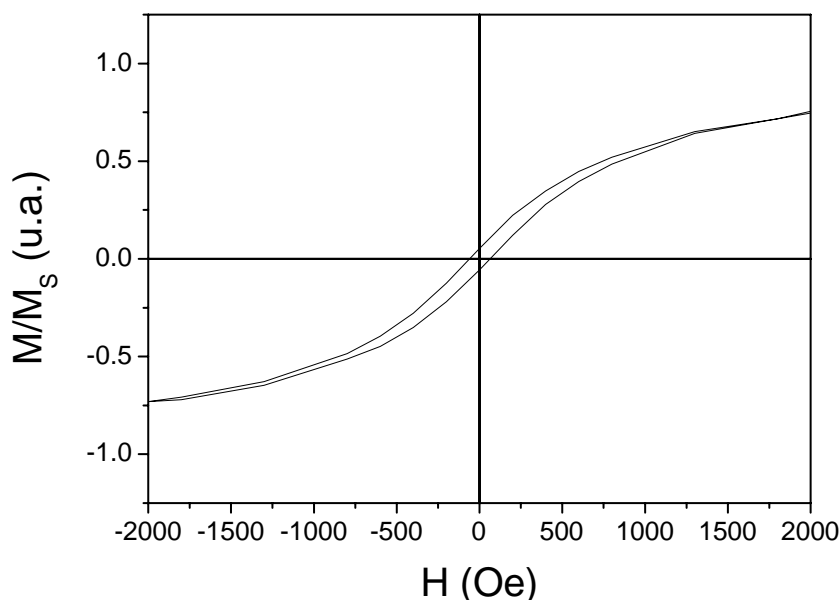


Figure III.54 : courbe d'aimantation d'une couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ d'épaisseur 30 nm à température ambiante (le champ est parallèle au plan de la couche). On observe un faible champ coercitif, et une faible rémanence.

III.5.2 Electrode CoFe_2

Le CoFe_2 est déposé à partir d'une cible de CoFe_2 sous vide et dans les mêmes conditions que les autres couches (cf. III.1.4). Le résultat obtenu, au niveau des propriétés magnétiques, avec une électrode de CoFe_2 d'épaisseur 6 nm, est représenté dans la Figure III.55. En partant d'un champ élevé, on observe une première décroissance progressive due au $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Puis à environ -10 Oe on observe un basculement brusque de

l'aimantation, dû au CoFe_2 . Dans cette architecture, le CoFe_2 joue donc le rôle de couche douce.

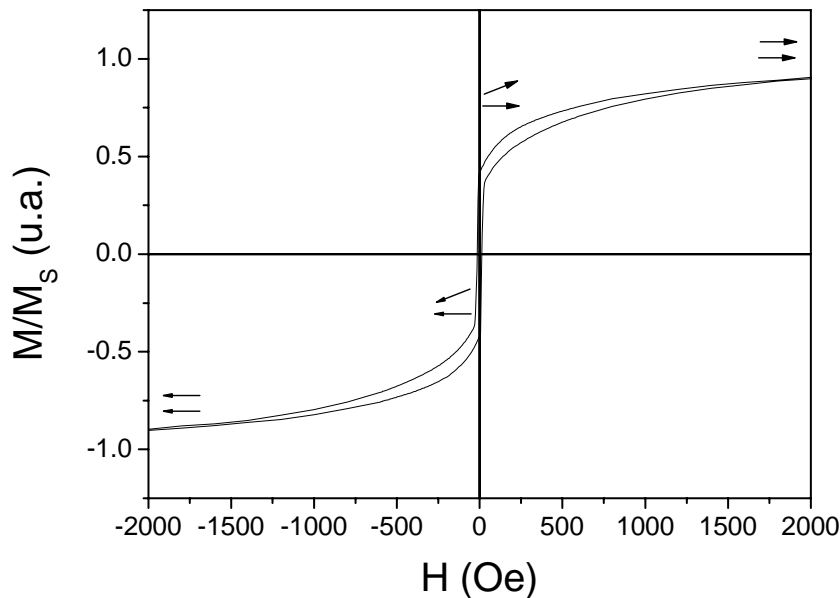


Figure III.55 : courbe d'aimantation d'une couche de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (30 nm) / SrTiO_3 (2 nm) / CoFe_2 (6 nm) à température ambiante. Le champ est parallèle au plan des couches. La flèche du haut indique l'aimantation de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et celle du bas l'aimantation de CoFe_2 .

Intéressons-nous maintenant aux propriétés structurales des multicouches. Les Figures III.56 et III.57 sont des coupes transverses de microscopie électronique en transmission en haute résolution. Les schémas dans la partie gauche de ces figures montrent l'empilement de la couche de CoFe_2 sur la barrière de SrTiO_3 . Dans la Figure III.56, obtenue suivant l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ du SrTiO_3 , on observe au bas de la figure les plans (200) de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ contenant la direction de croissance, suivis par les plans $(\bar{1}\bar{1}0)$ de la barrière. On observe enfin au-dessus de cette barrière les plans (101) de CoFe_2 orientés à 45° par rapport à l'axe de croissance. Dans la Figure III.57, obtenue suivant l'axe de zone $\langle 100 \rangle$ du SrTiO_3 , on observe au bas de la figure des plans (011) de la barrière de SrTiO_3 , orientés à 45° par rapport à l'axe de croissance, et au-dessus des plans (110) de CoFe_2 , alignés selon l'axe de croissance. La Figure III.56 est obtenue lorsque le CoFe_2 est déposé à 50°C , tandis que la Figure III.57 est obtenue lorsque le CoFe_2 est déposé à 500°C . Il est capital

de remarquer que dans les deux cas le CoFe_2 est épitaxié. On peut donc obtenir par ablation laser de l'épitaxie à basse température, à 50 °C. Cette remarque est très importante dans l'optique des jonctions tunnel magnétiques, car il est connu qu'une température de dépôt trop élevée conduit à de la diffusion aux interfaces, ce qui peut nuire au transport. La relation d'épitaxie déduite des observations de RHEED et de microscopie électronique s'écrit : $[100] \text{CoFe}_2 (001) \parallel [110] \text{SrTiO}_3 (\text{barrière}) (001) \parallel [100] \text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 (001) \parallel [110] \text{SrTiO}_3 (\text{substrat}) (001)$.

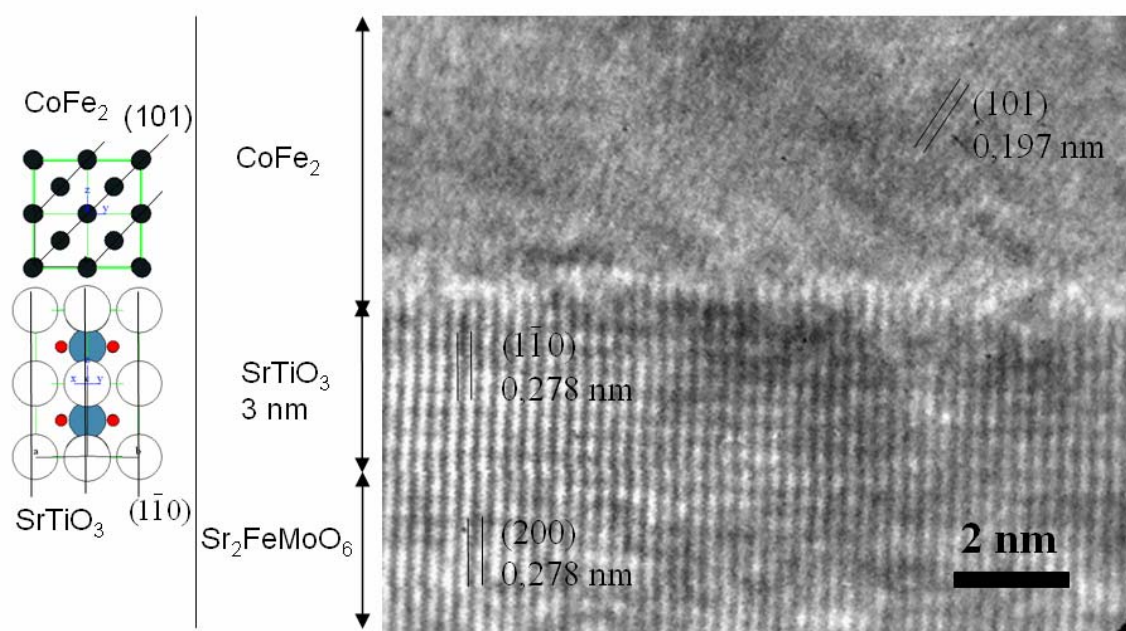


Figure III.56 : à droite, coupe transverse de microscopie électronique en transmission en haute résolution d'un empilement $\text{SrTiO}_3 (001) \parallel \text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 (100 \text{ nm}) / \text{SrTiO}_3 (3 \text{ nm}) / \text{CoFe}_2 (35 \text{ nm}) / \text{Ta} (27 \text{ nm})$, observé suivant l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ du SrTiO_3 . Le microscope utilisé est un TOPCON EM-002B à 200 kV. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est déposé à 900 °C, SrTiO_3 à 500 °C, et CoFe_2 est déposé ici à 50 °C. A gauche, schéma montrant l'empilement de CoFe_2 sur la barrière de SrTiO_3 . Les atomes de Co et de Fe sont en noir, les atomes de Sr en blanc, les atomes de Ti en bleu, et les atomes d'O en rouge.

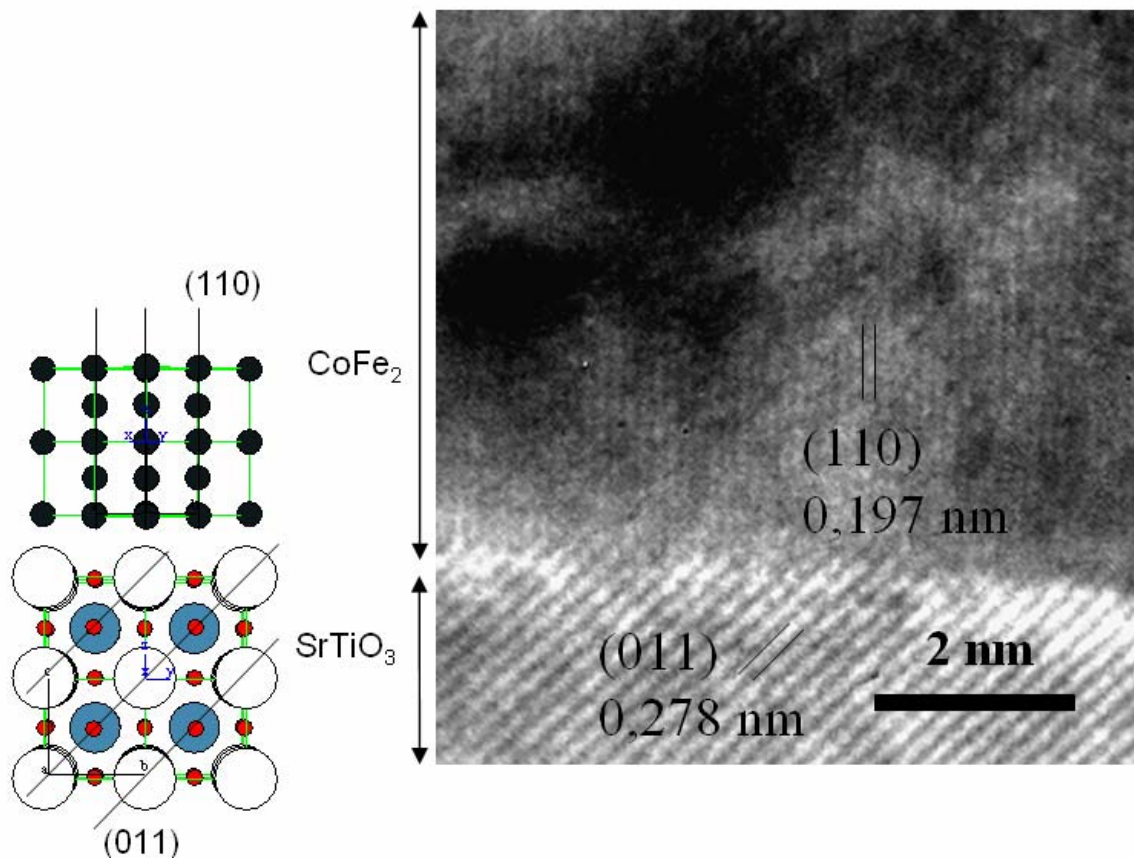


Figure III.57 : à droite, coupe transverse de microscopie électronique en transmission en haute résolution d'un empilement SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (55 nm) / SrTiO_3 (4 nm) / CoFe_2 (12 nm) / Ta (26 nm), observé suivant l'axe de zone $\langle 100 \rangle$ du SrTiO_3 . Le microscope utilisé est un TOPCON EM-002B à 200 kV. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est déposé à 900 °C, SrTiO_3 à 500 °C, et CoFe_2 est déposé ici à 500 °C. A gauche, schéma montrant l'empilement de CoFe_2 sur la barrière de SrTiO_3 . Les atomes de Co et de Fe sont en noir, les atomes de Sr en blanc, les atomes de Ti en bleu, et les atomes d'O en rouge.

Les diagrammes obtenus par RHEED confirment l'épitaxie du CoFe_2 (Figure III.58). Les diagrammes RHEED lorsque CoFe_2 est déposé à 500 °C ou à 50 °C sont sensiblement identiques, ce qui laisserait penser que la qualité de l'épitaxie est la même dans les deux cas.

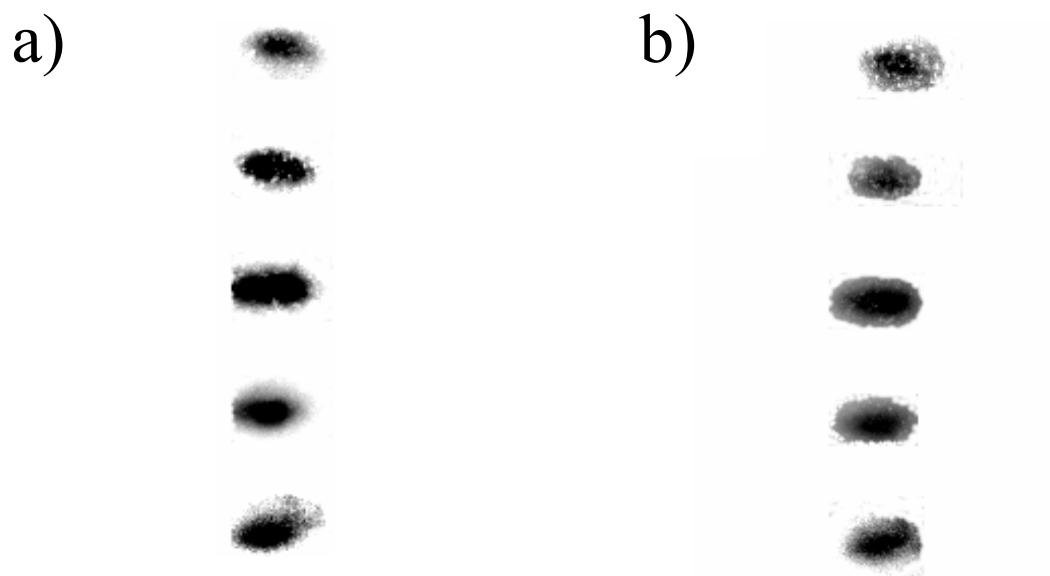


Figure III.58 : diagrammes RHEED d'une couche de 35 nm de CoFe_2 déposée sur SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (70 nm) / SrTiO_3 (3 nm) suivant l'azimut $\langle 100 \rangle$ du SrTiO_3 . Le diagramme a) est obtenu lorsque CoFe_2 est déposé à 500 °C et le diagramme b) lorsqu'il est déposé à 50 °C. Les taches sont visibles pendant toute la durée du dépôt. Le contraste a été inversé.

Cependant, les oscillations du spot spéculaire RHEED ne sont observables que dans le cas où CoFe_2 est déposé à 500 °C. La croissance de CoFe_2 à 50 °C est donc de moins bonne qualité, probablement non bidimensionnelle. La Figure III.59 montre les oscillations obtenues dans ce cas. La période moyenne d'oscillation correspond à une épaisseur de 0,15 nm, valeur qui est proche du paramètre de maille d'une demi-maille de CoFe_2 (aux alentours de 0,14 nm).

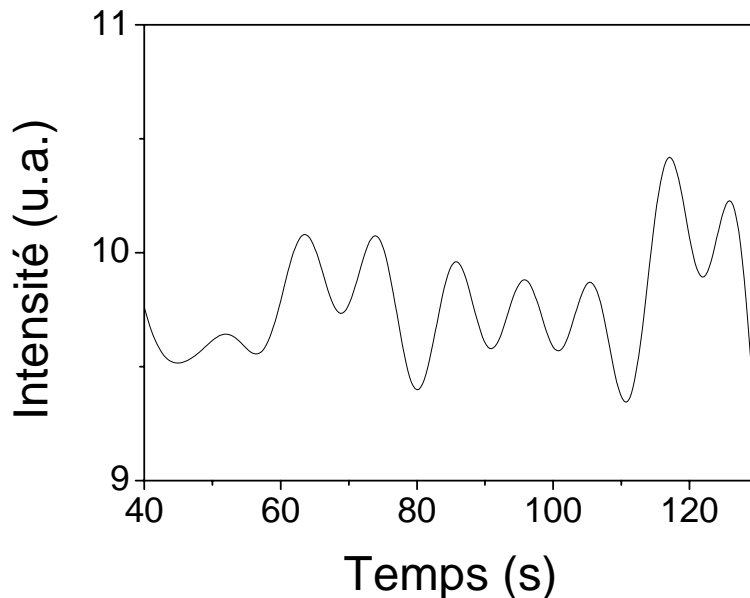


Figure III.59 : évolution de l'intensité spéculaire RHEED au cours du temps lors d'un dépôt de CoFe_2 sur SrTiO_3 (3 nm) / $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (100 nm) // SrTiO_3 (001). Chaque oscillation correspond au dépôt d'une demi-maille de CoFe_2 . La courbe a été filtrée de manière à supprimer la fréquence du laser.

III.5.3 Electrode CoFe_2/NiO

Afin d'essayer d'utiliser CoFe_2 comme couche dure, il faut augmenter son champ coercitif, par exemple grâce au phénomène d'anisotropie d'échange. Cet effet, mis en évidence par Meiklejohn et Bean (Meiklejohn et Bean 1956), consiste en un décalage du cycle d'hystérésis d'une bicouche ferromagnétique/antiferromagnétique. Le Tableau III.3 résume quelques résultats obtenus dans la littérature avec différents matériaux antiferromagnétiques.

Nous avons choisi comme matériau antiferromagnétique NiO. Celui-ci possède une bonne stabilité thermique et une température de blocage élevée (aux alentours de 500 K) (Nagamiya, Yosida et al. 1955; Han, Zhu et al. 1997). Le fait que la température de blocage est élevée pour ce matériau est important pour les applications. En effet, la température des dispositifs peut atteindre 420 K. Il faut donc que la température de blocage soit supérieure à cette valeur.

Matériau	Energie d'interface ΔE (erg/cm ²)	Température de blocage (K)	Température de Néel (K)
NiO (111)	0,004 – 0,06	450 – 500	520
NiO (100)	0,02 – 0,16	480	
NiO polycristallin	0,007 – 0,09	450 – 480	
CoO (111) 77 K	0,14 – 0,48	290	290
Fe ₂ O ₃ polycristallin	0,003 – 0,07	450 – 620	950
Cr ₂ O ₃ polycristallin	0,003		310
Fe ₅₀ Mn ₅₀ (111)	0,01 – 0,19	380 – 480	490
Ni ₅₀ Mn ₅₀ polycristallin	0,16 – 0,46	770	1070
Pt _x Mn _{1-x} polycristallin	0,02 – 0,32	400 – 650	480 – 980
Ir _x Mn _{1-x} (111)	0,01 – 0,19	400 – 520	690

Tableau III.3 : énergie d'interface, température de blocage et température de Néel de différents matériaux antiferromagnétiques. La nature de la couche ferromagnétique est variable. Source : (Nogués et Schuller 1999)

Le couplage d'échange avec NiO a été observé sur des échantillons obtenus par pulvérisation cathodique, dans les systèmes NiO/Co (Bobo, Dubourg et al. 1999; Smardz 2002) et NiO/NiFe (Carey et Berkowitz 1992; Paetzold et Röhl 2002; Smardz 2002). Nous allons maintenant voir si ce couplage d'échange avec NiO peut également être obtenu par

ablation laser, avec une électrode ferromagnétique de CoFe_2 . Tout d'abord, voyons comment les couches de NiO sont préparées.

Nous obtenons nos films de NiO à partir d'une cible métallique, sous un gaz de 20 % O_2 + N_2 et sous une pression de 10^{-3} mbar. Après dépôt, les bicouches CoFe_2/NiO sont sorties du bâti et chauffées pendant 20 min à 540 K sous atmosphère d'argon puis refroidies jusqu'à la température ambiante sous un champ magnétique de 10 kOe. Expliquons pourquoi ce traitement thermique est nécessaire pour établir une anisotropie d'échange. Considérons un film, composé d'une couche ferromagnétique et d'une couche antiferromagnétique, soumis à un champ magnétique, sous une température comprise entre la température de Néel et la température de Curie. Les moments de la couche ferromagnétique sont alors alignés avec le champ, tandis que ceux de la couche antiferromagnétique sont distribués aléatoirement. Lorsque le film est refroidi jusqu'à une température inférieure à la température de Néel, sous un champ magnétique, les moments de la couche antiferromagnétique qui sont proches de la couche ferromagnétique s'alignent ferromagnétiquement (par exemple) avec ceux de la couche ferromagnétique. Les autres moments s'arrangent de telle manière que l'aimantation totale reste nulle dans la couche antiferromagnétique. Lorsque le champ est renversé, les moments de la couche ferromagnétique commencent à tourner, mais comme il y a de l'anisotropie au niveau de la couche antiferromagnétique, les moments de la couche antiferromagnétique ne tournent pas. Ces moments exercent un effet torque microscopique sur la couche ferromagnétique, de telle sorte que le champ de retournement nécessaire pour retourner la couche ferromagnétique est plus important que s'il n'y avait pas de couche antiferromagnétique. C'est le phénomène d'anisotropie d'échange.

Dans un premier temps, afin de vérifier les propriétés magnétiques du NiO, nous nous intéressons à des bicouches NiO/CoFe_2 déposées sur Si (001). La Figure III.60 montre les courbes d'aimantation avant et après recuit. Avant recuit, on observe que le cycle est centré sur 0 Oe, il n'y a pas de décalage. Après le recuit (20 min à 270 °C sous atmosphère d'argon), et le refroidissement jusqu'à la température ambiante sous un champ magnétique de 10 kOe, on observe que le cycle d'aimantation est décalé vers la gauche de 86 Oe, ce qui correspond à un couplage d'échange de 0,06 erg/cm². Le couplage d'échange est évalué grâce à l'équation :

$$\Delta E = H_{\text{ex}} m_F t_F \quad \text{Equation III.13}$$

où ΔE est le couplage d'échange en erg/cm^2 , H_{ex} est le champ de décalage en Oe, m_F est l'aimantation de la couche ferromagnétique en emu/cm^3 , et t_F est l'épaisseur de la couche ferromagnétique en cm.

Cette valeur de $0,06 \text{ erg/cm}^2$ est proche des résultats obtenus dans la littérature pour NiO/Co (Bobo, Dubourg et al. 1999; Smardz 2002) et NiO/NiFe (Carey et Berkowitz 1992; Paetzold et Röhl 2002; Smardz 2002). La diffraction des rayons X indique que le NiO a une texture (111). Nous allons montrer plus tard que si la texture du NiO est perdue, il n'y a plus d'anisotropie d'échange.

