





**THÈSE DE DOCTORAT**

Présentée par

**Rodaina SAYED HASSAN**

Pour obtenir le grade de

**Docteur en physique de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I**

Spécialité : Physique de la matière condensée

**Intérêt du ferrite de cobalt dans les dispositifs magnétorésistifs:  
Etude structurale et magnétique de bicouches  $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$   
élaborées par ablation laser**

Soutenue le 17 Novembre 2006

devant le jury composé de :

Rapporteur interne	Pr. A. DINIA	Université Louis Pasteur, Strasbourg
Rapporteurs externes	Dr. J. F. BOBO	CNRS-ONERA, Toulouse
	Dr. P. TAILHADES	Université Paul Sabatier, Toulouse
Examineurs	Dr. N. VIART	Université Louis Pasteur, Strasbourg
	Dr. C. MENY	CNRS-IPCMS, Strasbourg
Directeur de thèse	Dr. G. POURROY	Université Louis Pasteur, Strasbourg
Invité	Pr. M. ZOAETER	Université Libanaise, Beyrouth



*A mes parents*

*A mes sœurs, A mes frères*

*A Nader*



## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé à l'institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg dirigé par Marc Drillon au sein de Groupe des Matériaux Inorganiques sous la direction de Geneviève Pourroy. Je commence tout d'abord par les remercier pour leur accueil chaleureux et de m'avoir permis de réaliser ce travail dans d'aussi bonnes conditions.*

*Mes remerciements s'adressent à **Jean François Bobo**, chargé de recherche au CNRS, ONERA Toulouse et **Philippe Tailhades**, directeur de recherche au LCMIE Toulouse de bien vouloir accepter d'être rapporteurs de ce travail. Je souhaite leur témoigner ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont montré à juger ce travail. Je remercie également **Aziz Dinia**, Professeur à l'université Louis Pasteur, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.*

*J'exprime mes sincères remerciements à mon professeur **Mohamad Zoeter**, professeur à l'université Libanaise, qui a accepté de se déplacer du Liban pour pouvoir assister à ma soutenance de thèse ; Je lui adresse toute ma gratitude.*

*J'adresse mes vifs remerciements à ma directrice de thèse, **Geneviève Pourroy**. Je la remercie pour son aide aux niveaux scientifique et sociale, et pour ses nombreux conseils avisés.*

*Je tiens à exprimer toute ma profonde gratitude à **Christian Mény**, pour avoir participé à ce jury d'une part, et pour son aide constant dans les discussions de la partie magnétique de cette thèse d'autre part. Je lui remercie pour sa patience, pour ses moments passés à corriger le manuscrit au mois d'août. J'apprécie sa rigueur et sa sincérité.*

*Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide et la forte implication de **Nathalie Viart**, qui m'a encadrée avec passion durant mon stage de DEA et aussi tout au long de ces trois ans de thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité constante. Je la remercie vivement pour son soutien dans les moments difficiles, son sens de l'orientation, son dynamisme, son enthousiasme qui m'ont motivé à réaliser ce travail. Je voulais lui dire un grand Merci.*

*Je ne saurais oublier de remercier tous mes professeurs de DEA qui m'ont appris de leur savoir faire. Je ne les oublierai jamais.*

*Je remercie tous mes collaborateurs à l'institut, en particulier Corinne Ulhaq de m'avoir appris la préparation des échantillons de MET, pour les belles images réalisées et pour les nombreuses discussions qui ont permis d'interpréter la partie structurale. Je remercie également le père du magnétisme Pierre Panissod pour ses idées et pour les logiciels de simulations magnétiques. Mes remerciements s'adressent à Jean Luc Loison et Gilles Versini, qui ont monté le bâti ablation laser et qui ont été toujours présents pour résoudre les difficultés. Je les remercie pour leur aide, leurs disponibilités et leurs conseils. Je tiens à remercier Jean Pierre Vola, Olivier Crégut et Gauthier Dekyndt d'avoir s'en occuper de réglages électronique, optique et mécanique de l'ablation laser. Je souhaite remercier Fabienne Huber pour les images AFM, Guy Schmerber pour les mesures au réflectométrie, Hervé Bulou pour les simulations théoriques, Sébastien Joulié pour ses conseils concernant la préparation des échantillons MET. Je tiens à remercier également Cédric Leuvry, pour les images MEB, Alain Derory, pour son aide au SQUID et Didier Burger pour le tirage des photos MET.*

*Je souhaite exprimer tous mes sentiments envers mes collaborateurs extérieurs au laboratoire. En particulier à Daniel Chateigner, Professeur et chercheur au Laboratoire CRISMAT, Caen, pour les mesures de texture réalisées avec le diffractomètre 4-cercles. Je le remercie pour son aide efficace et sa grande disponibilité. Je remercie également Dominique Muller, Ingénieur de recherche à InESS, Strasbourg, pour les mesures de NRA. Je souhaite aussi remercier Jan Verbeeck et Gustaaf van Tendeloo du groupe EMAT, université d'Anvers, Belgique pour les mesures effectuées par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons EELS.*

*Evidemment ces années passées au sein de G.M.I. n'auraient pas été sans la bonne humeur et l'extrême gentillesse de l'ensemble des permanents et non permanents du laboratoire. Je le remercie sincèrement : Guillaume Rogez, Silviu Colis, Serge Vilminot, Sylvie Begin, Pierre Rabu, Jean Luc Rehspringer, Sylvie Mainge et Jeannot Stoll.*

*Je souhaite remercier mes collègues du bureau, Aude Demessence, avec laquelle j'ai partagé de bons moments ainsi que des moments difficiles (rédaction), je la remercie pour son bon humeur. Je remercie aussi Rodrigue Mafouana, Nicolas Stenger et tous mes amis thésards : Zineb Klouche, Toufic Jean Daou, Thomas Fix, Herrade Bieber, Morgan Trassin, Youssra Brighazi, Petr Braza, Nassira Chakroune, Abderrahim Elmouakibi, Sylvain Hallynck, Adel Beghidja, Loïc Joly, Julien Venuat, Vincent Vlamincq,...*

*Mes remerciements s'étendent à tous qui m'ont soutenu durant ces trois ans, mes amis en dehors du laboratoire : Amal Bouamer, Tarek Khalil, Ali Gaafar, Raghida et Ziad Damaj, Lwanda Lakiss, Hanan Assaf, Abir Al Majdoub, Noha Samaan, Bassem Mortada, Hussein Mortada, Marwan et Layal Fash, Lamjad Debbichi et surtout ceux que j'ai oublié de citer (qu'ils me pardonnent).*

*Je remercie tout particulièrement ma famille qui a veillé sur moi malgré la distance, j'adresse mes gratitudes à mes parents qui, sans leur encouragement, je n'ai pas pu réaliser ce travail. Ils m'ont soutenu dans mon parcours. Je dirai simplement et en quelques mots que tout a débuté grâce à eux, tout s'est développé grâce à leurs efforts, tout s'est épanoui à côté d'eux et tout a abouti pour eux. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies.*

*Merci à mes sœurs, à mes frères et plus particulièrement à ceux qui ont été présent durant ces trois ans Malak et Nadim, je vous remercie pour votre soutien, de m'avoir assuré, de me supporter dans mes humeurs échangeables durant ces derniers moments.*

*Merci Nader, mon fiancé, pour ton inestimable présence et ton soutien durant toute cette période et plus particulièrement durant la rédaction. T'es resté à coté de moi, tu m'as écouté attentivement, tu m'as aidé quand j'en avais besoin. Je t'adresse mes sincères remerciements.*



# Sommaire



Introduction générale.....	7
----------------------------	---

## Chapitre I : Propriétés magnétiques des couches minces et couplage d'échange

### I.A - Propriétés magnétiques des couches minces

I.A.1 - Introduction.....	13
I.A.2 - Origine de l'ordre magnétique : Interaction d'échange.....	14
I.A.3 - Cycles d'hystérésis.....	15
I.A.4 - Contributions à l'énergie d'un matériau magnétique.....	16
<i>I.A.4.1 - Energie d'interaction Zeeman.....</i>	16
<i>I.A.4.2 - Energie de champ démagnétisant.....</i>	16
<i>I.A.4.3 - Energie magnétocristalline.....</i>	17
<i><u>I.A.4.3.a - Cas de la symétrie cubique.....</u></i>	18
<i><u>I.A.4.3.b - Cas de la symétrie hexagonale (anisotropie uniaxiale).....</u></i>	19
<i>I.A.4.4 - Energie de surface.....</i>	19
<i>I.A.4.5 - Energie magnétoélastique.....</i>	19
I.A.5 - Processus de retournement d'aimantation.....	20
<i>I.A.5.a - Retournement par rotation uniforme (Modèle de Stoner-Wohlfarth)...</i>	20
<i>I.A.5.b - Retournement par déplacement de parois.....</i>	21

### I.B - Couplage d'échange dans des systèmes de couches minces

I.B.1 - Introduction.....	23
I.B.2 - Anisotropie d'échange.....	24
I.B.3 - Modèles décrivant le champ d'échange $H_{ex}$ .....	26
<i>I.B.3.1 - Modèle de Meiklejohn et Bean.....</i>	27
<i>I.B.3.2 - Modèle de Mauri.....</i>	28
<i>I.B.3.3 - Modèle de Malozemoff.....</i>	30
I.B.4 - Couplage perpendiculaire.....	30
I.B.5 - Couplage de Néel (peau d'orange).....	31
I.B.6 - Conclusion.....	32

## Chapitre II : Techniques expérimentales et matériaux utilisés

### II.A - Technique de dépôt: Ablation laser

II.A.1 - Introduction.....	33
II.A.2 - Caractéristique de la technique.....	34
II.A.3 - Absorption de l'énergie laser par la cible et ses conséquences.....	36
II.A.4 - Dépôt sous atmosphère réactive.....	37
II.A.5 - Cristallisation des couches déposées.....	40
II.A.6 - Dispositifs d'ablation utilisés.....	41
<i>II.A.6.a - Dispositif d'ablation n°1.....</i>	<i>41</i>
<i>II.A.6.b - Dispositif d'ablation n°2.....</i>	<i>43</i>

### II.B - Propriétés des substrats utilisés et des matériaux déposés

II.B.1 - Substrats.....	46
<i>II.B.1.a - Silicium Si.....</i>	<i>46</i>
<i>II.B.1.b - Oxyde de Magnésium MgO.....</i>	<i>47</i>
II.B.2 - Matériaux déposés.....	48
<i>II.B.2.a - Alliage fer-cobalt CoFe<sub>2</sub>.....</i>	<i>48</i>
<i>II.B.2.a.i - Structure et croissance.....</i>	<i>48</i>
<i>II.B.2.a.ii - Propriétés magnétiques.....</i>	<i>49</i>
<i>II.B.2.b - Ferrite de cobalt CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.....</i>	<i>50</i>
<i>II.B.2.b.i - Structure et croissance.....</i>	<i>50</i>
<i>II.B.2.b.ii - Propriétés magnétiques.....</i>	<i>51</i>

### II.C - Techniques de caractérisations

II.C.1 - Techniques de caractérisation structurale.....	53
<i>II.C.1.a - Diffraction des rayons X.....</i>	<i>53</i>
<i>II.C.1.a.i - Diffraction symétrique en mode <math>\theta</math>-<math>2\theta</math>.....</i>	<i>54</i>
<i>II.C.1.a.ii - Diffraction en géométrie "rocking-curve".....</i>	<i>54</i>
<i>II.C.1.a.iii - Analyse de la texture par un diffractomètre 4-cercles.....</i>	<i>54</i>
<i>II.C.1.b - Microscopie électronique en transmission (MET).....</i>	<i>56</i>
II.C.2 - Techniques d'analyses de l'état de surface.....	60
<i>II.C.2.a - Microscopie électronique à balayage (MEB).....</i>	<i>60</i>
<i>II.C.2.b - Microscopie à force atomique (AFM).....</i>	<i>61</i>
II.C.3 - Techniques de caractérisation magnétique.....	62
<i>II.C.3.a - Magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM).....</i>	<i>62</i>

<i>II.D.4.b - Magnétomètre à SQUID</i> .....	63
--	----

### **Chapitre III : Elaboration et caractérisation de couches minces de ferrite de cobalt**

<b>III.A - Introduction</b> .....	65
<b>III.B - Influence de la pression en atmosphère oxydante pour des dépôts effectués sous O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub></b> .....	68
<b><u>III.B.1 - Couches de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborées avec le laser XeCl</u></b> .....	68
<b>III.B.1.a - Conditions d'élaboration</b> .....	69
<b>III.B.1.b - Etude structurale</b> .....	69
<i>III.B.1.b.i - Diffraction des rayons X</i> .....	69
<i>III.B.1.b.ii - Microscopie électronique en transmission (MET)</i> .....	72
<b>III.B.1.c - Etat de surface</b> .....	75
<b>III.B.1.d - Etude magnétique</b> .....	78
<b><u>III.B.2 - Couches de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborées avec le laser KrF</u></b> .....	80
<b>III.B.2.a - Conditions d'élaboration</b> .....	81
<b>III.B.2.b - Etude structurale</b> .....	81
<i>III.B.2.b.i - Diffraction des rayons X</i> .....	81
<i>III.B.2.b.ii - Microscopie électronique en transmission (MET)</i> .....	86
<b>III.B.2.c - Etat de surface</b> .....	88
<b>III.B.2.d - Etude magnétique</b> .....	90
<b>III.C - Influence de l'énergie laser sur les propriétés de couches de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> .....	91
<b>III.D - Couches de ferrite de cobalt élaborées avec le laser KrF sous O<sub>2</sub></b> .....	92
<b>III.D.a - Conditions d'élaboration</b> .....	92
<b>III.D.b - Etude structurale</b> .....	93
<b>III.D.c - Etat de surface</b> .....	95
<b>III.D.d - Etude magnétique</b> .....	97
<b>III.E- Influence de la nature du gaz oxydant: comparaison O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub></b> .....	97
<b>III.F- Croissance épitaxiale des couches de ferrite de cobalt</b> .....	98

<b><u>III.F.1- Croissance épitaxiale de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur MgO(111)</u></b> .....	98
<b><u>III.F.2- Croissance épitaxiale de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur MgO(100)</u></b> .....	101
<b>III.G - Conclusion</b> .....	103

**Chapitre IV : Etude du couplage magnétique dans les bicouches  
métal (CoFe<sub>2</sub>)/oxyde (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)**

<b>IV.A - Introduction</b> .....	105
<b>IV.B - Influence du procédé d'élaboration sur les comportements magnétiques des bicouches</b> .....	106
<b><u>IV.B.1 - Bicouches CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub> élaborées sur Si (100)</u></b> .....	106
IV.B.1.a - Conditions d'élaboration.....	106
IV.B.1.b - Etude structurale.....	106
IV.B.1.c - Etude magnétique.....	109
<b><u>IV.B.2 - Bicouches CoFe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborées en discontinu sur Si (100)</u></b> .....	114
IV.B.2.a - Conditions d'élaboration.....	114
IV.B.2.b - Etude structurale.....	115
IV.B.2.c - Etude magnétique.....	120
<b><u>IV.B.3 - Bicouches CoFe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborées en continu sur Si (100)</u></b> .....	123
IV.B.3.a - Conditions d'élaboration.....	123
IV.B.3.b - Etude structurale.....	123
IV.B.3.c - Etude magnétique.....	129
<b><u>IV.B.4 - Bicouches CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>/Ta élaborées sur Si (100) avec le laser KrF</u></b> .....	132
IV.B.4.a - Conditions d'élaboration.....	132
IV.B.4.b - Etude structurale.....	132
IV.B.4.c - Etude magnétique.....	137
<i>IV.B.4.c.i - En fonction de l'épaisseur de CoFe<sub>2</sub></i> .....	137
<i>IV.B.4.c.ii - En fonction de l'épaisseur de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i> .....	140
<b>IV.B.5 - Conclusion</b> .....	143
<b>IV.C - Variation de la nature du couplage magnétique avec la direction de croissance de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> .....	143
<b><u>IV.C.1 - Bicouches CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>/Ta épitaxiées sur MgO (111)</u></b> .....	144

<b>IV.C.1.a - Etude Structurale.....</b>	<b>144</b>
<b>IV.C.1.b - Etude magnétique.....</b>	<b>152</b>
<i>IV.C.1.b.i - En fonction de l'épaisseur de CoFe<sub>2</sub>.....</i>	<i>152</i>
<i>IV.C.1.b.ii - En fonction de l'épaisseur de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.....</i>	<i>156</i>
<b><u>IV.C.2 - Bicouches CoFe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> épitaxiées sur MgO (100).....</u></b>	<b>159</b>
<b>IV.C.2.a - Etude Structurale.....</b>	<b>159</b>
<b>IV.C.2.b - Etude magnétique.....</b>	<b>165</b>
<b>IV.D - Discussion et Conclusion.....</b>	<b>168</b>
<b>Conclusions et perspectives.....</b>	<b>173</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>177</b>
<b>Annexe 1 : Conversion de quelques unités.....</b>	<b>187</b>
<b>Annexe 2 : Publications</b>	



# Introduction générale



Les avancées technologiques durant ces 20 dernières années dans l'élaboration des couches minces et la maîtrise des phénomènes de transport électronique dans la matière ont permis des progrès considérables dans l'élaboration de dispositifs électroniques variés. L'association, au sein d'une structure unique, de matériaux magnétiques d'une part, et de matériaux non magnétiques d'autre part, a permis l'émergence d'une nouvelle génération de composants ainsi que d'une nouvelle discipline : l'électronique de spin dans laquelle le spin de l'électron est pris en compte et constitue un degré de liberté supplémentaire, à côté de sa charge. Il s'agit de combiner l'asymétrie des densités d'états des électrons de spins *up* et *down* des métaux ferromagnétiques avec les propriétés spécifiques des matériaux non magnétiques (conducteur, isolant et semi conducteur). De nombreux phénomènes ont été découverts dans les multicouches, tels que la GMR (Giant Magneto-Resistance), la TMR (Tunnel Magneto-Resistance)... Ces phénomènes sont basés sur la variation de la résistance de la multicouche sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Après cette découverte, plusieurs dispositifs électroniques, basés sur ces deux phénomènes, ont été utilisés dans divers domaines, tel que l'enregistrement magnétique avec les têtes de lecture de disques durs, les capteurs magnétiques et les mémoires électroniques tel que les MRAM (Magnetic Random Acces Memory). Aujourd'hui la quasi-totalité des têtes de disques durs utilise la GMR, ce qui a augmenté de 100 fois la densité de stockage de l'information.

La GMR a été découverte en 1988 dans des multicouches magnétiques métalliques. Ces multicouches magnétiques sont composées au minimum de deux couches ferromagnétiques séparées par une fine couche métallique non magnétique. Les spins *up* et *down* sont diffusés différemment au sein des couches ferromagnétiques et aux interfaces. Les coefficients de diffusion sont liés à l'orientation relative des aimantations des deux couches magnétiques. Par exemple, si on suppose que les électrons sont fortement diffusés par la couche magnétique dont l'aimantation est opposée à la direction de leur spin, nous avons les deux cas suivants : si les aimantations des deux couches magnétiques sont antiparallèles (Fig. Intro.1a), chaque direction de spin est diffusée par une de ces deux couches, ce qui induit une grande résistance. Par contre, si les couches ont une aimantation parallèle (Fig. Intro.1b), les électrons dont la direction de spin est parallèle à l'aimantation des couches, se propagent alors facilement dans les deux couches et la résistance devient faible. Le dispositif présentant les deux cas (Fig. Intro.1) est appelé vanne de spin.

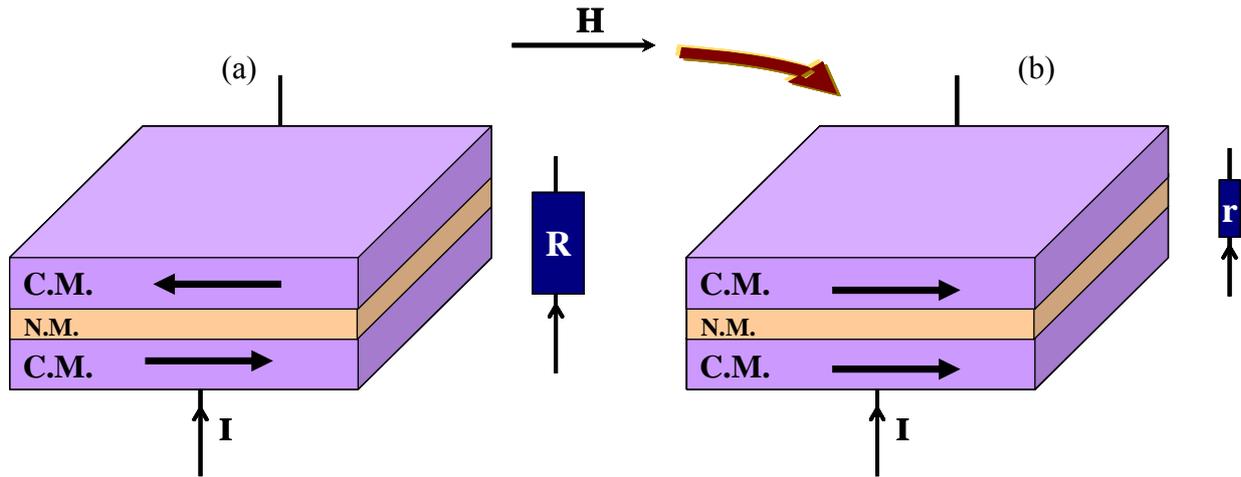


Fig. Intro.1 : Illustration des configurations antiparallèle (a) et parallèle (b) dans un dispositif magnétorésistif.

Le contrôle de l'orientation relative de ces deux couches magnétiques est donc le point essentiel sur lequel repose l'utilisation concrète des dispositifs magnétorésistifs. Ce contrôle est possible si leurs champs de retournement sont différents. Ceci peut se réaliser par durcissement de l'une des couches magnétiques et donc en ajoutant une couche dure qui jouera le rôle d'une couche bloquante (Fig. Intro.2). En effet, par couplage d'échange (cf. Chapitre I) entre la couche bloquante et la couche magnétique bloquée, le champ de retournement de la couche ferromagnétique bloquée "couche dure" devient plus important que celui de la couche ferromagnétique libre "couche douce".