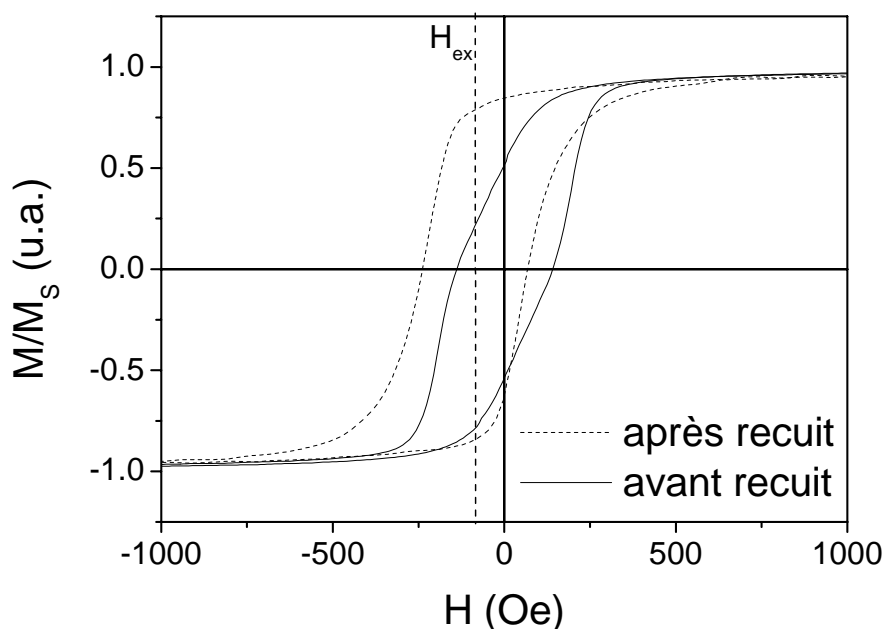


Figure III.60 : courbe d'aimantation mesurée à température ambiante de Si (001) // NiO (30 nm) / CoFe₂ (5 nm) avant et après recuit. Le champ est parallèle au plan des couches. On observe que le cycle avant recuit est centré sur l'origine, tandis que celui après recuit est décalé vers la gauche de $H_{\text{ex}} = 86 \text{ Oe}$, ce qui met en évidence le rôle de couche bloquante de NiO.

La Figure III.61 montre la courbe d'aimantation d'une multicouche Si (001) // NiO (30 nm) / CoFe₂ (5 nm) / SrTiO₃ (3 nm) / Ni₈₀Fe₂₀ (5 nm) / Ta (5 nm) avec une architecture couche douce – couche dure obtenue avec une couche bloquante de NiO. SrTiO₃ est la barrière tunnel. En partant d'un champ positif élevé, l'aimantation de la couche de Ni₈₀Fe₂₀

se retourne vers 0 Oe, suivie par celle de la couche de CoFe_2 à -230 Oe. Le champ de retournement de la couche de CoFe_2 est rendu élevé grâce à l'anisotropie d'échange créée à l'interface NiO/CoFe_2 . Lorsque l'on retourne d'un champ négatif à un champ positif, l'anisotropie d'échange décale le champ de retournement du CoFe_2 vers les champs négatifs, de telle sorte qu'il coïncide avec le champ de retournement du $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. Cette anisotropie donne lieu à un champ d'échange de 127 Oe.

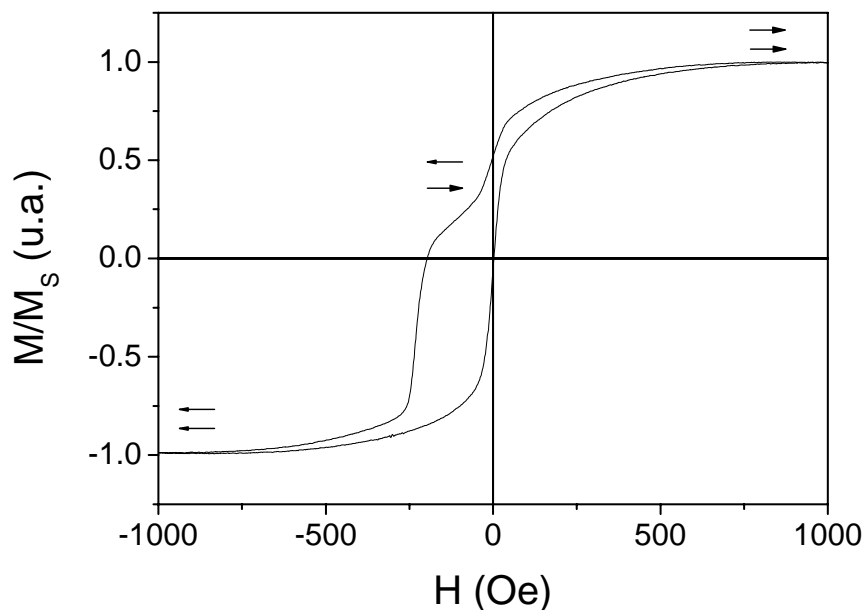


Figure III.61 : courbe d'aimantation mesurée à température ambiante de $\text{Si} (001) // \text{NiO} (30 \text{ nm}) / \text{CoFe}_2 (5 \text{ nm}) / \text{SrTiO}_3 (3 \text{ nm}) / \text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20} (5 \text{ nm}) / \text{Ta} (5 \text{ nm})$. Le champ est parallèle au plan des couches. La flèche du haut représente l'aimantation de $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ et celle du bas l'aimantation de CoFe_2 . On remarque que le champ de retournement du CoFe_2 est décalé vers les champs négatifs du fait de l'anisotropie d'échange créée à l'interface NiO/CoFe_2 .

Après avoir vérifié qu'il y a bien une anisotropie d'échange grâce à NiO dans un cas simple, nous avons essayé de transposer ces résultats à des systèmes comprenant du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Nous avons essayé le système suivant : $\text{SrTiO}_3 (001) // \text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 (30 \text{ nm}) / \text{SrTiO}_3 (3 \text{ nm}) / \text{CoFe}_2 (5 \text{ nm}) / \text{NiO} (30 \text{ nm}) / \text{Ta} (5 \text{ nm})$. La couche de CoFe_2 devrait à nouveau se comporter comme une couche dure du fait du couplage avec NiO , mais nous

n'observons aucune anisotropie d'échange, comme le montre la Figure III.62. Les aimantations des couches tournent en effet ensemble. Cette absence d'anisotropie d'échange peut s'expliquer par le fait que lorsque NiO est déposé sur Si (001), le NiO a une texture (111) alors que lorsqu'il est déposé sur SrTiO₃ (001) // Sr₂FeMoO₆ (30 nm) / SrTiO₃ (3 nm) / CoFe₂ (5 nm), il perd cette texture, et il n'y a alors plus d'anisotropie d'échange. En conclusion, il n'est donc pas possible d'utiliser cette architecture car l'anisotropie d'échange est inexistante du fait de la perte de la texture du NiO.

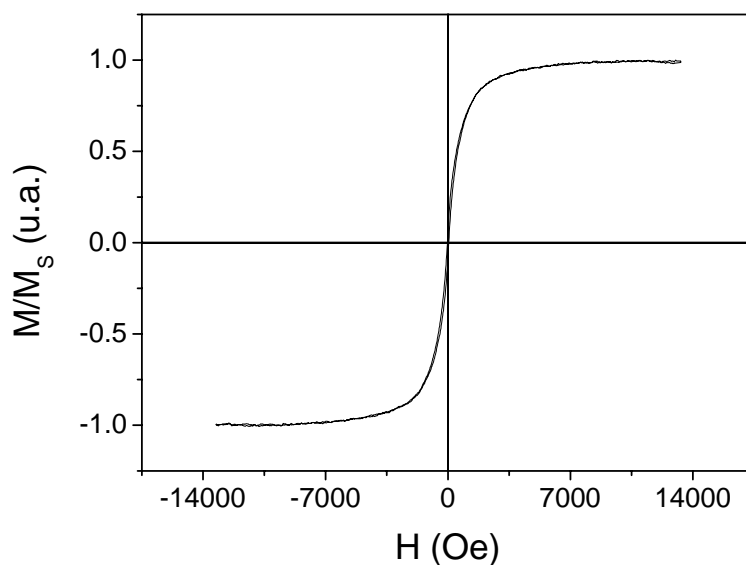


Figure III.62 : courbe d'aimantation mesurée à température ambiante de SrTiO₃ (001) // Sr₂FeMoO₆ (30 nm) / SrTiO₃ (3 nm) / CoFe₂ (5 nm) / NiO (30 nm) / Ta (5 nm). Le champ est parallèle au plan des couches. On observe que les couches magnétiques tournent ensemble, il n'y a pas d'anisotropie d'échange mise en évidence.

III.5.4 Electrode CoFe₂/CoFe₂O₄

CoFe₂O₄ est un matériau ferrimagnétique avec une température de Curie de 793 K. Il possède une bonne stabilité chimique mais présente surtout l'avantage d'aligner ses moments magnétiques sous un champ extérieur sans recuit (Viart, Hassan et al. 2004). Pour obtenir plus d'informations sur ce sujet, il faut se reporter à la thèse de R. Sayed Hassan (Université Louis Pasteur). CoFe₂O₄ est obtenu à partir d'une cible métallique de CoFe₂, dans les conditions suivantes :

- température de dépôt inférieure à 100 °C
- atmosphère de 20 % O₂ + N₂, débit de 20 sccm (pression d'environ 10⁻³ mbar)
- laser KrF avec une énergie de 150 mJ par impulsion, une fluence d'environ 1 J/cm² sur la cible, et une fréquence de répétition de 10 Hz
- distance cible-substrat de 5 cm
- refroidissement sous vide.

La Figure III.63 montre la courbe d'aimantation obtenue avec une électrode de CoFe₂/CoFe₂O₄. Lorsque l'on part d'un champ élevé on observe tout d'abord le début du renversement de l'électrode de Sr₂FeMoO₆. Il est suivi par un retournement brusque de l'aimantation vers -300 Oe qui correspond au renversement de l'aimantation de CoFe₂. Enfin les aimantations du CoFe₂O₄ et du Sr₂FeMoO₆ tournent progressivement jusqu'à la saturation vers -20 kOe.

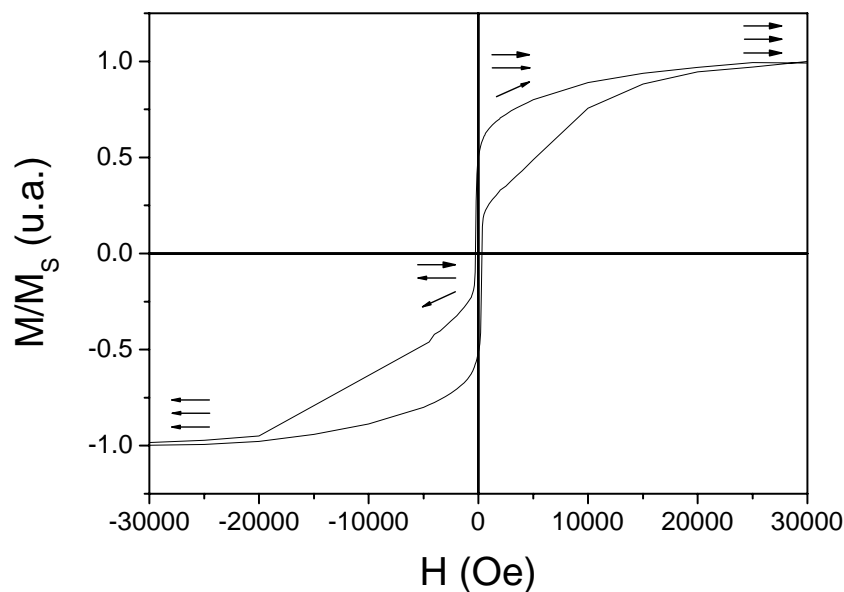


Figure III.63 : courbe d'aimantation, à 300 K et avec le champ parallèle au plan des couches, pour un empilement de SrTiO₃ (001) // Sr₂FeMoO₆ (30 nm) / SrTiO₃ (3 nm) / CoFe₂ (5 nm) / CoFe₂O₄ (70 nm) / Ta (5 nm). La flèche du haut indique l'aimantation du CoFe₂O₄, celle du milieu l'aimantation du CoFe₂ et celle du bas l'aimantation du Sr₂FeMoO₆.

Afin de déterminer s'il y a une anisotropie d'échange avec CoFe_2O_4 , la Figure III.64 montre une courbe d'aimantation mineure sur le même échantillon que celui de la Figure III.63. Dans cette mesure mineure, on part d'un champ élevé et on le diminue jusqu'à la fin de la rotation du CoFe_2 vers -450 Oe, puis on fait le retour jusqu'à un champ élevé. On observe que la couche de CoFe_2 est bloquée par le CoFe_2O_4 . En effet, au lieu que la couche de CoFe_2 bascule vers -10 Oe, lorsqu'il n'y a pas de CoFe_2O_4 (cf. Figure III.55), dans la Figure III.64 on observe que la couche de CoFe_2 ne commence à tourner que vers -250 Oe. De plus, le cycle d'aimantation n'est pas symétrique par rapport au champ nul mais décalé d'une valeur de -70 Oe. Cette valeur correspond à une anisotropie d'échange de $0,05$ erg/cm² (calculée à partir de l'équation III.13). L'anisotropie d'échange obtenue avec CoFe_2O_4 est donc légèrement plus faible que dans le cas de NiO (cf. III.5.3).

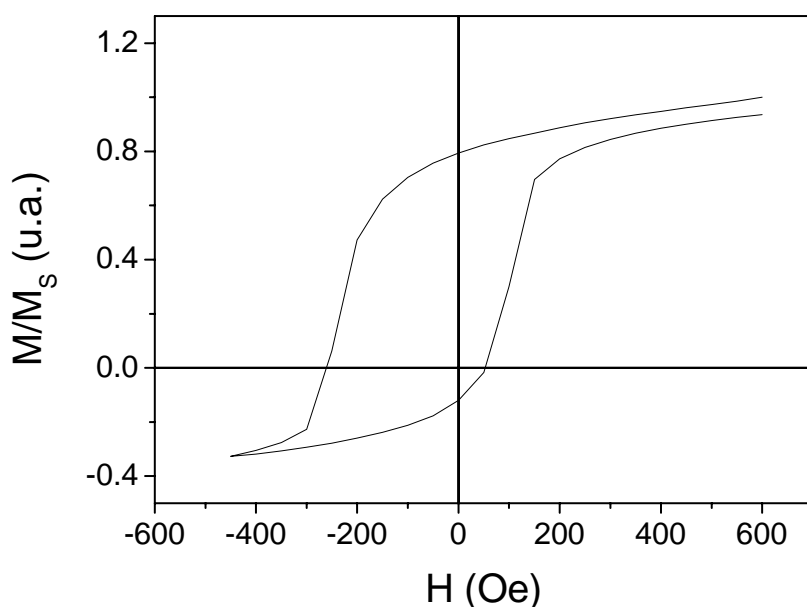


Figure III.64 : courbe d'aimantation mineure, à 300 K et avec le champ parallèle au plan des couches, pour un empilement de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (30 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2 (5 nm) / CoFe_2O_4 (70 nm) / Ta (5 nm). On observe que le cycle est décalé vers la gauche de 70 Oe, du fait de l'anisotropie d'échange créée à l'interface CoFe_2 / CoFe_2O_4 .

Après avoir mis en évidence la présence d'anisotropie d'échange avec CoFe_2O_4 , intéressons-nous à la qualité des interfaces et à la structure, qui sont capitales pour ce phénomène. La Figure III.65 est une image de microscopie électronique en transmission montrant l'empilement réalisé. La barrière de SrTiO_3 est épitaxiée lorsqu'elle est déposée à 500°C , conformément aux observations RHEED (cf. III.4). On observe sur cette figure que la barrière est continue. Cette observation est importante car une barrière discontinue crée des courts-circuits lorsque les multicouches sont structurées par lithographie (cf. chapitre IV). Au-dessus de cette barrière, nous observons la couche de CoFe_2 , puis la couche de CoFe_2O_4 , et enfin la couche de protection de Ta. On observe que les interfaces sont bien définies.

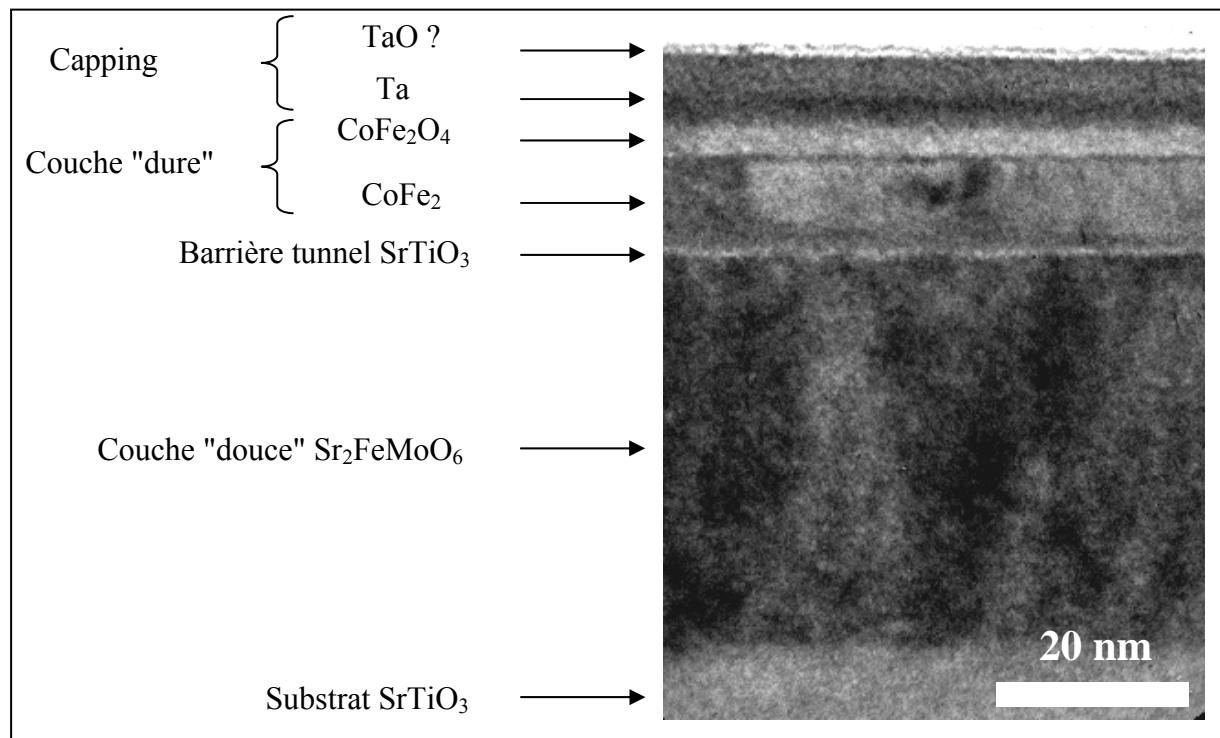


Figure III.65 : coupe transverse de microscopie électronique en transmission haute résolution d'un empilement SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (50 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2 (10 nm) / CoFe_2O_4 (5 nm) / Ta (10 nm), observé suivant l'axe de zone $\langle 100 \rangle$ du SrTiO_3 . Le microscope utilisé est un TOPCON EM-002B à 200 kV.

III.5.5 Electrode CoFe_2O_4

Les conditions d'obtention de CoFe_2O_4 sont détaillées dans la partie III.5.4. La Figure III.66 montre la courbe d'aimantation obtenue avec l'échantillon suivant : SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (70 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2O_4 (30 nm). Lorsque l'on part d'un champ élevé (13 kOe), on retourne progressivement l'aimantation de l'électrode de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. A partir d'un champ de -600 Oe on a retourné une bonne partie de l'aimantation de l'électrode de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et l'on commence à retourner l'aimantation de CoFe_2O_4 . Enfin, un champ élevé, de l'ordre de -13 kOe, est nécessaire pour saturer cette électrode. En conclusion, la fenêtre de champ nécessaire pour retourner l'aimantation des deux couches est très grande et donc peu adéquate pour des mesures de transport.

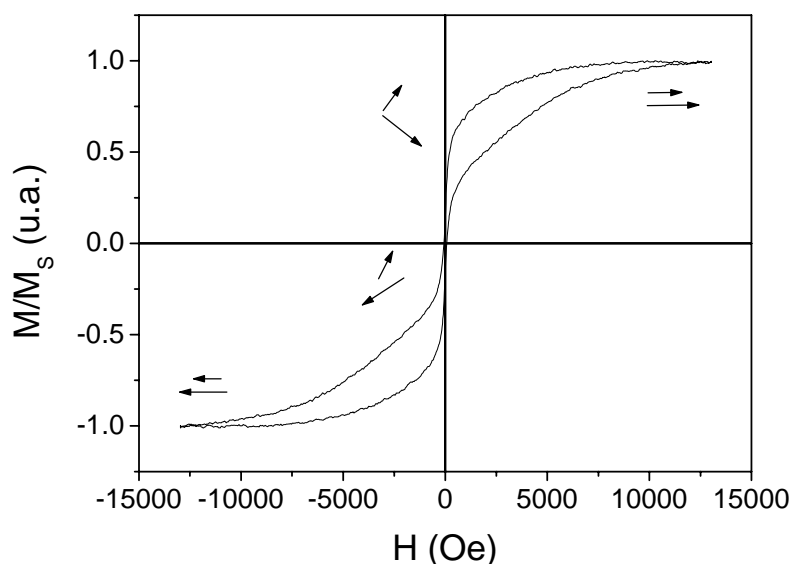


Figure III.66 : courbe d'aimantation à température ambiante avec le champ parallèle au plan des couches d'un dépôt de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (70 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2O_4 (30 nm). La flèche du haut représente l'aimantation de CoFe_2O_4 et celle du bas l'aimantation de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

III.6 Conclusion du chapitre

Nous avons optimisé les conditions de dépôt du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Grâce à des caractérisations par RHEED (reflection high energy electron diffraction) *in situ*, diffraction des rayons X, magnétométrie (SQUID), microscopie électronique en transmission, microscopie à force atomique, et microscopie électronique à balayage, nous obtenons des couches minces de double pérovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ avec une aimantation de $3,4 \mu_B/\text{u.f.}$ à 5 K, une température de Curie supérieure à 400 K, une rugosité RMS de 0,3 nm et des zones de l'ordre de $500 \mu\text{m}^2$ sans gouttelettes (défaut et inconvénient majeur de la PLD). Ces résultats sont donc très prometteurs pour la lithographie et les mesures de transport.

La relaxation des contraintes dans les couches de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est mesurée par RHEED ou par diffraction de rayons X symétrique et asymétrique. L'impact des contraintes sur la demi-métallicité de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est très important. En effet des calculs *ab initio* montrent que selon les paramètres de maille de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, et donc selon l'épaisseur du dépôt, celui-ci sera ou ne sera pas demi-métallique. On peut donc en théorie moduler la polarisation en spin de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ en jouant sur l'épaisseur du dépôt.

Des mesures de dichroïsme XMCD (X-ray magnetic circular dichroism) ont été réalisées sur des couches minces de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Elles permettent de confirmer la valence mixte du Fe dans $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. D'après le signal XMCD on déduit que le moment magnétique du Fe est anormalement faible, inférieur à $1 \mu_B/\text{u.f.}$, alors que le signal macroscopique (SQUID) est de $3,4 \mu_B/\text{u.f.}$. Cette anomalie peut s'expliquer par un défaut en Fe à la surface de la couche, ce qui a été confirmé par spectroscopie de photoémission X (XPS). Cette anomalie risque de nuire aux propriétés de transport. Malheureusement, elle a été détectée tardivement, après que les étapes de lithographie aient été réalisées.

Nous avons essayé des jonctions tunnel magnétiques basées sur $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ avec différentes architectures afin de trouver celle qui s'accorde le mieux avec $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Nous avons fait croître différents types d'électrodes : CoFe_2 , CoFe_2/NiO , $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, et CoFe_2O_4 . Ces différentes électrodes visent à obtenir une architecture couche dure –

couche douce pour les deux électrodes de la jonction tunnel. La seule électrode ne présentant aucun intérêt pour la suite est CoFe_2/NiO , car NiO n'apporte ici aucune amélioration.

Nous pouvons obtenir des jonctions tunnel magnétiques basées sur $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ tout épitaxiées avec croissance bidimensionnelle de toutes les couches. Cette croissance se manifeste en effet par des oscillations de l'intensité du spot spéculaire RHEED. On peut donc contrôler le dépôt à la monocouche près.

Dans le prochain chapitre, nous verrons comment ces empilements ont été structurés par lithographie et nous verrons les propriétés de transport de ces structures.

**Chapitre IV : Propriétés de transport
des empilements à base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$
structurés par lithographie**

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, des multicouches à base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ont été déposées avec succès et caractérisées par différentes techniques afin de vérifier notamment les propriétés magnétiques, ainsi que la qualité des surfaces et des interfaces, ce qui est important pour le transport électronique. Il reste maintenant à essayer de déterminer expérimentalement la polarisation en spin de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Pour ce faire, nous avons choisi de réaliser des jonctions tunnel magnétiques à base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (cf. I.3 et I.4). Afin de déterminer la polarisation en spin de ce matériau, il faut mesurer leurs propriétés de transport et en particulier la magnétorésistance. Ces mesures devant se faire perpendiculairement à la croissance des dépôts, il est nécessaire de créer des contacts pour les électrodes inférieures et supérieures, de chaque côté de la barrière tunnel. La mesure du transport perpendiculairement à la croissance des dépôts n'est possible qu'en définissant des jonctions de taille latérale suffisamment faible pour que leur résistance ne soit pas trop faible. Ces contraintes imposent de structurer mécaniquement les multicouches, en créant une micro-circuiterie. Dans ce chapitre nous verrons comment les multicouches à base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ont été structurées par lithographie. Nous avons d'une part réalisé des étapes de lithographie ultraviolet pour obtenir des jonctions de taille allant de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ à $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. D'autre part nous avons utilisé une technique de nanoindentation développée par K. Bouzehouane à l'Unité mixte de physique CNRS / Thales pour obtenir des nanojonctions de dimension inférieure à 100 nm. Nous exposerons les propriétés de transport de ces deux types de jonctions.

IV.1 Lithographie par rayonnement ultraviolet

L'objectif est ici de créer une micro-circuiterie, c'est-à-dire de créer des contacts pour l'électrode inférieure, à savoir l'électrode de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, et d'amener ces contacts au niveau de la surface de la jonction, au même niveau que les contacts pour l'électrode supérieure. La Figure IV.1 montre un schéma en coupe d'une jonction tunnel magnétique après la micro-structuration. On observe sur ce schéma des contacts pour l'électrode inférieure de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ainsi que pour la contre-électrode supérieure. Différentes contre-

électrodes ont été essayées (cf. III.5), et nous verrons les propriétés de transport obtenues dans chacun des cas.

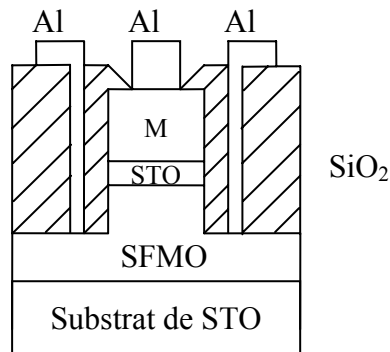


Figure IV.1 : schéma en coupe d'une jonction tunnel magnétique après la micro-structuration. L'abréviation STO désigne SrTiO_3 , SFMO $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et M désigne la contre-électrode. On observe ici deux contacts d'aluminium reliés à l'électrode inférieure de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, ainsi qu'un contact relié à la contre-électrode supérieure.

Dans un premier temps, nous allons montrer en quoi consiste une étape de lithographie, puis dans un deuxième temps nous détaillerons le processus en trois étapes nécessaire pour obtenir des jonctions tunnel magnétiques micro-structurées.

IV.1.1 Principe général de la lithographie par rayonnement ultraviolet

La Figure IV.2 montre les étapes de base de la lithographie par rayonnement ultraviolet. En partant d'un substrat sur lequel sont déposées des multicouches, deux possibilités s'offrent à nous. Soit on décide d'enlever de la matière à des endroits précis pour définir des structures (« etch-back »), soit on décide de déposer de la matière à des endroits précis (« lift-off »).

Dans les deux cas, il faut au préalable déposer de la résine sur l'échantillon par « spin coating ». Cette technique consiste à placer sur l'échantillon une quantité donnée de résine, puis à faire tourner l'échantillon très rapidement pendant un temps donné et à une vitesse de rotation bien définie pour obtenir l'épaisseur de résine souhaitée. Ensuite la résine est

chauffée pendant un temps donné et à une température donnée pour la solidifier. L'échantillon est ensuite exposé aux ultraviolets à travers un masque. Puis, une partie de la résine est dissoute avec un produit adapté, cette étape est appelée développement. La résine est dite positive si les régions exposées aux ultraviolets sont dissoutes, elle est dite négative si ces régions résistent au développement. On peut transformer certaines résines positives en résine négative grâce à un second chauffage et à une exposition supplémentaire aux ultraviolets, avant le développement. Il est important de préciser que pour toutes ces étapes les différents paramètres doivent être optimisés, comme par exemple la montée en vitesse de la rotation, le temps et la température de chauffage, la puissance de la lampe ultraviolet, le temps d'insolation, le temps de développement, etc.

Ensuite, on peut soit graver l'échantillon, les multicouches forment alors des plots une fois la résine dissoute avec un solvant (Figure IV.2g), soit on peut déposer un matériau sur l'échantillon, on obtient alors des plots de ce matériau, une fois la résine dissoute (Figure IV.2i). Il existe deux types de gravure : la gravure ionique classique et la gravure réactive. Dans le cas de la gravure ionique classique, on bombarde l'échantillon avec des atomes d'argon par exemple. Le gaz d'argon est ionisé grâce à une cathode à filament chaud, puis ces ions sont accélérés entre la cathode et une anode. Ils sont enfin neutralisés et bombardent l'échantillon en lui arrachant des particules. Un étalonnage préalable permet de connaître le temps de gravure nécessaire pour enlever une épaisseur donnée du matériau choisi. Dans le cas de la gravure réactive, le gaz utilisé ici est CF_4 . Ce gaz est utilisé car il grave préférentiellement SiO_2 , l'isolant choisi pour isoler les jonctions les unes des autres. L'échantillon est placé sur une électrode alimentée par une source RF. Lorsque le plasma est créé, le gaz est décomposé en radicaux ionisés, qui bombardent la surface de l'échantillon, et forment du SiF_4 , SiF_3 , SiF_2 , ou SiF qui s'évaporent.

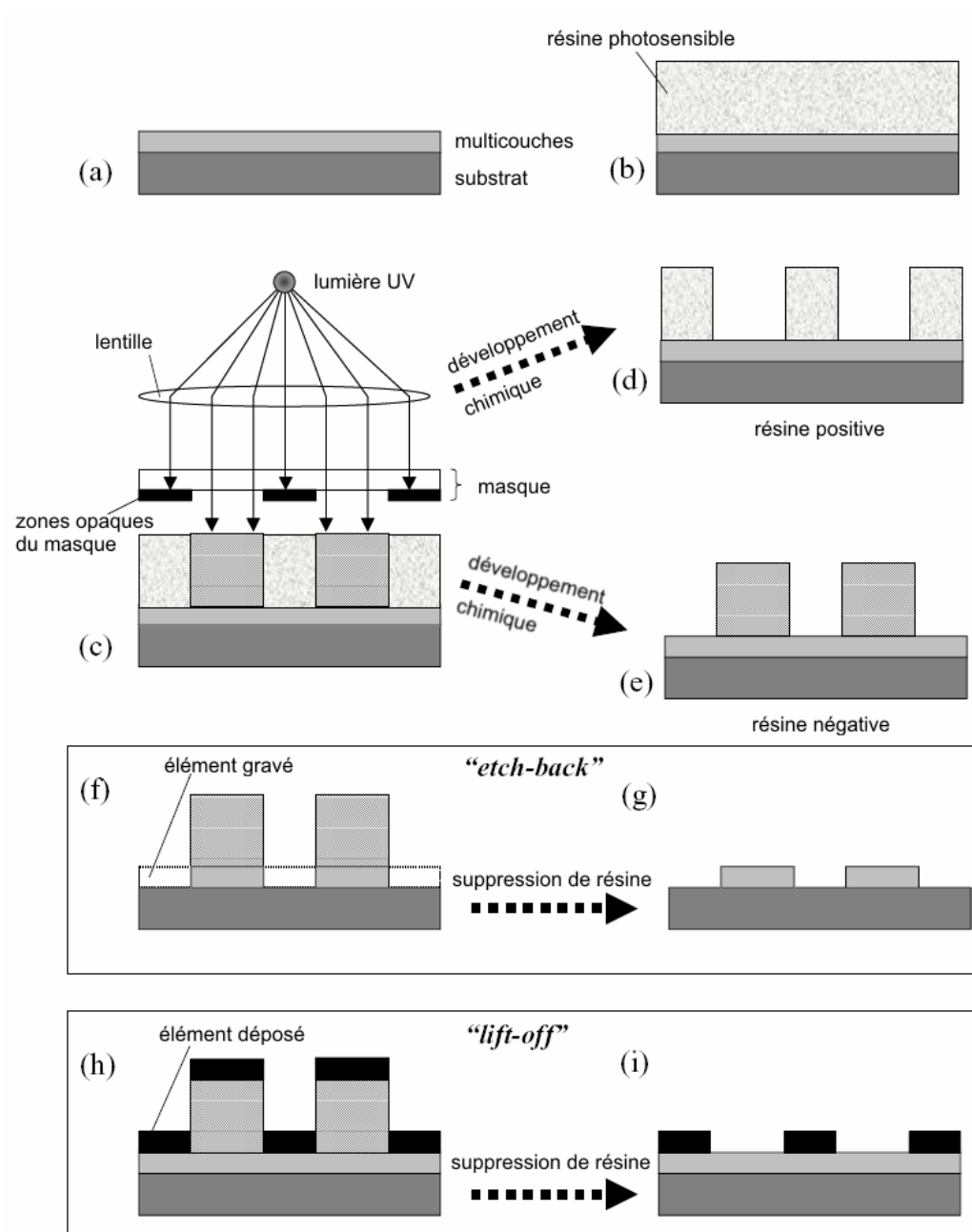


Figure IV.2 : principe de base des techniques de lithographie par rayonnement ultraviolet. On part d'un substrat sur lequel sont déposées des multicouches (a), puis on y dépose de la résine photosensible (b). On expose au rayonnement ultraviolet la résine à travers un masque (c). On développe ensuite chimiquement la résine. La résine est dite positive si les régions exposées aux ultraviolets sont dissoutes (d), elle est dite négative si ces régions

résistent au développement (e). Ensuite soit on grave l'échantillon (f), les multicouches forment alors des plots une fois la résine dissoute (g), soit on dépose un matériau sur l'échantillon (h), on obtient alors des plots de ce matériau sur les multicouches, une fois la résine dissoute (i). D'après (Dimopoulos 2002; Guth 2003).

IV.1.2 Lithographie en trois étapes pour l'obtention de jonctions tunnel magnétiques

Les échantillons, des multicouches $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 / \text{SrTiO}_3 / \text{CoFe}_2$ ou $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 / \text{SrTiO}_3 / \text{CoFe}_2 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$ ou encore $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 / \text{SrTiO}_3 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$, ont été lithographiés en trois étapes au sein du laboratoire Siemens Innovative Electronics à Erlangen en Allemagne.

La première étape consiste à définir la surface des jonctions et à isoler les jonctions les unes des autres en creusant jusqu'au $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ par gravure ionique (Ion Beam Etching, IBE). Pour cela une couche de résine est déposée au préalable sur l'échantillon. Après une rotation pour étaler la résine (« spin coating ») et un chauffage de l'échantillon pour la solidifier, celui-ci est exposé à travers un masque sous une lampe à ultraviolet. Après un second chauffage puis une nouvelle exposition aux ultraviolets, nécessaires pour inverser la résine, et après une phase de développement, il ne subsiste sur l'échantillon que la résine ayant été insolée (résine négative). Cette résine forme des plots qui définissent la surface des jonctions (Figure IV.3a). Il faut ensuite graver autour des plots, jusqu'au $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, par gravure ionique (Figure IV.3b). Après la gravure, on dépose environ 150 nm de SiO_2 par pulvérisation cathodique afin d'isoler les jonctions les unes des autres (Figure IV.3c). Enfin, la résine est enlevée avec un solvant (« lift-off ») (Figure IV.3d).

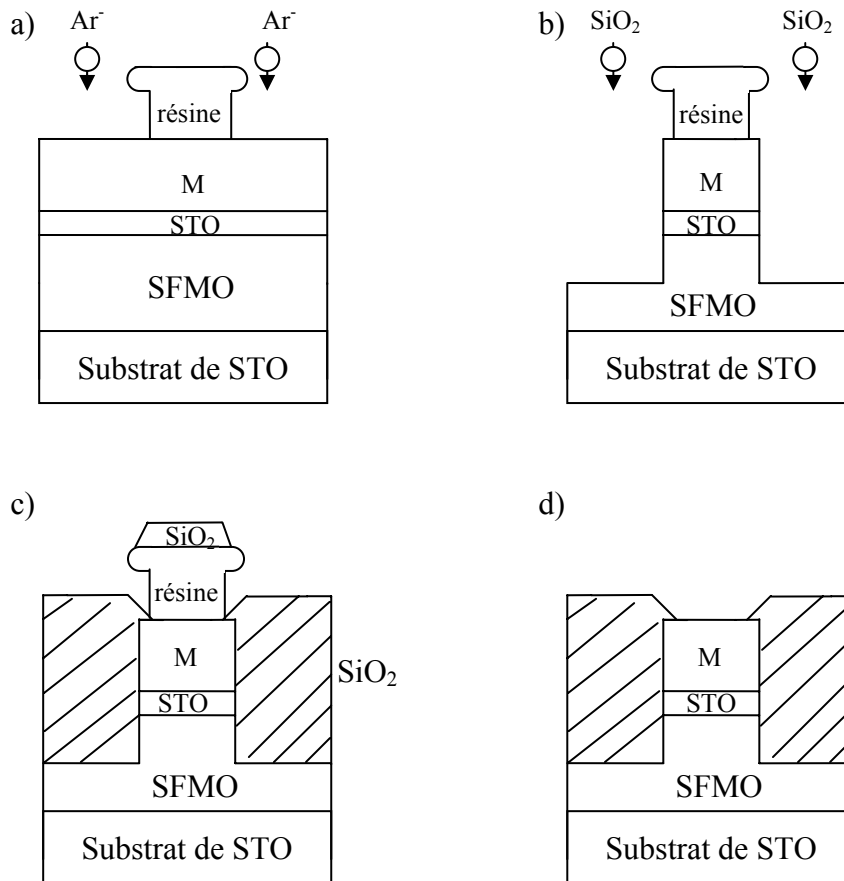


Figure IV.3 : représentation schématique de la première étape. Les abréviations STO et SFMO désignent SrTiO_3 et $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ respectivement. Après avoir déposé de la résine sur l'échantillon puis insolée celle-ci à travers un masque adéquat, il ne reste après le développement que des plots de résine qui définissent les jonctions (a). On grave ensuite jusqu'à atteindre le milieu de l'électrode $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, les zones recouvertes de résine étant protégées (b). On dépose ensuite du SiO_2 pour isoler les jonctions les unes des autres (c). On enlève ensuite la résine ainsi que le SiO_2 déposé sur la résine avec un solvant (d). Cette opération est facilitée par la forme en chapeau du plot de résine, qui obtenue avec un temps de développement adéquat.

La deuxième étape consiste à creuser les contacts dans la couche de SiO_2 , jusqu'au $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Pour cela une couche de résine est déposée au préalable sur l'échantillon. Après une rotation et un chauffage de l'échantillon recouvert de résine, celui-ci est exposé à travers un masque sous une lampe à ultraviolet. Après une phase de développement, il ne subsiste sur l'échantillon que la résine n'ayant pas été insolée (résine positive) et qui définit les contacts de l'électrode inférieure (Figure IV.4a). On grave ensuite avec un appareil de gravure réactive, qui grave préférentiellement le SiO_2 . Après la gravure (Figure IV.4b), une fine couche de Nb est déposée afin de protéger $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ des solvants et de l'eau utilisés ultérieurement. Enfin, la résine restante est enlevée avec de l'acétone (Figure IV.4c).

La troisième étape consiste à déposer du métal pour réaliser les contacts supérieurs et inférieurs. Pour cela on utilise de la résine négative comme dans la première étape. Après l'insolation et le développement, on dépose une fine couche de Nb (Figure IV.5a) puis de l'aluminium (Figure IV.5b). Enfin on enlève la résine avec de l'acétone. Les étapes de lithographie sont alors terminées. La Figure IV.5c) montre un schéma de la jonction tunnel, vue en coupe, obtenue à la fin des étapes de lithographie. On a bien créé des contacts inférieurs et supérieurs, de chaque côté de la barrière tunnel. Ces contacts sont accessibles à la surface de l'échantillon.

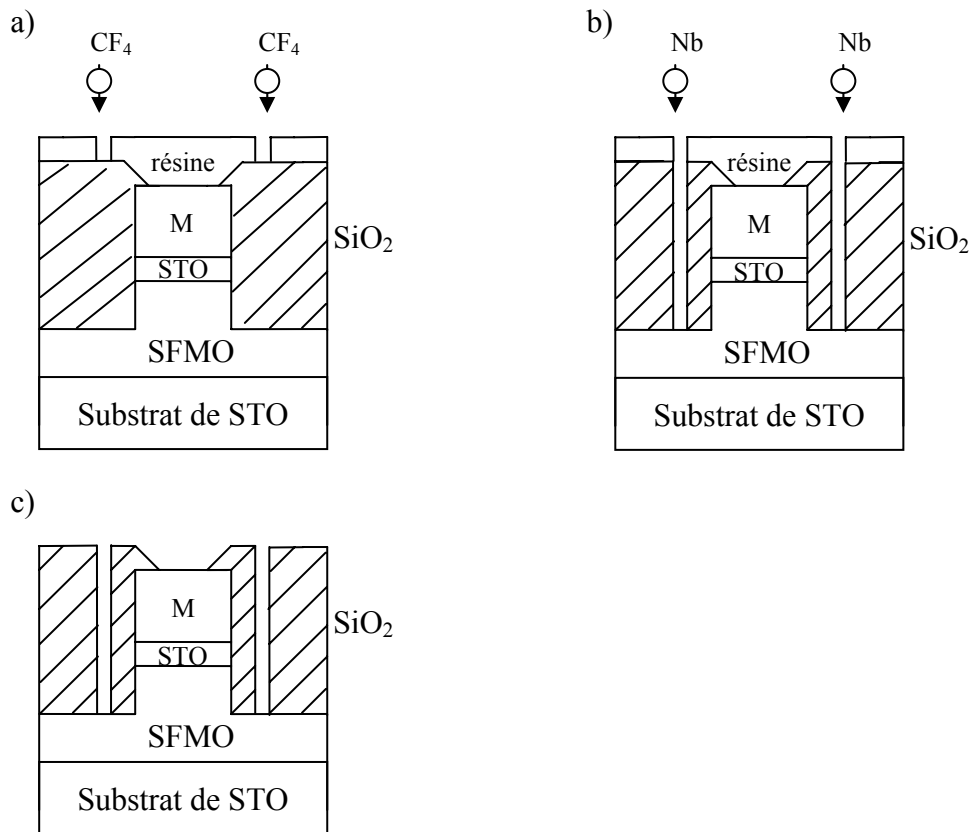


Figure IV.4 : représentation schématique de la deuxième étape. Les abréviations STO et SFMO désignent SrTiO_3 et $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ respectivement. Après avoir déposé de la résine sur l'échantillon puis insolée celle-ci à travers un masque adéquat, il reste, après le développement, de la résine partout sauf sur les zones définissant les contacts inférieurs (a). On grave ensuite la silice non protégée par la résine avec un gaz CF_4 jusqu'à atteindre l'électrode inférieure de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (b). On dépose ensuite une fine couche de Nb pour protéger $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ des solvants et on enlève la résine avec de l'acétone (c).

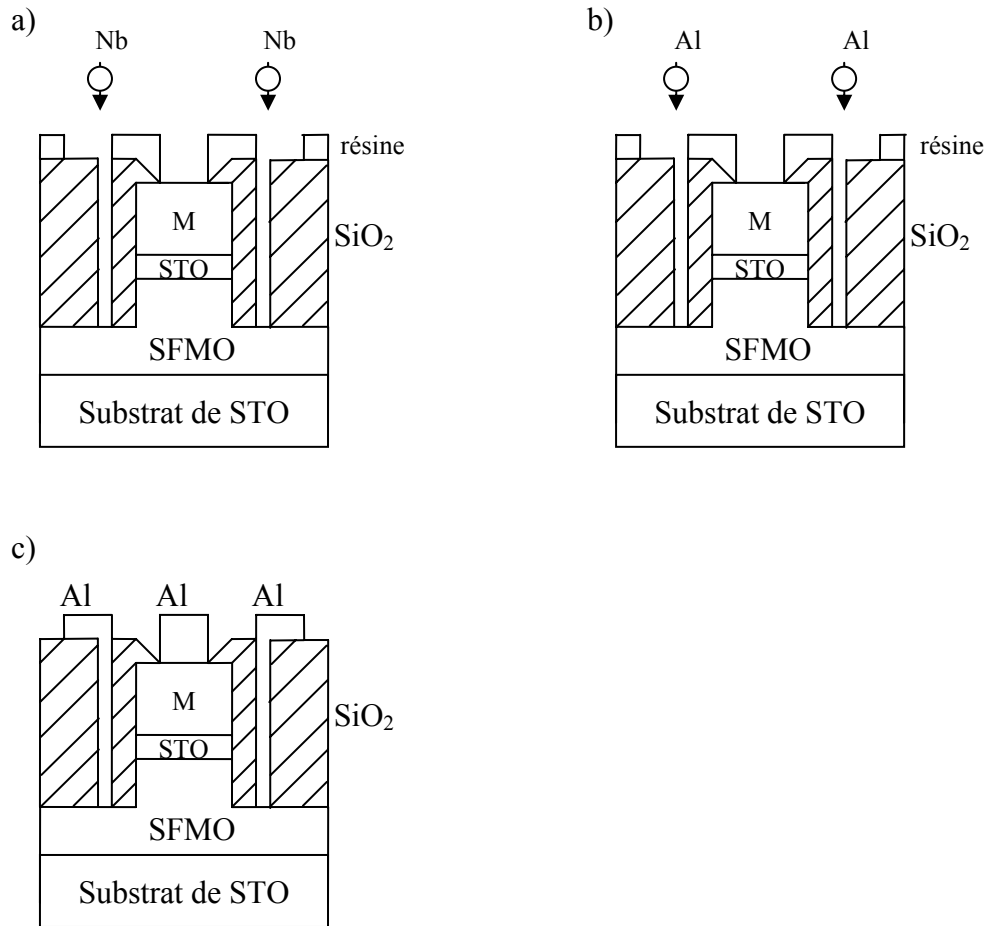


Figure IV.5 : représentation schématique de la troisième étape. Les abréviations STO et SFMO désignent SrTiO_3 et $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ respectivement. Après avoir déposé de la résine sur l'échantillon puis insolée celle-ci à travers un masque adéquat, il reste de la résine, après le développement, partout sauf sur les zones définissant les contacts inférieurs et supérieurs (a). On dépose ensuite une fine couche de Nb puis de l'Al (b). On enlève enfin la résine avec de l'acétone. Les étapes de lithographie sont alors terminées (c).

La Figure IV.6 montre une vue du dessus d'une jonction de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ obtenue avec un microscope électronique à balayage. La jonction tunnel magnétique se trouve au centre de la photo. Les trois plots en haut à droite sont les contacts supérieurs, les trois plots en

bas à gauche sont les contacts inférieurs. On peut alors mesurer les propriétés de transport de la jonction, soit par un système de pointes très fines que l'on applique sur la surface des contacts, soit en connectant ces contacts à un support adapté (« chip ») par « bonding ». Le « bonding » consiste à faire des connexions avec des fils très fins, d'aluminium par exemple, et à souder ces fils par ultrasons à l'aide d'une « bondeuse ».

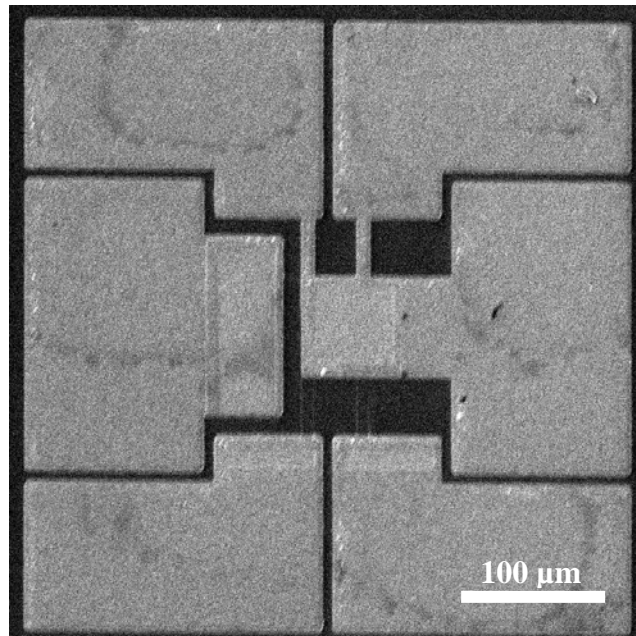


Figure IV.6 : jonction tunnel magnétique de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, vue du dessus, au MEB. On observe au centre le carré définissant la jonction, ainsi que trois contacts pour l'électrode supérieure et trois autres pour l'électrode inférieure.