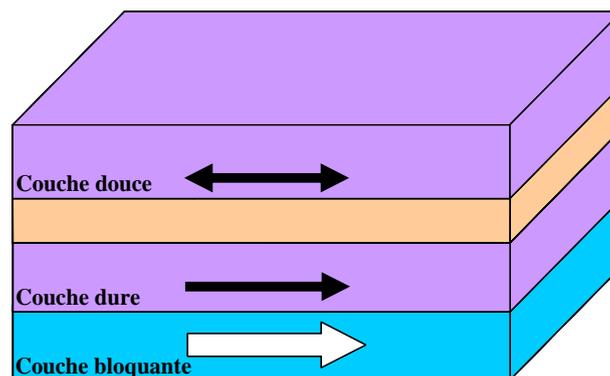


Fig. Intro.2 : Principe de la couche bloquante.

A l'heure actuelle le blocage de l'aimantation de l'une des couches magnétiques est réalisé à l'aide d'une couche antiferromagnétique orientée. Dans les études mentionnées dans la littérature, la couche ferromagnétique est le plus souvent un métal (NiFe, Co, Ni, Fe...) [Khapikov00, Qian98, Lierop02, Lukaszew05, de Araujo02, Ambrose98, Welp03,

*Dimitrov96, Michel98*] ou bien un oxyde [*Kleint98, Ball96, Zaag95, Zaag00*]. La couche bloquante dure est un antiferromagnétique qui peut être un alliage métallique (FeMn, PtMn, NiMn et IrMn...) [*Guo02, Kim02, Oksuzoglu05, Ishi98, Kim01*] ou bien dans la plupart des cas un oxyde. L'avantage de l'oxyde est sa stabilité chimique et sa faible interdiffusion avec la couche ferromagnétique. De plus les oxydes possèdent une grande résistance chimique (oxydation) et mécanique (usure). Des oxydes isolants ont été étudiés et possèdent un autre avantage : le confinement des électrons dans la partie active de la vanne de spin. L'oxyde de nickel a été fréquemment étudié. Sa composition chimique simple facilite son élaboration. De plus, sa température de Néel de 520 K permet une utilisation à température ambiante [*Swagten96, Farrow00, Cowache98, Cheng96, Ball96, Pinarbasi02, Hamakawa96, Hwang98, Xu01*]. D'autres oxydes antiferromagnétiques stables avec une température supérieure à 500 K ont été étudiés tel que  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $T_N = 950$  K) [*Cain87, Sugita98, Kawawake99*]. Ces auteurs ont montré que le champ d'échange était quasi nul pour des épaisseurs inférieures à 50 nm, ce qui ne convient pas pour des applications en électronique de spin. L'utilisation d'orthoferrites antiferromagnétiques comme  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$  [*Carey91*] a été envisagée, mais la conservation de la stœchiométrie de ces matériaux est difficile à basse température.

Le principal inconvénient de l'utilisation d'une couche antiferromagnétique provient du fait que pour obtenir une couche bloquante efficace, il faut orienter les moments de l'antiferromagnétique. Cela ne peut se faire qu'en refroidissant sous champ magnétique l'ensemble de la structure à partir d'une température supérieure à la température de Néel du composé antiferromagnétique. Cette étape de chauffage est évidemment un inconvénient pour des dispositifs électroniques multicouches car elle peut être une source de diffusion entre couches et donc de dégradation de leurs propriétés utiles.

Une autre façon de bloquer l'aimantation de l'une des couches magnétiques est d'utiliser un antiferromagnétique artificiel (AAF). Un AAF est constitué de deux couches de métaux d'épaisseurs différentes, couplées antiferromagnétiquement entre elles par couplage d'échange indirect (type RKKY) au travers d'un espaceur métallique non magnétique. Le couplage d'une structure AAF avec la couche ferromagnétique bloque l'aimantation de celle-ci de la même manière qu'une couche antiferromagnétique. Comme les couches magnétiques ont des épaisseurs différentes, l'AAF (en fait un ferrimagnétique artificiel) possède une aimantation nette non nulle qui permet de définir son orientation par un simple champ magnétique. L'étape de recuit sous champ n'est donc plus nécessaire. Le principal inconvénient de ces AAF est qu'ils sont constitués de plusieurs couches (augmentation du

temps d'élaboration) et que leurs constituants sont des métaux, donc des matériaux sensibles au vieillissement (oxydation). C'est pourquoi, nous proposons dans cette thèse l'utilisation d'un oxyde ferrimagnétique dur, le ferrite de cobalt, comme couche bloquante. Les oxydes ferrimagnétiques possèdent les avantages de l'AAF (aimantation résultante non nulle permettant son orientation sous champ) tout en simplifiant l'architecture du système à réaliser (une seule couche à déposer).

Le ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  possède une température de Curie élevée de l'ordre de 800 K et un fort champ coercitif de l'ordre de 3000 Oe ainsi qu'une forte anisotropie magnétocristalline. Tous ces avantages le rendent intéressant pour des applications en électronique de spin. Des travaux ont été consacrés au couplage magnétique entre le ferrite de cobalt et divers matériaux. Le ferrite de cobalt obtenu des multicouches  $\text{Co}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de Gu et al. [Gu97, Gu98] est amorphe et sans aimantation. Un couplage d'échange de l'ordre de 0,01 erg/cm<sup>2</sup> mesuré à la température ambiante est obtenu dans le système épitaxié  $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [Suzuki96\_1]. Un couplage plus fort de l'ordre de 0,02 erg/cm<sup>2</sup> est obtenu dans la bicouche  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0,16}\text{Fe}_{2,84}\text{O}_4$  épitaxiée sur MgO (100) mais la mesure est effectuée à 5 K [Kleint98]. D'autres équipes [Carey02] ont effectué des mesures de magnétorésistance dans des vannes de spin en utilisant  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  comme couche bloquante. Ils ont observé des valeurs assez élevées, de l'ordre de 12,8% et le champ coercitif mesuré par ces équipes était élevé, de l'ordre de 1500 Oe. Ces valeurs de GMR et de champ coercitif dépendent de la structure du ferrite de cobalt.

L'objectif de notre étude est d'obtenir un ensemble couche bloquante/électrode magnétiquement dure facile à réaliser en utilisant un substrat courant et bon marché. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier le système  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  déposé par ablation laser sur substrat de silicium. La technique de dépôt utilisée permet un bon contrôle de la stœchiométrie du matériau déposé, indispensable dans le cas d'un oxyde complexe tel que  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Le dépôt est fait à basse température ( $\leq 400^\circ\text{C}$ ) pour conserver la compatibilité avec les procédés de dépôt de la microélectronique. L'électrode ferromagnétique choisie est l'alliage fer-cobalt  $\text{CoFe}_2$  qui est un bon polariseur en spin (40%).

Dans un premier temps, le travail effectué a consisté à trouver les conditions optimales d'élaboration du ferrite de cobalt. Une fois ces conditions établies, nous sommes passés à l'étude de son couplage avec  $\text{CoFe}_2$  au sein de bicouches  $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Le manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre contient deux parties. Dans la première nous présentons l'origine des différentes propriétés magnétiques des matériaux. Puis nous exposons les différents termes d'énergie d'un corps magnétique. Ensuite nous discutons les processus de retournement de l'aimantation. Dans la deuxième partie, nous étudions le couplage d'échange dans les systèmes de couches minces. Nous exposons différents modèles théoriques présentés dans la littérature.

Le chapitre 2 est consacré à la présentation de la technique d'ablation laser utilisée pour élaborer les couches de  $\text{CoFe}_2$  et  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Nous discutons d'une manière détaillée les caractéristiques de cette technique, l'effet de la présence de l'atmosphère réactive sur le dépôt des couches. Nous présentons ensuite les deux dispositifs d'ablation laser utilisés pendant cette étude. Les propriétés structurales des substrats utilisés ainsi que les propriétés structurales et magnétiques des matériaux déposés seront exposés dans la deuxième partie. La dernière partie de ce chapitre est dédiée à une présentation brève des différentes techniques utilisées pour caractériser les propriétés structurales et magnétiques ainsi que pour analyser l'état de surface des couches déposées.

Les couches de ferrite de cobalt élaborées avec les deux montages d'ablation laser sont étudiées dans le chapitre 3. Une étude détaillée est réalisée sur les couches de ferrite de cobalt déposées sur un substrat de silicium Si (100). L'influence de l'énergie du laser, de la température de dépôt, de la pression et de la nature de l'atmosphère réactive sur la cristallisation des couches est traitée dans cette étude. Une comparaison avec des couches de ferrite de cobalt épitaxiées sur MgO (111) et MgO (100) est présentée en fin de chapitre.

Dans le dernier chapitre, nous étudions le couplage magnétique dans les bicouches métal/oxyde. Dans la première partie, nous discutons deux paramètres : l'influence de l'ordre de dépôt (oxyde/métal ou métal/oxyde) et des conditions de stabilisation du gaz réactif entre les deux couches dans les bicouches métal/oxyde sur le comportement magnétique obtenu. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'élaboration de bicouches sur MgO et à la comparaison de leurs propriétés avec celles des bicouches élaborées sur silicium.

Des perspectives à moyen et long terme seront présentées en fin de mémoire.



# **Chapitre I**

**Propriétés magnétiques des couches  
minces et couplage d'échange**



## **I.A - Propriétés magnétiques des couches minces**

### **I.A.1 - Introduction**

Les matériaux magnétiques sont classés en plusieurs catégories: diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques.

Les substances diamagnétiques ne comportent que des atomes sans moments. Le diamagnétisme provient de la déformation des orbites électroniques des atomes sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Cette réaction vis-à-vis du champ induit une aimantation faible dans le sens opposé au champ magnétique.

Le paramagnétisme caractérise les matériaux qui comportent des atomes avec des moments orientés indépendamment l'un par rapport à l'autre. En absence de champ magnétique, l'aimantation sur chaque atome fluctue en fonction du temps et est donc nulle. De même, en moyenne à un instant  $t$  donné, la distribution aléatoire des moments sur les atomes donne une aimantation totale nulle. Lorsque le matériau est plongé dans un champ magnétique, l'aimantation tend à s'orienter dans le même sens que celui-ci.

Les autres substances ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique comportent des atomes dont les moments magnétiques sont en forte interaction. L'énergie d'échange entre les atomes voisins (cf. paragraphe I.A.2) est plus importante que l'agitation thermique. Il existe une température critique, au dessus de laquelle l'agitation thermique devient plus importante que l'échange et le matériau devient paramagnétique.

En l'absence de champ magnétique, dans un composé ferromagnétique l'énergie d'échange induit un alignement parallèle des moments et donc ces corps possèdent une aimantation spontanée au-dessous de la température critique appelée température de Curie  $T_c$ . L'arrangement est antiparallèle entre les atomes voisins dans les matériaux antiferromagnétiques. L'aimantation résultante est donc nulle au-dessous de la température critique, température de Néel  $T_N$ .

L'énergie d'échange dans les matériaux ferrimagnétiques, qui sont des antiferromagnétiques non compensés, induit un alignement antiparallèle des moments des atomes voisins mais l'aimantation résultante est non nulle au-dessous de la température de Curie  $T_c$ . Cette aimantation spontanée provient de la nature différente des atomes ou des ions constituant ces matériaux.

### I.A.2 - Origine de l'ordre magnétique : Interaction d'échange

L'interaction d'échange entre atomes voisins et la compétition de celle-ci avec l'agitation thermique sont à l'origine des différentes propriétés magnétiques présentées dans le paragraphe précédent. L'interaction d'échange est d'origine électrostatique et provient de l'interaction coulombienne entre les électrons situés sur des atomes voisins.

Cette interaction est directe. Or, dans des matériaux comme les oxydes, les halogénures et les sulfures, les ions magnétiques sont éloignés les uns des autres, et souvent séparés par des ions diamagnétiques. L'échange direct est alors extrêmement petit et le couplage magnétique est indirect : l'interaction entre les ions magnétiques se fait par l'intermédiaire des électrons des ions diamagnétiques qui les séparent. Plusieurs mécanismes d'interaction indirecte existent :

1- L'interaction de superéchange : Elle existe dans les composés magnétiques isolants dans lesquels les ions magnétiques sont séparés par des ions non magnétiques. Considérons le cas d'oxydes magnétiques, dans lesquels les deux ions magnétiques sont séparés par un atome non magnétique, par exemple l'oxygène. Les ions magnétiques sont situés à une distance telle que les fonctions d'onde des électrons d des atomes ne se recouvrent pas. Dans ce cas, l'interaction d'échange a lieu via l'orbitale 2p de l'oxygène (Fig. I.1)

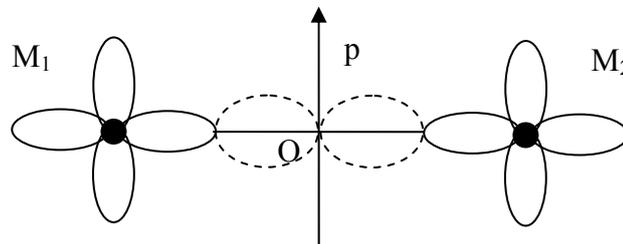


Fig. I.1 : Interaction de superéchange entre deux orbitales d des ions de métal de transition  $M_1$  et  $M_2$  via l'orbitale p de l'oxygène.

Les deux ions magnétiques  $M_1$  et  $M_2$  perturbent les orbitales de l'oxygène (O) : le couplage entre les ions provient de la déformation des orbitales p de l'oxygène. L'énergie liée à la délocalisation des électrons p sur les ions  $M_1$  et  $M_2$  dépend fortement de l'orientation respective des spins des électrons d. Deux configurations sont possibles (Fig. I.2) : si les spins de  $M_1$  et  $M_2$  sont parallèles (Fig. I.2a), seul l'électron p de l'ion O qui a un spin opposé peut se délocaliser. Par contre, si les spins de  $M_1$  et  $M_2$  sont opposés (Fig. I.2b), les deux électrons p de l'oxygène peuvent se délocaliser l'un sur  $M_1$  et l'autre sur  $M_2$ . Cette configuration nécessite un minimum d'énergie et on aura gagné de l'énergie en écartant les orbitales de l'oxygène de spins opposés. Pour cela, l'interaction de superéchange est négative. La valeur

du superéchange dépend de l'angle entre les ions. Elle est d'autant plus grande que celui-ci est proche d'un angle plat.



Fig. I.2 : Configurations possibles de  $M_1$  et  $M_2$ .

2- l'interaction de double échange :

C'est une interaction indirecte entre les ions magnétiques de même nature chimique avec des valences différentes. Elle s'explique par un transfert électronique entre les ions magnétiques via l'orbitale de l'ion diamagnétique. Ce transfert se fait à spin constant, tous les ions ayant des spins parallèles. Cette interaction de double échange est alors ferromagnétique [Vallejo Castaneda\_Thèse06]. On trouve cette interaction dans des oxydes de valence mixte tels que les manganites  $La_{1-x}A_xMn^{3+}_{1-x}Mn^{4+}_xO_3$  [Zener51, de Gennes60].

Après avoir expliqué l'origine des propriétés magnétiques, nous présenterons les caractéristiques de ces matériaux.

### I.A.3 - Cycles d'hystérésis

C'est une caractérisation magnétique expérimentale qui consiste à mesurer la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. Cette variation est irréversible dans le cas des matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

Le cycle d'hystérésis  $M = f(H)$  (Fig. I.3) compte parmi les propriétés essentielles des substances magnétiques. La plupart des applications technologiques sont basées sur les caractéristiques de ce cycle. Il se caractérise par :

- Une aimantation à saturation  $M_s$ . C'est la valeur maximale atteinte par l'aimantation
- Un champ coercitif  $H_c$ . C'est le champ nécessaire pour annuler l'aimantation du matériau. Les matériaux de faible coercitivité sont dits magnétiquement doux et ceux de forte coercitivité sont qualifiés de magnétiquement durs.
- Une aimantation rémanente  $M_r$ . C'est l'aimantation conservée par le matériau à champ nul après saturation.

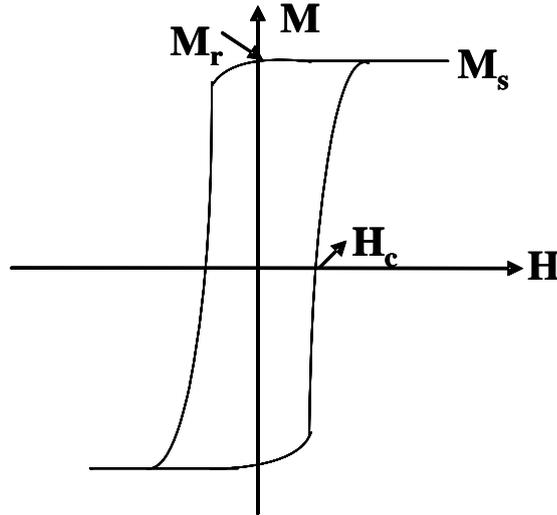


Fig. I.3: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

La forme des cycles d'hystérésis dépend des contributions des différentes énergies magnétiques qui vont être explicitées dans le paragraphe suivant.

#### I.A.4 - Contributions à l'énergie d'un matériau magnétique

L'énergie d'un corps magnétique provient de différentes sources : de l'interaction entre son aimantation et le champ (énergie Zeeman), de sa forme (énergie démagnétisante), de l'environnement des atomes magnétiques (énergie magnétocristalline, énergie de surface) et de la déformation du réseau cristallin (énergie magnétoélastique).

##### I.A.4.1 - Energie d'interaction Zeeman

Pour un corps d'aimantation  $\vec{M}$  placé dans un champ magnétique extérieur  $\vec{H}$ , l'énergie Zeeman est définie comme l'énergie qui tend à aligner cette aimantation dans le sens du champ :

$$\vec{E}_z = -\vec{M} \cdot \vec{H}$$

##### I.A.4.2 - Energie de champ démagnétisant

Lorsqu'un matériau magnétique est placé dans un champ magnétique  $\vec{H}$ , un champ démagnétisant  $\vec{H}_D$  est induit à l'intérieur du matériau pour s'opposer à la formation de pôles magnétiques en surface. Il est orienté dans le sens inverse de l'aimantation. Par conséquent, le champ régnant à l'intérieur du matériau et auquel la matière est effectivement soumise est :

$$H' = H - H_D.$$

Le champ démagnétisant s'écrit:  $\vec{H}_D = -N\vec{M}$  ( $\sum_i N_i = 1$ ) où N est le tenseur de champ démagnétisant et dépend de la forme de l'objet étudié. Dans le cas d'un cylindre très allongé dans lequel l'aimantation est parallèle à l'axe du cylindre, le champ démagnétisant est nul. Dans le cas des couches minces planes dans lesquelles l'épaisseur est faible devant les autres dimensions et l'aimantation est perpendiculaire au plan de la couche  $H_D = -M$ . Par contre si l'aimantation reste dans le plan,  $H_D$  est nul.

L'énergie propre du champ démagnétisant est donnée par l'interaction entre ce champ  $H_D$  et l'aimantation M :

$$\vec{E}_D = -\frac{1}{2}\vec{M}\vec{H}_D = +\frac{N}{2}M^2$$

Cette énergie est proportionnelle au carré de l'aimantation. Cette énergie est à l'origine de l'anisotropie de forme. L'amplitude de l'énergie d'anisotropie de forme dépend directement de la forme de l'échantillon et pas de la structure cristalline.

Sous l'action du champ démagnétisant et pour minimiser l'énergie due aux interactions dipolaires, l'aimantation s'oriente préférentiellement suivant la direction des grandes dimensions. Par exemple, l'aimantation est souvent dans le plan des couches dans le cas d'une couche mince. Si cette aimantation sort du plan cela est dû à un autre type d'anisotropie comme l'anisotropie magnétocristalline.

#### ***I.A.4.3 - Energie magnétocristalline***

Dans un matériau magnétique, la direction de l'aimantation est déterminée par l'énergie d'anisotropie magnétique qui traduit la différence d'énergie libre lorsque l'on change la direction de l'aimantation d'une direction facile (la direction énergétiquement la plus favorable) à une direction difficile (la direction énergétiquement la moins favorable).

Les axes de facile et difficile aimantations sont différenciés par le rapport  $M_r/M_s$  dans le cycle d'hystérésis. Un cycle carré est obtenu lorsqu'on applique le champ le long de l'axe facile. Le rapport  $M_r/M_s$  tend donc vers 1 (Fig. I.4a). Lorsque le champ est appliqué parallèlement à l'axe de difficile aimantation, l'aimantation est tirée par le champ de façon réversible hors de la direction de facile aimantation et le rapport  $M_r/M_s$  tend vers 0 (Fig. I.4b).

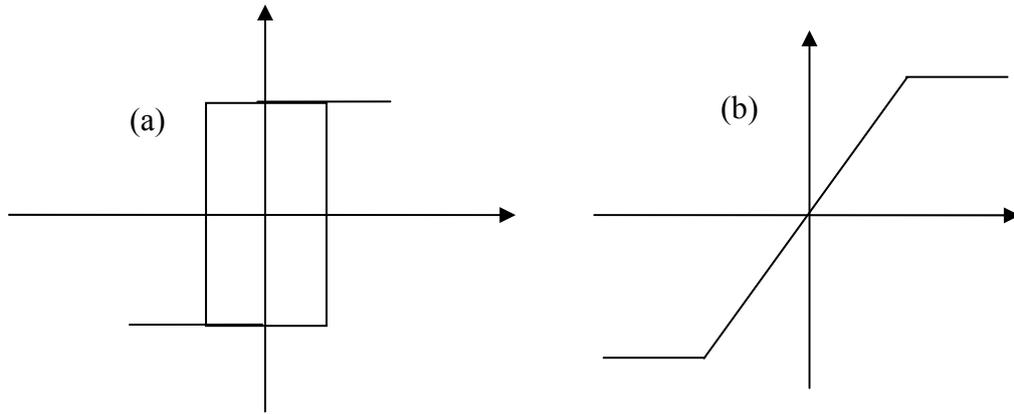


Fig. 1.4 : Représentation schématique des cycles d'hystérésis d'un corps ferromagnétique selon l'axe de facile aimantation (a) et de difficile aimantation (b).

L'énergie d'anisotropie magnétique  $E_{AM}$  gouverne l'ensemble des processus de renversement de l'aimantation dans un matériau. L'origine de l'anisotropie magnétique ne peut pas être expliquée par l'interaction d'échange car cette dernière est invariante lorsqu'on change la direction des moments de spin. Elle s'explique par la symétrie de l'environnement local des atomes magnétiques qui impose une ou des directions privilégiées pour le moment magnétique. Les orbitales atomiques perturbées par l'entourage ionique, sont liées au réseau, par l'intermédiaire du couplage spin-orbite. Elle traduit l'influence de la structure cristallographique sur les propriétés magnétiques des couches.