IV.1.3 Multicouches $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 / \text{SrTiO}_3 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$

La multicouche est composée comme suit : SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (70 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2O_4 (30 nm). Les propriétés magnétiques de cette multicouche sont présentées dans la partie III.5.5. Les mesures de transport sont obtenues par la technique de mesure à quatre points. Dans un premier temps, nous cherchons à savoir si la lithographie permet d'obtenir des jonctions de manière reproductible. Pour cela, nous évaluons la résistance de jonctions de différentes tailles afin de comparer leur produit résistance-aire

qui est sensé être constant. La Figure IV.7 montre l'évolution de la résistance des jonctions en fonction de l'inverse de leur aire, pour des jonctions de taille 10×10 , 20×20 et $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. On observe tout d'abord que pour une aire donnée, la résistance ne varie pas beaucoup d'une jonction à l'autre (à part pour deux jonctions), ce qui prouve que les étapes de lithographie sont reproductibles pour les différentes jonctions. Par contre, on ne trouve pas vraiment de variation linéaire de la résistance en fonction de l'inverse de l'aire pour les trois tailles de jonctions, ce qui peut être dû à des inhomogénéités lors du dépôt des multicouches. Le produit résistance-aire est de l'ordre de $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour une barrière d'épaisseur 3 nm, valeur qui en comparaison est proche de celle de $0,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ obtenue par Besse et al. (Besse 2003) pour une épaisseur de barrière de 2,6 nm.

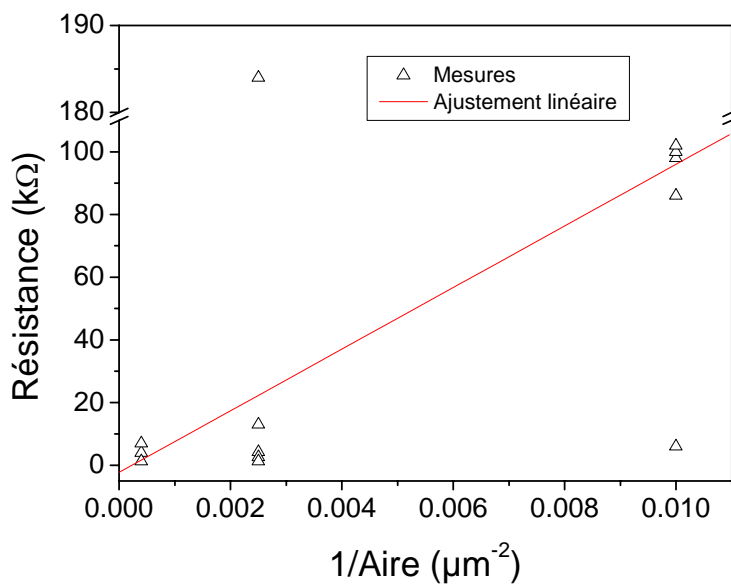


Figure IV.7 : évolution de la résistance de différentes jonctions en fonction de l'inverse de leur aire, pour une tension de 10 mV et pour des jonctions SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (70 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2O_4 (30 nm) de taille 10×10 , 20×20 et $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Les triangles représentent les résistances mesurées pour les différentes jonctions, et la droite est un ajustement linéaire. On observe que la variation de la résistance n'est pas vraiment linéaire puisque les résistances des jonctions de taille 20×20 et $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ sont très proches.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques courant-tension. La Figure IV.8 montre la caractéristique obtenue à température ambiante pour une jonction de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. On observe une variation non linéaire, ce qui est attendu pour une conduction de type tunnel. Ce résultat est encourageant et témoigne que la barrière est de bonne qualité. On peut ajuster cette caractéristique par le modèle de Brinkman (Brinkman, Dynes et al. 1970), modélisant du transport tunnel direct à travers une barrière trapézoïdale, qui est défini comme suit :

$$\left. \frac{dI}{dV} \right|_V = G(0) \left[1 - \frac{Ad\Delta\varphi}{24\varphi_0^{3/2}} eV + \frac{d^2A^2}{32\varphi_0} (eV)^2 \right] \quad \text{Equation IV.1}$$

où $G(0)$ est la conductance à tension nulle, φ_0 la hauteur moyenne de la barrière, $\Delta\varphi$ l'asymétrie de la barrière, d l'épaisseur de la barrière et $A = 2\sqrt{2m^*} / \hbar$ avec m^* la masse effective de l'électron.

Avec ce modèle, on extrait, pour cette jonction de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, une épaisseur de barrière de 2,5 nm, une hauteur moyenne de la barrière de 0,53 eV, et une asymétrie de 0,02 eV. L'épaisseur de barrière obtenue avec ce modèle est proche de la valeur nominale qui est de 3 nm. L'asymétrie de la barrière provient du fait que les deux électrodes de chaque côté de la barrière ne sont pas identiques, elle est faible ce qui montre que la qualité des deux interfaces est proche. La hauteur moyenne de la barrière, déduite de ce modèle, est proche de celle obtenue dans la littérature (0,4 eV) (Moran, Hott et al. 2003). Tout ceci témoigne de la bonne qualité de la barrière, qualité qui était mise en évidence dans la partie III.4.

Les caractéristiques courant-tension ont ensuite été mesurées à différentes températures. La Figure IV.9 montre les caractéristiques courant-tension obtenues pour différentes températures de 290 K à 20 K. Au fur et à mesure que la température décroît, les caractéristiques deviennent de plus en plus asymétriques. Le courant devient en effet de plus en plus faible pour des tensions négatives. En dessous d'une température de 150 K, ce courant devient quasi-nul pour des tensions négatives.

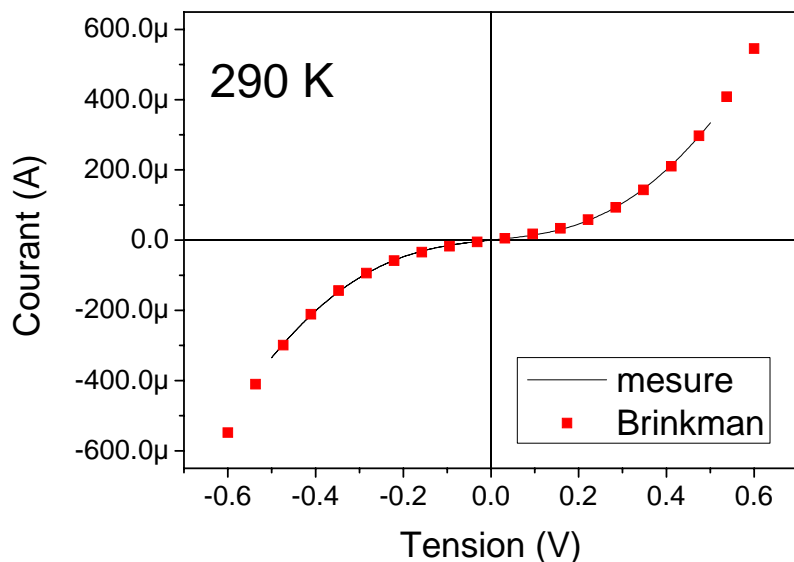


Figure IV.8 : caractéristique courant-tension à température ambiante d'une jonction SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (70 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2O_4 (30 nm) de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Les points correspondent à un ajustement par le modèle de Brinkman.

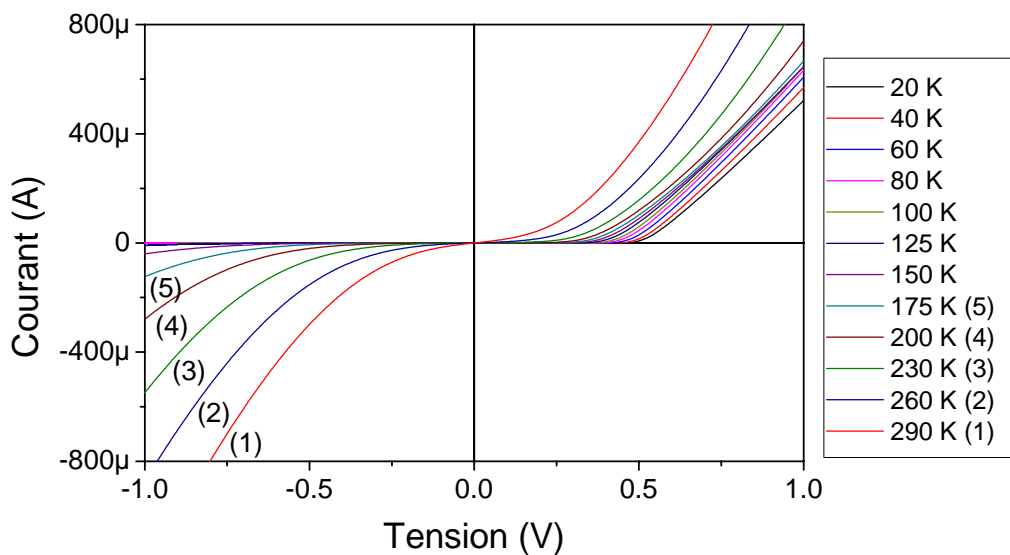


Figure IV.9 : caractéristiques courant-tension de 290 K à 20 K d'une jonction de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ composée de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (70 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2O_4 (30 nm). On observe que lorsque la température décroît les caractéristiques deviennent de

plus en plus asymétriques. Une tension positive correspond à l'injection des électrons du CoFe_2O_4 vers $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous montrons la caractéristique courant-tension obtenue pour le même échantillon à 20 K, dans la Figure IV.10. On observe une caractéristique proche d'une diode, c'est-à-dire que le courant est quasi-nul pour une tension inférieure à 0,5 V environ, puis pour une tension supérieure à 0,5 V le courant varie de manière quasi-linéaire en fonction de la tension.

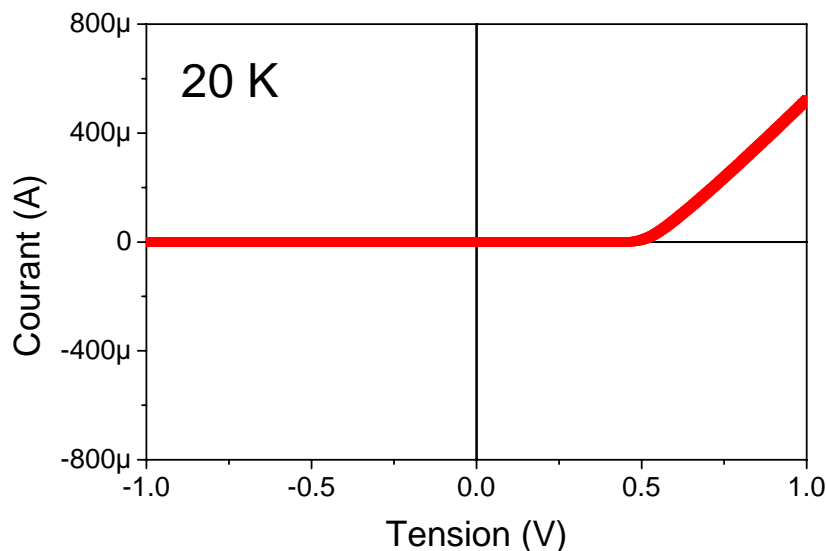


Figure IV.10 : caractéristique courant-tension à 20 K d'une jonction de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ composée de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (70 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2O_4 (30 nm). On observe que le courant est quasi-nul pour une tension inférieure à 0,5 V environ. Pour une tension supérieure, la variation du courant est quasi-linéaire. Cette caractéristique courant-tension ressemble fortement à celle d'une diode. Une tension positive correspond à l'injection des électrons du CoFe_2O_4 vers $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Ce phénomène de diode est surprenant et n'a été a priori encore jamais observé. On ne peut pas attribuer ce comportement à la barrière, au vu des précédentes études utilisant des

barrières de SrTiO_3 . Il reste donc deux possibilités, la nature de l'électrode de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, ou celle de l'électrode de CoFe_2O_4 . Or les précédentes études, utilisant une électrode de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, une barrière de SrTiO_3 et une contre-électrode de Co (Besse 2003; Bibes, Bouzehouane et al. 2003), ne mettent pas en évidence un tel phénomène. Ce phénomène provient donc du CoFe_2O_4 , qui n'avait été jusqu'à présent jamais utilisé en tant qu'électrode. Etant donné qu'expérimentalement nous n'avons pas trouvé de solution pour comprendre ce phénomène, nous nous sommes tournés vers la théorie.

Afin de mieux comprendre l'origine de cet effet diode, des calculs *ab initio* ont été réalisés par D. Stoeffler à l'IPCMS, pour déterminer la structure électronique de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, SrTiO_3 et CoFe_2O_4 . Ces calculs ont été effectués en utilisant la méthode FLAPW (full potential linearized augmented plane wave) dans l'implémentation FLEUR (<http://www.flapw.de>), et la méthode GGA+U (generalized gradient approximation). Ces calculs auto-cohérents sont réalisés en augmentant le nombre de points k spéciaux jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variation significative de la structure électronique. Les variations des paramètres de maille dues aux contraintes ne sont pas prises en compte. Les paramètres de maille utilisés sont ceux du massif. La structure électronique de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est calculée pour une maille parfaite, c'est-à-dire sans désordre Fe/Mo ni défauts en oxygène, dans le groupe d'espace $I4/mmm$ avec $a=0,5646$ nm et $c=0,7977$ nm. Pour SrTiO_3 , une maille parfaite cubique de paramètre $a=0,3905$ nm est utilisée. La maille de CoFe_2O_4 utilisée est cubique, de paramètre $a=0,8397$ nm, et la maille primitive contient deux atomes de Co et deux de Fe en site octaédrique, deux atomes de Fe en site tétraédrique, et huit atomes d'O. Comme les atomes de Co et de Fe alternent de manière aléatoire sur les mêmes sites octaédriques, la structure électronique de CoFe_2O_4 devrait être calculée comme une moyenne sur les différentes configurations ou en utilisant une approximation (virtual crystal approximation) (Jeng et Guo 2002). Afin de réduire la taille de la maille primitive tout en préservant les caractéristiques essentielles de la structure électronique nous avons choisi une maille ordonnée symétrique dans laquelle au niveau des sites octaédriques les atomes de Co ont uniquement des voisins de Fe. La Figure IV.11 montre les densités d'états pour le spin « up » et le spin « down » calculées par la méthode FLAPW pour

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, SrTiO_3 , et CoFe_2O_4 . Cette figure confirme que $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ est bien demi-métallique avec un gap pour le spin « up » de 1,8 eV. On observe également que SrTiO_3 est bien isolant, avec un gap de 1,8 eV, et que CoFe_2O_4 est isolant avec un gap de 0,65 eV pour la bande de spin « down » et de 2,0 eV pour la bande de spin « up ». Les positions relatives des bandes de SrTiO_3 et CoFe_2O_4 ont été choisies arbitrairement de telle sorte que le niveau de Fermi passe par les milieux des gaps des densités d'états totales. Cette figure montre que notre système a des similarités avec une structure métal/isolant/semiconducteur, à basse température. Des électrons de spin majoritaire sont injectés depuis l'électrode de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ dans la bande majoritaire de CoFe_2O_4 à travers la barrière de SrTiO_3 . Lorsque la tension appliquée est faible, il n'y a pas d'états accessibles au niveau de Fermi (de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$) dans la densité d'états de CoFe_2O_4 , le courant est donc nul. Cela explique le comportement de la jonction pour des tensions inférieures à 0,5 V. Lorsque l'on applique une tension, on déplace vers le haut ou vers le bas la densité d'états de CoFe_2O_4 par rapport à celle de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Lorsque la tension est supérieure à 0,5 V environ, il y a donc des états disponibles au niveau de Fermi dans la bande majoritaire de CoFe_2O_4 , et c'est pourquoi un courant est observé dans la Figure IV.10. Cette explication permet donc de comprendre de manière qualitative le phénomène de diode mis en évidence.

Cependant, aucune magnétorésistance tunnel n'est mise en évidence à température ambiante ou à basse température. L'absence de magnétorésistance tunnel observée n'est pas surprenante en considérant les résultats récemment obtenus par XMCD (cf. III.3.9) et par XPS (cf. III.3.10). En effet, la technique de XMCD montre que la contribution magnétique du Fe est anormalement faible à la surface, ce qui est corroboré par la technique de XPS qui montre que la quantité de Fe présente à la surface est anormalement faible (cf. III.3.10). Il est important de préciser qu'il s'agit bien d'un problème de surface, le Fe est en quantité suffisante dans le reste de la couche, comme le prouvent la microanalyse MEB et les mesures SQUID. Cette anomalie en Fe peut fortement perturber les propriétés électroniques de la couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ au niveau de l'interface avec la barrière tunnel.

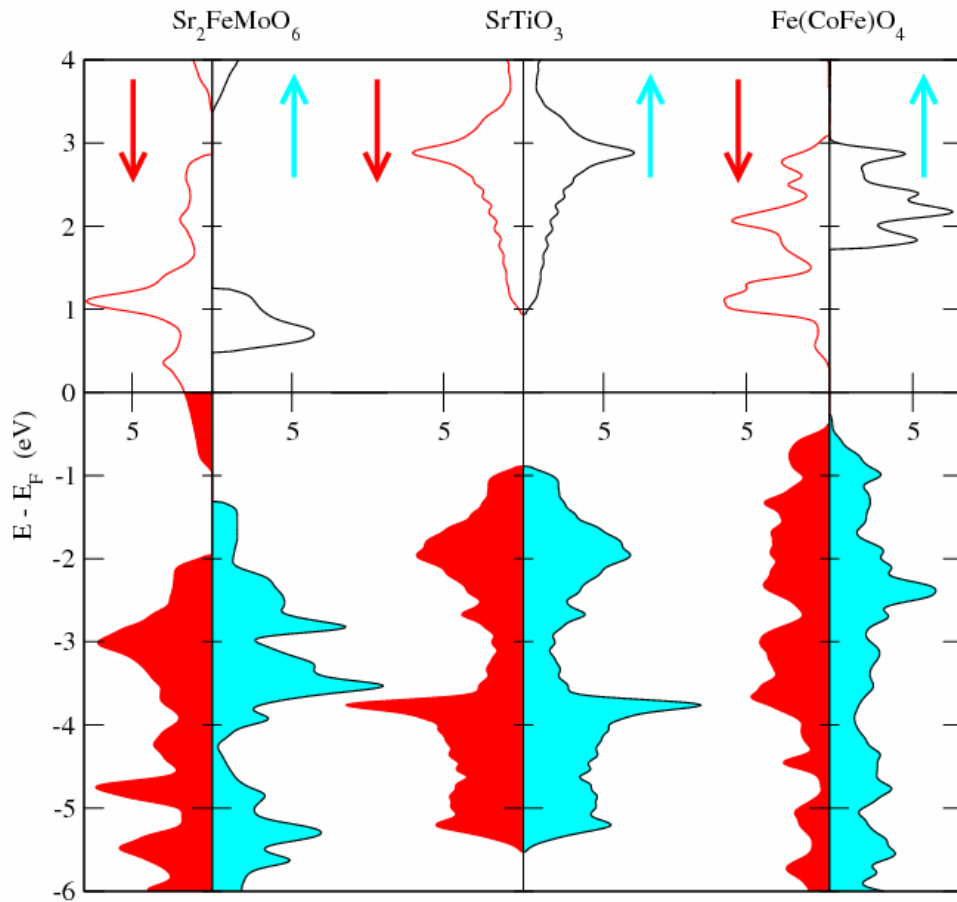


Figure IV.11 : densités d'états pour le spin « up » et le spin « down » de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, SrTiO_3 , et CoFe_2O_4 , calculées par la méthode FLAPW (full potential linearized augmented plane wave) dans l'implémentation FLEUR (<http://www.flapw.de>), et par la méthode GGA+U (generalized gradient approximation). Les positions relatives des bandes de SrTiO_3 et CoFe_2O_4 ont été choisies arbitrairement de telle sorte que le niveau de Fermi passe par les milieux des gaps des densités d'états totales.

Or, c'est bien l'état des interfaces qui est crucial pour obtenir de la magnétorésistance tunnel. On peut également mettre en doute la qualité de la couche de CoFe_2O_4 , qui ne possède pas l'aimantation du massif et comporte donc des défauts. Cette architecture n'est pas favorable, nous allons donc tester une autre architecture.

IV.1.4 Multicouches $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 / \text{SrTiO}_3 / \text{CoFe}_2$ et $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 / \text{SrTiO}_3 / \text{CoFe}_2 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$

Les multicouches sont composées comme suit : SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 / \text{SrTiO}_3 / \text{CoFe}_2 / \text{CoFe}_2\text{O}_4 / \text{Ta}$ ou SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 / \text{SrTiO}_3 / \text{CoFe}_2 / \text{Ta}$. La croissance et les propriétés magnétiques de ces multicouches sont présentées dans les parties III.5.2 et III.5.4. Dans un premier temps, intéressons-nous aux caractéristiques courant-tension. La Figure IV.12 montre la caractéristique obtenue à température ambiante pour une jonction de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ composée de : SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (30 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2 (5 nm) / CoFe_2O_4 (70 nm) / Ta (5 nm). Les valeurs de résistance sont compatibles avec les valeurs précédentes obtenues sur des architectures du type SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 / \text{SrTiO}_3 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$. Le produit résistance-aire est de l'ordre de $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour une barrière d'épaisseur 3 nm, valeur qui en comparaison est proche de celle de $0,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ obtenue par Besse et al. (Besse 2003) pour une épaisseur de barrière de 2,6 nm. On observe une variation non linéaire de la caractéristique courant-tension, ce qui est attendu pour une conduction de type tunnel. Avec le modèle de Brinkman, exposé dans la partie IV.1.3, on extrait une épaisseur de barrière de 2,8 nm, une hauteur moyenne de la barrière de 0,42 eV, et une asymétrie de 0,03 eV. L'épaisseur de barrière extraite du modèle est proche de la valeur nominale de 3 nm. Les valeurs obtenues pour la hauteur et l'asymétrie de la barrière sont proches de celles obtenues dans les jonctions SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (70 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2O_4 (30 nm) et de celles obtenues dans la littérature (0,4 eV) (Moran, Hott et al. 2003). Tout ceci témoigne de la bonne qualité de la barrière, qualité qui était mise en évidence dans la partie III.4. La valeur de la hauteur de barrière déterminée ici a également servi à évaluer les fluctuations dans l'épaisseur de la barrière (cf. III.4).

Une fois la bonne qualité de la barrière démontrée par les caractéristiques courant-tension, nous avons recherché de la magnétorésistance dans ces jonctions. Dans la quasi-totalité des jonctions, la magnétorésistance observée est nulle, comme le montre la Figure IV.13 pour une jonction de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ composée de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (65 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2 (10 nm) / Ta (5 nm) et mesurée à 5 K.

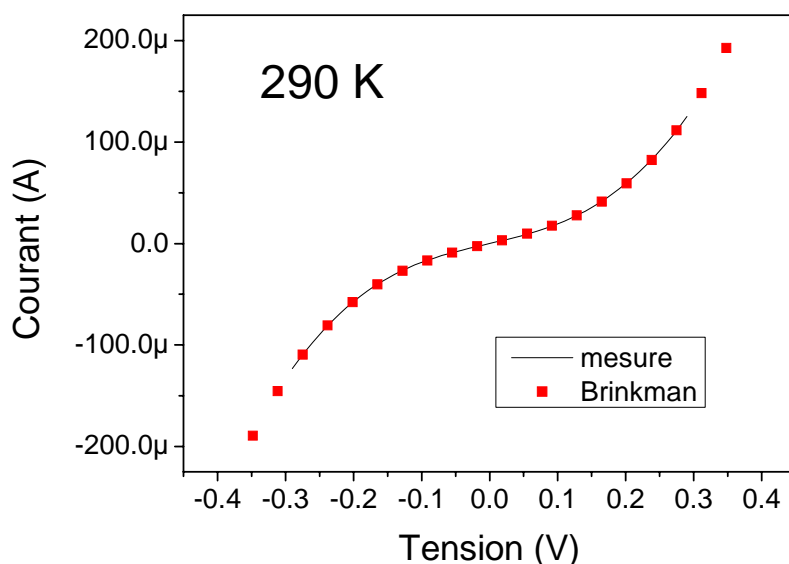


Figure IV.12 : caractéristique courant-tension à température ambiante d'une jonction de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ composée de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (30 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2 (5 nm) / CoFe_2O_4 (70 nm) / Ta (5 nm). Les points correspondent à un ajustement par le modèle de Brinkman.