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline est caractérisée en termes de constantes phénoménologiques  $K$ . Ces constantes, qui peuvent être déterminées à partir de mesures macroscopiques (couple magnétique, mesures d'aimantation), peuvent être déduites théoriquement de calculs qui consistent à déterminer la différence de l'énergie totale entre deux directions différentes de l'aimantation. Cette énergie dépend fortement de la structure cristalline. Elle diffère d'une structure cubique à une structure hexagonale. On donne l'expression de l'énergie magnétocristalline pour les cas le plus fréquemment rencontrés.

#### I.A.4.3.a - Cas de la symétrie cubique

L'énergie d'anisotropie du système dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes cristallins :

$$E = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots$$

$K_i$  sont les constantes d'anisotropie, et  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  sont les cosinus directeurs des angles que fait l'aimantation avec les axes du cristal.  $K_2$  est plus faible que  $K_1$ . Les directions  $\langle 100 \rangle$  et

$\langle 111 \rangle$  sont respectivement les directions de facile aimantation et de difficile aimantation pour le fer. Ses constantes d'anisotropies  $K_1$  et  $K_2$  sont données respectivement par  $4,2 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$  et  $1,5 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$  [Kittel98, p. 423]. Pour le nickel, les directions  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  sont respectivement les directions de facile et de difficile aimantation et ses constantes sont  $-4,5 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$  et  $2,3 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$ .

#### **I.A.4.3.b - Cas de la symétrie hexagonale (anisotropie uniaxiale)**

Dans une première approximation, l'énergie d'anisotropie ne dépend que de l'angle  $\theta$  entre l'aimantation et l'axe sénaire (axe de l'hexagone). Elle est donnée par:

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$$

Dans le cas du cobalt, l'axe facile est l'axe de l'hexagone et l'axe difficile est dans le plan de base. Les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  sont données respectivement par  $4,1 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$  et  $1,0 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$  [Kittel98, p. 423].

#### **I.A.4.4 - Energie de surface**

Une autre contribution d'anisotropie présente dans les couches minces est l'anisotropie de surface. Elle provient de la différence de l'environnement local des atomes à la surface par rapport à ceux qui se trouvent dans le volume. La symétrie cristalline en surface est brisée. Cet effet peut devenir prépondérant quand l'épaisseur de la couche est petite devant les autres dimensions.

L'énergie de surface est donnée par :

$$E_s = K_s \cos^2 \theta$$

avec  $\theta$  l'angle entre le vecteur aimantation et la perpendiculaire à la surface et  $K_s$  la constante d'anisotropie de surface. Si  $K_s > 0$ , l'aimantation a tendance à s'orienter dans le plan tangent à la surface et si  $K_s$  est négatif, l'aimantation a tendance à s'orienter perpendiculairement à la surface.

#### **I.A.4.5 - Energie magnétoélastique**

L'énergie magnétoélastique provient de la magnétostriction. La magnétostriction est la déformation spontanée du réseau sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Il provient d'un couplage entre les propriétés magnétiques et mécaniques au sein du matériau.

Comme l'énergie d'interaction entre les atomes magnétiques dépend de la direction de leurs moments, la distance d'équilibre entre deux atomes en dépend également, ce qui induit un

couplage anisotrope entre les atomes magnétiques. C'est l'origine microscopique de la magnétostriction [Herpin68, p 357].

La magnétostriction linéaire  $\lambda$  est définie comme la variation relative de la longueur  $l$ , lorsque le matériau est aimanté à saturation à partir d'un état désaimanté. Le matériau peut s'allonger ( $\lambda > 0$ , cas du fer) ou se contracter ( $\lambda < 0$  cas du nickel).

Réciproquement, les contraintes mécaniques (tension ou compression) peuvent faire évoluer l'état magnétique du matériau en modifiant la direction de l'aimantation. Cette déformation se produit souvent dans le cas des couches minces. Elle provient du désaccord de paramètre de maille entre la couche et le substrat.

Considérons un système soumis à une contrainte  $\sigma$ . Soit  $\lambda$  la constante de magnétostriction linéaire suivant la direction de la contrainte. L'anisotropie magnétique induite par cette contrainte est égale à  $K_\sigma = 3/2 \lambda \sigma$ . L'énergie magnétoélastique est alors donnée par :

$$E_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda \sigma \cos^2 \psi$$

avec  $\psi$  l'angle entre la contrainte et l'aimantation.

### I.A.5 - Processus de retournement d'aimantation

#### I.A.5.a - Retournement par rotation uniforme (Modèle de Stoner-Wohlfarth)

Le retournement de l'aimantation dans un matériau magnétique peut s'effectuer de façon complexe. Le modèle le plus simple a été développé par Stoner-Wohlfarth. Il considère une rotation uniforme des moments magnétiques du système.

Considérons le cas où l'énergie totale est la somme de l'énergie Zeeman, de l'énergie démagnétisante et de l'énergie magnétocristalline:

$$E = -\mu_0 M_s H \cos(\varphi - \theta) + \frac{1}{2} \mu_0 (N_{//} M_s^2 + (N_{//} - N_{\perp}) M_s^2 \sin^2\theta) + K_1 \sin^2\theta.$$

$\theta$  est l'angle entre l'axe de facile aimantation et l'aimantation,  $\varphi$  l'angle entre l'axe de facile aimantation et le champ appliqué et  $N_{//}$ ,  $N_{\perp}$  les coefficients du champ démagnétisant parallèle et perpendiculaire à l'axe facile.

Les conditions d'équilibre stable, correspondant à une configuration  $[\varphi, \theta]$  donnée, s'obtiennent en minimisant l'énergie totale. Elles sont données par :

$$dE/d\theta = \mu_0 M_s H \sin(\theta - \varphi) + 2K' \sin 2\theta = 0$$

et  $d^2E/d^2\theta = \mu_0 M_s H \cos(\theta - \varphi) + 2K' \cos 2\theta > 0$  avec  $K' = K_1 + \mu_0 (N_{//} - N_{\perp}) M_s^2/2$ .

Les valeurs du minimum d'énergie sont déterminées en fonction du sens d'application du champ ( $\varphi$  peut varier entre 0 et  $\pi$ ) et de sa valeur. Le renversement de l'aimantation provient de la disparition de la barrière d'énergie entre l'état occupé et l'état d'énergie minimale. A  $\varphi=\pi$ , l'aimantation passe à son état le plus stable ( $\theta = \pi$ ) lorsque le champ appliqué  $H=2K'/\mu_0M_s$  est égal au champ d'anisotropie.

#### ***1.A.5.b - Retournement par déplacement de parois***

Dans les matériaux magnétiques, l'aimantation peut se retourner par nucléation et propagation des domaines magnétiques.

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, les matériaux ferromagnétiques possèdent une aimantation spontanée au-dessous de  $T_c$ . Pourtant, ces matériaux se présentent généralement dans un état désaimanté, d'aimantation globale nulle. Pierre Weiss en 1907 a introduit la notion de domaines magnétiques pour expliquer cette incompatibilité apparente entre l'existence d'un arrangement ordonné des moments magnétiques et une aimantation nulle. Il a supposé que ces matériaux se subdivisent en volumes élémentaires appelés domaines de Weiss. Chaque domaine possède une aimantation spontanée, mais d'un domaine à l'autre, l'aimantation n'a pas la même direction, de sorte qu'au niveau macroscopique, l'aimantation est nulle en l'absence de champ magnétique. Cette subdivision en domaines magnétiques résulte d'une minimisation de l'énergie démagnétisante. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, il y a des domaines énergétiquement favorisés et d'autres défavorisés. Ces derniers disparaissent progressivement par déplacement des parois. Ces domaines magnétiques sont séparés par des zones de transition appelées parois de Bloch. L'orientation des spins passe progressivement de celle d'un domaine à celle d'un domaine adjacent à travers ces parois.

Le déplacement des parois peut être bloqué par la présence de défauts. Un matériau qui ne comporte pas beaucoup de défauts, atteint son aimantation à saturation à faible champ. En effet, le retournement de l'aimantation, qui s'effectue par nucléation, ne rencontre pas d'obstacles. Le matériau est alors un matériau magnétiquement doux. Au contraire, s'il y a beaucoup de défauts, l'aimantation croît plus lentement en fonction du champ appliqué, ce matériau est dit dur.

Considérons le cas d'un matériau magnétique avec une anisotropie uniaxiale. Les domaines adjacents sont orientés antiparallèlement et les parois qui les séparent sont appelées "parois à 180°". La largeur des parois et leur énergie résultent d'une compétition entre l'énergie d'échange et l'énergie magnétocristalline. L'énergie d'échange contribue à aligner

les moments magnétiques voisins et l'énergie magnétocristalline tend à orienter les moments dans le sens de l'axe facile.

L'énergie par unité de surface de la paroi est donnée par la relation  $\sigma_p = 2\pi (KJS^2/a)^{1/2}$  dans laquelle  $K$  est la constante d'anisotropie,  $J$  la constante d'échange,  $S$  le spin et  $a$  le paramètre de maille [Kittel98, p.425]. L'énergie des parois est de l'ordre de 0,03 erg/cm<sup>2</sup> pour le fer et de 0,08 erg/cm<sup>2</sup> pour le cobalt [Iordache\_Thèse03].

La largeur de paroi est égale à  $\delta = \pi (J/K)^{1/2}$ . Une paroi étroite (Fig. I.5a) est obtenue si l'énergie magnétocristalline est dominante par rapport à l'énergie d'échange. Dans ce cas, les deux domaines voisins se trouvent en contact direct l'un avec l'autre et les spins des atomes situés à la frontière font deux à deux un angle important.

Une paroi large est obtenue dans le cas où l'énergie d'échange est plus élevée que l'énergie magnétocristalline. Elle peut contenir plusieurs plans atomiques. La transition angulaire des aimantations entre domaines voisins a lieu sur un très grand nombre d'atomes de sorte que l'angle entre deux moments adjacents est très faible (Fig. I.5b). L'épaisseur de paroi pour le fer est de l'ordre de 40 nm, et celle pour le cobalt est de l'ordre de 15 nm [Iordache\_Thèse03].

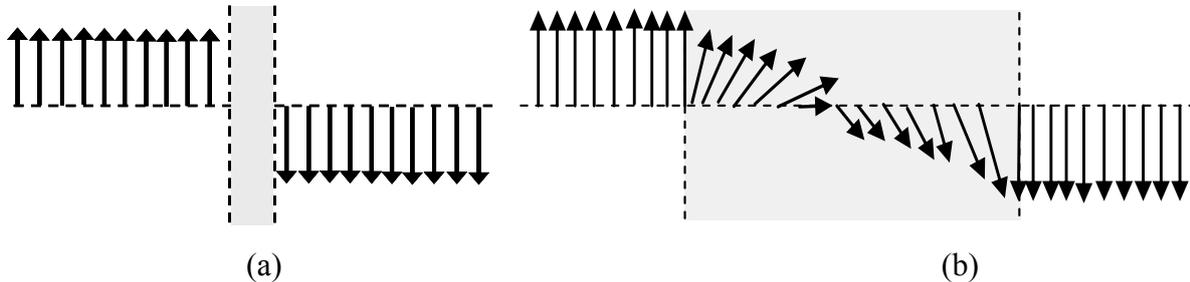


Fig. I.5: Parois étroites (a) et parois larges (b).

Dans le cas d'une couche mince, l'aimantation s'oriente dans le plan de la couche à cause du champ démagnétisant. Considérons le cas d'une couche qui présente des parois à 180°. Deux sortes de retournement des moments d'une paroi à l'autre sont possibles. Les moments magnétiques tournent progressivement en sortant du plan de la couche en laissant apparaître des pôles magnétiques à la surface de la couche : c'est la paroi de Bloch. Au milieu de cette paroi, les moments sont perpendiculaires au plan de la couche (Fig. I.6a). Ce type de paroi est favorable énergétiquement lorsque l'épaisseur de la couche est grande devant la largeur de la paroi. Tandis que si le film est suffisamment mince et son épaisseur faible devant la largeur de la paroi, les moments tournent progressivement en restant dans le plan de la

couche et sans apparition de pôles magnétiques à la surface : c'est le cas de la paroi de Néel (Fig. I.6b).

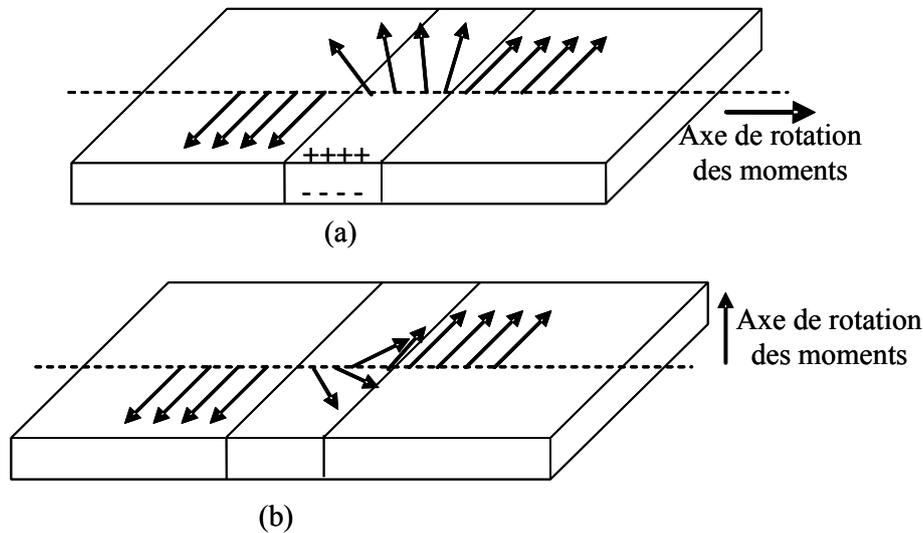


Fig. I.6: (a) Paroi de Bloch : l'axe de rotation est dans le plan de la couche, (b) paroi de Néel : l'axe de rotation est perpendiculaire au plan de la couche.

Après avoir présenté les propriétés magnétiques dans les matériaux massifs ou en couches minces, la deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude du couplage magnétique dans les systèmes constitués de couches minces.

## **I.B - Couplage d'échange dans des systèmes constitués de couches minces**

### **I.B.1 - Introduction**

De nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été consacrés au couplage magnétique entre des couches minces, et plus particulièrement à l'anisotropie d'échange provenant de ce couplage. Le couplage d'échange est utilisé dans les dispositifs magnétorésistifs. Il est nécessaire pour obtenir une configuration parallèle et antiparallèle par durcissement de l'une des deux couches magnétiques (cf. Introduction générale). L'effet des propriétés structurales sur le couplage d'échange a motivé de nombreuses études sur l'élaboration et la croissance des couches.

Cette partie sera consacrée à une description de l'anisotropie d'échange et de quelques modèles théoriques concernant le couplage interfacial dans le système ferromagnétique/antiferromagnétique. Ces modèles montrent l'influence de la structure

magnétique et de la morphologie de l'interface, ainsi que celle de la structure magnétique de la couche antiferromagnétique sur le couplage interfacial.

### I.B.2 - Anisotropie d'échange

L'anisotropie d'échange est associée au couplage d'échange. Elle a été découverte il y a 50 ans par Meiklejohn et Bean [Meiklejohn56] sur des particules de cobalt partiellement oxydées en CoO (antiferromagnétique) sur la surface. Cette anisotropie a été observée par la suite dans plusieurs systèmes ferromagnétique (FM)/antiferromagnétique (AFM). Elle se caractérise par un décalage du cycle d'hystérésis de la couche FM le long de l'axe du champ magnétique appliqué. Ce décalage est appelé champ d'échange  $H_{ex}$ . Elle peut aussi se manifester par une augmentation du champ coercitif de la couche ferromagnétique (Fig. I.7).

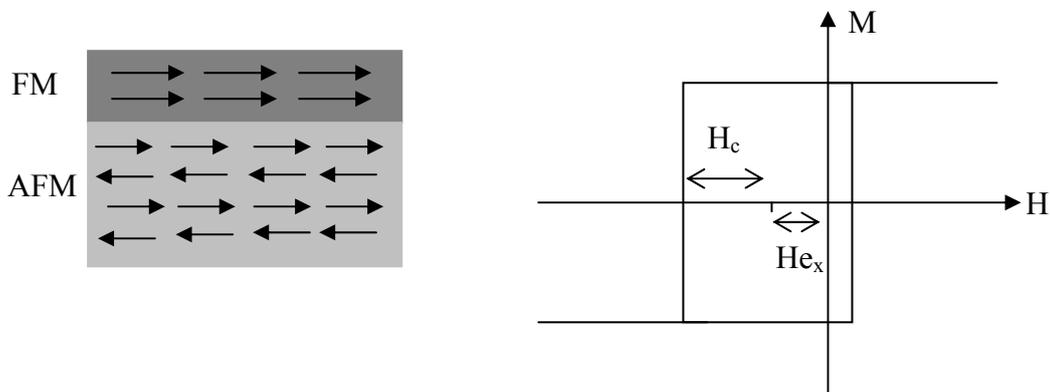


Fig. I.7: Cycle d'hystérésis d'une couche ferromagnétique couplée à une couche antiferromagnétique.

Le couplage d'échange a été étudié dans d'autres types d'interfaces AFM-ferrimagnétique [Zaag95] et ferrimagnétique-FM [Cain90].

Dans cette partie, nous présentons le couplage interfacial pour le système le plus fréquemment étudié, le système ferromagnétique (FM)/ antiferromagnétique (AFM). Nous discuterons ensuite le couplage dans le système ferromagnétique (FM)/ferrimagnétique, objet de notre travail.

Le couplage interfacial varie avec la température. Il disparaît à une température  $T_b$  appelée température de blocage. Cette température est inférieure à  $T_N$  (température de Néel de la couche antiferromagnétique) dans le système FM/AFM et inférieure à  $T_c$  (température de Curie dans la couche ferrimagnétique) dans le système FM/ferrimagnétique. A partir de  $T_b$

l'agitation thermique devient plus importante que le couplage interfacial et la couche antiferromagnétique ou ferrimagnétique commence à s'orienter aléatoirement.

Le couplage interfacial dans le système FM/AFM a été décrit par Noguès et al. [Noguès99\_1] d'une façon simple (Fig. I.8) :

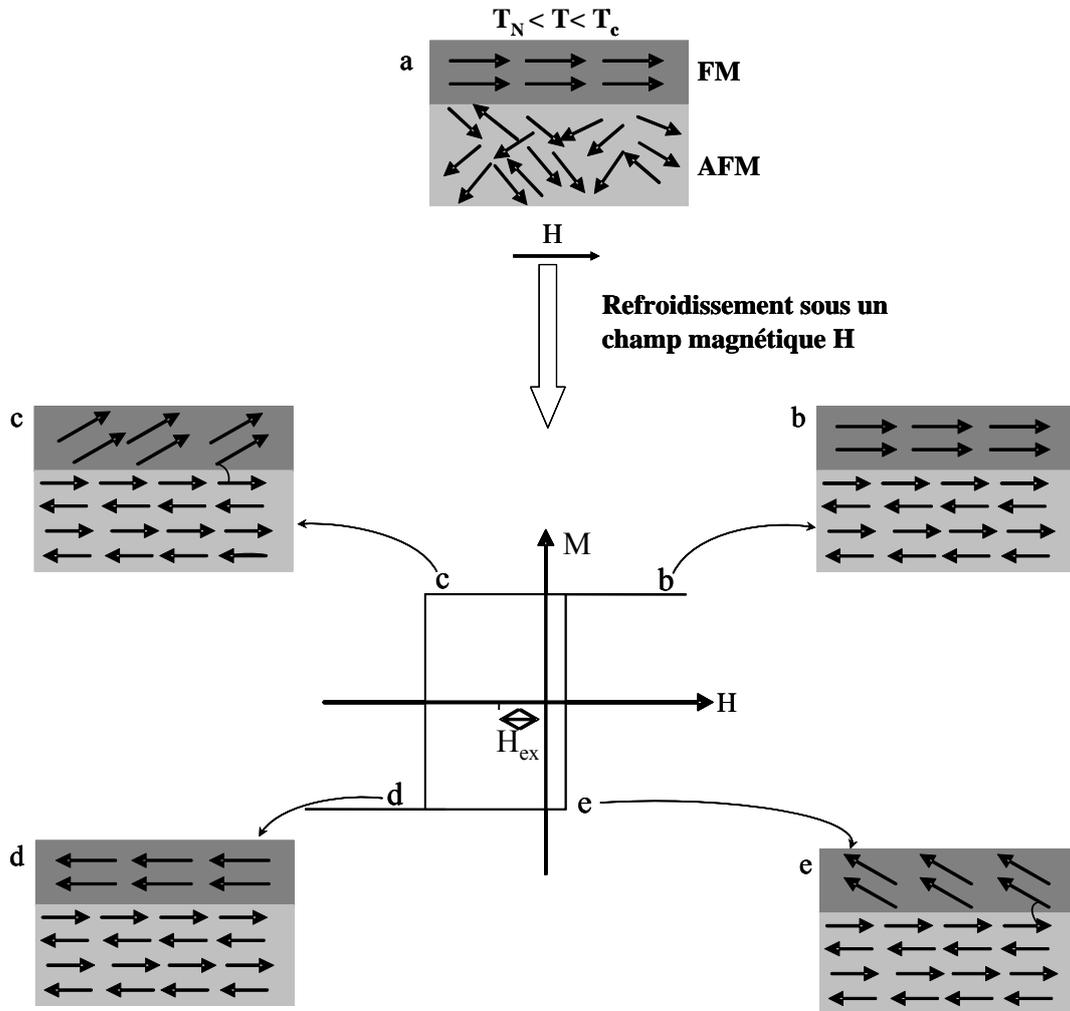


Fig. I.8 : Couplage magnétique dans le système FM/AFM décrit par Noguès et al.

[Noguès99\_1].

- (a) à une température  $T$  comprise entre  $T_N$  et  $T_c$ , les spins de la couche AFM sont distribués aléatoirement et ceux de la couche FM sont alignés. Cet état du système donne un couplage magnétique nul. L'apparition de ce couplage nécessite la mise en ordre magnétique de la couche antiferromagnétique. Ceci est réalisable par refroidissement sous champ à partir de  $T_N$ .
- (b) le refroidissement, ainsi que le couplage interfacial, entraîne un arrangement des spins de l'AFM de façon qu'à l'interface, ils prennent la même direction que les spins

de la couche FM. Les autres spins de l'AFM s'ordonnent de façon que l'aimantation totale soit nulle.