L'absence de magnétorésistance dans la quasi-totalité des jonctions est probablement due aux mêmes raisons que dans la partie IV.1.3 avec les jonctions $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / SrTiO_3 / CoFe_2O_4 . Cette absence peut être causée par l'anomalie en Fe de la couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, détectée par deux techniques, XPS (cf. III.3.10) et XMCD (cf. III.3.9). Un déficit en Fe est observé à la surface de la couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Cette anomalie en Fe peut fortement perturber les propriétés électroniques de la couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ au niveau de l'interface avec la barrière tunnel. Or, c'est bien l'état des interfaces qui est crucial pour obtenir de la magnétorésistance tunnel.

Cependant, pour deux jonctions de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ composées de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (30 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2 (5 nm) / CoFe_2O_4 (70 nm) / Ta (5 nm) on observe une faible magnétorésistance, inférieure à 0,25 % à température ambiante. La Figure IV.14 montre une courbe de magnétorésistance obtenue pour ces jonctions. On observe que la magnétorésistance est négative, avec deux pics vers ± 250 Oe.

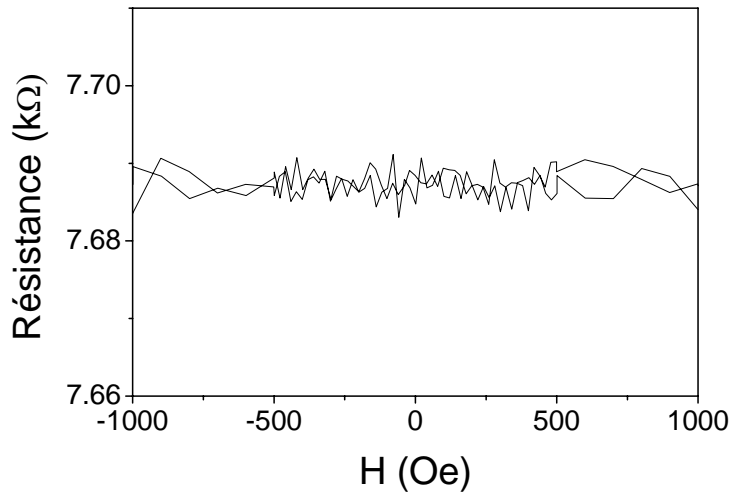


Figure IV.13 : résistance en fonction du champ magnétique lorsque celui-ci est appliqué parallèlement au plan des couches (suivant l'axe $\langle 100 \rangle$ du SrTiO_3), à une température de 5 K pour une jonction de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ composée de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (65 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2 (10 nm) / Ta (5 nm). La tension appliquée est de 20 mV (injection des électrons du CoFe_2 vers $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$).

Ces valeurs de champ magnétique sont compatibles avec les valeurs de champ de retournement de la couche de CoFe_2 (cf. III.5.4). On pourrait de prime abord s'étonner que la magnétorésistance soit négative, alors que dans la partie I.6.6 nous avons montré qu'une magnétorésistance positive de 50 % (cf. Figure I.21) avait été obtenue à 5 K par Bibes, Besse et al. (Besse 2003; Bibes, Bouzehouane et al. 2003) sur un système $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / SrTiO_3 / Co. En fait, Bibes, Besse et al. ont obtenu à 5 K une magnétorésistance positive de 50 % pour une tension de 10 mV mais une magnétorésistance négative de -14 % pour une tension de -200 mV. Dans leur cas, une tension positive correspond à une injection d'électrons de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ vers le Co, alors que dans notre cas une tension positive correspond à une injection d'électrons de CoFe_2 vers $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Ainsi, l'observation d'une magnétorésistance négative dans notre cas n'est pas incompatible avec les résultats de Bibes, Besse et al.. Il aurait été intéressant de regarder si dans notre cas également la magnétorésistance s'inverse lorsque l'on inverse la tension, ainsi que de regarder l'évolution de la magnétorésistance en fonction de la température, malheureusement les

deux jonctions n'ont pas survécu aux mesures successives et cela n'a donc pas été possible. Il reste à émettre quelques réserves quant à la nature de la magnétorésistance observée. S'agit-il véritablement de magnétorésistance tunnel ? Le fait que les valeurs de résistance obtenues pour ces deux jonctions sont faibles, inférieures au $\text{k}\Omega$, permet d'émettre des doutes.

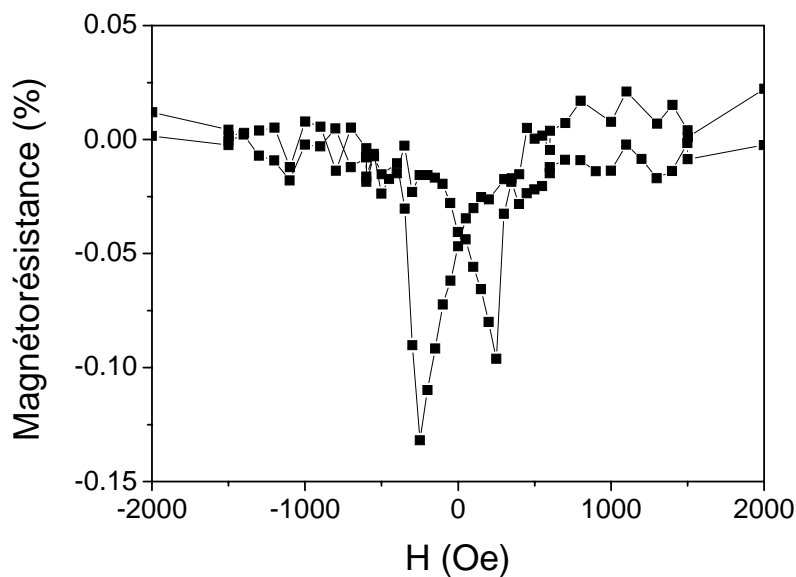


Figure IV.14 : magnétorésistance observée à température ambiante lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement au plan des couches (suivant l'axe $\langle 100 \rangle$ du SrTiO_3) pour une jonction de taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ composée de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (30 nm) / SrTiO_3 (3 nm) / CoFe_2 (5 nm) / CoFe_2O_4 (70 nm) / Ta (5 nm). La tension appliquée est de 20 mV (injection des électrons du CoFe_2 vers $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$).

IV.2 Lithographie par nanoindentation

La technique de lithographie par nanoindentation, qui permet d'obtenir des nanojonctions de dimension inférieure à 100 nm, a été développée par K. Bouzehouane à l'Unité Mixte de Physique CNRS-Thales. Cette technique comporte un avantage important lorsque les couches minces sont obtenues par ablation laser. En effet, dans la partie III.3.5, nous avons montré que le dépôt en couches minces par ablation laser s'accompagne de gouttelettes de

taille micrométrique. Dans le cas de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ nous avons pu limiter le nombre de gouttelettes à environ une seule sur une surface de $500 \mu\text{m}^2$. Étant donné que la taille minimum des jonctions obtenues par lithographie ultraviolet est dans notre cas de $100 \mu\text{m}^2$ (process Siemens), on ne peut exclure de lithographier des jonctions comportant des gouttelettes. Or une gouttelette agit comme un court-circuit dans une jonction tunnel magnétique. L'avantage de la technique de lithographie par nanoindentation est que la taille des jonctions est très faible, inférieure à 100 nm , de sorte que la probabilité que ces jonctions comportent des zones inhomogènes (comme des gouttelettes) est plus faible. On peut également avec cette technique choisir la zone de l'échantillon définissant la jonction tunnel. Il est donc possible de réaliser des jonctions tunnel magnétiques même si l'état global des couches est peu satisfaisant. Étant donné qu'un nombre croissant de matériaux nouveaux nécessitent un dépôt en couches minces par ablation laser, donc avec des problèmes de gouttelettes, la technique de nanoindentation offre des perspectives tout à fait intéressantes.

Tout d'abord la bicouche $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3$ est recouverte par de la résine d'épaisseur 40 nm , comme illustré par la Figure IV.15. La résine est recouverte d'un isolant d'épaisseur $1 \mu\text{m}$ en ouvrant des trous carrés de dimension $30 \mu\text{m}$ par lithographie par rayonnement ultraviolet. À l'intérieur de ces carrés, la résine est indentée avec un microscope à force atomique équipé d'une pointe conductrice. La nanoindentation est stoppée dès que la pointe atteint la surface de SrTiO_3 grâce à un contrôle en temps réel de la résistance entre la pointe et l'électrode de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. La taille du trou est ajustée par une exposition à un plasma d'oxygène. Ensuite une contre-électrode de Co est déposée par pulvérisation cathodique.

Deux échantillons avec une électrode de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et une barrière de SrTiO_3 ont été structurés par cette technique. Le premier échantillon est composé comme suit : SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (21,7 nm) / SrTiO_3 (1,5 nm) / Co (15 nm) / Au (85 nm). Le deuxième échantillon est composé de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (65 nm) / SrTiO_3 (1,5 nm) / Co (50 nm) / Au (50 nm). Aucune magnétorésistance n'est observée à température ambiante ou à 4 K pour ces deux échantillons.

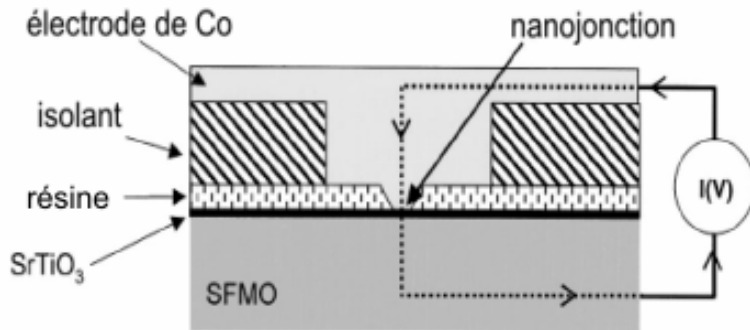


Figure IV.15 : coupe transversale d'une jonction tunnel magnétique obtenue par nanoindentation. Le diamètre des trous varie de 10 à 50 nm. L'abréviation SFMO désigne $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. D'après (Bibes, Bouzehouane et al. 2003).

L'explication de l'absence de magnétorésistance est la même que pour les jonctions structurées par lithographie ultraviolet (cf. IV.1.3 et IV.1.4). Cette absence est probablement due au défaut en Fe à la surface de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, détecté par XPS et XMCD. Une caractéristique courant-tension à 4 K pour l'échantillon, composé de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (65 nm) / SrTiO_3 (1,5 nm) / Co (50 nm) / Au (50 nm), est représentée sur la Figure IV.16. Le produit résistance-aire est de l'ordre de $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour une barrière d'épaisseur 1,5 nm, valeur qui en comparaison est, comme attendu, plus faible que celle de $0,1 \Omega\cdot\text{cm}^2$ obtenue précédemment par lithographie par rayonnement ultraviolet pour une épaisseur de barrière de 3 nm. La courbe est non linéaire, comme attendu pour une conduction de type tunnel. On observe que la courbe est légèrement asymétrique, ce qui est dû au fait que les électrodes ne sont pas identiques de chaque côté de la barrière. La courbe se modélise bien par une équation du troisième degré, comme illustré dans la figure par la courbe dénommée « Brinkman ». Un ajustement par le modèle de Brinkman (cf. IV.1.3) pour le premier échantillon nous donne une épaisseur de barrière de 1,9 nm, ce qui est proche de la valeur nominale de 1,5 nm. On obtient également une hauteur moyenne de la barrière de 0,39 eV et une asymétrie de 0,18 eV. La hauteur moyenne de la barrière est proche de celle obtenue sur les échantillons de taille micrométrique structurés par lithographie par

rayonnement ultraviolet (cf. IV.1). Les résultats sont donc cohérents et montrent que la lithographie par nanoindentation s'est bien déroulée pour cet échantillon. Par contre, pour le deuxième échantillon, un ajustement par le modèle de Brinkman donne des valeurs aberrantes pour l'épaisseur et la hauteur de la barrière, ce qui montre que la nanoindentation s'est sans doute moins bien déroulée pour cet échantillon.

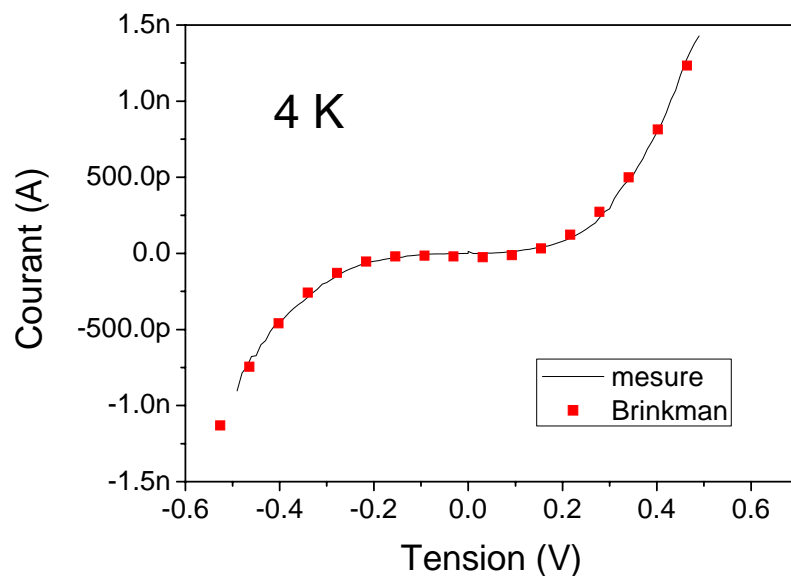


Figure IV.16 : caractéristique courant-tension à 4 K d'une nano-jonction composée de SrTiO_3 (001) // $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (65 nm) / SrTiO_3 (1,5 nm) / Co (50 nm) / Au (50 nm). Les points correspondent à un ajustement par le modèle de Brinkman.

IV.3 Conclusion du chapitre

Des multicouches à base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ont été structurées par lithographie par rayonnement ultraviolet pour obtenir des jonctions tunnel magnétiques de taille allant de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ à $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, et par une technique de nanoindentation pour obtenir des jonctions de dimensions inférieures à 100 nm. La lithographie a été réalisée avec succès, car les gammes de résistance sont similaires d'une jonction à l'autre de même taille. Egalement, les caractéristiques courant-tension sont non linéaires, indiquant la présence de transport de type tunnel, et permettent de déduire des valeurs cohérentes d'épaisseur et de

hauteur de barrière. Dans tous les cas, la magnétorésistance était quasiment nulle ou totalement absente. On ne peut exclure que la faible magnétorésistance observée sur deux jonctions à température ambiante provienne non pas d'une magnétorésistance tunnel mais d'une magnétorésistance anisotrope. L'absence de magnétorésistance tunnel observée dans la majorité des jonctions n'est pas surprenante en considérant les résultats récemment obtenus par XMCD (cf. III.3.9) et par XPS (cf. III.3.10). En effet, la technique de XMCD montre que la contribution magnétique du Fe est anormalement faible à la surface, ce qui est corroboré par la technique de XPS qui montre que la quantité de Fe présente à la surface est anormalement faible. Il est important de préciser qu'il s'agit bien d'un problème de surface, le Fe est en quantité suffisante dans le reste de la couche, comme le prouvent la microanalyse MEB et les mesures SQUID. Cette anomalie en Fe peut fortement perturber les propriétés électroniques de la couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ au niveau de l'interface avec la barrière tunnel. Or, c'est bien l'état des interfaces qui est crucial pour obtenir de la magnétorésistance tunnel. L'anomalie en Fe observée peut donc parfaitement expliquer pourquoi aucune magnétorésistance tunnel n'a été obtenue dans la majorité des jonctions. Néanmoins, un phénomène intéressant a été mis en évidence dans des jonctions $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 / \text{SrTiO}_3 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$. En effet, un phénomène de diode est observé à basse température. Celui-ci peut s'expliquer grâce à des calculs des densités d'états de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, SrTiO_3 et CoFe_2O_4 . Le phénomène observé est intéressant dans le domaine des filtres à spin ou celui des mémoires magnétiques MRAM (magnetic random access memory).

Conclusion

Conclusion

Les demi-métaux sont des matériaux émergents dont la particularité est d'offrir une polarisation en spin de 100 %. L'intérêt pour ces matériaux s'est accru avec la montée en puissance de l'électronique de spin. L'augmentation rapide du nombre de publications dans le domaine des demi-métaux illustre bien la prise de conscience par la communauté scientifique de l'importance de ces matériaux. Intégrés en tant qu'électrodes dans des jonctions tunnel magnétiques, ils permettent en théorie d'obtenir une magnétorésistance tunnel infinie, c'est-à-dire en pratique un très bon rapport signal sur bruit. Une magnétorésistance de plusieurs centaines de pour cent a ainsi été obtenue à basse température dans des jonctions tunnel magnétiques comportant une électrode demi-métallique (manganites du type $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr, Ba), alliages d'Heusler Co_2MnSi). Quelques échecs ont également été constatés, car la synthèse et le dépôt en couche mince des demi-métaux sont généralement très délicats. Malgré des résultats somme toute extrêmement encourageants, il ne semble y avoir eu aucune application utilisant des demi-métaux. Pourquoi ? La réponse est simple, jusqu'à présent la magnétorésistance tunnel obtenue avec des électrodes demi-métalliques est fréquemment quasi-nulle à température ambiante. Ce phénomène peut provenir d'une température de Curie trop faible, ou même d'une diminution de la température de Curie à l'interface, qui est primordiale dans le transport tunnel.

Nous nous sommes donc intéressés à un demi-métal qui a la particularité d'avoir une température de Curie relativement élevée, le demi-métal $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, ce qui laisse entrevoir des applications à température ambiante. Notre objectif initial était de mieux contrôler la croissance de ce matériau afin d'élaborer des jonctions tunnel magnétiques à base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, présentant idéalement une forte magnétorésistance à température ambiante. Pour déposer ce matériau en couche mince nous avons dans un premier temps confectionné une cible. La synthèse de ce matériau étant délicate, nous avons proposé une méthode originale de synthèse et optimisé les conditions de préparation du matériau. La qualité des poudres de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ obtenues a été analysée par différentes techniques.

Après avoir obtenu une cible de bonne qualité, nous avons contribué à la mise en place d'un bâti de dépôt en couche mince par ablation laser, l'ablation laser étant la technique de dépôt la plus adaptée au $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Nous avons optimisé les conditions de dépôt du matériau et analysé les couches minces par différentes techniques. Nous avons notamment

Conclusion

étudié la relaxation des contraintes dans les couches de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ grâce aux techniques de diffraction des rayons X, de diffraction électronique en incidence rasante RHEED, et de microscopie électronique en transmission. Nous avons montré que les contraintes peuvent jouer un rôle important dans la demi-métallicité de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Il est donc possible de contrôler la polarisation en spin d'un matériau en jouant sur ses paramètres de maille, donc en jouant sur l'épaisseur du dépôt ou sur le type de substrat utilisé. Il s'agit d'un résultat important. L'existence d'une valence mixte dans le $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ a également été confirmée par la technique de dichroïsme magnétique circulaire XMCD.

Nous avons ensuite mis en place un carrousel dans le bâti d'ablation laser, ce qui permet de déposer jusqu'à six matériaux différents sur un même substrat sans ouvrir le bâti. Plus d'une dizaine de cibles de matériaux différents ont été confectionnées ou achetées, puis utilisées pour des dépôts en couches minces, orientés vers la thématique de l'électronique de spin. La croissance d'une barrière tunnel de SrTiO_3 sur la couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ a ainsi été optimisée et analysée par différentes techniques. L'état de surface est très satisfaisant. Ainsi, le nombre de gouttelettes, défaut majeur de l'ablation laser, est remarquablement faible, ce qui est en partie dû à l'utilisation d'un laser de faible longueur d'onde (KrF 248 nm) et de cibles très compactes.

Afin d'élaborer des jonctions tunnel magnétiques à base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ il a fallu déposer une électrode sur la barrière de SrTiO_3 . Nous avons essayé différentes électrodes, de manière à trouver celle qui s'accorde le mieux avec l'électrode de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Nous avons notamment essayé de durcir une couche de CoFe_2 en utilisant le phénomène d'anisotropie d'échange grâce à une couche bloquante soit antiferromagnétique de NiO soit ferrimagnétique de CoFe_2O_4 . Nous avons également montré qu'il est possible d'obtenir par ablation laser des multicouches tout épitaxiées avec croissance bidimensionnelle et des interfaces de bonne qualité. Ainsi nous avons observé des oscillations de la tache spéculaire RHEED lors de la croissance de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, SrTiO_3 , et CoFe_2 . Etant donné que l'ablation laser est une technique particulièrement adaptée aux essais de nouveaux matériaux, car elle nécessite des cibles de petite taille et relativement peu de réglages, la démonstration que l'on peut obtenir des multicouches de bonne qualité est très importante.

Tous ces résultats étant très prometteurs, nous avons enfin structuré ces empilements par lithographie de manière à obtenir des contacts sur les deux électrodes séparées par la

Conclusion

barrière tunnel. Les étapes de lithographie semblent s'être bien déroulées au vu des caractéristiques courant-tension. Malheureusement, dans la quasi-totalité des jonctions, nous n'observons aucune magnétorésistance tunnel. Nous attribuons cette absence à un déficit en Fe au niveau de la surface de la couche de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, anomalie illustrée par les techniques de spectroscopie de photoémission XPS et de XMCD. Néanmoins, une faible magnétorésistance, inférieure à 0,25 %, est observée sur deux jonctions à température ambiante. Mais nous ne pouvons conclure quant à la nature de cette magnétorésistance. Par ailleurs, lorsque la deuxième électrode est constituée de CoFe_2O_4 , nous avons mis en évidence un phénomène de diode qui peut être intéressant dans l'optique des filtres à spin ou celui des mémoires magnétiques MRAM.

En conclusion, nous n'avons certes pas obtenu les centaines de pour cent de magnétorésistance à température ambiante tant attendues, comme beaucoup d'autres, mais nous avons réussi à expliquer pourquoi, nous avons montré qu'il existe une anomalie en Fe à la surface du $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, ce qui n'avait encore jamais été observé. De plus, beaucoup de progrès dans la compréhension de la croissance du demi-métal $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ont été accomplis. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ n'est peut-être pas le demi-métal le plus facile, mais il reste probablement de nombreux demi-métaux à découvrir au cours des prochaines années.

Conclusion

Annexes

A. Dispositifs expérimentaux

A.1 Magnétométrie

Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Le VSM est basé sur une méthode inductive. L'échantillon est soumis au champ d'un électroaimant et à un mouvement alternatif sinusoïdal perpendiculaire à la direction du champ, réalisé à l'aide d'un système vibrant (10 à 100 Hz). Le signal induit par l'échantillon dans deux bobines de mesure est comparé avec le signal induit par un aimant permanent dans deux bobines de compensation. Ce procédé permet de s'affranchir de tout champ parasite extérieur au système.

La sensibilité des VSM est souvent comprise entre 10^{-8} et 10^{-10} Am². Le facteur limitant la sensibilité est principalement le bruit transmis du système vibrant aux bobines de mesure.

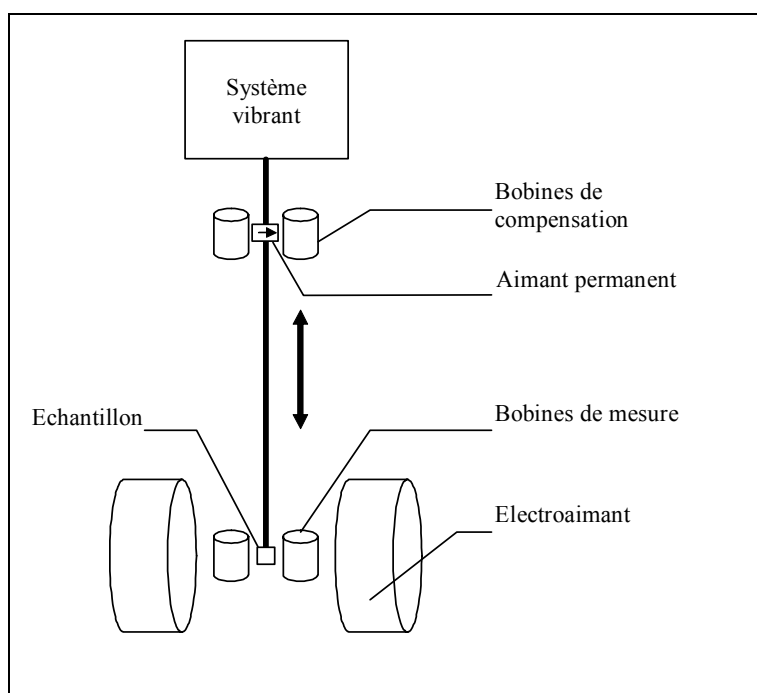


Figure A.1 : schéma d'un VSM

Le magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM)

L'AGFM est basé sur une méthode inductive, comme le VSM. L'échantillon est fixé sur une tige en quartz reliée à un élément piézoélectrique. Deux champs sont appliqués sur cet échantillon : un champ statique et un champ alternatif. Le champ alternatif oscille à la fréquence de résonance du système tige-échantillon (entre 100 Hz et 1 kHz), ce qui crée une force alternative sur l'échantillon, proportionnelle au produit du moment magnétique de l'échantillon et du gradient du champ. Le transducteur piézoélectrique convertit l'amplitude des oscillations en un signal électrique proportionnel au moment magnétique de l'échantillon, lequel signal est analysé par un lock-in. En mesurant ce signal, et donc le moment magnétique de l'échantillon, pour différents champs statiques, on obtient bien une courbe d'aimantation. La sensibilité de l'AGFM est généralement de l'ordre de 10^{-9} Am² à la température ambiante.

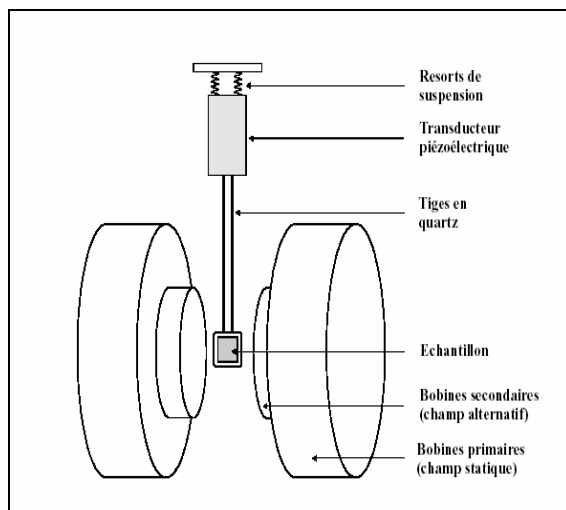


Figure A.2 : schéma d'un AGFM. Source : (Colis 2001)

Le magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)

Le SQUID permet de mesurer l'aimantation en fonction de la température (ici de 1,5 K à 400 K) et à des champs élevés (ici 50 kOe), avec une sensibilité de 10^{-12} Am².

Ce magnétomètre est constitué :

- d'un solénoïde supraconducteur pour générer le champ magnétique appliqué

- d'une boucle supraconductrice de détection qui couple l'échantillon par induction
- d'un SQUID, connecté à la boucle de détection par des fils supraconducteurs, constitué d'une boucle supraconductrice avec une (rf SQUID) ou deux (dc SQUID) jonctions Josephson
- d'un écran magnétique supraconducteur, qui entoure le SQUID, afin de le protéger du champ magnétique appliqué par le solénoïde supraconducteur, et qui stabilise le champ magnétique externe.

Lorsque l'échantillon se déplace à travers les bobines, le moment magnétique de l'échantillon induit un courant électrique dans la boucle supraconductrice de détection. Comme cette boucle de détection, les fils et la boucle d'entrée du SQUID forment un circuit supraconducteur fermé, toute variation du flux magnétique dans la bobine de détection produit une variation de courant directement proportionnelle dans le circuit de détection. Une boucle d'asservissement permet d'injecter le courant nécessaire pour compenser celui créé par l'échantillon, ce qui permet de conserver le même flux donc le même point de fonctionnement. Le SQUID agit comme un convertisseur courant-tension hautement linéaire ce qui fait que les variations de tensions à la sortie du SQUID sont proportionnelles au moment magnétique de l'échantillon.

A.2 Microscopie

La Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'AFM est fondée sur la mesure des forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un levier (cantilever) et les atomes de surface de l'échantillon (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). Les déplacements se font grâce à une céramique piézoélectrique, et la déflexion du cantilever est suivie à l'aide d'un faisceau laser réfléchi par le cantilever et détecté par une photodiode.

Il existe plusieurs modes :

- le mode contact : en mode contact, les principales forces entre la pointe et la surface sont des forces répulsives, à très courte portée et c'est dans ce mode qu'est obtenue la résolution atomique. Deux modes d'imagerie sont possibles : le mode hauteur (la force soit la déflexion du cantilever est maintenue constante par une boucle d'asservissement agissant sur la hauteur du piézo, on enregistre les déplacements en z) et le mode force (la hauteur est constante et l'on enregistre la déflexion du cantilever). Le mode contact est le mode permettant d'obtenir la meilleure résolution topographique, mais il peut endommager la pointe et l'échantillon.
- le mode tapping : le cantilever oscille en surface d'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. L'image hauteur représente la topographie de la surface (l'amplitude des oscillations est maintenue constante en agissant sur la hauteur du piézo), et l'image amplitude représente la variation de la racine carrée de l'amplitude.

Il existe différentes variantes de la microscopie à force atomique, comme :

- la microscopie à force magnétique : les forces magnétiques sont détectées grâce à l'interaction entre une pointe ferromagnétique et les domaines magnétiques de l'échantillon, mais on peut surtout observer les frontières des domaines magnétiques.
- la microscopie à force électrostatique : une tension sinusoïdale est appliquée entre la pointe et une électrode située sous l'échantillon. Le gradient de force est modifié lorsqu'une charge électrique est présente sur l'échantillon, ce qui crée un décalage de la fréquence de la tension appliquée.
- la microscopie « résiscope » ou AFM à pointe conductrice : une pointe conductrice, avec par exemple un cantilever isolant de Si_3N_4 recouvert par 30 nm de film conducteur de TiN_x , est placée en mode contact et en mode force constante sur l'échantillon. Une tension est appliquée entre le bas de l'échantillon (typiquement la couche conductrice située sous une barrière tunnel) et la pointe conductrice de manière à établir un courant que l'on mesure. On obtient alors simultanément l'image topographique et l'image des courants. La résolution du courant peut atteindre des surfaces de l'ordre de 1 nm^2 .

Microscope Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet d'obtenir des informations locales entre autres sur la nature chimique, sur la texture, l'épitaxie, l'épaisseur des couches minces.

Préparation des échantillons sur substrat de SrTiO₃ :

Deux rectangles de dimensions 7 mm par 2,2 mm sont découpées dans le substrat à la scie à fil selon l'axe de zone choisi, le substrat étant protégé par de la résine. La résine est ensuite enlevée avec de l'acétone. Les deux rectangles sont collés l'un sur l'autre, dépôt contre dépôt, avec de la colle Gatan G1 et recuit à 120 °C pendant 2 heures sous presse. Le morceau est ensuite inséré dans un cylindre en laiton qui est rempli avec de la G1 et recuit à 120 °C pendant 2 heures. Le cylindre est tronçonné avec la scie à fil dans le sens de la largeur en rondelles d'épaisseur 0,6 mm. Une rondelle est ensuite collée avec de la colle Crystal sur un support de polissage. Cette rondelle est polie avec des disques microabrasifs polyester de 30 puis 15, 6, 3, 1 puis 0,5 µm, jusqu'à l'obtention d'une surface sans rayures au zoom ×20. Cette rondelle est décollée dans l'acétone puis recollée du côté poli sur le support. La rondelle est polie jusqu'à une épaisseur de 40 µm et la disparition des rayures. La rondelle est décollée dans l'acétone. Enfin, l'échantillon est aminci avec un PIPS (precision ion polishing system) Gatan avec un canon en haut à 4 ° et en bas à 7 °, pendant 2 heures à 5 kV puis 30 min à 3,5 kV, de manière à obtenir un trou centré sur l'interface et des franges proches de l'interface, qui indiquent que les zones sont suffisamment fines (quelques nm) pour être observables au MET.

Le MET que nous utilisons est un TOPCON EM-002B avec une tension d'accélération de 200 kV et une résolution point à point de 0,18 nm.

Deux types d'observations peuvent être effectuées : en vue plane ou en section transverse.

En section transverse, le faisceau d'électrons se propage le long du plan des couches et l'on observe, *en champ clair*, l'empilement des différentes couches déposées. Le contraste dépend du numéro atomique *Z* du matériau observé. Plus un élément est lourd plus il diffuse les électrons et plus il apparaîtra sombre à l'écran. Il est possible d'observer l'échantillon *en diffraction*. Dans le cas d'un échantillon texturé, à chaque famille de plan correspond une tache de diffraction, ce qui permet de mesurer des distances interplanaires

inférieures à la résolution du microscope. Dans le cas d'un échantillon polycristallin, on observe des anneaux puisque les plans atomiques sont orientés suivant toutes les directions de l'espace. *En champ sombre*, l'image est obtenue à partir du faisceau diffracté et non du faisceau transmis, ce qui fait que les zones qui diffractent apparaîtront en clair à l'écran. En *vue plane*, le faisceau d'électrons se propage perpendiculairement au plan des couches. On observe généralement en diffraction, afin de mesurer les paramètres dans le plan.

Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB utilisé est un Jeol 6700F. Le MEB est un appareil d'analyse permettant d'obtenir en outre des informations sur la morphologie et sur la composition chimique d'un objet solide. Ce microscope est basé sur la détection de signaux provenant de l'interaction avec l'échantillon d'électrons produits par une cathode. Dans le volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau et générer de nombreux phénomènes secondaires. Ainsi, sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons de pertes, d'électrons Auger, de lumière, d'un fond continu de rayonnement X, de rayons X caractéristiques.

- Images en Electrons Secondaires (mode SEI)

Le rendement d'émission des électrons secondaires est fonction du numéro atomique des atomes constitutifs de l'échantillon, mais surtout fonction de l'angle entre le faisceau incident et la surface analysée. Si le faisceau traverse une dépression ou un trou le nombre d'électrons secondaires qui peuvent s'échapper de la surface de l'échantillon est réduit, ce qui est représenté par une zone noire. Au contraire si le faisceau traverse une bosse, le nombre important d'électrons secondaires qui s'échappent est représenté par une zone claire. L'image obtenue est donc représentative de la topographie de l'échantillon.

- Microanalyse électronique par EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis)

L'émission d'électrons secondaires crée des trous dans la couche électronique, et ceux-ci seront occupés par des électrons provenant de couches plus externes et dans un état énergétique plus élevé, générant ainsi des rayons X. Le rapport des intensités des pics d'émission de l'échantillon donne en principe la concentration pondérale de cet élément dans l'échantillon.

A.3 Rayons X

Réfectométrie

Il s'agit d'une diffraction en incidence rasante permettant de déterminer l'épaisseur de couches d'épaisseur inférieure à 100 nm. On observe les interférences constructives entre l'onde plane incidente réfléchi sur le dioptre air-film et l'onde réfléchi sur le dioptre film-substrat. Il y a interférence constructive si la différence de marche optique entre ces deux ondes est égale à un multiple entier de la longueur d'onde :

$$\Delta = 2d\sqrt{n^2 - \cos^2\theta} = p\lambda \quad \text{Equation A.1}$$

où d est l'épaisseur du dépôt, n l'indice optique du dépôt pour les rayons X, θ l'angle d'incidence rasante, p un entier naturel et λ la longueur d'onde.

En approximant avec $n = 1 - \delta - i\beta$, on obtient :

$$\theta^2 = \frac{\lambda^2}{4d^2} p^2 + \text{constante.} \quad \text{Equation A.2}$$

L'épaisseur du dépôt est alors calculée par une régression linéaire sur toutes les interférences constructives. Un calcul d'incertitude nous donne :

$$\Delta d = \frac{4d^3 \theta \Delta \theta}{\lambda^2 p^2} \quad \text{Equation A.3}$$

Une courbe de réfectométrie comme celle de la Figure A.3 se compose d'un plateau correspondant au faisceau direct, d'une bosse de réflexion totale et de franges de Kiessig correspondant aux interférences constructives. La décroissance est due au fait que les rayons X pénètrent plus profondément dans la matière et sont atténués. Une application

numérique de l'équation A.3, avec $\theta = \frac{\pi}{180} \text{ rad}$, $\Delta\theta = 2 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$ et $\overline{p^2} = 11$ donne une incertitude d'environ 0,1 nm pour une épaisseur de 20 nm, 0,6 nm pour 50 nm, 5 nm pour 100 nm.

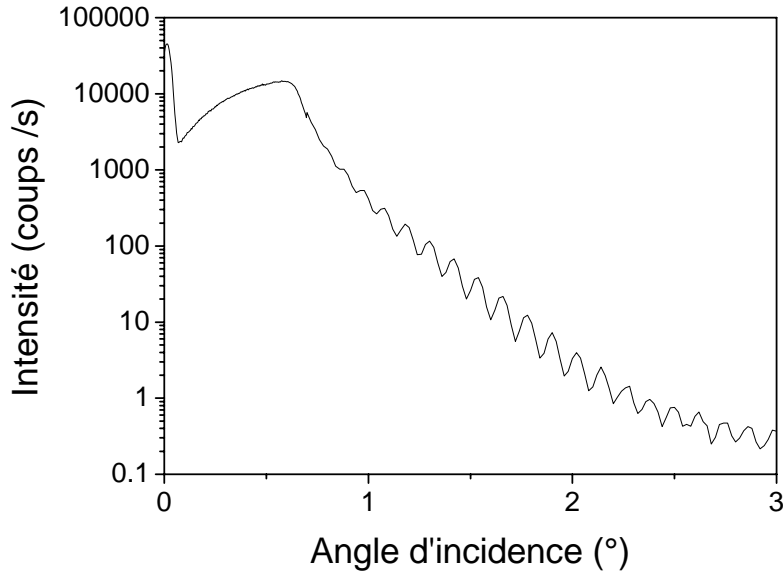


Figure A.3 : courbe de réflectométrie obtenue pour une couche mince de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ d'épaisseur 64,4 nm déposée sur SrTiO_3 (001).

Diffraction des Rayons X

La Diffraction des Rayons X est une méthode de caractérisation non destructive permettant de déterminer la structure cristalline, les paramètres cristallographiques, la texture d'un dépôt sur couche mince... Les seuls plans (hkl) diffractés doivent satisfaire la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Equation A.4}$$

avec d_{hkl} la distance interréticulaire des plans c , θ l'angle d'incidence mesuré à partir de ces plans, n un entier naturel, et λ la longueur d'onde. On déduit les paramètres de maille de la relation (cas orthorhombique) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad \text{Equation A.5}$$

On utilise un diffractomètre Siemens D500 à anode de Co ($\lambda=0,1789$ nm). On se place généralement en mode $\theta-2\theta$ c'est à dire que l'angle entre la source et la surface de l'échantillon est égal à l'angle entre la surface d'échantillon et le détecteur.

Dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) (Odin 1998)

Le XMCD est basé sur la sensibilité de l'absorption du rayonnement électromagnétique à l'état magnétique de la matière ; en fait les rayons X polarisés circulairement à gauche ou à droite sont absorbés différemment selon le matériau magnétique.

Le dichroïsme (XMCD) est par définition la différence entre le spectre d'absorption pour des rayons X polarisés circulairement à gauche et à droite lorsqu'un champ magnétique statique est appliqué le long du faisceau incident.

Les premiers calculs théoriques du dichroïsme magnétique, au seuil $M_{3,2}$ du Ni, datent de 1975 (Erskin et Stern 1975), mais il fallut attendre 1987 pour la première mise en évidence expérimentale du dichroïsme circulaire, au seuil K du Fe (Schütz, Wagner et al. 1988).

Les règles de somme ont été énoncées pour la première fois en 1992 (Thole, Carra et al. 1992; Carra, Thole et al. 1993). Elles permettent d'extraire à partir des spectres expérimentaux la contribution orbitale et la contribution de spin au moment magnétique.

La première règle de somme s'écrit :

$$\frac{\int_{j^+} (\sigma^+ - \sigma^-) d\omega / \omega}{\int_{j^+} (\sigma^+ + \sigma^- + \sigma^0) d\omega / \omega} = \frac{2+l(l+1)-c(c+1)}{2l(l+1)(4l+2-n)} \langle L_z \rangle \quad \text{Equation A.6}$$

où j^+, j^- correspondent respectivement à la gamme d'énergie correspondant aux états $c+1/2$ et $c-1/2$ (exemple seuils L_3, L_2 lorsque l'électron est excité à partir des niveaux de cœur $2p_{3/2}, 2p_{1/2}$, respectivement, vers des états vides de la bande d) ;

$\sigma^+, \sigma^-, \sigma^0$ sont les sections efficaces d'absorption pour des rayons X de polarisation circulaire gauche, circulaire droite et linéaire ; en pratique on fait l'approximation

$$\sigma^0 = (\sigma^+ + \sigma^-) / 2. \quad \text{Equation A.7}$$

c est le niveau de cœur de la transition, l le niveau de valence, n le nombre d'électrons dans la couche de valence, $\langle L_z \rangle$ la valeur moyenne de la projection de l'opérateur moment angulaire orbital L_z .

Dans le cas des transitions dipolaires électriques, $l = c + 1$ et $4l + 2 - n = 2(2l + 1) - n = h$, où h est le nombre de trous de la couche l , et la règle de somme s'écrit :

$$\frac{\int_{j^+ + j^-} (\sigma^+ - \sigma^-) d\omega / \omega}{\int_{j^+ + j^-} (\sigma^+ + \sigma^- + \sigma^0) d\omega / \omega} = -\frac{\langle L_z \rangle}{lh} \quad \text{Equation A.8}$$

La deuxième règle de somme s'écrit :

$$\frac{\int_{j^+} (\sigma^+ - \sigma^-) d\omega / \omega - [(c+1)/c] \int_{j^-} (\sigma^+ - \sigma^-) d\omega / \omega}{\int_{j^+ + j^-} (\sigma^+ + \sigma^- + \sigma^0) d\omega / \omega} = \frac{l(l+1) - 2 - c(c+1)}{3ch} \langle S_z \rangle$$

$$+ \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6cl(l+1)h} \langle T_z \rangle$$

$$\text{Equation A.9}$$

T_z est un opérateur de type dipolaire magnétique, il mesure la distorsion de la symétrie sphérique de la distribution de charges autour de l'atome dans la direction de la polarisation en spin induite par le couplage spin orbite et le champ cristallin. La détermination de ce terme est délicate et l'on suppose généralement ce terme nul dans les systèmes de métaux de transition 3d à symétrie cubique.

Dans le cas des transitions dipolaires électriques, on obtient :

$$\frac{\int_{j^+} (\sigma^+ - \sigma^-) d\omega / \omega - [l/(l-1)] \int_{j^-} (\sigma^+ - \sigma^-) d\omega / \omega}{\int_{j^+ + j^-} (\sigma^+ + \sigma^- + \sigma^0) d\omega / \omega} = \frac{2}{3h} \left[\langle S_z \rangle + \frac{2l+3}{l} \langle T_z \rangle \right]$$

Equation A.10

Après avoir appliqué les règles de somme, on obtient le moment magnétique de spin m_s et le moment magnétique orbital m_l avec les relations :

$$\begin{aligned} m_s &= -2\langle S_z \rangle \mu_B \\ m_l &= -\langle L_z \rangle \mu_B \end{aligned} \quad \text{Equation A.11}$$

Ces règles de somme ont été validées expérimentalement pour la première fois en 1995 sur des films de Fe et de Ni (Chen, Idzerda et al. 1995). En pratique, les règles de somme permettent de déterminer le moment orbital et le moment de spin avec une incertitude de 10 à 20 % (Altarelli et Sainctavit 1997). Cette incertitude provient de la mesure et de nombreuses approximations. Les règles de somme supposent comme hypothèses de départ que les transitions s'effectuent seulement entre un état initial l^n correspondant à une configuration pure et un état final de configuration l^{n+1} , et que les éléments de matrice radiaux des probabilités de transition sont indépendants en énergie et en direction de spin.

Spectroscopie de photoémission X (XPS)

La spectroscopie de photoémission X, connue sous le nom de XPS (X-ray photoemission spectroscopy) ou plus anciennement sous le nom de ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis) a été développée dans les années 1960 par le groupe de Kai Siegbahn. Il s'agit d'une méthode d'analyse chimique de la surface.

La spectroscopie de photoémission X consiste à analyser le spectre d'énergie des électrons émis par une substance irradiée par un rayonnement électromagnétique X. On mesure le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. L'énergie de liaison des électrons est obtenue, grâce à la mesure de leur énergie cinétique avec un analyseur hémisphérique, avec l'équation suivante :

$$h\nu = E_C + E_L + \phi \quad \text{Equation A.12}$$

où $h\nu$ est l'énergie incidente du faisceau de rayons X, E_c l'énergie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon, E_L l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome, et ϕ le travail de sortie.

Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la surface des pics. Le rapport des concentrations de deux éléments A et B est obtenu de manière approximative par la formule suivante :

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{I_A \sigma_B}{I_B \sigma_A} \sqrt{\frac{E_{C_B}}{E_{C_A}}} \quad \text{Equation A.13}$$

où c est la concentration, I la surface du pic, σ la section efficace d'ionisation, et E_C l'énergie cinétique moyenne.

A.4 Autres techniques

Spectrométrie Mössbauer (Eymery et Teillet)

La spectrométrie Mössbauer ou résonance gamma nucléaire, découverte en 1958, consiste en l'observation de l'absorption résonante sans recul de photons γ . Cette technique donne des renseignements sur l'état de vibration, la densité électronique locale et le moment effectif des noyaux, et donc sur l'état de valence des atomes, leurs liaisons et leurs positions. La résonance gamma nucléaire se produit lorsqu'un photon gamma émis par un noyau émetteur lors de sa désexcitation est absorbé par un noyau absorbeur identique qui passe dans un état excité. Le spectromètre utilisé possède une source de ^{57}Co .

L'investigation des niveaux d'énergie du noyau dans l'absorbant nécessite de modifier l'énergie des photons émis par l'émetteur, ce qui est rendu possible par effet Doppler en déplaçant la source à une vitesse relative par rapport à l'absorbant.

Le noyau est soumis à des champs électriques et magnétiques créés par son environnement qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaire. On appelle ces perturbations interactions hyperfines.

L'interaction monopolaire électrique est l'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire ; elle translate la raie d'absorption par rapport à la raie d'émission d'une quantité δ appelée déplacement isomérique. Ce déplacement fournit des renseignements entre autres sur l'état d'oxydation et la coordinence.

L'interaction quadripolaire électrique est due à l'asymétrie de la distribution de charges qui entoure le noyau Mössbauer. Elle conduit à une levée partielle de dégénérescence de l'état excité, la séparation des niveaux s'appelle séparation quadripolaire. Elle donne des informations sur les niveaux électroniques de l'atome, les populations des différentes orbitales...

L'interaction dipolaire magnétique est due à l'interaction du moment magnétique avec l'induction magnétique hyperfine créée au noyau par son environnement électronique et avec l'induction magnétique extérieure. Cette interaction sert à étudier la nature du moment magnétique et l'ordre magnétique.

Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire est une technique de spectroscopie appliquée à des particules atomiques qui ont un spin nucléaire non nul. C'est un phénomène par lequel un noyau de l'atome considéré absorbe les rayonnements électromagnétiques d'une fréquence spécifique en présence d'un champ magnétique. Ce phénomène a été découvert en 1938 par Isidor Isaac Rabi, puis en 1946 par Felix Bloch et Edward Mills Purcell.