- (c) quand le champ est inversé, les spins de la couche FM commencent à tourner, les spins de la couche AFM ne changent pas si l'anisotropie de la couche AFM est suffisante. Un couple microscopique provenant du couplage interfacial est imposé par la couche AFM sur les spins de la couche FM pour garder ceux-ci dans leurs positions initiales. Les spins FM possèdent donc une seule configuration stable, l'anisotropie est devenue unidirectionnelle. En conséquence, le renversement complet de la couche FM nécessite un champ très important afin de compenser le couple microscopique.
- (d) le champ magnétique est suffisamment fort pour aligner la couche FM dans le sens opposé à sa position initiale.
- (e) lorsqu'on inverse de nouveau le champ, le couple microscopique exercé par la couche AFM force les spins de la couche FM à se retourner pour une valeur de champ faible.

Le cycle d'hystérésis obtenu est alors décalé vers les champs négatifs. Ce décalage est toujours négatif quelle que soit la nature du couplage microscopique : ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Le couplage dans le système FM/ferrimagnétique est comparable avec le couplage FM/AFM. La différence majeure provient du fait que l'aimantation macroscopique de la couche ferrimagnétique définit une direction de référence. Cette direction de référence permet de déterminer le signe du couplage entre la couche ferromagnétique et la couche ferrimagnétique : le décalage de cycle mineur de la couche ferromagnétique vers les champs négatifs montre un couplage ferromagnétique entre l'aimantation de la couche FM et l'aimantation macroscopique de la couche ferrimagnétique, tandis qu'un décalage vers les champs positifs est observé si ce couplage est antiferromagnétique. De plus, un décalage du cycle de la couche ferromagnétique le long de l'axe de l'aimantation est observé. Il provient du fait que la couche ferrimagnétique possède une aimantation non nulle. Ce décalage n'existe pas dans le système FM/AFM, l'aimantation de la couche AFM étant nulle.

### **I.B.3 - Modèles décrivant le champ d'échange $H_{ex}$**

Nous présentons dans cette partie les principaux modèles qui décrivent le couplage d'échange dans le système FM/AFM. Un modèle simple a été proposé par Meiklejohn et Bean pour calculer  $H_{ex}$ . Les valeurs calculées par ce modèle sont plus faibles que celles obtenues expérimentalement. Cela a poussé d'autres auteurs à développer des modèles plus complexes

en introduisant des parois magnétiques dans la couche antiferromagnétique ou une structure particulière à l'interface. Cette structure est définie par les spins à l'interface. Pour une interface plane, les spins à l'interface peuvent être non compensés ou compensés (Fig. I.9). Une interface compensée est une interface dans laquelle la somme des moments de l'antiferromagnétique à l'interface est nulle. Une interface rugueuse peut aussi être une interface compensée; ce cas sera présenté dans le modèle de Malozemoff.

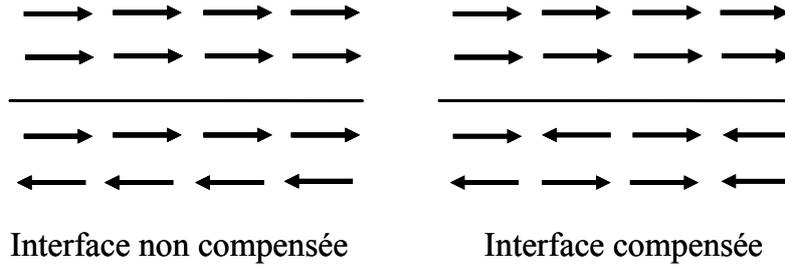


Fig. I.9: Interfaces non compensée et compensée.

### I.B.3.1 - Modèle de Meiklejohn et Bean [Meiklejohn57, Meiklejohn62]

C'est le modèle le plus simple qui décrit le couplage entre deux couches magnétiques séparées par une interface plane. Il considère que chaque couche est formée d'un seul domaine magnétique avec une aimantation  $M_1$  pour la couche ferromagnétique et  $M_2$  pour la couche antiferromagnétique. L'aimantation de ces couches est dans le plan ( $E_D$  est nul) [Kleint98]. L'énergie du système par unité de surface  $A$  est la somme de l'énergie de chaque couche (énergie calculée dans le modèle de Stoner-Wohlfarth (cf. paragraphe I.A.5.a)) et de l'énergie d'interaction interfaciale entre les deux couches:

$$E_M/A = \{d_1 [K_1 \sin^2 \theta_1 - \mu_0 H M_{1s} \cos(\varphi_1 - \theta_1)] + d_2 [K_2 \sin^2 \theta_2 - \mu_0 H M_{2s} \cos(\varphi_2 - \theta_2)]\} - \Gamma \cos[(\varphi_1 - \varphi_2) - (\theta_1 - \theta_2)]$$

avec pour chaque couche  $i$ ,  $K_i$  la constante d'anisotropie uniaxiale,  $H$  le champ magnétique,  $M_{is}$  l'aimantation à saturation,  $d_i$  l'épaisseur de la couche,  $\varphi_i$  l'angle entre l'axe de facile aimantation et le champ magnétique appliqué et  $\theta_i$  l'angle entre l'axe de facile aimantation et l'aimantation de la couche.

La constante de couplage d'échange  $\Gamma$  entre les deux couches s'écrit

$$\Gamma = 2 J S_1 S_2 N/a^2$$

$J$  est la constante d'échange pour chaque liaison à l'interface,  $S_i$  le spin,  $N$  le nombre d'interaction à l'interface et  $a^2$  la surface d'interaction. Si  $\Gamma > 0$ , le couplage interfacial est ferromagnétique, et dans le cas contraire, il est antiferromagnétique.

Dans le système FM/AFM, le refroidissement sous champ de la couche antiferromagnétique ainsi que son couplage avec la couche ferromagnétique impose l'alignement dans le sens du champ, donc  $\varphi_2$  et  $\theta_2$  sont nuls ainsi que  $M_{2s}$ .

L'énergie du système devient:

$$\begin{aligned} E_M/A &= d_1 [K_1 \sin^2 \theta_1 - \mu_0 H M_{1s} \cos(\varphi_1 - \theta_1)] - \Gamma \cos(\varphi_1 - \theta_1) \\ &= d_1 K_1 \sin^2 \theta_1 - d_1 M_{1s} [\mu_0 H + \Gamma/M_{1s} d_1] \cos(\varphi_1 - \theta_1) \\ &= d_1 K_1 \sin^2 \theta_1 - d_1 M_{1s} \mu_0 H \cos(\varphi_1 - \theta_1) - \Gamma \cos(\varphi_1 - \theta_1) \end{aligned}$$

dans laquelle les deux premiers termes correspondent à l'énergie d'une couche ferromagnétique et le troisième est un terme de couplage.

Pour une valeur du champ égale au champ d'échange  $H_{ex} = -\Gamma / \mu_0 d_1 M_{1s}$ , on retrouve la valeur de l'énergie d'une couche ferromagnétique ayant une anisotropie uniaxiale.  $H_{ex}$  est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche ferromagnétique, ce qui est le signe d'un effet de surface.

Ce modèle considère chaque couche, la couche antiferromagnétique ainsi que la couche ferromagnétique, comme un seul domaine magnétique homogène sans faire apparaître l'effet de la distribution de la direction d'aimantation à l'intérieur de couches. De plus, il suppose une interface parfaite entre les deux couches. Or, le champ d'échange observé expérimentalement est de 15 à 100 fois plus faible que celui calculé par ce modèle [Tsang81, Jungblut94, Zaag95, Kleint98], ce qui a nécessité le développement d'autres modèles.

### ***I.B.3.2 - Modèle de Mauri [Mauri87]***

Le modèle de Mauri décrit le couplage dans le système FM/AFM séparé par des interfaces parfaites comme dans le modèle précédent. Cependant, il considère la formation de parois à l'intérieur de la couche antiferromagnétique lors du retournement de la couche ferromagnétique.

Il est illustré dans la figure I.10. Il suppose une couche antiferromagnétique assez épaisse pour contenir des parois parallèlement à l'interface. L'anisotropie de cette couche est uniaxiale suivant l'axe  $z$ . La couche ferromagnétique d'épaisseur  $t_f$  est placée à une distance  $d$  (épaisseur de l'interface) de l'antiferromagnétique.

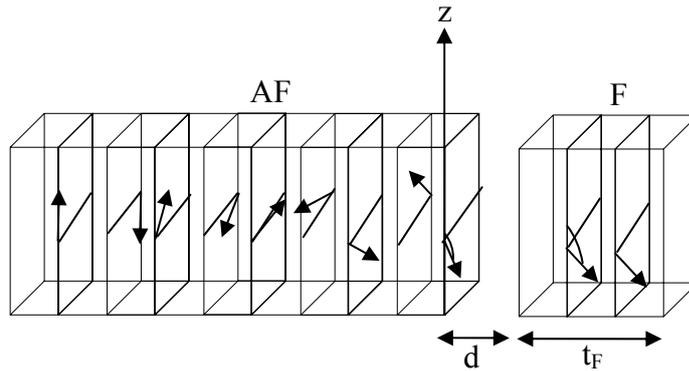


Fig. I.10: Modèle de Mauri.

Deux cas se présentent:

1- Le couplage interfacial est assez fort devant l'anisotropie de la couche antiferromagnétique. Pendant le retournement de la couche ferromagnétique, les moments de la couche antiferromagnétique s'éloignent de leur direction de facile aimantation et effectuent des sauts irréversibles. Ce qui induit un déroulement des parois dans la couche antiferromagnétique et on se retrouve dans une configuration symétrique de la configuration de départ. Le champ coercitif dans la couche ferromagnétique est donc plus grand sans aucun champ de décalage. Cette augmentation de champ coercitif provient du couple exercé en permanence par les moments de la couche AFM sur la couche ferromagnétique.

2- L'anisotropie de la couche antiferromagnétique est plus importante que l'énergie interfaciale. Le champ d'échange est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche ferromagnétique et il est lié directement à l'énergie des parois dans l'antiferromagnétique.

Les champs d'échange ont été calculés dans différents systèmes dans lesquels la couche AFM est assez épaisse pour contenir des parois parallèles. Ces valeurs de  $H_{ex}$  sont en accord avec certains résultats expérimentaux [Qian98, Lin95, Xu01]. Par contre, dans des systèmes comme MnFe/NiFe, la valeur du champ d'échange calculée par ce modèle est 5 fois plus grande que celui mesuré expérimentalement. Dans le même système mais pour une interface moins rugueuse [Tsang81], le champ d'échange est toujours deux fois plus grand. Ceci provient du fait que ce modèle considère une interface parfaitement plane et non compensée. Il écarte les interfaces rugueuses qui sont les plus réalistes et les interfaces compensées en spin observées dans les systèmes polycristallins [Tang99, Michel98] ou même épitaxiés [Kleint98, Zaag96].

**I.B.3.3 - Modèle de Malozemoff** [Malozemoff87, Malozemoff88]

Malozemoff étudie le couplage d'échange interfacial dans un système FM/AFM dans lequel la présence de rugosité favorise une compensation entre les interfaces (Fig. I.11). Ce modèle est plus réaliste car dès qu'un atome se déplace, une surface plane non compensée peut se transformer en une surface compensée, ce qui modifie les interactions.

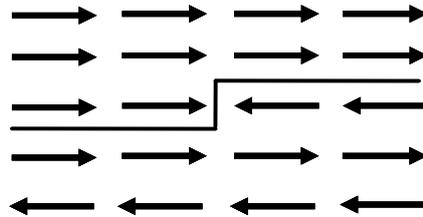


Fig. I.11 : Compensation de la surface par la rugosité pour une surface initialement non compensée.

L'énergie de la couche antiferromagnétique devient minimale par création de domaines magnétiques cohérents séparés par des parois perpendiculaires à l'interface. La structure de l'AFM devient polydomaine. Dans ce modèle, les parois sont créées sous l'effet de la rugosité interfaciale et non pas pendant le retournement de la couche ferromagnétique comme dans le modèle de Mauri. Le champ d'échange est directement proportionnel à l'énergie des parois et il est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche ferromagnétique.

Le champ d'échange a été évalué par ce modèle dans différents systèmes épitaxiés [Lai01, Kleint98, Zaag96] et polycristallins [Zaag95, Mcichel98, Tang99].

**I.B.4 - Couplage perpendiculaire** [Koon97]

Koon présente un modèle qui décrit le couplage d'échange dans le système FM/AFM pour une interface parfaitement plane mais compensée en spin. Il montre par des calculs numériques que l'énergie du système FM/AFM est minimale lorsque les spins de la couche antiferromagnétique à l'interface font un angle de  $90^\circ$  avec les spins de la couche ferromagnétique en l'absence de champ magnétique. Par application d'un champ magnétique, les spins de la couche antiferromagnétique forment des parois parallèles à l'interface en restant perpendiculaire à la couche ferromagnétique.

Le couplage à  $90^\circ$  est observé expérimentalement dans le système NiFe/FeMn par Jungblut et al. [Jungblut94, Jungblut95]. L'influence de la structure à l'interface sur le champ

d'échange dans le système  $\text{FeF}_2/\text{Fe}$  a été étudiée par Noguès et al. [Noguès96, Noguès99\_2]. Un couplage perpendiculaire est observé à 10 K pour une surface non compensée en spins de  $\text{FeF}_2$ . Un fort couplage d'échange colinéaire est obtenu pour une surface totalement compensée en spins de  $\text{FeF}_2$ . Sa valeur augmente en diminuant la rugosité à l'interface. Ces résultats sont contradictoires avec le modèle de Koon.

La première observation directe appliquée à ce modèle est montrée par Ijiri et al. [Ijiri98] dans les multicouches  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$  épitaxiées sur  $\text{MgO}$  (001) pour une surface compensée de  $\text{CoO}$ . Il est observé dans les bicouches  $\text{CoO}/\text{Co}$  par Borchers et al. [Borchers98] et par Fitzsimmons dans le système  $\text{FeF}_2/\text{Fe}$  [Fitzsimmons02].

### I.B.5 - Couplage de Néel (peau d'orange) [Néel62]

Le couplage de Néel entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique est un couplage magnétostatique lié à la topographie des interfaces des couches magnétiques (Fig. I.12).

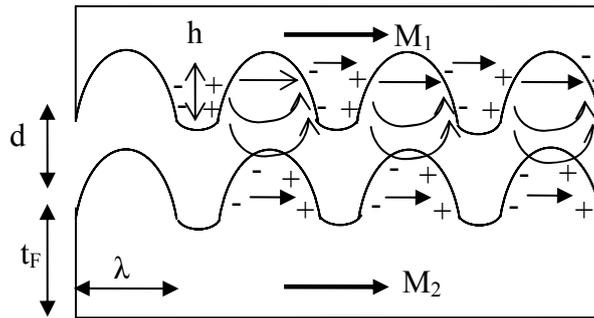


Fig. I.12: Schéma illustrant le couplage peau d'orange.

La rugosité de ces deux couches induit une accumulation de charges magnétiques dans chacune aux endroits pour lesquels le produit scalaire entre le vecteur normal à la surface et le vecteur aimantation n'est pas nul. La formation des dipôles magnétiques due à cette accumulation de charges crée un couplage magnétique entre les deux couches.

Considérons le cas où les épaisseurs des couches magnétiques sont infiniment grandes par rapport à l'épaisseur de la couche séparatrice. La rugosité est régulière de hauteur  $h$  et de période  $\lambda$ . L'énergie du couplage est donnée par :

$$E = (\pi^2 h^2 M_1 M_2 / \sqrt{2} \lambda) e^{-2\pi \sqrt{2} d / \lambda}$$

Cette énergie de couplage dépend de l'épaisseur  $d$  de la couche séparatrice, elle est d'autant plus grande que l'épaisseur est plus faible.

Ce couplage magnétostatique est observé dans des vannes de spins étudiés par Kim et al. [Kim01] et Chopra et al. [Chopra00]. Il diminue en augmentant l'épaisseur de la couche séparatrice de cuivre.

### **I.6 - Conclusion**

Plusieurs modèles ont été développés pour les couplages FM/AFM. En revanche, peu d'études ont été consacrées au couplage ferromagnétique/ferrimagnétique que nous allons aborder dans ce travail de thèse.

# **Chapitre II**

**Techniques expérimentales et  
matériaux utilisés**



Ce chapitre est consacré aux différentes techniques expérimentales utilisées dans notre travail ainsi qu'aux propriétés des substrats utilisés et des matériaux déposés. Nous y exposons en détail la méthode de dépôt par ablation laser avec laquelle nous avons élaboré les couches minces. Nous exposons ensuite brièvement les propriétés structurales des substrats, silicium et oxyde de magnésium, et les propriétés structurales et magnétiques des matériaux déposés, alliage fer-cobalt  $\text{CoFe}_2$  et ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Nous présentons enfin les techniques utilisées pour caractériser les couches déposées telles que la diffraction de rayons X, microscopie électronique à transmission (MET), microscopie électronique à balayage (MEB), le microscope à force atomique (AFM), le Magnétomètre à Gradient de Champ Alternatif (AGFM) et le magnétomètre à SQUID.

## **II.A - Technique de dépôt : Ablation Laser**

### **II.A.1 - Introduction**

L'élaboration de couches minces par voie physique peut être réalisée avec différentes techniques telles que l'épitaxie par jet moléculaire (en anglais Molecular Beam Epitaxy (MBE)), la pulvérisation cathodique (Sputtering) et l'ablation laser (Pulsed Laser Deposition (PLD)). Ces techniques permettent d'obtenir des couches de très bonnes qualités structurales, épitaxiées, avec des propriétés magnétiques intéressantes comme par exemple des cycles d'hystérésis carrés.

Le dépôt par épitaxie par jet moléculaire permet de réaliser des nanostructures de bonne qualité cristallographique et de très faible épaisseur, d'une couche atomique à plusieurs dizaines de couches atomiques. L'inconvénient de cette méthode provient du faible taux de dépôt et de la difficulté à conserver la stœchiométrie des matériaux complexes.

La pulvérisation cathodique est largement utilisée dans les laboratoires pour élaborer des couches minces amorphes, polycristallines et parfois épitaxiées. La difficulté rencontrée par cette méthode d'élaboration est le contrôle du degré d'oxydation dans les films et à nouveau la conservation de la stœchiométrie des matériaux complexes.

L'ablation laser est la technique la mieux adaptée pour élaborer des films d'oxydes complexes comme les supraconducteurs  $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [Gupta90, Chrisey94] car elle conserve la stœchiométrie de la cible. Elle permet de réaliser des films amorphes, polycristallins ou épitaxiés de faibles et grandes épaisseurs (de quelques Angströms à quelques microns).

Nous décrivons dans un premier temps les caractéristiques de l'ablation laser, ses avantages et ses inconvénients. Nous présentons les différents types d'interaction induits par l'arrivée du faisceau laser sur la cible, l'effet de la présence d'une atmosphère réactive sur

l'élaboration des couches minces et l'effet de l'énergie du laser sur la cristallisation de ces couches. Dans la deuxième partie, nous décrivons les dispositifs d'ablation laser utilisés dans notre travail.

### II.A.2 - Caractéristiques de la technique

L'ablation laser consiste à vaporiser par interaction laser-matière, une cible d'un matériau donné avec un faisceau laser à impulsions de très forte intensité ( $10^8$  à  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>). L'impact du faisceau laser sur la cible en modifie la morphologie à la surface. En effet, l'énergie électromagnétique du laser est convertie après absorption, en énergie thermique qui chauffe le matériau et induit une éjection de la matière. Ceci est réalisable si la valeur de la densité d'énergie surfacique est plus élevée qu'une valeur limite appelée "fluence seuil". Cette fluence dépend de la longueur d'onde du laser, de la durée de l'impulsion laser, de la nature de la cible (cible métallique ou cible frittée) et du matériau constituant cette cible.

La vapeur formée au-dessus de la cible interagit elle aussi avec le faisceau laser ce qui augmente l'ionisation des particules éjectées et conduit à l'établissement de l'état plasma. Le plasma laser est engendré perpendiculairement à la surface de la cible, sous la forme d'un panache lumineux (Fig. II.1). Il est constitué de différentes espèces (atomes, molécules, électrons, ions, particules condensées...) que l'on peut collecter sur un substrat placé à quelques centimètres de la cible.

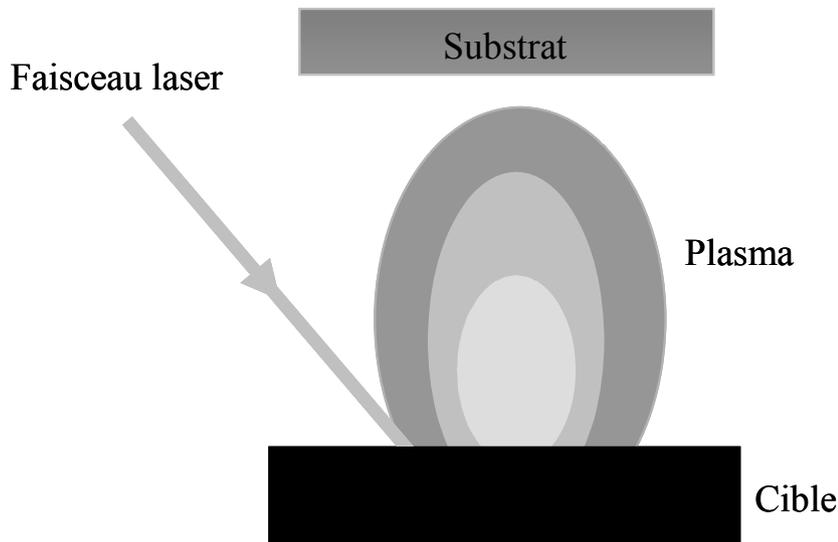


Fig. II.1: Schéma de principe de l'ablation laser.

Les caractéristiques physico-chimiques des dépôts obtenus dépendent des propriétés de la cible irradiée, des conditions d'irradiation (densité d'énergie, longueur d'onde et durée de

l'impulsion laser), de la température du substrat de dépôt et aussi de la nature et de la pression du gaz ambiant.

L'ablation laser se caractérise par :

- 1- Une évaporation congruente des éléments qui permet la conservation de la composition de la cible dans le film déposé.
- 2- Un flux instantané considérable de particules sur le substrat pendant la croissance de la couche (taux de dépôt relativement élevé).
- 3- Une énergie cinétique importante des espèces éjectées de la cible que l'on peut contrôler en jouant sur les paramètres laser.

L'ablation laser, comme toutes les techniques d'élaboration, possède quelques inconvénients : l'inhomogénéité en épaisseur des couches déposées sur une large surface ( $> 1 \text{ cm}^2$ ) et la possible présence des particules condensées (agrégats) dans la couche déposée.

La différence en épaisseur de la couche déposée d'une zone à une autre provient de l'étroite distribution angulaire du plasma. Ce problème peut se résoudre en tournant la cible ou/et le substrat [Panzner96] ou en déplaçant le faisceau laser sur une cible fixe.

La formation et le dépôt d'agrégats restent un phénomène plus difficile à contrôler. Deux facteurs macroscopiques jouent un rôle prépondérant dans l'éjection des particules. Le premier est la densité de la cible : plus la cible est dense et moins l'éjection d'agrégats est observée. Le second est l'état de surface de la cible (rugosité) qui modifie les propriétés thermiques de la surface. L'interaction laser-matière avec la surface de la cible provoquent des défauts sur cette dernière (Fig. II.2), la surface devient donc rugueuse et provoque un phénomène d'exfoliation (Fig. II.3).

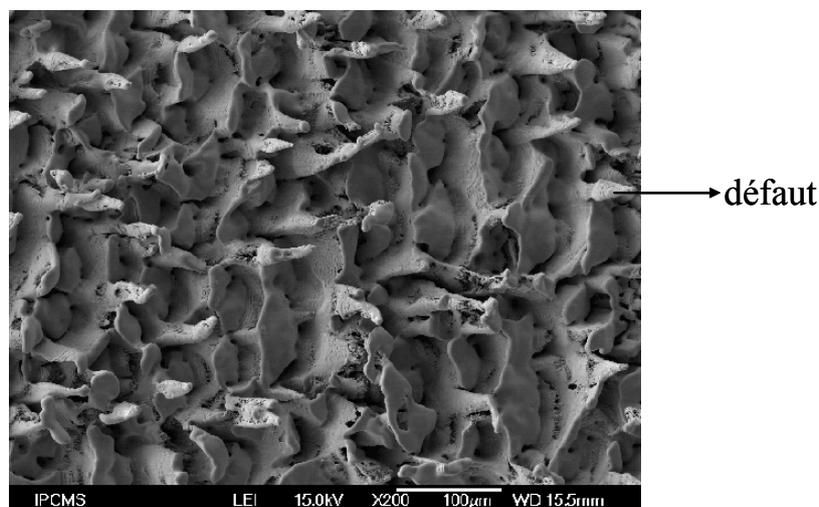


Fig. II.2: Surface rugueuse d'une cible de  $\text{CoFe}_2$  après son interaction avec le laser KrF.

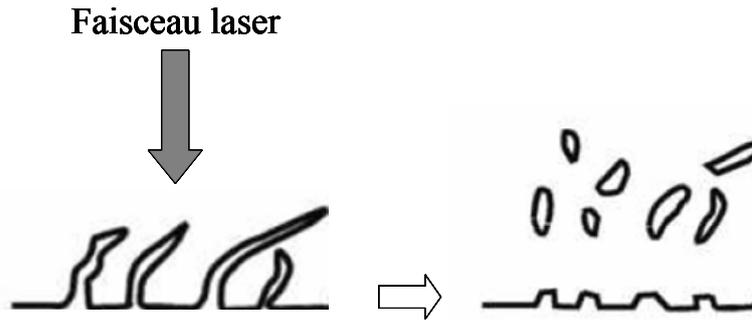


Fig. II.3 : Effet de la rugosité de la cible sur l'éjection des agrégats.

Plusieurs solutions sont envisagées afin de diminuer la densité d'agrégats sur les couches minces élaborées :

- 1- Corroder la cible d'une manière aussi régulière que possible en éloignant les points d'impact des tirs lasers consécutifs. Ceci est réalisable par rotation de la cible ou bien par déplacement du faisceau laser sur cette cible.
- 2- Diminuer l'énergie des impulsions laser.
- 3- Dans le cas de cibles frittées, augmenter la densité des cibles.
- 4- Dans le cas de cibles métalliques, éliminer les importantes dégradations de surface provoquées par l'ablation, par un polissage mécanique des cibles entre deux dépôts.

Après avoir présenté les caractéristiques de l'ablation laser, nous étudions les différents processus d'interactions qui entrent en jeu dans l'élaboration de couches minces.

### II.A.3 - Absorption de l'énergie laser par la cible et ses conséquences

Le phénomène d'ablation laser comporte trois éléments essentiels : laser, cible et plasma. Le processus d'ablation s'effectue par trois types d'interactions : laser-cible, laser-plasma et plasma-cible. L'interaction laser-cible permet une absorption partielle du faisceau incident de la cible et entraîne l'émission d'une certaine quantité de matière sous forme d'un plasma. La quantité d'énergie absorbée n'est pas le seul paramètre à décrire. La façon dont cette énergie est absorbée est tout aussi importante. La compréhension des mécanismes d'absorption et d'interaction entre les différents éléments de l'ablation est difficile.

Plusieurs modèles décrivent ces mécanismes. Le modèle le plus simple, décrit par Schwarz et Demaria en 1962 [Chrissey94, p.11], est basé sur l'effet thermique. Il décrit les interactions à faible densité de puissance : il suppose un retard entre le début de l'absorption et l'évaporation de matière. Ce retard est déterminé par la vitesse de diffusion thermique dans

la matière. L'évaporation a lieu lorsqu'on atteint une température critique. Un seuil d'énergie laser est demandé pour atteindre cette température critique. Cependant, ce modèle surestime la température critique et il ne peut pas expliquer l'émission des électrons et des ions observée par Lichtman et Ready (1963) et Honig (1963), car il néglige le phénomène d'interaction laser-plasma.

D'autres modèles plus complexes ont été développés. Singh et Narayan [*Singh90\_1*, *Singh90\_2*] ont étudié l'interaction entre le laser et la matière en distinguant trois étapes :

- 1- Interaction laser-cible.
- 2- Formation, chauffage et expansion isotherme du plasma.
- 3- Expansion adiabatique du plasma et dépôt des couches.

Les deux premiers processus se produisent durant l'impulsion laser tandis que le dernier processus se réalise après cette impulsion.

L'interaction laser-cible est un phénomène de nature thermique. Il entraîne un échauffement et une évaporation de la cible. Les particules éjectées restent emprisonnées près de la surface de la cible dans la couche de Knudsen (de quelques microns d'épaisseurs) [*Kelly88*, *Kelly90*]. La forte densité de ces particules ( $10^{19}$ - $10^{21}$  cm<sup>-3</sup>) favorise les collisions entre elles. De plus, l'interaction de ces particules avec le faisceau laser induit un échauffement supplémentaire et une expansion isotherme du plasma. La température du plasma, sera donc plus importante et le nombre des électrons et des ions est augmenté.

A la fin de l'impulsion laser, quelques dizaines de nanoseconde après l'évaporation, l'ionisation des particules diminue et l'expansion adiabatique du plasma commence [*Vertes94*]. Cette dynamique d'expansion n'est pas de nature thermique comme les deux premiers processus présentés, mais elle provient de l'interaction du faisceau laser avec les particules éjectées. Les bulles de vapeur sont accélérées dans toutes les directions. Le plasma se détend et se refroidit. La vitesse du plasma augmente linéairement lorsqu'on s'éloigne de la cible hors de la couche de Knudsen. Les particules atteignent alors la surface du substrat située à quelques centimètres de la cible et y forment une couche mince.

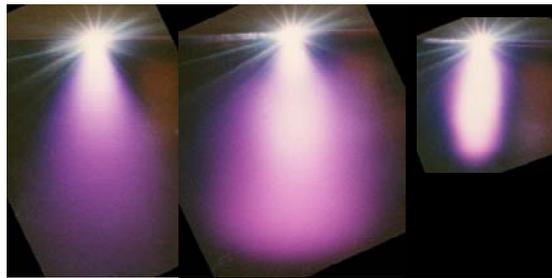
Les interactions présentées ci-dessus concernent une élaboration sous vide. Sous une atmosphère réactive, s'ajoute une interaction supplémentaire induite par l'interaction gaz réactif-plasma.

#### **II.A.4 - Dépôt sous atmosphère réactive**

Le gaz réactif joue deux rôles durant l'élaboration de couches minces :

- 1- Le freinage de l'expansion du plasma.
- 2- L'incorporation dans la couche déposée.

Le gaz ambiant freine l'expansion du plasma. Il change les conditions de croissance telles que la distribution spatiale et l'énergie cinétique des particules dans le plasma. L'expansion du plasma varie en fonction de la pression du gaz réactif (Fig. II.4). Le plasma est le plus étendu sous vide. La majorité des espèces ablatées sont déposées sur le substrat. La présence d'un gaz réactif confine le plasma et augmente les collisions entre les particules. A faible pression, le plasma est faiblement freiné par le gaz réactif et les ions arrivent à la surface du substrat avec une énergie relativement élevée. Lorsqu'on augmente la pression, ce plasma sera moins étendu. Les collisions entre les particules à l'intérieur du plasma diminuent leur libre parcours moyen. Elles restent emprisonnées dans une région proche de la cible et le taux de dépôt en est diminué. Un des inconvénients majeur d'une pression en gaz réactif élevée est la combinaison des particules éjectées à l'intérieur du plasma pour former de petits grains qui viennent se déposer sur le substrat et conduisent à élever la rugosité de la couche.



**10<sup>-6</sup> Torr   10<sup>-2</sup> Torr   10<sup>-1</sup> Torr**

*Fig. II.4 : Changement de la forme du plasma durant le dépôt de GaN avec un laser YAG en fonction de la pression de dépôt en N<sub>2</sub>.*

Plusieurs types d'atmosphère sous forme atomique ou moléculaire ont été mentionnés dans la littérature, tel que l'argon, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène ou même un mélange de ces gaz.

L'azote a été utilisé dans de nombreux systèmes en particulier comme gaz réactif dans le dépôt [Neantu99, Marotta03, Umezu02, Basillais02] ou bien pour freiner les particules éjectées [Lorenz05, Viart04].

Dans la plupart des études concernant les films d'oxydes présentées dans la bibliographie, le gaz réactif utilisé est l'oxygène pur [Parames06, Benetti05, Epurescu05, Gordillo-Vazquez02, Fried91, Dye91] ou bien un mélange oxygène-azote [Lorenz05,

[Gupta93, Gupta90, Desbiens02]. Ces types d'oxydants sont utilisés pour élaborer aussi bien des oxydes simples que complexes comme  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [Johnson90] et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  [Kanai90].

Le modèle phénoménologique proposé par Gupta décrit la formation des couches d'oxydes complexes ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ), en particulier l'effet de la nature du gaz oxydant ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_2$ ) sur la croissance de ces films. Son modèle est basé sur la détermination du nombre des espèces neutres ablatées de la cible et l'étude de leur interaction avec le gaz oxydant pour déterminer le flux des cations et des anions arrivant sur le substrat. Il juge l'efficacité relative des différents oxydants par leur tendance à produire facilement des atomes et des molécules d'oxygène afin d'interagir avec les espèces neutres de la cible pour les oxyder. Les espèces neutres subissent des réactions de dissociation par le faisceau laser et d'échange avec le gaz réactif. Ces réactions entraînent une excitation électronique des atomes et la production de photons, d'électrons et d'ions.

Le processus d'ablation laser d'une couche mince de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sous une atmosphère réactive est schématisé dans la figure II.5 [Gupta93].

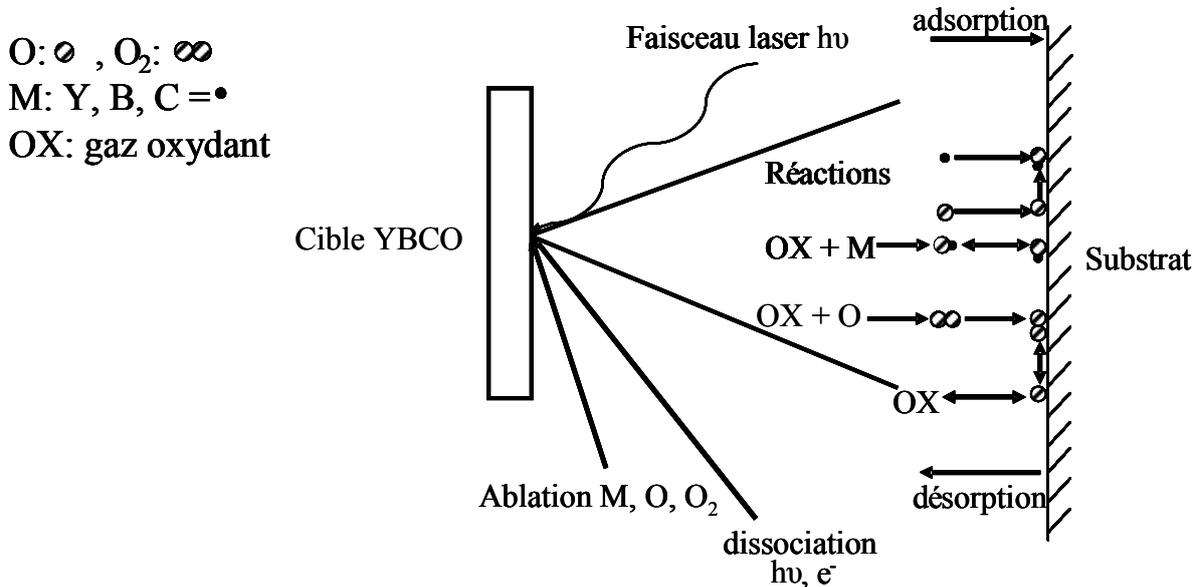


Fig. II.5 : Processus d'ablation laser d'une couche de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sous atmosphère réactive.

L'interaction du faisceau laser avec la cible libère des atomes neutres (Y, Ba, Cu, O) et des molécules d' $\text{O}_2$ . Le gaz ambiant est peu dissocié par le faisceau laser. Il est dissocié par les électrons et les ions du plasma. La majeure partie de l'oxygène atomique provenant de la dissociation de gaz est produite près de la cible car la densité en électrons y est assez élevée ( $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) et l'énergie moyenne de ces électrons varie entre 2 et 4 eV [Dreyfus91].

Une réaction de combinaison se produit dans le plasma et oxyde les espèces neutres pour former des cations. Ces cations se déposent sur la surface du substrat pour former la couche mince. De plus, des réactions d'adsorption et de désorption se produisent sur le substrat.

La quantité de molécules de gaz oxydant dissociées dépend des énergies de liaison mises en jeu, et varie d'un gaz à un autre. L'énergie de liaison est plus élevée pour  $O_2$  que pour les autres gaz  $O_3$ ,  $N_2O$  et  $NO_2$  (Tableau II.1). L'énergie des électrons est donc insuffisante pour obtenir une bonne dissociation du gaz oxydant  $O_2$ . Par conséquent, l'oxygène pur  $O_2$  est un mauvais oxydant. Il nécessite une pression assez élevée pour avoir une oxydation correcte des couches.

gaz oxydant	énergie de liaison (eV)
$O_2$	5,11
$O_3$	1,05
$N_2O$	1,67
$NO_2$	3,12

Tableau II.1 : Energie de liaison de quelques gaz oxydants [Gupta93].

### II.A.5 - Cristallisation des couches déposées

Dans la partie précédente, nous avons expliqué la formation de couches minces sous un gaz réactif. Nous traitons dans cette partie la cristallisation de ces couches.

La cristallisation est liée à deux paramètres:

- 1- L'énergie thermique apportée par la température du substrat qui permet la diffusion des particules pendant la croissance.
- 2- L'énergie cinétique des atomes arrivant sur le substrat, qui dépend de l'énergie du laser et de sa fluence [Ohnishi06], ainsi que de l'atmosphère.

L'énergie du laser n'a pas une incidence majeure sur la cristallisation des couches quand la température du substrat est élevée [Terzzoli04]. Au contraire, une modification importante de la cristallisation des couches est observée en fonction de l'énergie du laser lorsque ces couches sont élaborées à basse température [Ianno92]. De plus, une pression élevée de l'atmosphère diminue l'énergie cinétique des particules éjectées et a donc une

influence sur la cristallisation. Par conséquent, une bonne cristallisation des couches déposées nécessite un contrôle de la pression de l'atmosphère et de la température du substrat.

### II.A.6 - Dispositifs d'ablation utilisés

Nous avons utilisé deux dispositifs d'ablation laser différents pour élaborer nos échantillons (des couches de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et des bicouches alliage fer-cobalt  $\text{CoFe}_2/\text{ferrite de cobalt } \text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Les caractéristiques de ces montages ainsi que les conditions d'élaboration des matériaux étudiés vont être présentées dans la partie ci-dessous.

#### II.A.6.a - Dispositif d'ablation n°1

Le laser utilisé dans ce montage d'ablation laser (Fig. II.6) est un laser à excimère XeCl ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ ). Le faisceau laser est très faiblement divergent. Il peut être focalisé sur de très petites dimensions. Sa durée d'impulsion est de l'ordre de 20 ns et l'énergie par impulsion en sortie du laser, mesurée par un joulemètre, est de 100 mJ.

La position du faisceau laser par rapport à l'entrée de l'enceinte est ajustée à l'aide de deux miroirs. Le faisceau est focalisé sur la cible par l'intermédiaire d'une lentille convergente avec une incidence de  $45^\circ$  (Fig. II.7). Les différents paramètres, que ce soit la fréquence des tirs ou le nombre de tirs, sont contrôlés par un ordinateur.



Fig. II.6 : Dispositif d'ablation laser (vue arrière).

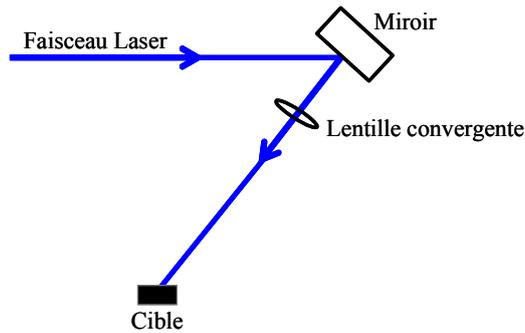


Fig. II.7 : Schéma de la distance parcourue par le faisceau laser dans un montage d'ablation laser.

L'enceinte sous vide renferme une unique cible constituée du matériau à déposer et un porte-substrat. La distance cible-substrat est fixée à 4 cm. Un moteur lié à la cible lui assure une rotation uniforme, le faisceau est déplacé verticalement ce qui permet une érosion de la cible aussi homogène que possible. Le porte-substrat est chauffé à l'aide d'une résistance liée à un régulateur de puissance. La température du substrat est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé en contact dans le porte-substrat.

Le système de pompage lié à l'enceinte se compose d'une pompe à palettes (pompage primaire) couplée à une pompe à diffusion d'huile (pompage secondaire). La pression interne est mesurée à l'aide de jauges Pirani et Penning. Ce dispositif permet d'atteindre une pression de base de l'ordre  $10^{-6}$  Torr (Fig. II.8).

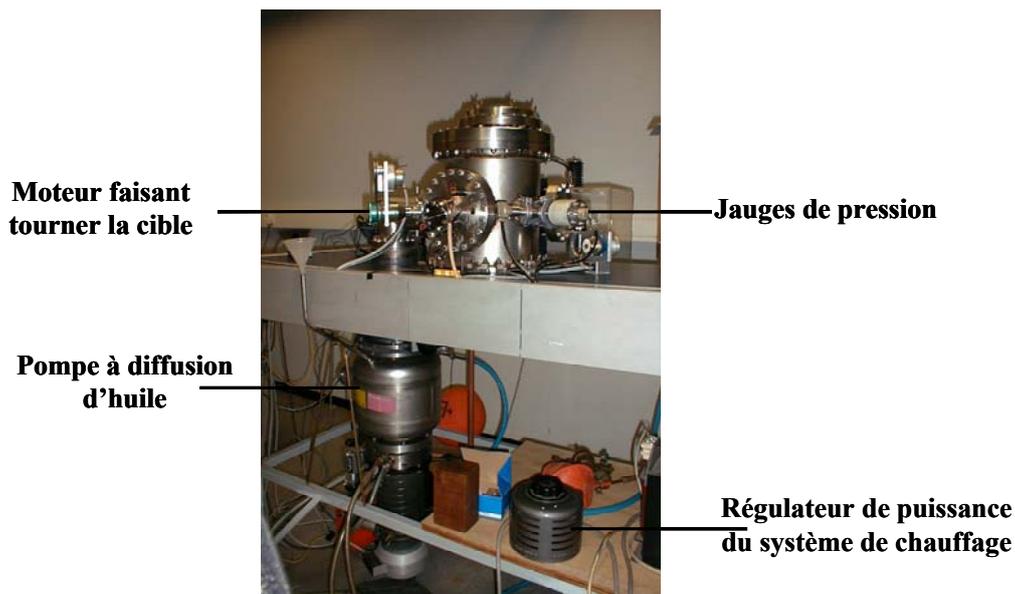


Fig. II.8 : Dispositif d'ablation laser n°1 (vue de face).

La température de substrat maximale atteinte dans ce dispositif est de l'ordre de 500°C. Des couches peuvent être élaborées sous vide ( $\sim 10^{-6}$  Torr), ou bien sous une atmosphère réactive. Dans le cas de dépôt de couches d'oxydes, le gaz réactif devra être un mélange d'oxygène avec un autre type de gaz. En effet, ce dispositif ne permet pas d'utiliser l'oxygène pur comme atmosphère réactive à cause du système de pompage (pompe à diffusion d'huile) qui ne supporterait pas une oxydation trop forte. La pression du gaz réactif varie entre  $10^{-3}$  Torr et  $10^3$  Torr.

Afin d'améliorer les propriétés des couches déposées, nous avons installé un nouveau dispositif d'ablation laser. Il comporte une source de photons plus énergétique. Il contient un système de multicibles permettant la réalisation de multicouches de différents matériaux. De plus, ce dispositif permet de déposer des couches d'oxydes sous oxygène pur.

#### ***II.A.6.b - Dispositif d'ablation n°2***

Dans ce second bâti, c'est une source de laser à excimères KrF ( $\lambda = 248$  nm) qui est utilisée. Ce laser est plus énergétique que celui de XeCl ( $\lambda = 308$  nm) avec la même durée d'impulsion, 20 ns. L'énergie du laser à la sortie de la cavité est fixée à 150 mJ et est contrôlée par ordinateur. Cette énergie est contrôlée par un atténuateur, constitué d'un système de deux lames de SiO<sub>2</sub> placées l'une en face de l'autre. Celles-ci sont positionnées au dessus du faisceau laser. L'inclinaison de ces lames provoque une réflexion variable du faisceau laser et ajuste la valeur de l'énergie récupérée à la sortie de ce système.

Le faisceau est alors focalisé sur la cible avec un angle d'inclinaison de 45° à l'aide d'une lentille convergente. Sa direction et donc sa position d'impact sur la cible sont contrôlées par un système à deux miroirs commandés par un galvanomètre (Fig. II.9).