L'effet d'un champ magnétique H_0 conduit, par effet Zeeman, à la levée de dégénérescence de spin de l'état fondamental d'un noyau de spin I . Il y a donc apparition de $2I+1$ niveaux. La différence d'énergie entre deux niveaux adjacents est $\gamma\hbar H_0$ où γ est le rapport gyromagnétique du noyau, \hbar la constante de Planck, et H_0 le champ magnétique. Dans le cas des matériaux ferromagnétiques, le champ H_0 est égal au champ hyperfin, et les expériences sont effectuées en champ extérieur nul. Lorsque l'on applique un champ externe radiofréquence perpendiculaire à H_0 , on induit des transitions dipolaires entre des niveaux consécutifs, à condition que le champ radiofréquence soit proche de la fréquence de Larmor du noyau $\omega_L = \gamma H_0$. On peut donc mesurer l'aimantation du noyau et le champ hyperfin H_0 .

Spectromètre de masse quadripolaire à source plasma (ICP-MS) (Bodinier 2000)

Le spectromètre de masse quadripolaire à source plasma ou en anglais Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS) est un instrument incontournable pour l'analyse multiélémentaire des éléments en trace. Il permet d'analyser en quelques minutes une vingtaine d'éléments différents et il possède une excellente sensibilité, lui permettant de détecter des éléments présents au niveau du ppt, soit une partie par trillion (1 ppt = 10^{-12} g/g).

L'échantillon à analyser subit d'abord un traitement chimique (généralement acide) afin de dissoudre totalement les différents composants qui le constituent. La solution ainsi obtenue est ensuite introduite à l'aide d'une pompe peristaltique dans une chambre de vaporisation où il est transformé en un aérosol de très fines gouttelettes à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans un plasma d'argon ou d'hélium à très haute température (entre 6 000 et 10 000 °C), suffisante pour ioniser complètement la plupart des éléments. Certains appareils sont cependant dotés d'une option « à plasma froid », qui ne chauffe qu'à plusieurs centaines de °C, permettant l'analyse de molécules organiques qui seraient autrement détruites. Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et

les transporte vers un filtre de masse quadripolaire. Ce filtre de masse transmet seulement les ions présentant un rapport masse sur charge particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripole. Un détecteur d'ions enregistre alors les ions transmis ; pour un isotope donné, le nombre d'ions mesuré permet de calculer directement la concentration de l'élément analysé grâce à un logiciel permettant le traitement quantitatif et qualitatif de l'enregistrement.

Reflection high-energy electron diffraction (RHEED)

Le RHEED est une technique de diffraction électronique sur une surface qui permet d'étudier de nombreux phénomènes comme la structure cristalline de la surface (Britze et Meyer-Ehmsen 1978), les réorganisations de surface (Itoh 1998; Zeng, Lin et al. 1999; Zeng, Lin et al. 1999), la vitesse et le mode de croissance (Dobson, Joyce et al. 1986), l'évolution des paramètres de maille (Peng, Moeckly et al. 2003; Wei, Li et al. 2005), ainsi que l'évolution de la rugosité de la surface (Karpenko, Yalisove et al. 1997).

Un faisceau d'électrons (5-100 keV) est orienté sur une surface avec une incidence rasante (angle inférieur à trois degrés). Seules quelques couches atomiques sont alors traversées. Les électrons sont diffractés par les atomes de surface, formant un diagramme de diffraction, sur un écran phosphorescent, qui dépend de la structure et de la morphologie de la surface.

Dans le cas d'une surface plane, le réseau réciproque est assimilé à un ensemble de tiges perpendiculaires à la surface et réparties suivant les nœuds du réseau réciproque 2D de la surface (Faure-Vincent 2004). Le diagramme de diffraction correspond alors à l'intersection du réseau réciproque de la surface et de la sphère d'Ewald (de rayon $2\pi/\lambda$ où λ est la longueur d'onde). Dans le cas idéal d'une surface parfaitement plane et d'une sphère d'Ewald d'épaisseur nulle, la figure de diffraction serait constituée de points. Ces conditions n'étant jamais parfaitement réalisées, on observe généralement dans le cas d'une surface de bonne qualité des bâtonnets et non des points.

En fonction de la nature du diagramme de diffraction, on peut en déduire des informations sur le mode de croissance et sur la surface. Dans le cas d'une surface amorphe, le fond est diffus. Des anneaux ou des arcs sont obtenus dans le cas d'une surface polycristalline, et on observe les mêmes raies verticales suivant tous les azimuts dans le cas d'un polycristal texturé. Des bâtonnets fins et allongés sont observés dans le cas d'une croissance suivant le mode de Franck van der Merwe (2D), des points sont observés dans le cas d'une croissance par îlots (3D).

Dans le cas d'une croissance suivant le mode de Franck van der Merwe (2D), on peut également mesurer l'intensité du spot principal en fonction du temps. On observe alors une oscillation périodique de l'intensité au fur et à mesure que l'épaisseur du dépôt augmente. Ces oscillations permettent de déterminer la vitesse de croissance, l'épaisseur du film déposé, et la composition. La nucléation d'un grand nombre d'îlots réduit l'intensité de l'onde diffractée tandis que la coalescence de ces îlots conduit à un maximum d'intensité. Le RHEED peut être alors utilisé pour contrôler l'épaisseur du dépôt car chaque période de l'oscillation correspond au dépôt d'une monocouche. L'augmentation progressive de la rugosité conduit à une atténuation puis une extinction de l'oscillation.

Les motifs RHEED sont enregistrés avec une caméra CCD (charge coupled device) haute qualité Marlin (8 bit, 640×480 pixels) qui est interfacée à un PC. L'azimut est choisi grâce à un système de rotation du substrat. L'oscillation du spot principal est obtenue grâce à une fonctionnalité du logiciel ImageJ qui permet de mesurer l'intensité d'une zone choisie.

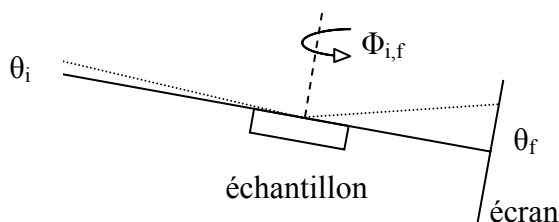


Figure A.4 : configuration d'une expérience RHEED

Pour une surface (hkl) , la condition de diffraction est

$$uh + vk + wl = 0 \quad \text{Equation A.14}$$

où $\langle uvw \rangle$ est l'azimut du faisceau d'électrons.

Si les réflexions respectent la condition de Bragg alors les équations suivantes sont vérifiées (Koster 1999) :

$$\begin{aligned} \frac{n}{d_x} &= \frac{1}{\lambda} (\cos \theta_f - \cos \theta_i) \\ \frac{n}{d_y} &= \frac{1}{\lambda} (\cos \theta_f \sin \phi_f) \end{aligned} \quad \text{Equation A.15}$$

où d_x, d_y sont les paramètres de maille dans le plan respectivement parallèles et perpendiculaires au faisceau, n l'ordre de la réflexion, et λ est la longueur d'onde de De Broglie donnée par :

$$\lambda(\text{\AA}) = \sqrt{\frac{150}{E(eV)}} \quad \text{Equation A.16}$$

Pour une incidence rasante on peut approximer la relation précédente par (Csiszar 2005) :

$$\frac{r}{L} = \frac{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \frac{\lambda}{d_x} \quad \text{Equation A.17}$$

où r est l'écart entre le bâtonnet et le faisceau principal, L est la distance entre l'écran et le centre de l'échantillon.

Pour déterminer l'écartement entre les bâtonnets il faut déterminer les centres des bâtonnets en analysant leur profil. On peut ainsi obtenir au mieux une précision de 0,0002 nm sur un paramètre de maille dans le plan. Pour un désaccord de maille de 1 %, on peut attendre que la relaxation des contraintes se traduise par une variation de l'écartement entre deux raies adjacentes d'un pixel seulement. Il est donc nécessaire d'analyser méticuleusement la distribution des profils d'intensité, par interpolation, pour obtenir une évolution de l'écartement entre les bâtonnets en fonction de l'épaisseur du dépôt.

B. Programme de balayage

Ce programme a été écrit afin de gérer de manière automatique les dépôts par ablation laser. Il définit le balayage du faisceau laser en fonction de la forme et de la taille de la cible, en fonction du nombre de coups désiré, définit de manière automatique le nombre de passages sur la cible, le pas horizontal et vertical, tout cela en vérifiant la cohérence des paramètres. Il gère également l'ouverture et la fermeture de l'obturateur. Le programme est écrit en Microsoft Excel / Visual Basic.

La Figure B.1 montre l'interface du programme. On peut choisir la cible, changer son positionnement et ses dimensions, choisir une épaisseur en spécifiant le taux de dépôt ou choisir le nombre de coups désiré. Le programme fait alors une proposition et indique la durée du dépôt. On peut enfin sauvegarder le programme.

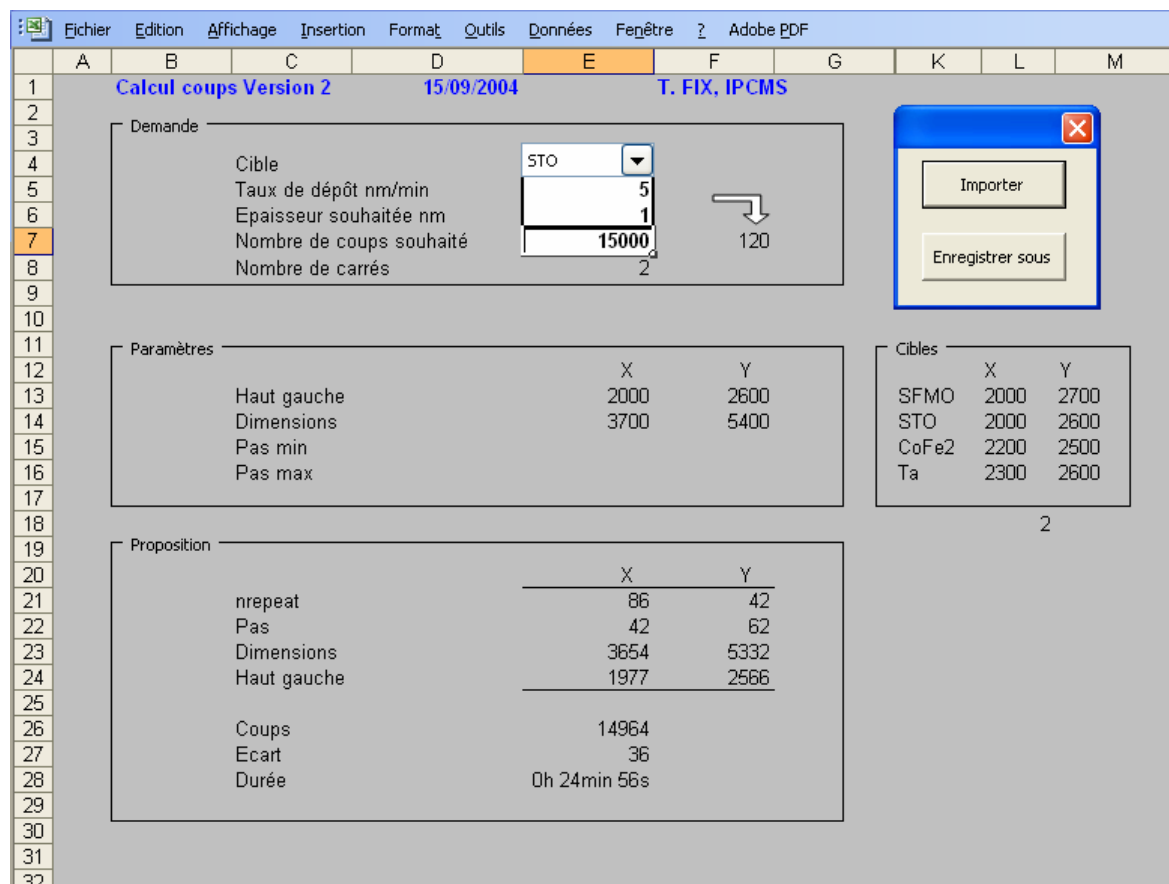


Figure B.1 : interface du programme de balayage du laser

La Figure B.2 montre ce qu'il y a derrière le programme, c'est-à-dire comment il calcule les différents paramètres. On remarquera la subtilité des calculs.

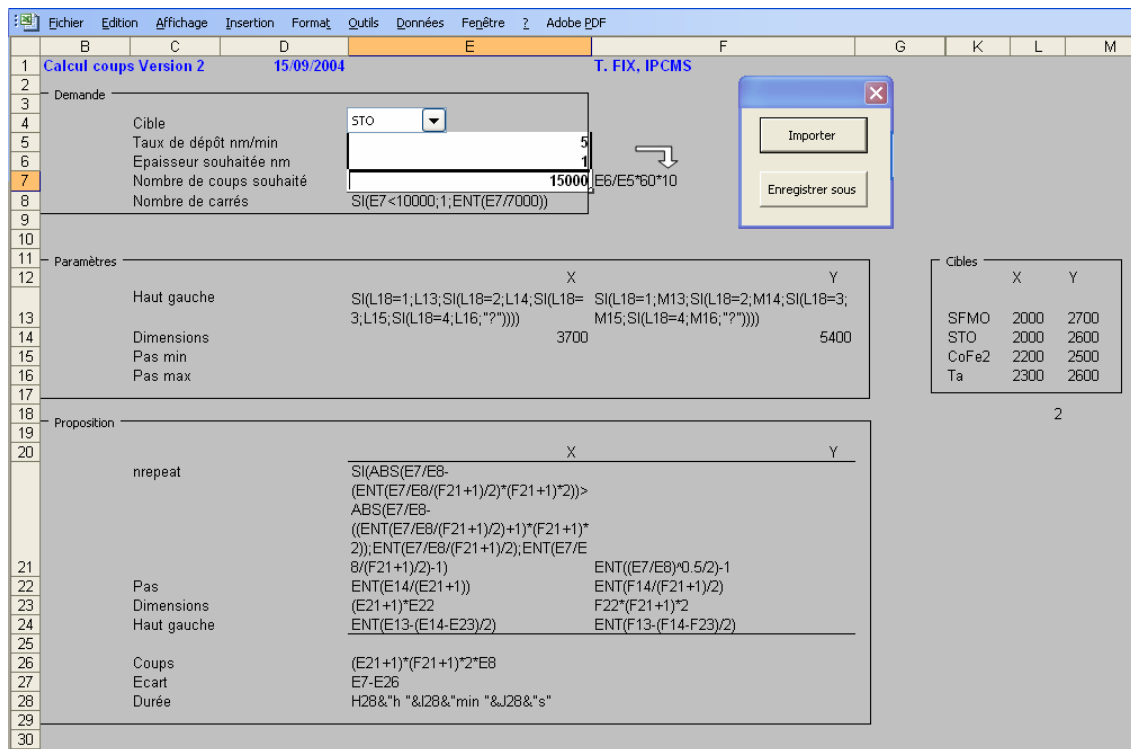


Figure B.2 : calcul des différents paramètres par le programme

Voici enfin le système d'enregistrement du programme qui est envoyé au microcontrôleur contrôlant les galvanomètres sur lesquels sont fixés les miroirs qui dévient le faisceau laser pour balayer la cible.

```
Private Sub CommandButton2_Click()
fileSaveName = Application.GetSaveAsFilename(Cells(7, 5), fileFilter:="Pgm Files (*.pgm), *.pgm")
If fileSaveName <> False Then
    MsgBox "Fichier sauvegardé sous " & fileSaveName
End If
Open fileSaveName For Output As #1 ' Ouvre le fichier en écriture.
Print #1, "#"; Cells(26, 5); "coups"
```

Annexes

```
Print #1, "createpgm 1 '1"
Print #1, "# coin haut gauche"
Print #1, "slewxy "; Cells(13, 5) & " " & Cells(13, 6); " 30000"
Print #1, "End"
Print #1, "createpgm 1 '2"
Print #1, "# obturateur ferme"
Print #1, "unsetsync 2"
Print #1, "End"
Print #1, "createpgm 1 '3"
Print #1, "# obturateur ouvert"
Print #1, "setsync 2"
Print #1, "End"
Print #1, "createpgm 1 '4"
Print #1, "# 1 tir laser 23µs"
Print #1, "setsync 1"
Print #1, "Wait 1"
Print #1, "unsetsync 1"
Print #1, "End"
Print #1, "createpgm 1 '5"
Print #1, "# remise a zero bascule synchro 2*23µs"
Print #1, "setsync 3"
Print #1, "Wait 2"
Print #1, "unsetsync 3"
Print #1, "End"
Print #1, "createpgm 1 '6"
Print #1, "# increments -x droite 5ms/increment"
Print #1, "waitsync 5"
Print #1, "deltaslewxy "; -Cells(22, 5); "0 217"
Print #1, "executepgm '5"
Print #1, "nrepeat"; Cells(21, 5)
Print #1, "End"
Print #1, "createpgm 1 '7"
Print #1, "# 1 increment Y bas 5ms"
Print #1, "waitsync 5"
Print #1, "deltaslewxy 0 "; -Cells(22, 6); "217"
Print #1, "executepgm '5"
Print #1, "End"
```

Annexes

```
Print #1, "createpgm 1 '8'"
Print #1, "# increments +x gauche 5ms/increment"
Print #1, "waitsync 5"
Print #1, "deltaslewxy"; Cells(22, 5); "0 217"
Print #1, "executepgm '5'"
Print #1, "nrepeat"; Cells(21, 5)
Print #1, "End"
Print #1, "createpgm 1 '9'"
Print #1, "# prog boucle verticale"
Print #1, "executepgm '6'"
Print #1, "executepgm '7'"
Print #1, "executepgm '8'"
Print #1, "executepgm '7'"
Print #1, "nrepeat"; Cells(21, 6)
Print #1, "End"
Print #1, "createpgm 1 'a'"
Print #1, "# programme principal galva synchro/ laser"
Print #1, "executepgm '1'"
Print #1, "executepgm '3'"
Print #1, "executepgm '9'"
Print #1, "executepgm '2'"
If Cells(8, 5) > 1 Then
    Print #1, "nrepeat"; Cells(8, 5) - 1
End If
Print #1, "slewxy 0 0 30000"
Print #1, "End"
Print #1, "createpgm 1 'b'"
Print #1, "# 100 tirs laser a 5Hz"
Print #1, "executepgm '4'"
Print #1, "Wait 8695"
Print #1, "nrepeat 100"
Print #1, "End"
Close #1 ' Ferme le fichier.
End Sub
```

C. Positions des atomes dans $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (ordonné)Groupe d'espace $I4/mmm$, $a = 0,557$ nm, $c = 0,790$ nm

Fe	0	0	0
Fe	1/2	1/2	1/2
Mo	0	0	1/2
Mo	1/2	1/2	0
Sr	1/2	0	1/4
Sr	1/2	0	3/4
Sr	0	1/2	1/4
Sr	0	1/2	3/4
O	0	0	1/4
O	1/4	1/4	0
O	0	0	3/4
O	3/4	3/4	0
O	3/4	1/4	0
O	1/4	3/4	0
O	1/2	1/2	3/4
O	3/4	3/4	1/2
O	1/4	3/4	1/2
O	1/4	1/4	1/2
O	3/4	1/4	1/2
O	1/2	1/2	1/4

D. Liste des publications

T. Fix, S. Colis, G. Schmerber, C. Ulhaq and A. Dinia, “Coupling between ferromagnetic electrodes through ZnS barrier”, *J. Magn. Magn. Materials* **286**, 134 (2005).

T. Fix, G. Versini, J.L. Loison, S. Colis, G. Schmerber, G. Pourroy, and A. Dinia, “Pressure effect on the magnetization of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ thin films grown by pulsed laser deposition”, *J. Appl. Phys.* **97**, 024907 (2005).

S. Colis, D. Stoeffler, C. Mény, T. Fix, C. Leuvrey, G. Pourroy, A. Dinia, and P. Panissod, “Structural defects in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite: Experimental versus theoretical approach”, *J. Appl. Phys.* **98**, 033905 (2005).

T. Fix, D. Stoeffler, S. Colis, C. Ulhaq, G. Versini, J. P. Vola, F. Huber, and A. Dinia, “Effects of strain relaxation on the electronic properties of epitaxial $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ grown by pulsed laser deposition on SrTiO_3 (001)”, *J. Appl. Phys.* **98**, 023712 (2005).

T. Fix, S. Colis, K. Sauvet, J.L. Loison, G. Versini, G. Pourroy, and A. Dinia, “Exchange coupling in NiO/CoFe_2 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$ systems grown by pulsed laser deposition”, *J. Appl. Phys.* **99**, 43907 (2006).

T. Fix, D. Stoeffler, Y. Henry, S. Colis, and A. Dinia, “Diode effect in all-oxide $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -based magnetic tunnel junctions”, *J. Appl. Phys.* **99**, 08J107 (2006).

T. Fix, A. Barla, C. Ulhaq-Bouillet, S. Colis, J.P. Kappler, A. Dinia, “Absence of tunnel magnetoresistance in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -based magnetic tunnel junctions ”, *Chem. Phys. Lett.* **434**, 276 (2007).

E. Liste des congrès et séminaires

“Coupling between ferromagnetic electrodes through ZnS barrier in magnetic tunnel junctions” 5th International Symposium on Metallic Multilayers (MML '04), juin 2004.

“Controlled magnetization of epitaxial $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ deposited on SrTiO_3 (001) by pulsed laser deposition” Journées de la Matière Condensée (JMC9), septembre 2004.

“Effects of strain relaxation on the electronic properties of epitaxial $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ grown by pulsed laser deposition on SrTiO_3 (001)” Groupement de Recherche Sésame, novembre 2004.

“Structures à base de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ pour l'électronique de spin” Journées Scientifiques Algéro-Françaises, décembre 2004.

“Magnetic tunnel junctions based on $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ grown by pulsed laser deposition on SrTiO_3 (001)” Prospects in magnetic oxides thin films and hetero-structures (Promox2), avril 2005.

“Magnetic tunnel junctions based on $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ” European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting, juin 2005.

“Magnetic tunnel junctions based on $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ” 10^{ème} colloque Louis Néel, septembre 2005.

“Magnetic tunnel junctions based on $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ” Galerie 2005, octobre 2005.

“Magnetic tunnel junctions based on $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ” 50th Magnetism and Magnetic Materials Conference, novembre 2005.

“Epitaxie en couche mince d'oxydes par ablation laser Laser-MBE” Journée du Club nano-micro technologie, mars 2006.

“Structures based on $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ” European Materials Research Society (E-MRS), juin 2006.

“Jonctions tunnel magnétiques basées sur $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ déposées par ablation laser sur SrTiO_3 (001)” Journées de la Matière Condensée (JMC9), août 2006.

Références

- Algarabel, P. A., L. Morellon, et al. (2001). "Mossbauer spectroscopy in Sr₂FeMoO₆ double perovskite." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **226**: 1089-1091.
- Altarelli, M. and P. Saintavit (1997). "Magnetism and Synchrotron Radiation, Mittelwhir 1996." 65.
- Asano, H., S. B. Ogale, et al. (1999). "Pulsed-laser-deposited epitaxial Sr₂FeMoO_{6-y} thin films: Positive and negative magnetoresistance regimes." *Applied Physics Letters* **74**(24): 3696-3698.
- Auth, N., G. Jakob, et al. (2003). "Spin polarization of magnetoresistive materials by point contact spectroscopy - art. no. 024403." *Physical Review B* **68**(2): 4403-4403.
- Baibich, M. N., J. M. Broto, et al. (1988). "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices." *Phys. Rev. Lett.* **61**: 2472.
- Balcells, L., J. Navarro, et al. (2001). "Cationic ordering control of magnetization in Sr₂FeMoO₆ double perovskite." *Applied Physics Letters* **78**(6): 781-783.
- Besse, M. (2003). "Thèse de doctorat. Etude d'un demi-métal: Sr₂FeMoO₆. Caractérisation du matériau massif et croissance de couches minces." *Unité mixte CNRS/Thales*.
- Besse, M., V. Cros, et al. (2002). "Experimental evidence of the ferrimagnetic ground state of Sr₂FeMoO₆ probed by X-ray magnetic circular dichroism." *Europhysics Letters* **60**(4): 608-614.
- Besse, M., F. Pailloux, et al. (2002). "Characterization methods of epitaxial Sr₂FeMoO₆ thin films." *Journal of Crystal Growth* **241**(4): 448-454.
- Bibes, M., K. Bouzehouane, et al. (2003). "Tunnel magnetoresistance in nanojunctions based on Sr₂FeMoO₆." *Applied Physics Letters* **83**(13): 2629-2631.
- Binash, G., P. Grünberg, et al. (1989). *Phys. Rev. B* **39**: 4828.
- Blonder, G. E., M. Tinkham, et al. (1982). *Phys. Rev. B* **25**: 4515.
- Bobo, J. F., S. Dubourg, et al. (1999). "Exchange anisotropy in epitaxial NiO(0 0 1)–FCC Co bilayers." *J. Magn. Magn. Mater.* **206**: 118.
- Bodnier, J. L. (2000). "Le spectromètre de masse quadripolaire à source plasma." <http://www.dstu.univ-montp2.fr/ISTEEM/ICPMS.html>.
- Borges, R. R., S. Lhostis, et al. (2003). "Thin films of the double perovskite Sr₂FeMoO₆ deposited by pulsed laser deposition." *Thin Solid Films* **429**(1-2): 5-12.
- Bowen, M., M. Bibes, et al. (2003). "Nearly total spin polarization in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ from tunneling experiments." *Applied Physics Letters* **82**(2): 233-235.
- Braden, J. G., J. S. Parker, et al. (2003). "Direct Measurement of the Spin Polarization of the Magnetic Semiconductor (Ga,Mn)As." *Phys. Rev. Lett.* **91**: 056602.
- Brinkman, W. F., R. C. Dynes, et al. (1970). "Tunneling conductance of asymmetrical barriers." *J. Appl. Phys.* **41**: 1915.
- Britze, K. and G. Meyer-Ehmsen (1978). *Surf. Sci.* **77**: 131.
- Bugoslavsky, Y., Y. Miyoshi, et al. (2005). "Possibilities and limitations of point-contact spectroscopy for measurements of spin polarization." *Phys. Rev. B* **71**: 104523.
- Carey, M. J. and A. E. Berkowitz (1992). "Exchange anisotropy in coupled films of Ni₈₁Fe₁₉ with NiO and CoxNi_{1-x}O." *Appl. Phys. Lett.* **60**: 3060.