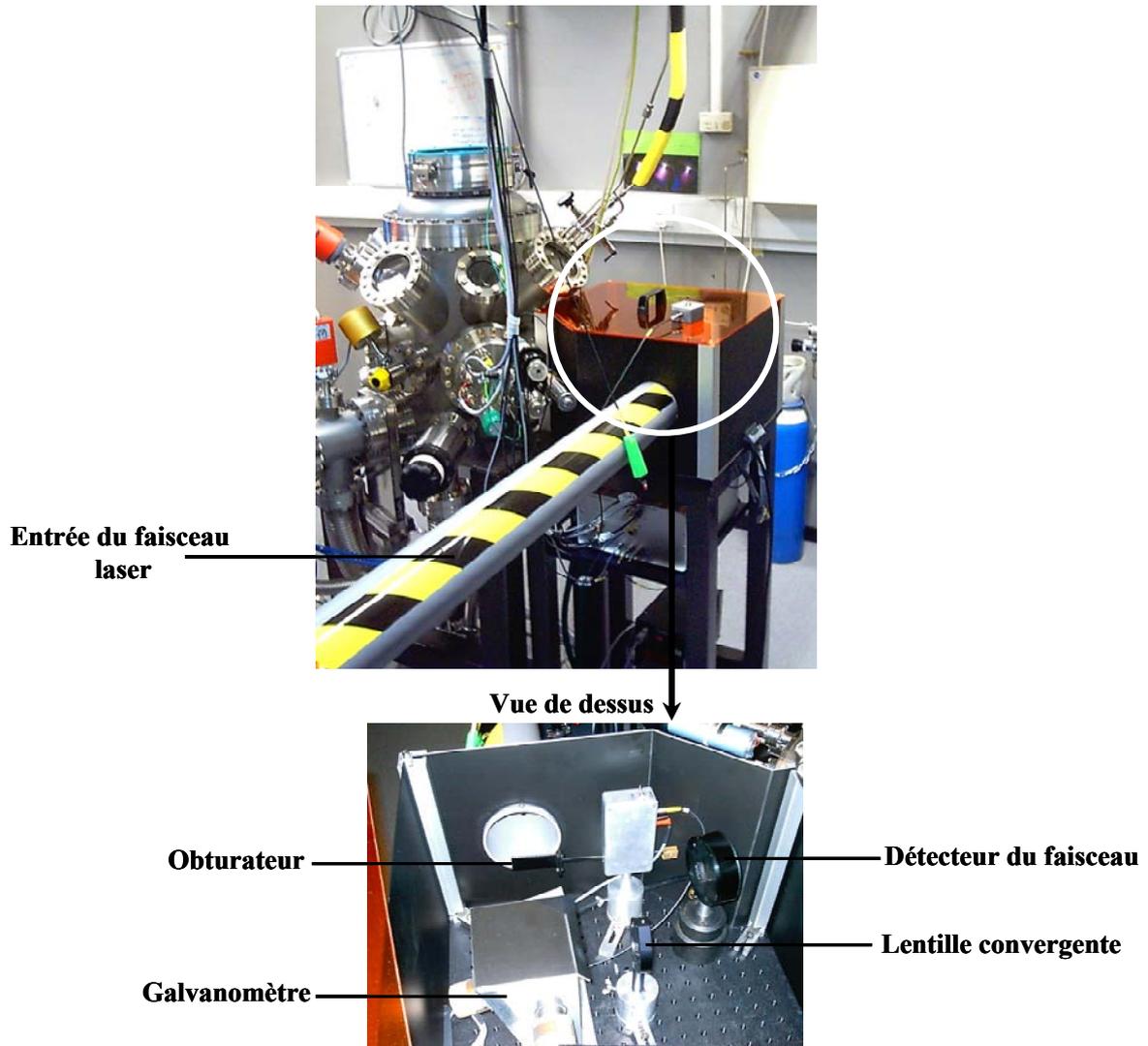


Fig. II.9 : Le trajet du faisceau laser dans le dispositif d'ablation laser n°2.

Les mouvements simultanés des deux miroirs permettent des déplacements du faisceau laser suivant les deux directions  $x$  et  $y$ . Ces déplacements (amplitude et pas en  $x$  et  $y$  souhaités) sont contrôlés par un logiciel informatique qui permet de les synchroniser avec les tirs laser.

Cela permet une érosion homogène de la cible. La couche est déposée sur un substrat placé à 4 cm en face de la cible (Fig. II.10).

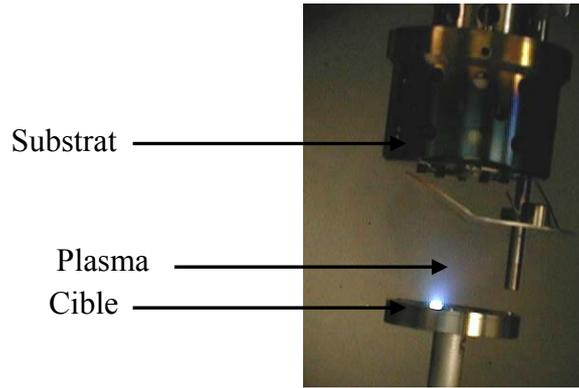


Fig. II.10: Formation du plasma pendant le dépôt d'une couche mince.

Le substrat est chauffé à l'aide d'une résistance en carbone protégée par du nitrure de bore pyrolytique. Sa température est mesurée par un thermocouple placé à 1 mm en arrière du substrat. Des températures assez élevées, de l'ordre de 1000°C peuvent être atteintes. Un système de multicibles (6 cibles) permet de déposer des multicouches de différents matériaux. L'indexation des cibles est contrôlée manuellement.

Le système de pompage lié à l'enceinte pour assurer l'ultra vide (vide de base de l'ordre de  $10^{-7}$  Torr) se compose d'une pompe sèche à spirale (pompage primaire pouvant atteindre 0,04 Torr) couplée à une pompe turbo moléculaire (pompage secondaire pouvant atteindre  $10^{-7}$  Torr).

Les pressions internes sont mesurées par différentes jauges: une jauge Pirani peut mesurer une pression de  $10^3$  à 0,04 Torr. Une jauge à capacitance mesure les pressions de 10 à  $10^{-3}$  Torr. Une jauge à magnétron mesure les pressions dans la gamme  $10^{-2}$  -  $10^{-7}$  Torr. L'enceinte peut être isolée à l'aide d'une vanne à tiroir et d'une vanne de laminage (Fig. II.11)

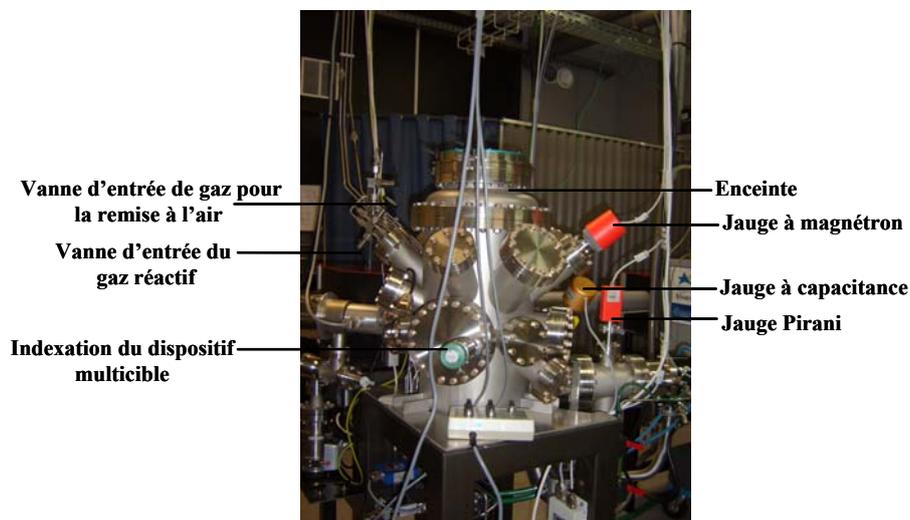


Fig. II.11 : Dispositif d'ablation laser n°2.

Le système de pompage formé de pompes sèches nous permet de travailler sous oxygène pur sans avoir de problèmes de réactions avec l'huile. Le dispositif permet le travail sous mélange de deux gaz, le flux de ces gaz est contrôlé par un débitmètre massique. Deux débitmètres massiques sont installés pour contrôler avec précision les flux de gaz dans les gammes suivantes : pour les forts flux, la valeur maximale atteinte est de 30 sccm [Standard Cubic Centimetres per Minute à 0°C et 760 torr (1atm)]. Pour les faibles flux, la valeur maximale est de 11 sccm. La remise à l'air de l'enceinte après chaque dépôt s'effectue par introduction d'azote sec.

## II.B - Propriétés des substrats utilisés et des matériaux déposés

Les couches minces ont été élaborées sur des substrats de silicium ou de MgO. Nous présentons ci-dessous les propriétés structurales ainsi que les protocoles de préparation de ces substrats. Nous présentons ensuite les propriétés structurales et magnétiques des matériaux que nous avons déposés par la technique d'ablation laser en couches minces qui font l'objet de cette thèse, l'alliage fer-cobalt  $\text{CoFe}_2$  et le ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

### II.B.1 - Substrats

#### II.B.1.a - Silicium Si

Le silicium présente la structure du diamant (Fig. II.12). Son paramètre de maille est de 0,357 nm.

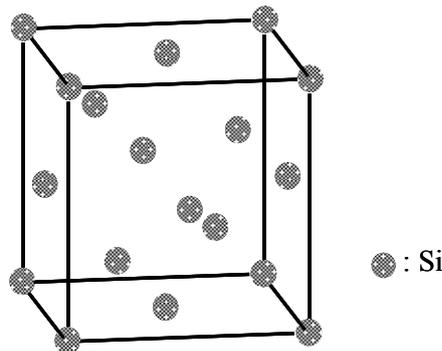


Fig. II.12 : Structure diamant du silicium.

Le substrat de silicium est utilisé dans de nombreuses applications. C'est un substrat de faible coût. Des wafers sont disponibles dans le commerce et en outre leur surface est plane. Cette surface bien plane est nécessaire pour le dépôt des couches minces.

Le substrat est sous forme d'une plaquette de  $1 \text{ cm}^2$  de surface et de  $180 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Les plans (100) du silicium sont parallèles à la surface. Celle-ci est nettoyée par

une solution acide afin d'éliminer la couche de silice qui se forme sur le substrat lors de son contact avec l'air. Le protocole de nettoyage suivi est le suivant : le substrat est placé trois minutes dans une solution acide (5ml de HF (à 40%) et 3 ml de HNO<sub>3</sub> (à 60%)) diluée dans 50 ml d'eau distillée. Il est ensuite placé quatre minutes dans un bain d'éthanol sous ultrasons. Finalement, il est séché rapidement sous un jet d'azote sec avant d'être fixé sur le porte-substrat.

### II.B.1.b - Oxyde de Magnésium MgO

Cet oxyde possède une structure cubique à face centrée (type NaCl) (Fig. II.13) formée d'un arrangement d'ions Mg<sup>2+</sup> et O<sup>2-</sup> avec un paramètre de maille de 0,421 nm. MgO est un très bon isolant. Il est utilisé comme couche barrière dans les dispositifs à magnétorésistance tunnel [Mizuguchi06, Bae06, Moriyama06]. Le dépôt sur MgO doit s'effectuer à basse température, inférieure à 400°C, puisque l'augmentation de la température provoque une diffusion de magnésium dans les couches déposées [Handke01].

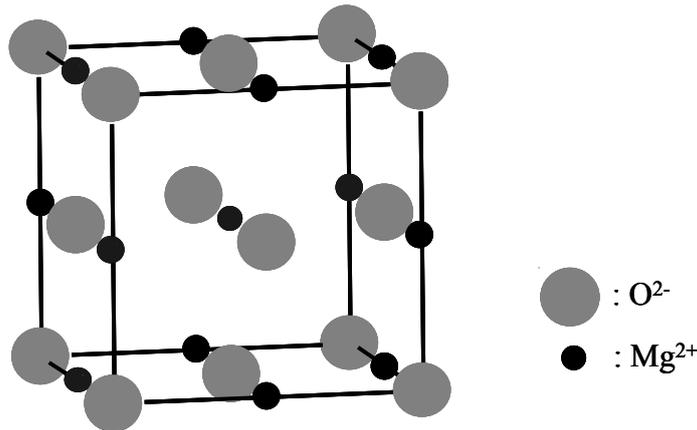


Fig. II.13 : Structure de MgO.

Ce substrat a l'avantage d'avoir un faible désaccord paramétrique de l'ordre de 0,33% avec le ferrite de cobalt étudié. Ce qui permet une croissance épitaxiale. Nous avons utilisé les surfaces (100) et (111) de MgO afin d'essayer d'induire ces deux directions de croissance pour le ferrite de cobalt.

Le substrat utilisé est une plaquette de 1 cm<sup>2</sup> de surface et de 500 μm d'épaisseur. Il est très sensible à l'eau. C'est à cause de cela qu'un recuit est effectué avant de déposer les couches afin d'éliminer l'humidité. Il consiste à chauffer ce substrat sous vide pendant deux heures à 150°C et toute la nuit à 400°C.

## II.B.2 - Matériaux déposés

### II.B.2.a - Alliage fer-cobalt $\text{CoFe}_2$

#### II.B.2.a.i - Structure et croissance

L'alliage  $\text{CoFe}_2$  est composé de 33% de cobalt et 66% de fer. Il possède une structure cubique centrée avec un paramètre de maille de 0,2862 nm, isomorphe de  $\alpha\text{-Fe}$  (Fig. II.14).

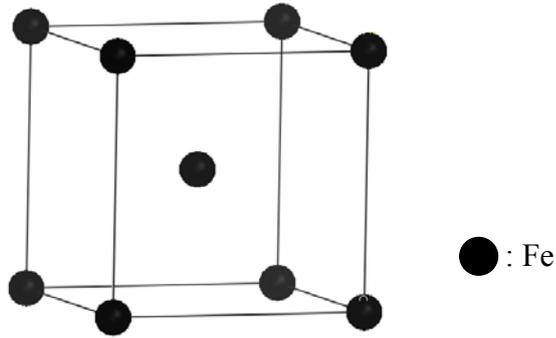


Fig. II.14 : Structure cristalline cubique centrée de  $\alpha\text{-Fe}$ .

Les compositions dans l'alliage fer-cobalt sont calculées à partir de son paramètre de maille. La figure II.15 présente la variation de paramètre de maille de l'alliage fer-cobalt en fonction du pourcentage de fer [Ellis41]. Le paramètre de maille varie approximativement linéairement entre 25 et 75% en Fe. Au dessus de 75% en Fe, d'autres analyses élémentaires locales comme celles couplées au microscope électronique à transmission ou à balayage peuvent déterminer également la composition du matériau.

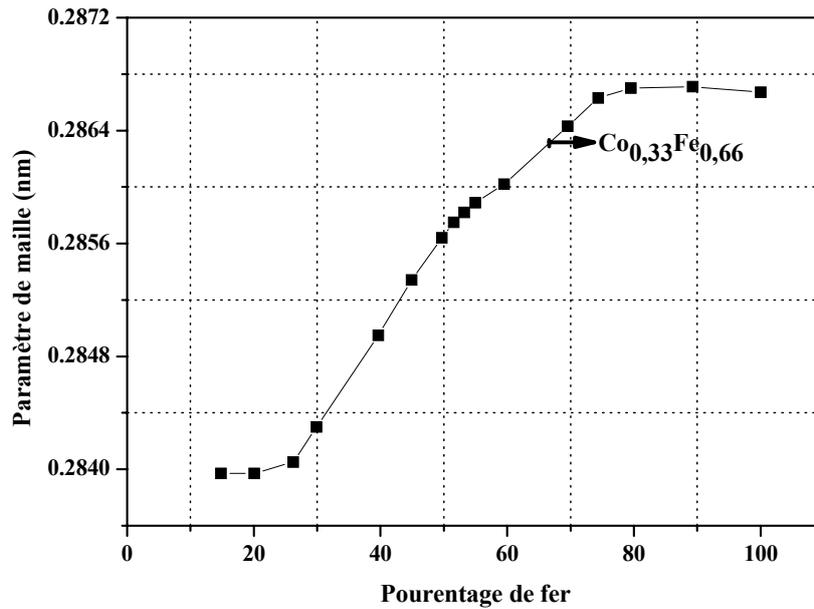


Fig. II.15 : Variation du paramètre de maille de l'alliage fer-cobalt en fonction de la composition en fer [Ellis41].

Des couches de  $\text{CoFe}_2$  ont été déposées sur silicium et  $\text{MgO}$ . On ne s'attend pas à une croissance épitaxiale de  $\text{CoFe}_2$  sur un substrat de silicium vu la valeur importante de 5,3% du désaccord paramétrique entre les deux mailles. Au contraire, une croissance épitaxiale de  $\text{CoFe}_2$  est possible sur  $\text{MgO}$  (100) comme le désaccord paramétrique est faible. Entre les plans (110) de  $\text{CoFe}_2$  et (100) de  $\text{MgO}$ , il est de l'ordre de 3,8%. Cette croissance s'effectue par une rotation de  $45^\circ$  de la maille de  $\text{CoFe}_2$  dans le plan pour obtenir la relation d'épitaxie:  $\text{MgO} (100)[100] // \text{CoFe}_2 (100)[110]$ .

### II.B.2.a ii - Propriétés magnétiques

Les alliages fer-cobalt sont des matériaux ferromagnétiques doux avec de faibles champs coercitifs. Ils sont de bons polariseurs en spin (40% pour l'alliage  $\text{CoFe}_2$ ) [Paraskevopoulos77]. C'est pour cela que ces alliages sont souvent utilisés comme électrode magnétique dans les dispositifs magnétorésistifs [Lucinski04, Piramanayagam06, Bedenbecker06].

Le moment magnétique de l'alliage fer-cobalt varie selon les pourcentages de fer et de cobalt dans cet alliage. Il est de l'ordre de  $2,5 \mu\text{B}$  pour  $\text{CoFe}_2$  [MacLaren99].

Les constantes d'anisotropie de  $\text{CoFe}_2$  varient entre celle du fer qui est donné par  $K_1 = 4,2 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$  et celle du cobalt qui est de  $4,1 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$  [Kittel98, p423].

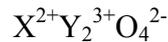
Les directions [100] sont les directions de facile aimantation pour le cubique  $\text{CoFe}_2$  et les directions [111] sont ses directions de difficile aimantation.

### ***II.B.2.b - Ferrite de cobalt $\text{CoFe}_2\text{O}_4$***

#### ***II.B.2.b.i - Structure et Croissance***

Le ferrite de cobalt est un matériau stable chimiquement. Il résiste à l'oxydation et à l'usure mécanique et enfin il est isolant électrique.

Le ferrite de cobalt appartient à la famille des ferrites spinelles, de formule générale:



où X est un cation divalent, Y est un cation trivalent et O est l'anion oxygène divalent.

Dans cette structure, les ions oxygène forment un réseau cubique à faces centrées. Deux types de sites sont disponibles pour les ions métalliques: des sites tétraédriques, ou sites A, et des sites octaédriques, ou sites B, entourés respectivement par 4 et 6 ions oxygènes. La maille élémentaire du réseau spinelle possède 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés par des ions métalliques et 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés.

Le ferrite de cobalt possède une structure spinelle inverse dont le groupe d'espace est  $\text{Fd}3\text{m}$  (Fig. II.16). La maille élémentaire contient huit molécules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et 56 ions. Elle contient 32 ions oxygène, 8 ions bivalents  $\text{Co}^{2+}$  qui occupent la moitié des sites octaédriques et 16 ions trivalents  $\text{Fe}^{3+}$  dont la moitié occupent les sites tétraédriques (Fig. II.17) et l'autre moitié les sites octaédriques. La représentation du ferrite de cobalt avec la distribution de cations est :  $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_B\text{O}_4$ . Les distances entre premiers voisins A et B sont :  $r_{AB} = 0,3473$  nm,  $r_{BB} = 0,2962$  nm,  $r_{AA} = 0,3625$  nm. Son paramètre de maille est 0,8392 nm suivant la fiche [JCPDS : 22-1086].

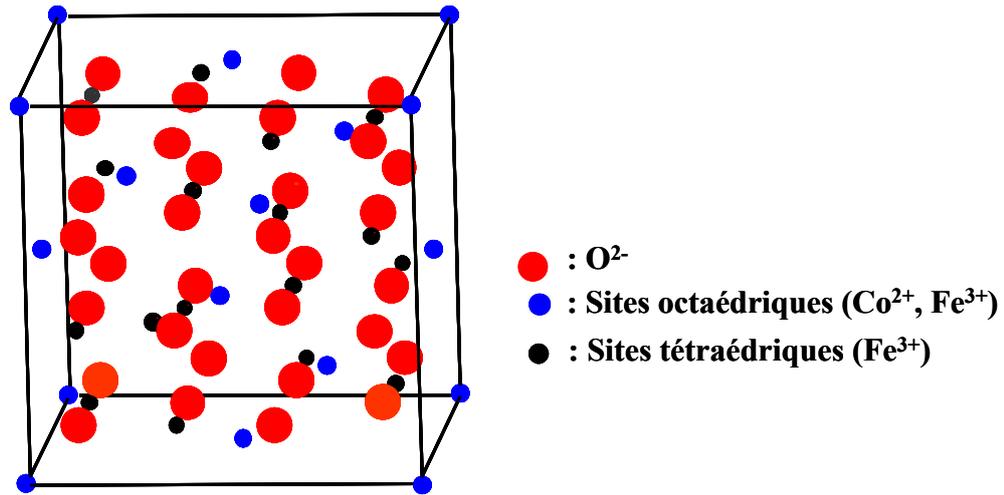


Fig. II.16 : Maille élémentaire du ferrite de cobalt.

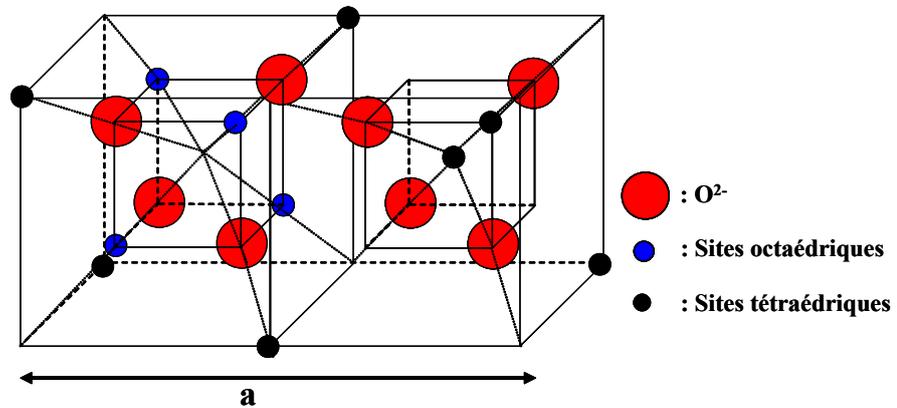


Fig. II.17 : Positions des atomes dans les sites tétraédriques et octaédriques dans  $CoFe_2O_4$ .

Nous déposons des couches minces de ferrite de cobalt sur silicium Si (100). Le désaccord paramétrique entre les mailles est assez important, de l'ordre de 29% et donc aucune croissance épitaxiale n'est attendue. Au contraire, une croissance épitaxiale peut être attendue lors de son dépôt sur MgO vu le faible désaccord paramétrique, de 0,33%. On note que dans les bicouches  $CoFe_2/CoFe_2O_4$ , le désaccord paramétrique entre la maille de  $CoFe_2$  et celle de  $CoFe_2O_4$  est de l'ordre de 2,24%.

### II.B.2.b.ii - Propriétés magnétiques

Le ferrite de cobalt est un ferrimagnétique dur de fort champ coercitif de l'ordre de 3000 Oe. Sa température de Curie est de 860 K [Teillet93]. Il possède une forte anisotropie magnétocristalline et un grand coefficient de magnétostriction. Ces propriétés ainsi que sa stabilité chimique et mécanique le rendent attractif dans des applications pour l'électronique de spin.

L'ordre magnétique dans le ferrite de cobalt provient de l'interaction de superéchange entre les cations des sites tétraédriques et des sites octaédriques via l'anion d'oxygène. Le couplage antiferromagnétique entre les cations  $\text{Fe}^{3+}$  des sites tétraédriques A et les cations  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  des sites octaédriques B est fort, de l'ordre de  $-3,3 \cdot 10^{-15}$  erg. Un couplage également de nature antiferromagnétique mais plus faible de  $-2,5 \cdot 10^{-15}$  erg est présent entre les cations  $\text{Fe}^{3+}$  des sites tétraédriques [Kim00]. Un faible couplage ferromagnétique de l'ordre de  $5,38 \cdot 10^{-16}$  erg existe également entre les cations des sites octaédriques. Ces couplages sont masqués par les interactions entre les sites tétraédriques et octaédriques.

Les cations  $\text{Co}^{2+}$  (respectivement  $\text{Fe}^{3+}$ ) ont un moment de spin de  $3 \mu\text{B}$  (respectivement  $5 \mu\text{B}$ ). Les moments des cations dans les sites tétraédriques sont opposés à ceux des sites octaédriques (Fig. II.18).

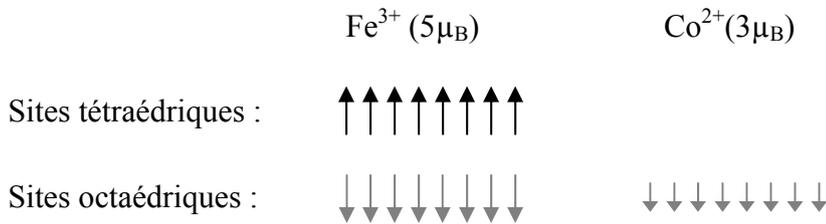


Fig. II.18 : Moments de spin dans le ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Le moment de spin résultant dans une maille de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est déterminé par les cations de Co, il est égal à  $24 \mu\text{B}$ . Le moment net par formule unité est donc égal à  $3 \mu\text{B}$ . Les valeurs expérimentales situent ce moment magnétique aux alentours de  $3,7 \mu\text{B}$  [Smit59].

Le ferrite de cobalt présente une forte anisotropie magnétocristalline par rapport à d'autres ferrites. Les valeurs de la constante d'anisotropie  $K_1$  varient selon les auteurs. Elle est égale à  $0,9 \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> selon Smit et al. [Smit59] et à  $3 \cdot 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> selon Blaskov et al. [Blaskov96]. Cette forte anisotropie donne une valeur élevée du champ coercitif, elle est de l'ordre de  $4,8$  kOe [Geshev90]. Les axes de facile aimantation du ferrite de cobalt sont parallèles aux directions [100] et les axes de difficile aimantation sont parallèles aux directions [111]. Les constantes de magnétostriction du ferrite sont élevées,  $\lambda_{100} = -590 \cdot 10^{-6}$  et  $\lambda_{111} = +120 \cdot 10^{-6}$  [Smit59].

### II.C - Techniques de caractérisations

Différentes techniques sont utilisées pour étudier les propriétés structurales, l'état de surface et les propriétés magnétiques des couches déposées

### II.C.1 - Techniques de caractérisation structurale

Les couches déposées sont caractérisées par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à transmission (MET).

#### II.C.1.a - Diffraction des rayons X

C'est une méthode de caractérisation macroscopique, non destructive et facile à mettre en œuvre. Elle donne des informations sur la cristallisation des matériaux, différentes selon la géométrie utilisée.

La diffraction des rayons X est basée sur la loi de Bragg. La différence de marche optique entre les ondes diffusées par deux plans consécutifs est un nombre entier de longueur d'onde :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

$d_{hkl}$  est la distance interréticulaire entre les plans de la famille  $\{hkl\}$ ,  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X,  $n$  un entier et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident.

Comme nos échantillons sont à base de Co, il est préférable d'utiliser une anticathode de cobalt plutôt qu'une source au cuivre, car le bruit de fond lié à la fluorescence des atomes de Co est nettement inférieur. Les expériences de diffraction des rayons X sont donc effectuées à l'aide d'un diffractomètre équipé par une anticathode de Co (Siemens D500). Les mesures sont réalisées à la température ambiante. L'anticathode utilise l'émission  $K_{\alpha}$  de longueur d'onde  $\lambda_{Co} = 0,1789$  nm. Elle est équipée d'un monochromateur "avant" en quartz qui sélectionne la longueur d'onde  $K_{\alpha 1}$  et qui focalise le rayonnement sur les fentes situées avant l'échantillon. Un schéma du montage expérimental est montré dans la figure II.19.

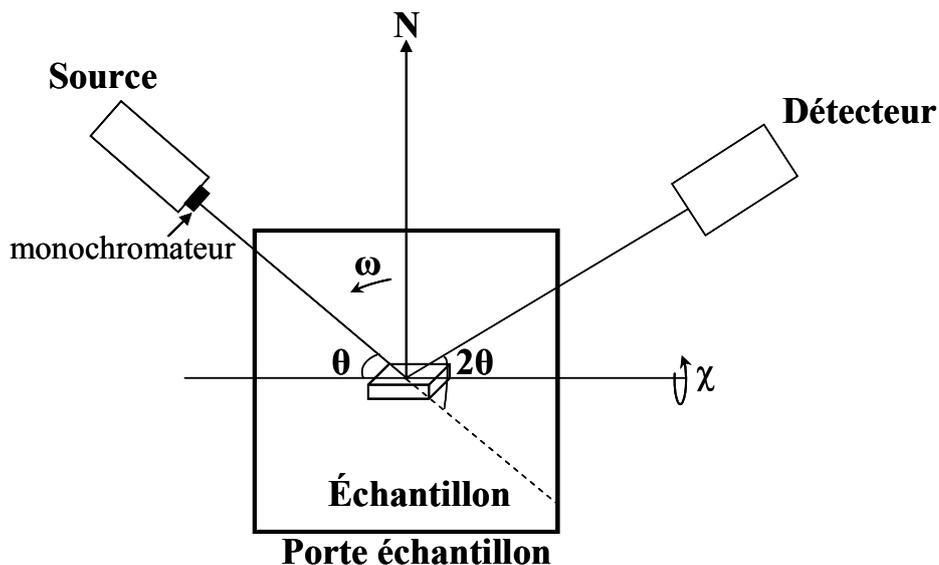


Fig. II.19 : Représentation schématique du diffractomètre des rayons X.

$\theta$  est l'angle de Bragg,  $2\theta$  est l'angle entre la source et le détecteur. L'axe de rotation  $\omega$  est perpendiculaire au plan défini par la source, l'échantillon et le détecteur. C'est le mouvement du vecteur de diffraction par rapport à la normale de l'échantillon. Le mouvement de  $\chi$  décrit l'inclinaison de l'échantillon par rapport à l'axe horizontal.

Deux mesures ont été effectuées avec ce diffractomètre :

#### **II.C.1.a.i - Diffraction symétrique en mode $\theta$ - $2\theta$**

Dans cette géométrie, l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident est égal à l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau diffracté. Le vecteur de diffraction est donc perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Cette géométrie permet de déterminer les différents plans atomiques parallèles à la surface de l'échantillon. Elle donne, d'après le diagramme obtenu, des informations sur la croissance hors du plan et le paramètre de maille dans la même direction.

La largeur à mi-hauteur des pics détermine la longueur de cohérence le long de la direction de croissance qui est l'épaisseur du cristal sur lequel les plans atomiques diffractent d'une manière cohérente. Elle est déterminée par la formule de Scherrer :

$$L_{\perp} = k \lambda / \beta * \cos\theta$$

dans laquelle  $k$  est un facteur arrondi à 0,9,  $\lambda$  la longueur d'onde ( $\lambda_{Co} = 0,1789$  nm),  $\beta$  (rad) la largeur à mi-hauteur et  $\theta$  l'angle de Bragg.

#### **II.C.1.a.ii - Diffraction en géométrie "rocking-curve"**

Une mesure complémentaire de la croissance perpendiculairement aux plans parallèles à la surface est la "rocking-curve". Dans cette géométrie, on positionne le détecteur sous un angle  $2\theta$  repéré par la position du pic en balayage  $\theta$ - $2\theta$  et on cherche s'il existe des plans de cette famille qui ne sont pas parallèles à la surface de l'échantillon. On bouge l'échantillon d'un angle  $\chi$  autour de l'axe horizontal. La largeur du pic obtenu nous donne des renseignements sur la désorientation hors du plan et la longueur de cohérence dans le plan.

#### **II.C.1.a.iii - Analyse de la texture par un diffractomètre 4-cercles**

Une analyse quantitative de la texture est basée sur la fonction de distribution des orientations cristallines (FDO). Cette fonction représente la densité volumique de tous les cristaux orientés. Elle est déterminée par l'inverse de la proportion des cristaux non orientés et

elle est mesurée en m.r.d. (multiple of random distribution). Cette fonction est normalisée à 1 pour un échantillon sans orientation préférentielle. Elle peut prendre la valeur 0 (pour un échantillon sans cristallites orientées dans la direction considérée) et elle peut aller jusqu'à l'infini (pour un monocristal).

La fonction (FDO) est obtenue par diffraction de rayons X avec deux degrés de liberté désignés par une rotation dans le plan de l'échantillon et une autre hors du plan tout en fixant le détecteur à un angle  $2\theta$ . Les deux axes de rotations sont indiqués sur la figure II.20, l'angle  $\varphi$  correspondant à une rotation dans le plan et  $\chi$  correspondant à une rotation hors du plan.

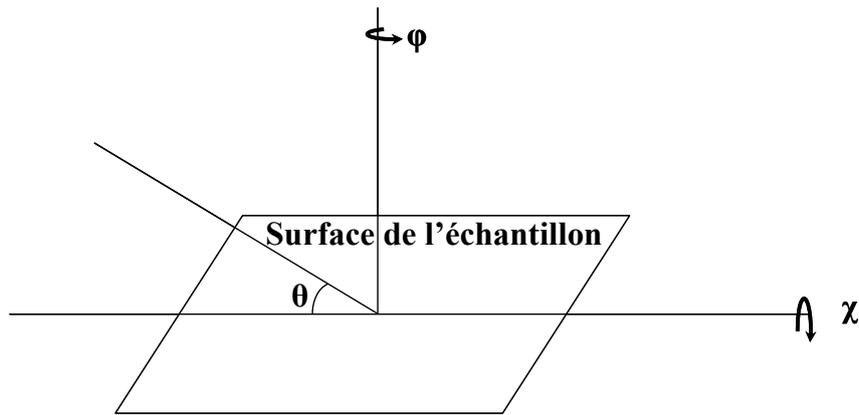


Fig. II.20 : Représentation schématique des axes de rotation autour desquels tourne l'échantillon au cours d'une mesure de texture.

Pour une position de  $\theta_{hkl}$ , les plans (hkl) correspondant diffractent à  $(\varphi, \chi)$  bien déterminé. Les diffractions pour toutes les valeurs de  $\varphi$  et  $\chi$  construisent la figure de pôle. La figure de pôle est la projection stéréographique pour une orientation donnée.

On rappelle que la projection stéréographique est une méthode permettant de représenter une sphère entourant un cristal sur un plan. On obtient donc un cercle contenant des points dont chacun correspond à l'intersection entre la sphère et les directions du cristal. La figure II.21 présente une projection stéréographique d'un cristal orienté suivant la direction [100] et qui correspond à la figure de pôle [100].

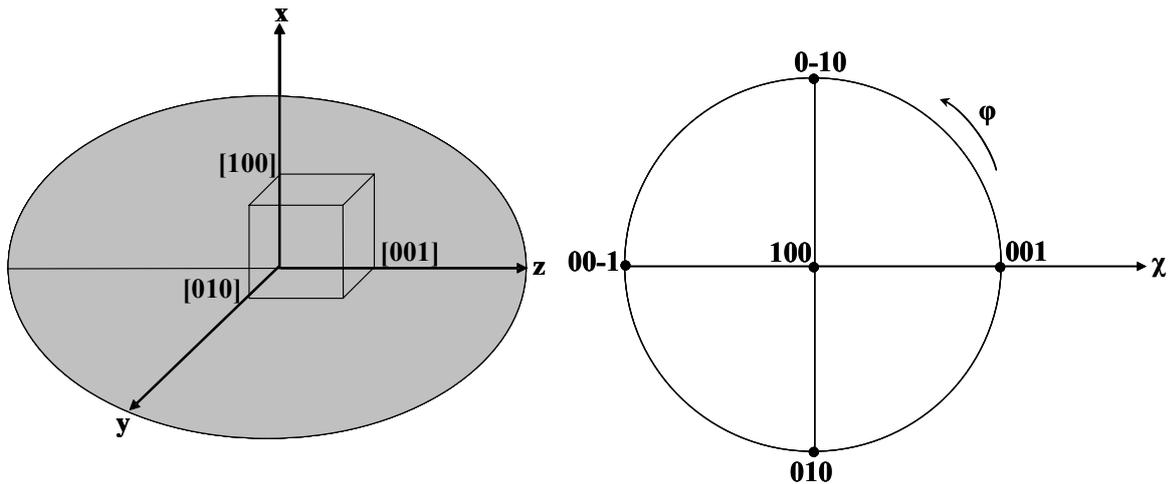


Fig. II.21 : Projection d'un cristal orienté et la figure de pôle résultante.

La figure de pôles permet de déterminer le degré de la texture. Ces points sur la figure de pôles sont obtenus pour une couche texturée. Pour une couche sans orientation préférentielle dans le plan, on obtient des cercles concentriques à la place des points pour les valeurs de  $\chi$  correspondant aux plans (hkl) étudiés.

Les mesures de la texture de nos échantillons ont été réalisées par Daniel Chateigner dans le laboratoire CRISMAT de Caen. Le diffractomètre utilisé est un diffractomètre INEL CPS 120 à détecteur courbe équipé par une anticathode au cuivre.

Pour l'acquisition des diffractogrammes, le détecteur est fixé à l'angle  $2\theta$  souhaité. L'angle de rotation dans le plan  $\varphi$  varie entre 0 et  $360^\circ$  et l'angle d'inclinaison  $\chi$  entre 0 et  $60^\circ$  avec un pas de  $5^\circ$ .

### II.C.1.b - Microscopie électronique en transmission (MET)

L'étude par microscopie électronique à transmission est une étude structurale complémentaire à celle réalisée par diffraction des rayons X. Elle est localisée sur une petite zone de l'échantillon, et permet de visualiser des défauts ponctuels.

Selon l'information recherchée, deux méthodes de préparation des échantillons sont possibles, l'une permettant une observation au dessus de la couche (vue plane), l'autre une observation de côté (section transverse). Ces méthodes donnent des informations sur la croissance des couches, l'orientation des grains, les défauts ponctuels, les épaisseurs des différentes couches dans les multicouches, la qualité des interfaces et les relations d'épitaxie. Nous avons préparé nos échantillons pour l'observation en MET par polissage mécanique en plans parallèles [Cagnon\_Thèse05]. Cette méthode consiste à amincir l'échantillon par

polissage mécanique suivi d'un amincissement final par bombardement d'ions et d'atomes d'argon à faible énergie ( $< 6\text{kV}$ ).

La préparation d'un échantillon pour une observation en vue plane consiste à couper dans l'échantillon une plaquette de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  et le coller sur un support mécanique pour le polissage mécanique. La préparation en section transverse est plus compliquée. Elle consiste à scier deux plaquettes de  $5 \times 3 \text{ mm}^2$ . Ces deux plaquettes sont ensuite collées vis-à-vis, côté couches déposées, à la colle d'époxyde Gatan G1. Elles sont placées dans un compresseur à chaud ( $100^\circ\text{C}$  afin de polymériser la colle). Un film de colle extrêmement fin est obtenu, garant d'un amincissement ionique homogène. L'échantillon est ensuite monté sur un support métallique à l'aide d'une colle thermique. La première face, qui est finalement la seule pour la vue plane, est polie par une succession de disques diamantés dont la taille des grains est comprise entre  $30\mu\text{m}$  et  $1\mu\text{m}$ . Cette méthode consiste à diminuer l'épaisseur de la lame mince et à éliminer tous les défauts ou rayures qui peuvent provoquer un clivage pendant l'amincissement ionique. L'échantillon préparé pour l'observation en vue plane devrait avoir à la fin de ce polissage une épaisseur de l'ordre de  $40 \mu\text{m}$ . Tandis que celui destiné à l'observation en section transverse devrait garder une épaisseur de l'ordre de  $100 \mu\text{m}$ . Pour ce dernier cas, la deuxième face est polie de la même manière que la première pour obtenir une surface propre et une épaisseur totale de l'ordre de  $40\mu\text{m}$ . L'échantillon est finalement collé sur une rondelle de cuivre pour subir un amincissement par bombardement ionique.

Le bombardement ionique est une étape cruciale pour obtenir de bons résultats avant l'observation en MET. Un faisceau de gaz ionisé, le plus souvent  $\text{Ar}^+$ , est accéléré sous une tension  $< 6\text{kV}$ . L'angle incident du faisceau ( $< 10^\circ$ ), son intensité et la rotation de l'échantillon dans son plan constituent des paramètres importants dans le processus de bombardement ionique.

Nous avons utilisé l'amincisseur ionique Baltec pour préparer nos échantillons. Les échantillons sont bombardés par un faisceau d'argon ionisé perpendiculairement à la tranche de la bicouche avec une oscillation de  $\pm 60^\circ$  pour les sections transverses. Une rotation continue est effectuée pour les échantillons en vue plane. La tension d'accélération du faisceau d'argon est comprise entre  $5 \text{ kV}$  au début du bombardement et  $2 \text{ kV}$  à la fin du processus afin de minimiser l'amorphisation de la surface de l'échantillon et d'obtenir un amincissement homogène. L'angle d'incidence du faisceau est de  $7^\circ$ .

Les lames minces obtenues sont observées par un microscope TOPCON EM-002B. Celui-ci est constitué des éléments suivants (Fig. II.22):

- 1- Un filament en  $\text{LaB}_6$  émettant des électrons accélérés sous une tension de  $200 \text{ kV}$ .

- 2- Un système condensateur constitué de deux lentilles contrôlant la convergence du faisceau d'électrons sur l'échantillon.
- 3- Un diaphragme qui contrôle le flux des électrons.
- 4- Un porte échantillon qui effectue une translation et une rotation.
- 5- Une lentille objectif formant l'image de l'échantillon et assurant la mise au point.
- 6- Un système de projection dont les lentilles transfèrent l'image donnée par l'objectif sur l'écran. Son réglage change le grandissement de l'image formée et assure le fonctionnement soit en mode image, soit en mode diffraction.
- 7- L'image résultante est observée sur un écran fluorescent.
- 8- Un système de pompage assure un vide de l'ordre  $10^{-8}$  Torr.

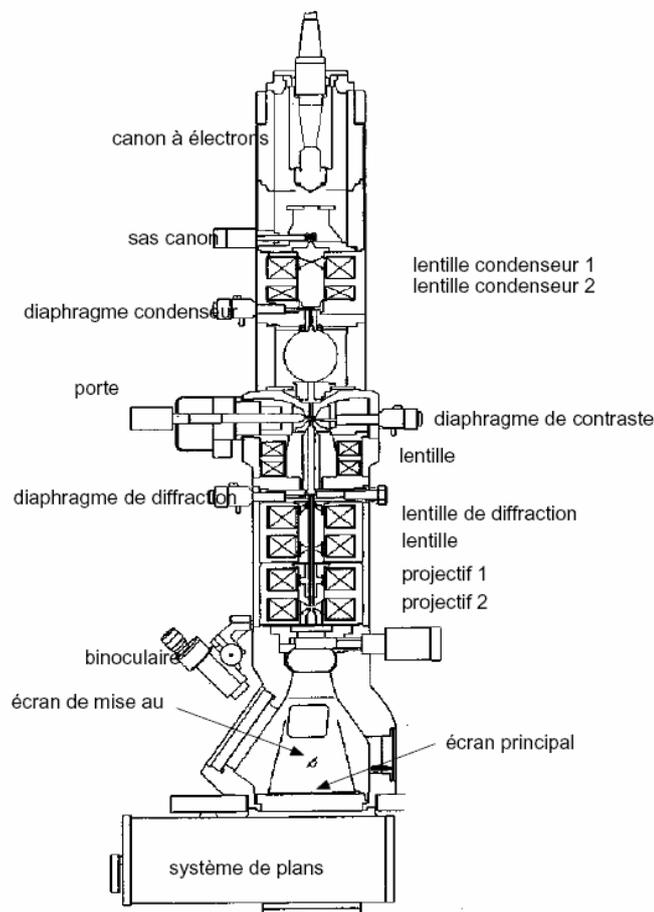


Fig. II.22 : Coupe d'une colonne d'un microscope électronique à transmission.

Des images de haute résolution ont été réalisées pour les couches déposées. Elles ont permis d'observer les plans atomiques dans la limite de résolution du microscope (0,18 nm). De nombreux clichés de diffraction ont été réalisés dans le mode d'imagerie pour une

description structurale complète. La figure II.23 montre la diffraction d'un faisceau d'électrons par un échantillon. Soit  $D_{hkl}$  le rayon d'un anneau observé sur un cliché de diffraction. Le point central, qui est très intense, correspond au faisceau d'électrons transmis sans diffraction. Le rayon du faisceau diffracté est  $D_{hkl} = OP$ . Le rayon des anneaux vaut :  $D_{hkl} = L \cdot \tan(2\theta) \sim 2L\theta$  et en utilisant la loi de Bragg,  $\lambda = 2d_{hkl}\theta$ , on obtient :

$$D_{hkl} \cdot d_{hkl} = \lambda L$$

Le paramètre  $L$  correspond à la longueur de la chambre.  $\lambda L$  est une constante qui ne dépend que du microscope et non de l'échantillon diffractant.