- Carra, P., B. T. Thole, et al. (1993). Phys. Rev. Lett. **70**: 694.
- Chen, C. T., Y. U. Idzerda, et al. (1995). "Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt." Phys. Rev. Lett. **75**: 152.
- Chmaissem, O., R. Kruk, et al. (2000). "Structural phase transition and the electronic and magnetic properties of Sr₂FeMoO₆." Physical Review B **62**(21): 14197-14206.
- Choy, T. S., J. Chien, et al. (1999). "Correlation between spin polarization and magnetic moment in ferromagnetic alloys." J. Appl. Phys. **86**: 562.
- Coey, J. M. D. and M. Venkatesan (2002). "Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂ (invited)." Journal of Applied Physics **91**(10): 8345-8350.
- Cohen-Tannoudji, C., B. Diu, et al. (1998). "Mécanique quantique I." Collection enseignement des sciences.
- Colis, S. (2001). "Thèse de doctorat. Magnétisme, transport et structure des systèmes de type « spin-valve » utilisant comme couche magnétique dure un sandwich couple antiferromagnétiquement à base d'iridium." Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université Louis Pasteur.
- Colis, S., D. Stoeffler, et al. (2005). "Structural defects in Sr₂FeMoO₆ double perovskite: experimental versus theoretical approach." J. Appl. Phys. **98**: 033905.
- Csiszar, S. I. (2005). "Thèse de doctorat. X-ray diffraction and X-ray absorption of strained CoO and MnO thin films." Université de Groningen, Pays-Bas.
- Da Costa, V., Y. Henry, et al. (2000). "Experimental evidence and consequences of rare events in quantum tunneling." Eur. Phys. J. B **13**: 297.
- Da Costa, V., M. Romeo, et al. (2003). "Statistical properties of currents flowing through tunnel junctions." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **258-259**: 90.
- de Groot, R. A. and e. al. (1983). Phys. Rev. Lett. **50**: 2024.
- De Teresa, J. M., A. Barthelemy, et al. (1999). "Inverse tunnel magnetoresistance in Co/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃: New ideas on spin-polarized tunneling." Physical Review Letters **82**(21): 4288-4291.
- De Teresa, J. M., A. Barthelemy, et al. (1999). "Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions." Science **286**(5439): 507-509.
- Dimopoulos, T. (2002). "Thèse de doctorat. Transport polarisé en spin dans les jonctions tunnel magnétiques: le rôle des interfaces métal/oxyde dans le processus tunnel." Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université Louis Pasteur.
- Dobson, P. J., B. A. Joyce, et al. (1986). "Current understanding and applications of the RHEED intensity oscillation technique." J. Cryst. Growth **81**: 1.
- Erskin, J. L. and E. A. Stern (1975). Phys. Rev. B **12**: 5016.
- Eymery, J.-P. and J. Teillet "Spectrométrie Mössbauer." Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation **PE 2 600 - 1**.
- Fang, T. T., M. S. Wu, et al. (2001). "On the formation of double perovskite Sr₂FeMoO₆." Journal of Materials Science Letters **20**(17): 1609-1610.
- Faure-Vincent, J. (2004). "Thèse de doctorat. Transport tunnel polarisé en spin dans le système épitaxié Fe/MgO/Fe: interactions magnétiques et symétries électroniques." Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Fompeyrine, J., R. Berger, et al. (1998). Appl. Phys. Lett. **72**: 1697.

- Goko, T., Y. Endo, et al. (2003). "Pressure effect on transport and magnetic properties of $A(2)FeMoO(6)$ ($A = Ba, Sr$)." Physica B-Condensed Matter **329**: 837-839.
- Greneche, J. M., M. Venkatesan, et al. (2001). "Mossbauer spectrometry of $A(2)FeMoO(6)$ ($A = Ca, Sr, Ba$): Search for antiphase domains - art. no. 174403." Physical Review B **63**17(17): 4403-+.
- Grünberg, P., R. Schreiber, et al. (1986). Phys. Rev. Lett. **57**: 2442.
- Guinier, A. (1964). "Théorie et technique de la radiocristallographie." Troisième édition.
- Guth, M. (2003). "Thèse de doctorat. Propriétés de transport de jonctions tunnel magnétiques utilisant un composé II-VI de ZnS comme barrière tunnel." Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université Louis Pasteur.
- Han, D. H., J. G. Zhu, et al. (1997). "NiFe/NiO bilayers with high exchange coupling and low coercive fields." J. Appl. Phys. **81**: 4996.
- Holzappel, B., B. Roas, et al. (1992). "Off-axis laser deposition of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films." Appl. Phys. Lett. **61**: 3178.
- Hu, G. and Y. Suzuki (2002). "Negative Spin Polarization of Fe_3O_4 in Magnetite/Manganite-Based Junctions." Phys. Rev. Lett. **89**: 276601.
- Hwang, H. Y., S.-W. Cheong, et al. (1996). "Spin polarized tunneling in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$." Phys. Rev. Lett. **77**: 2041.
- Inam, A., M. S. Hedge, et al. (1988). Appl. Phys. Lett. **53**: 908.
- Itoh, M. (1998). Phys. Rev. B **58**: 6716.
- Jeng, H.-T. and G. Y. Guo (2002). J. Magn. Magn. Mater. **239**: 88.
- Ji, Y., G. J. Strijkers, et al. (2001). "Determination of the spin polarization of half-metallic CrO_2 by point contact Andreev reflection." Physical Review Letters **86**(24): 5585-5588.
- Jo, M. H., N. D. Mathur, et al. (2000). "Very large magnetoresistance and coherent switching in half-metallic manganite tunnel junctions." Physical Review B **61**(22): R14905-R14908.
- Jullière, M. (1975). "Tunneling between ferromagnetic films." Physics Letters **54A**: 225.
- Karpenko, O. P., S. M. Yalisove, et al. (1997). "Surface roughening during low temperature Si(100) epitaxy." J. Appl. Phys. **82**: 1157.
- Kawasaki, M., K. Takahashi, et al. (1994). Science **266**: 1540.
- Kim, S. B., B. W. Lee, et al. (2002). "Neutron and Mossbauer studies of the double perovskite $A(2)FeMoO(6)$ ($A = Sr$ and Ba)." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **242**: 747-750.
- Klencsar, Z., Z. Nemeth, et al. (2004). "The effect of cation disorder on the structure of Sr_2FeMoO_6 double perovskite." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **281**(1): 115-123.
- Kobayashi, K. L., T. Kimura, et al. (1998). "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure." Nature **395**(6703): 677-680.
- Koster, G. (1999). "Thèse de doctorat. Artificially layered oxides by pulsed laser deposition." Université de Twente.
- Koster, G., B. L. Kropman, et al. (1998). "Influence of the surface treatment on the homoepitaxial growth of $SrTiO_3$." Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology **56**(2-3): 209-212.
- Koster, G., B. L. Kropman, et al. (1998). Appl. Phys. Lett. **73**: 2920.

- Krieger M., Plettl A., et al. (2004). "Properties of a Co/Cu/Co spin-valve system prepared by an optimized 193 nm pulsed laser deposition process." APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING **78**(327).
- Langford, J. I. (1992). "The use of the Voigt function in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition." NIST Special Publication, Proceeding of the international conference "Accuracy in powder diffraction II" **846**.
- Lee, G. H., B. C. Shin, et al. (2001). "Critical thickness of BaTiO₃ film on SrTiO₃ (001) evaluated by reflection high-energy electron diffraction." Mater. Lett. **50**: 134.
- Li, X. W., A. Gupta, et al. (1998). "Fabrication and properties of heteroepitaxial magnetite, (Fe₃O₄) tunnel junctions." Applied Physics Letters **73**(22): 3282-3284.
- Li, Y. R., S. W. Jiang, et al. (2005). "Surface diffusion during layer growth of SrTiO₃ films with pulsed laser molecular beam epitaxy." J. Cryst. Growth **278**(629).
- Linden, J., M. Karppinen, et al. (2003). "Observation of antiphase boundaries in Sr₂FeMoO₆ - art. no. 174415." Physical Review B **68**17(17): 4415-4415.
- Linden, J., T. Yamamoto, et al. (2000). "Evidence for valence fluctuation of Fe in Sr₂FeMoO₆-w double perovskite." Applied Physics Letters **76**(20): 2925-2927.
- Liu, G. Y., G. H. Rao, et al. (2003). "Metal-semiconductor transition in non-stoichiometric double perovskite Sr₂FexMo_{2-x}O₆." Physica B-Condensed Matter **334**(3-4): 229-233.
- Lu, Y., X. W. Li, et al. (1996). "Large magnetotunneling effect at low magnetic fields in micrometer-scale epitaxial La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ tunnel junctions." Phys. Rev. B **54**: R8357.
- Maeda, T., G. H. Lee, et al. (1996). "Molecular layer-by-layer growth of SrTiO₃ and BaTiO₃ films by laser molecular beam epitaxy." Mater. Sci. Eng. **B41**: 134.
- Manako, T., M. Izumi, et al. (1999). "Epitaxial thin films of ordered double perovskite Sr₂FeMoO₆." Applied Physics Letters **74**(15): 2215-2217.
- Matthews, J. W. and A. E. Blakeslee (1974). "Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations." J. Cryst. Growth **27**: 118.
- Mazin, I. I., A. A. Golubov, et al. (2001). J. Appl. Phys. **89**: 7576.
- Meiklejohn, W. H. and C. P. Bean (1956). "New Magnetic Anisotropy." Phys. Rev. **102**: 1413.
- Meservey, R. and P. M. Tedrow (1994). "Spin-polarized electron tunneling." Phys. Rep. **238**: 173.
- Moodera, J. S., L. R. Kinder, et al. (1995). "Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions." Physical Review Letters **74**: 3273.
- Moodera, J. S. and G. Mathon (1999). "Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**(1-3): 248-273.
- Moodera, J. S., J. Nowak, et al. (1998). "Interface magnetism and spin wave scattering in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions." Phys. Rev. Lett. **80**: 2941.
- Moran, O., R. Hott, et al. (2003). "Transport properties of ultrathin SrTiO₃ barriers for high-temperature superconductor electronics applications." J. Appl. Phys. **94**: 6717.
- Moreno, M. S., J. E. Gayone, et al. (2001). "Fe and Mo valences in Sr₂FeMoO₆." Solid State Communications **120**(4): 161-164.
- Nagamiya, T., K. Yosida, et al. (1955). "Antiferromagnetism." Adv. Phys. **4**: 2.

- Nakagawa, T. (1968). "Magnetic and electrical properties of ordered perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ and its related compounds." Journal of the Physical Society of Japan.
- Navarro, J., L. Balcells, et al. (2001). "Antisite defects and magnetoresistance in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite." Journal of Physics-Condensed Matter **13**(37): 8481-8488.
- Navarro, J., C. Frontera, et al. (2003). "Aging of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ and related oxides." Materials Research Bulletin **38**(9-10): 1477-1486.
- Neave, J. H., P. J. Dobson, et al. (1985). "Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces—a new approach to surface diffusion measurements." Appl. Phys. Lett. **47**: 100.
- Niebieskikwiat, D., A. Caneiro, et al. (2002). "Enhancement of the low field magnetoresistance by grain boundary modification in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6+\delta$." Physica B **320**(1-4): 107-110.
- Niebieskikwiat, D., R. D. Sanchez, et al. (2000). "High-temperature properties of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite: Electrical resistivity, magnetic susceptibility, and ESR." Physical Review B **62**(5): 3340-3345.
- Nishimura, T., A. Ikeda, et al. (1999). Surf. Sci. **421**: 273.
- Nogués, J. and I. K. Schuller (1999). "Exchange bias." J. Magn. Magn. Mater. **192**: 203.
- Odin, S. (1998). "Thèse de doctorat. Etude sous pression du composé Fe_3Pt par diffraction X et dichroïsme circulaire magnétique des rayons X." Université Paris XI Orsay.
- Ogale, A. S., S. B. Ogale, et al. (1999). "Octahedral cation site disorder effects on magnetization in double-perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Monte Carlo simulation study." Applied Physics Letters **75**(4): 537-539.
- Ohnishi, T., K. Shibuya, et al. (2004). "Preparation of thermally stable TiO_2 -terminated $\text{SrTiO}_3(100)$ substrate surfaces." Applied Physics Letters **85**(2): 272-274.
- Ohnishi, T., K. Takahashi, et al. (1999). Appl. Phys. Lett. **74**: 2531.
- Paetzold, A. and K. Röhl (2002). "Thermally activated self-alignment of exchange coupling in NiO/NiFe bilayers." J. Appl. Phys. **91**: 7748.
- Park, B. J., H. Han, et al. (2004). "Correlation between anti-site disorder and magnetic properties in ordered perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272-76**: 1851-1852.
- Park, J. H., E. Vescovo, et al. (1998). "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet." Nature **392**(6678): 794-796.
- Pechen, E. V., A. V. Varlashkin, et al. (1995). "Pulsed-laser deposition of smooth high- T_c superconducting films using a synchronous velocity filter." Appl. Phys. Lett. **66**: 2292.
- Peng, L. S. J., B. H. Moeckly, et al. (2003). "Strain relaxation during in situ growth of SrTiO_3 thin films." Appl. Phys. Lett. **83**: 4592.
- Pierce, D. T., R. J. Celotta, et al. (1982). "Spin-dependent elastic scattering of electrons from a ferromagnetic glass, $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$." Phys. Rev. B **26**: 2566.
- Ray, S., A. Kumar, et al. (2001). "Electronic and magnetic structures of $\text{Sr}_2\text{FeMOO}_6$ - art. no. 097204." Physical Review Letters **8709**(9): 7204-+.
- Retuerto, M., J. A. Alonso, et al. (2004). "Record saturation magnetization, Curie temperature, and magnetoresistance in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ double perovskite synthesized by wet-chemistry techniques." Applied Physics Letters **85**(2): 266-268.

- Ritter, C., M. R. Ibarra, et al. (2000). "Structural and magnetic properties of double perovskites A_2FeMoO_6 ($A = Ba, Sr, Ca$)." Journal of Physics-Condensed Matter **12**(38): 8295-8308.
- Rodriguez-Carvajal, J. (1998). "FULLPROF: Rietveld, Profile Matching and Integrated Intensity Refinement of X-ray and/or Neutron Data, ver. 3.5d." Laboratoire Léon-Brillouin, CEA Saclay.
- Romeo, M., V. Da Costa, et al. (2003). "Broad distribution effects in sums of lognormal random variables." Eur. Phys. J. B **32**: 513.
- Saha-Dasgupta, T. and D. D. Sarma (2001). "Ab initio study of disorder effects on the electronic and magnetic structure of Sr_2FeMoO_6 - art. no. 064408." Physical Review B **64**(6): 4408-+.
- Sakuma, H., T. Taniyama, et al. (2003). "Cation order and magnetic properties of double perovskite Sr_2FeMoO_6 ." Journal of Applied Physics **93**(5): 2816-2819.
- Sakuraba, Y., J. Nakata, et al. (2005). "Huge spin-polarization of L2(1)-ordered CO_2MnSi epitaxial Heusler alloy film." Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **44**: L1100.
- Santiso, J., A. Figueras, et al. (2002). "Thin films of Sr_2FeMoO_6 grown by pulsed laser deposition: preparation and characterization." Surface and Interface Analysis **33**(8): 676-680.
- Scharf, T. and H. U. Krebs (2002). "Influence of inert gas pressure on deposition rate during pulsed laser deposition." **75**: 551.
- Schütz, G., W. Wagner, et al. (1988). Phys. Rev. Lett. **58**: 737.
- Senear, P. (2000). "Thèse de doctorat. Jonctions tunnel à base d'oxydes magnétiques demi-métalliques." Ecole polytechnique.
- Sharma, A., A. Berenov, et al. (2003). "Enhanced intergrain magnetoresistance in bulk Sr_2FeMoO_6 through controlled processing." Applied Physics Letters **83**(12): 2384-2386.
- Shinde, S. R., S. B. Ogale, et al. (2003). "Thin films of double perovskite Sr_2FeMoO_6 : Growth, optimization, and study of the physical and magnetotransport properties of films grown on single-crystalline and polycrystalline $SrTiO_3$ substrates." Journal of Applied Physics **93**(3): 1605-1612.
- Smardz, L. (2002). "Exchange coupling effects in NiO/Co and NiO/permalloy bilayers." J. Magn. Magn. Mater. **240**: 273.
- Smith, H. M. and A. F. Turner (1965). Appl. Opt. **4**: 147.
- Soulen, R. J., J. M. Byers, et al. (1998). "Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact." Science **282**: 85.
- Stoeffler, D. and S. Colis (2006). "Ab initio study of the electronic structure of Sr_2FeMoO_6 double perovskites presenting oxygen vacancies or/and antisite imperfections." Mat. Sci. and Eng. B **126**: 133.
- Szot, Z., W. Speier, et al. (2000). Surf. Sci. **460**: 112.
- T Schauer, L. W., J Hafner, O Kus, E V Pechen, A V Varlashkin, T Kaiser and K F Renk (1998). "Preparation of smooth and films by two-beam excimer laser deposition." Supercond. Sci. Technol. **11**: 270.
- Thole, B. T., P. Carra, et al. (1992). Phys. Rev. Lett. **68**: 1943.
- Tisuan, C.-V. (2000). "Thèse de doctorat. Magnétisme et transport polarisé en spin dans des jonctions tunnel magnétiques. Utilisation du transport tunnel comme sonde

- micromagnétique." Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université Louis Pasteur.
- Trajanovic, Z., S. Choopun, et al. (1997). "Stoichiometry and thickness variation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in pulsed laser deposition with a shadow mask." Appl. Phys. Lett. **70**: 3461.
- Upadhyay, S. K., A. Palanisami, et al. (1998). "Probing ferromagnets with Andreev reflection." Physical Review Letters **81**(15): 3247-3250.
- Venimadhav, A., F. Sher, et al. (2004). "Oxygen assisted deposition of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ thin films on $\text{SrTiO}_3(100)$." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **269**(1): 101-105.
- Viart, N., R. S. Hassan, et al. (2004). "Exchange coupling in $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$ bilayers elaborated by pulsed laser deposition." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **279**(1): 21-26.
- Wang, K. and Y. Sui (2004). "Influence of the modulating interfacial state on $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ powder magnetoresistance properties." Solid State Communications **129**(2): 135-138.
- Wei, X. H., Y. R. Li, et al. (2005). "In situ analysis of lattice relaxation by reflection high-energy electron diffraction." J. Phys. D: Appl. Phys. **38**: 4222.
- Westerburg, W., F. Martin, et al. (2000). "Hall effect of epitaxial double-perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ thin films." Journal of Applied Physics **87**(9): 5040-5042.
- Westerburg, W., D. Reisinger, et al. (2000). "Epitaxy and magnetotransport of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ thin films." Physical Review B **62**(2): R767-R770.
- Willmott, P. R., P. Manoravi, et al. (2000). "Production and characterization of Nd,Cr:GSGG thin film on $\text{Si}(001)$ grown by pulsed laser ablation." Appl. Phys. A **70**: 425.
- Yamamoto, T., J. Liimatainen, et al. (2000). "Novel methods of synthesis and wet-chemical redox analysis for magnetoresistive double-perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -w." Journal of Materials Chemistry **10**(10): 2342-2345.
- Yin, H. Q., J. S. Zhou, et al. (2000). "Grain-boundary room-temperature low-field magnetoresistance in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ films." Journal of Applied Physics **87**(9): 6761-6763.
- Yuan, C. L., Y. Zhu, et al. (2004). "Influence of preparation method on SrMoO_4 impurity content and magnetotransport properties of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ polycrystals." Solid State Communications **129**(9): 551-554.
- Zeng, X., B. Lin, et al. (1999). Phys. Rev. B **59**: 14907.
- Zeng, X., B. Lin, et al. (1999). Surf. Sci. **439**: 95.
- Zutic, I., J. Fabian, et al. (2004). "Spintronics: Fundamentals and applications." Reviews of Modern Physics **76**(2): 323-410.

Couches minces de Sr₂FeMoO₆ élaborées par ablation laser pour des jonctions tunnel magnétiques

Résumé

Lorsque deux couches ferromagnétiques sont séparées par une fine couche isolante (ou semi-conductrice) le transport électronique est autorisé par effet tunnel. Ce type d'empilement, qui est appelé jonction tunnel magnétique, est très prometteur au niveau des applications. La magnétorésistance observée est alors appelée magnétorésistance tunnel. La magnétorésistance tunnel est liée à la polarisation en spin des électrodes, c'est-à-dire qu'elle est liée à l'asymétrie des densités d'états des électrodes au niveau de Fermi pour les deux directions de spin. Une solution pour avoir une polarisation plus importante et par conséquent une magnétorésistance élevée est d'utiliser des oxydes ferromagnétiques à caractère demi-métallique, pour lesquels le niveau de Fermi passe au cœur d'une bande d'énergie dans l'une des directions de spin et passe par un gap d'énergie dans l'autre direction. L'enjeu est d'obtenir un demi-métal à température ambiante.

Nous nous sommes intéressés au demi-métal double pérovskite Sr₂FeMoO₆, matériau qui offre une température de Curie relativement élevée, et qui est donc potentiellement demi-métallique à température ambiante. La synthèse sous forme de poudre et le dépôt en couches minces par ablation laser de ce matériau sont étudiés grâce à différentes techniques. Enfin, des jonctions tunnel magnétiques à base de Sr₂FeMoO₆ sont élaborées et les propriétés de transport sont examinées.

Sr₂FeMoO₆ thin films deposited by pulsed laser deposition for magnetic tunnel junctions

Abstract

When two ferromagnetic layers are separated by a thin insulator (or semiconductor), the electronic transport is enabled by tunnelling. This type of stack, called magnetic tunnel junction, is very promising for applications. The magnetoresistance observed in this case is called tunnel magnetoresistance. It is related to the spin polarization of the electrodes, in other words to the asymmetry of the density of states of the electrodes at Fermi energy for the two spin directions. A solution to obtain a higher spin polarization and thus a high magnetoresistance is to use half-metallic ferromagnetic oxides, for which the Fermi energy crosses an energy band for one spin direction and a band gap for the other direction. The challenge is to obtain a half-metal at room temperature.

We focus on the half-metal double perovskite Sr₂FeMoO₆, which offers a relatively high Curie temperature, and is therefore potentially half-metallic at room temperature. The powder synthesis and the thin film deposition by pulsed laser deposition are studied using various techniques. Finally, magnetic tunnel junctions based on Sr₂FeMoO₆ are grown and the transport properties are examined.

Discipline

Physique de la matière condensée

Mots clés

Ablation laser, demi-métal, épitaxie, multicouches, jonction tunnel magnétique

Laboratoire

Groupe des Matériaux Inorganiques

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (UMR 7504 du CNRS)

23 rue du Loess, 67034 Strasbourg, France