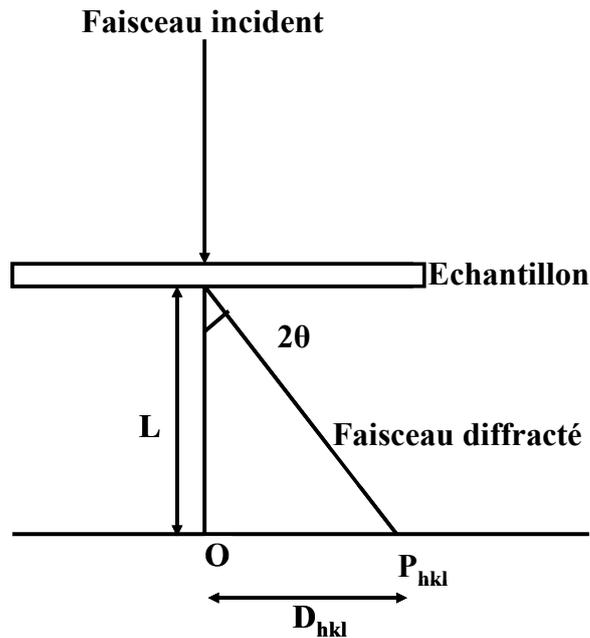


Fig. II.23 : Représentation schématique d'un faisceau diffracté par l'échantillon.

Quelques techniques d'analyses peuvent être couplées au microscope électronique à transmission.

Un système d'analyse chimique permet de déterminer la proportion des espèces chimiques présentes.

Une autre technique d'analyse chimique essentielle est la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS-Electron Energy Loss Spectroscopy). Son principe est basé sur l'énergie perdue des électrons qui subissent une interaction inélastique avec l'échantillon. Cette perte d'énergie est une caractéristique du type d'atomes dans l'échantillon et de leur environnement. Le fonctionnement du spectromètre EELS est basé sur la déviation de la trajectoire des électrons soumis à un champ magnétique. Les électrons transmis par l'échantillon traversent le spectromètre dans lequel un champ magnétique dévie la trajectoire des électrons. Cette trajectoire est modifiée selon l'énergie des électrons et donc selon les

pertes qu'ils ont subies durant la traversée de l'échantillon.

Les analyses locales sont intéressantes pour avoir des informations sur la composition chimique des éléments sur des zones bien précises. Cette analyse n'est pas disponible dans notre laboratoire. Nous avons donc réalisé des mesures en collaboration avec J. Verbeeck du groupe Electron Microscopy for Materials Research dirigé par G. van Tendeloo, Université d'Anvers, Belgique. Les analyses ont été effectuées sur un microscope JEOL 3000F équipé par un spectromètre GIF 2000. L'angle de collection est de 1,4 mrad et la tension d'extraction pour le FEG est de 1,7 kV. Les spectres acquis sont traités par l'EEL-Model [Verbeeck04].

### **II.C.2 - Techniques d'analyses de l'état de surface**

Les surfaces des couches déposées sont analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM).

#### ***II.C.2.a - Microscopie électronique à balayage (MEB)***

Dans le microscope électronique à balayage, l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons émis par effet de champ et accéléré par une tension. Ce balayage donne lieu à différents phénomènes : diffusion et diffraction des électrons, émission des électrons secondaires, électrons Auger et électrons rétrodiffusés, émission de rayons X (Fig. II.24).

Pour que ces électrons et ces rayonnements soient détectés, ils doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des électrons et des rayonnements.

Les électrons secondaires ont une faible énergie, ils proviennent donc d'une couche superficielle de quelques dizaines d'angströms. La résolution est donc du même ordre de grandeur que la taille de la sonde qui est identique au diamètre d'émission.

Les électrons rétrodiffusés ont une énergie comparable à celle des électrons incidents. Ils proviennent donc d'un volume assez important et la résolution est faible.

Les électrons émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

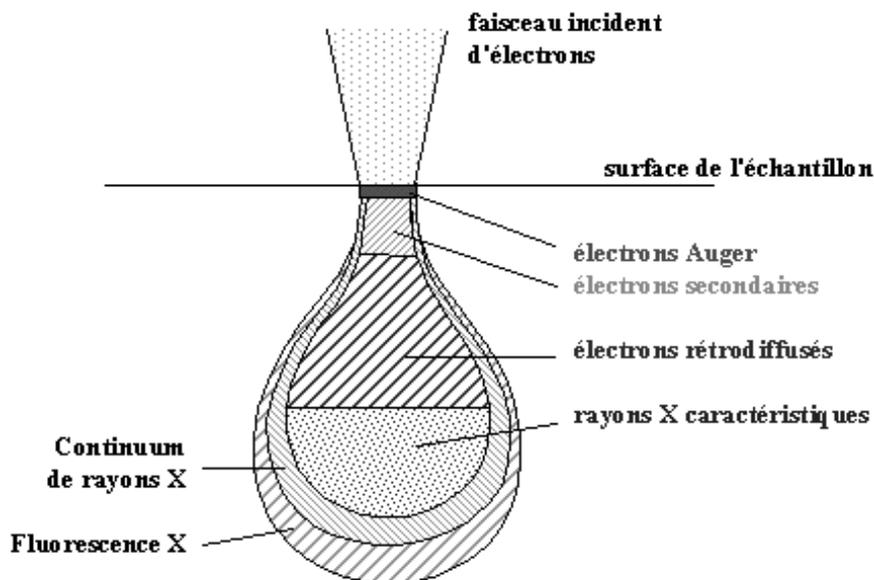


Fig. II.24 : Représentation schématique des volumes de diffusion des électrons par l'échantillon.

L'appareil utilisé dans notre travail pour observer les surfaces de nos échantillons est un JEOL 6700F. Un système d'analyse élémentaire (EDX Energy dispersive X-ray spectroscopy) a permis d'identifier les éléments de nos échantillons et de vérifier leur proportion.

### II.C.2.b - Microscopie à force atomique (AFM)

Le principe consiste à balayer la surface de l'objet par une pointe très fine terminée idéalement par un atome unique et à détecter l'effet de l'interaction de cet atome avec la surface en termes de force.

L'élément essentiel de ce microscope est la pointe qui est montée sur un cantilevier. L'échantillon est porté par un ensemble de translateurs piézo-électriques (Fig. II.25). Lorsque la pointe est placée proche de la surface de l'échantillon, la force qui agit sur la pointe provoque une modification de la position du levier et on peut mesurer soit sa déflexion soit la variation de sa fréquence de résonance, soit la phase de sa vibration. On peut distinguer deux modes : le mode "contact" qui consiste à placer la pointe en contact avec la surface de l'échantillon et le mode "non-contact" ou mode "tapping" observé lorsque la pointe est placée à quelques angströms de la surface de l'échantillon. Le balayage consiste à déplacer l'objet, car la position du cantilevier doit être fixe par rapport au détecteur. Le balayage est piloté par un micro-ordinateur. Le détecteur est une photodiode.

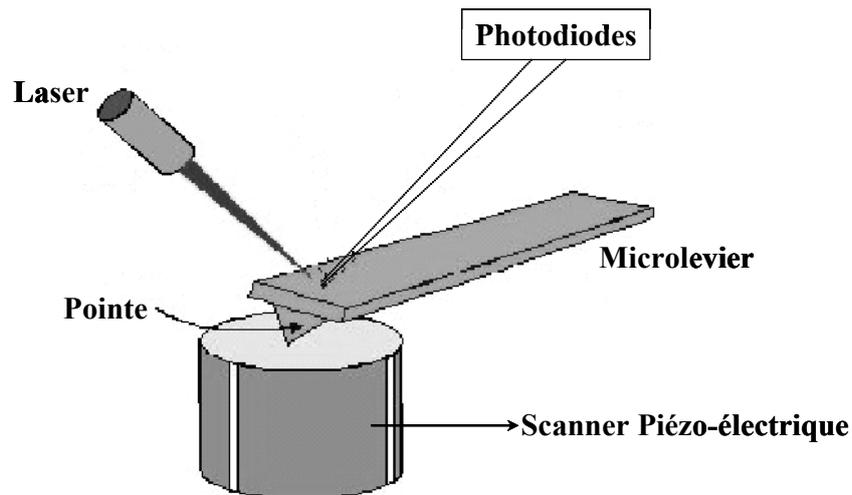


Fig. II.25 : Schéma de principe du microscope à force atomique.

Les surfaces de nos couches ont été observées par le microscope Nanoscope III de Digital Instrument. Les mesures sont réalisées en mode tapping avec un cantilever Nanosensors de silicium à une fréquence de résonance aux alentours de 300 kHz.

### II.C.3 - Techniques de caractérisation magnétique

Les mesures magnétiques de nos échantillons ont été réalisées à l'aide du magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM) et le magnétomètre à SQUID.

#### II.C.3.a - Magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM)

L'AGFM permet de mesurer à la température ambiante les cycles d'hystérésis de couches minces. Le champ magnétique maximum produit par cet appareil est de 13000 Oe. La taille approximative de l'échantillon mesurée est  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ .

L'échantillon est placé sur une tige de quartz reliée à une sonde piézo-électrique. Il est soumis à un champ continu d'une part et à un gradient de champ alternatif d'autre part dont la fréquence varie de 50 à 800 Hz.

L'échantillon est donc soumis à une force alternative proportionnelle à son aimantation. La variation de cette force traduit par une vibration de l'échantillon sera transformée en tension électrique.

Les cycles d'hystérésis sont obtenus à l'aide d'une sonde parallèle par application d'un champ parallèlement à la surface de l'échantillon. En plus de la contribution ferromagnétique provenant des couches déposées, une contribution diamagnétique est

présente. Elle provient de la sonde et du substrat. Les cycles montrés dans les prochains chapitres sont corrigés de cette contribution diamagnétique :

$$M = (M_{\text{mesuré}} - \chi_{\text{dia}} * H) / S$$

$M_{\text{mesurée}}$  est l'aimantation brute mesurée,  $\chi_{\text{dia}}$  est la susceptibilité diamagnétique du système substrat/sonde. Elle est déterminée par un étalonnage et S est la surface de l'échantillon.

### ***II.C.3.b - Magnétomètre à SQUID***

La plupart de nos mesures magnétiques sont réalisées par un magnétomètre à SQUID. C'est un détecteur de champ magnétique très sensible. Il est basé sur un détecteur supraconducteur à interférence quantique nommé "SQUID" (Superconducting Quantum Interference Device). Il s'agit d'un anneau supraconducteur avec une ou deux zones normales de faible épaisseur. Le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (effet de Josephson) soumis à un champ magnétique à travers ces zones normales. Josephson en 1962 a imaginé qu'un supercourant pouvait intervenir entre deux supraconducteurs séparés par une fine couche fine isolante. L'amplitude de ce courant est affectée par un champ magnétique.

Une mesure consiste à déplacer l'échantillon dans des bobines du gradientmètre dans un champ magnétique homogène. L'introduction de l'échantillon dans ces bobines initialement compensées perturbe le champ magnétique et produit une variation de flux, qui induit un courant dans les bobines. Un transformateur de flux permet de transmettre le signal dans les bobines au SQUID. L'amplitude de ce signal mesuré est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon.

Cet appareil peut atteindre un champ magnétique de 50 kOe avec une sensibilité de mesure de l'ordre de  $10^{-8}$  uem. De plus, des mesures peuvent se réaliser à différentes températures variant entre 1,8 K et 400 K.



# **Chapitre III**

**Elaboration et caractérisation de  
couches minces de ferrite de cobalt**



### III.A - Introduction

Le ferrite de cobalt,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , est un ferrimagnétique dur avec une température de Curie élevée de l'ordre de 790 K. Il résiste à l'oxydation et à l'usure mécanique. Ce sont des atouts majeurs pour son utilisation dans de nombreuses applications dont l'enregistrement magnétique haute densité dans les disques durs (cf. Introduction générale) ou le domaine des hyperfréquences.

Nous avons choisi d'élaborer les couches minces de ferrite de cobalt par ablation laser car cette technique conserve la stœchiométrie de la cible. L'utilisation de ferrite de cobalt dans des applications nécessite d'allier bonne qualité et faible coût. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser une cible métallique d'alliage fer-cobalt  $\text{CoFe}_2$  qui nous permet de déposer des couches de ferrite de cobalt et des bicouches métal/oxyde à partir de la même cible, en contrôlant l'atmosphère de dépôt. Le dépôt à partir d'une cible métallique a également l'avantage de diminuer la taille des agrégats provenant de la préparation des cibles dans le cas des cibles frittées. Une surface des couches de très faible rugosité et un substrat de faible coût comme le substrat de silicium sont requis pour l'utilisation du ferrite de cobalt en électronique de spin. Nous avons réalisé des dépôts de ferrite de cobalt sous différentes pressions d'atmosphère réactive afin d'obtenir des films de bonne stœchiométrie. Les températures d'élaboration des films minces sont choisies assez basses ( $< 400^\circ\text{C}$ ) pour éviter les phénomènes de diffusion entre les différents matériaux et conserver la compatibilité des procédés de dépôt avec des applications en microélectronique.

De nombreuses études mentionnées dans la littérature concernant la croissance de ferrite de cobalt en films minces par différentes techniques et ses propriétés ont été menées. Des couches de ferrite de cobalt ont été élaborées par voies chimiques (Spray pyrolyses [Bellad98], Sol-Gel [Schleich95, Yann98, Lee98, Pramanik05]) ou bien par voies physiques (pulvérisation cathodique [Koutani94, Zhang95, Na96, Ding00, Maat02, Matsushita92, Lee03], épitaxie par jet moléculaire (MBE) [Chambers02, Honrg04], et ablation laser (PLD) [Doresy96, Guyot96, Suzuki96\_2, Suzuki99, Hu00, Lisfi03, Terzzoli04, Lisfi04, Yin06]).

Dans la plupart des études menées utilisant l'ablation laser comme technique d'élaboration de couches d'oxydes, les films sont réalisés à partir d'une cible frittée. Dans le cas du ferrite de cobalt, la cible est constituée de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . L'élaboration des couches de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  à partir d'une cible métallique n'était pas mentionnée dans la littérature jusqu'à présent. Dans des travaux précédents, une cible métallique a été utilisée pour l'élaboration d'autres types d'oxydes simples comme  $\text{MgO}$  à partir d'une cible de  $\text{Mg}$  [Yamada03]. Une étude réalisée par Kennedy et al. [Kennedy99] concerne l'élaboration de films de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à

partir d'une cible de Fe sous une atmosphère réactive d'oxygène moléculaire. Les films présentent cependant des parties métalliques provenant de la cible, ce qui se manifeste par des valeurs élevées des aimantations à saturation des couches.

Des couches de ferrite de cobalt ont été déposées sur plusieurs types des substrats (verre, quartz, MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Si...). Guyot et al. ont réalisé des films de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur verre et quartz. Ces films sont amorphes à basse température et ils deviennent polycristallins à partir de 500°C. Des couches épitaxiées de ferrite de cobalt n'ont pu être obtenues que sur des substrats monocristallins. Le monocristal MgO (cubique,  $a = 0,421$  nm) est le plus adapté comme type de substrat vu son faible désaccord de maille paramétrique, de l'ordre de 0,33%, avec CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (cubique,  $a = 0,83919$  nm) : le paramètre de maille de MgO est pratiquement moitié de celui de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En conséquence, de nombreux auteurs [Dorsey96, Hu00, Lisfi03, Terzzoli04] ont élaboré des couches épitaxiées de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur MgO. Ils ont mis en évidence des contraintes provoquées par le désaccord paramétrique qui entraîne une compression de la maille hors du plan ainsi qu'une tension dans le plan. Ces contraintes influent largement sur les propriétés magnétiques des films en favorisant l'anisotropie magnétoélastique par rapport à l'anisotropie magnétocristalline. Dorsey et al. [Dorsey96] ont obtenu des couches en compression dans le plan du film (paramètre de maille élevé hors du plan) à basses températures (200°C et 400°C). Ces films présentent une anisotropie uniaxiale avec une direction de facile aimantation dans le plan. Les couches élaborées se relaxent à hautes températures (600°C, 800°C) et sont alors proches d'un échantillon massif. Cependant, la direction de facile aimantation devient normale au plan de la couche. De plus, on obtient une aimantation à saturation correspondante à celle du massif pour la couche élaborée à 800°C. Lisfi et al. [Lisfi03] ont montré que l'anisotropie magnétoélastique liée aux contraintes dépend fortement de l'épaisseur de la couche pour des dépôts effectués à 300°C, alors qu'à 800°C l'anisotropie magnétocristalline est dominante et est moins sensible à l'épaisseur.

D'autres couches épitaxiées ont été élaborées sur des substrats de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (cubique,  $a = 0,808$  nm) ou SrTiO<sub>3</sub> (cubique,  $a = 0,390$  nm) [Suzuki96\_2, Suzuki99, Hu00] en introduisant CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (cubique,  $a = 0,834$  nm) comme couche tampon pour diminuer le désaccord paramétrique qui devient alors de l'ordre de 0,5% entre CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ces couches présentent une forte anisotropie magnétoélastique provenant des contraintes et des parois d'antiphases induites par les substrats qui modifient les directions de facile et difficile aimantation selon les épaisseurs des films. Hu et al. [Hu00] ont expliqué les propriétés magnétiques (anisotropies magnétocristalline et magnétoélastique) provenant des parois

d'antiphases par la distribution des cations sur les sites tétraédriques et octaédriques. Un recuit des films à 1000°C favorise la diffusion du cobalt vers les sites octaédriques, après avoir occupé en partie les sites tétraédriques. A cette température, les cations de la maille de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  occupent leurs sites habituels dans le massif.

L'utilisation de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dans l'électronique de spin demande de le déposer sur des substrats de faible coût. Le silicium Si (cubique,  $a = 0,357 \text{ nm}$ ) est un bon candidat et les wafers disponibles dans le commerce possèdent en outre une surface plane. Mais son grand désaccord paramétrique (29%) avec le ferrite de cobalt rend la croissance par épitaxie impossible.

Très peu d'études ont été effectuées en utilisant le silicium comme substrat de dépôt. Ding et al. [Ding00] ont obtenu des films polycristallins de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposés par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium chauffé à 600°C. La première observation de couche de ferrite de cobalt orientée sur silicium (100) est montrée par Terzzoli et al. [Terzzoli04]. Ces couches déposées par ablation laser à partir d'une cible frittée  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sur Si (100) chauffé à 700°C montrent une orientation préférentielle suivant la direction [111] mais possèdent une surface rugueuse ( $\sim 8 \text{ nm}$  comme valeur de rugosité moyenne RMS).

En conclusion, de nombreuses études ont été effectuées en élaborant des couches épitaxiées de ferrite de cobalt à partir d'une cible frittée de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sur des substrats adaptés à des croissances épitaxiales comme  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{SrTiO}_3$ . Les contraintes mécaniques sur la maille conduisent à une anisotropie magnétoélastique plus élevée que l'anisotropie magnétocristalline. Ces effets sont provoqués par le désaccord paramétrique entre le substrat et le film. Dans les rares études concernant l'élaboration des couches de ferrite de cobalt sur un substrat de silicium, une phase polycristalline ou une phase orientée seulement à partir d'une température assez élevée ( $\geq 600^\circ\text{C}$ ) a été obtenue.

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés structurales, l'état de surface ainsi que les propriétés magnétiques de couches de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  élaborées par ablation laser d'une cible de  $\text{CoFe}_2$  sur un substrat de Si (100). Nous avons employé deux sources de laser différentes (XeCl ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ ) et KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ )), deux types d'atmosphères réactives comme gaz oxydant ( $\text{O}_2:\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ ) et de faibles températures (200°C, 300°C et 400°C). Nous avons réalisé ensuite une étude des couches de ferrite de cobalt sur  $\text{MgO}$  afin de les comparer à celles que nous avons déposées sur substrat bon marché de Si.

Dans un premier temps, nous présentons l'influence de la pression de l'atmosphère oxydante  $O_2:N_2$ , de la température de dépôt (200°C, 400°C) et de l'énergie du laser (XeCl ( $\lambda = 308$  nm) et KrF ( $\lambda = 248$  nm)) sur les propriétés des couches de ferrite de cobalt élaborées. Dans la deuxième partie, nous étudions l'influence de la nature de l'atmosphère réactive ( $O_2:N_2$ ,  $O_2$ ) sur la cristallisation des couches (amorphes, polycristallines ou orientées suivant la direction [111]).

Après avoir terminé les études sur substrat de silicium commercial, nous présentons dans la dernière partie de ce chapitre les propriétés de couches de ferrite de cobalt réalisées sur un substrat couteux de MgO. Cette étude a pour but de réaliser des couches épitaxiées afin d'en comparer les propriétés avec celles des couches élaborées sur substrats moins couteux, et avec celles des couches présentées dans la littérature. Les deux directions de croissance [111] et [100] sont étudiées en utilisant les conditions optimales obtenues dans le dépôt sur silicium.

Les films obtenus ont été caractérisés structurellement par diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  à la longueur d'onde du cobalt (0,17890 nm) (cf. Chapitre II) et par microscopie électronique à transmission (MET) (cf. Chapitre II). Leur état de surface est observé par microscope électronique à balayage (MEB) (cf. Chapitre II) et par microscope à force atomique (AFM) (cf. Chapitre II). Leurs propriétés magnétiques sont mesurées par magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM) (cf. Chapitre II) et par magnétomètre à SQUID (cf. Chapitre II). Les épaisseurs des couches sont mesurées par un profilomètre (Rank Taylor Hobson) avec une erreur de 5%.

### **III.B - Influence de la pression en atmosphère oxydante pour des dépôts effectués sous $O_2:N_2$ .**

Nous étudions, pour chaque type de laser, XeCl et KrF, l'influence de la pression de l'atmosphère réactive ( $O_2:N_2$ ) sur les propriétés structurales et la morphologie des couches.

#### **III.B.1 - Couches de $CoFe_2O_4$ élaborées avec le laser XeCl**

Nous présentons deux séries de couches de ferrite de cobalt élaborées à l'aide du laser à excimère XeCl ( $\lambda = 308$  nm) sous différentes pressions d' $O_2:N_2$ . Afin d'étudier également l'influence de la température du substrat sur la croissance, nous avons élaboré deux séries à des températures différentes.

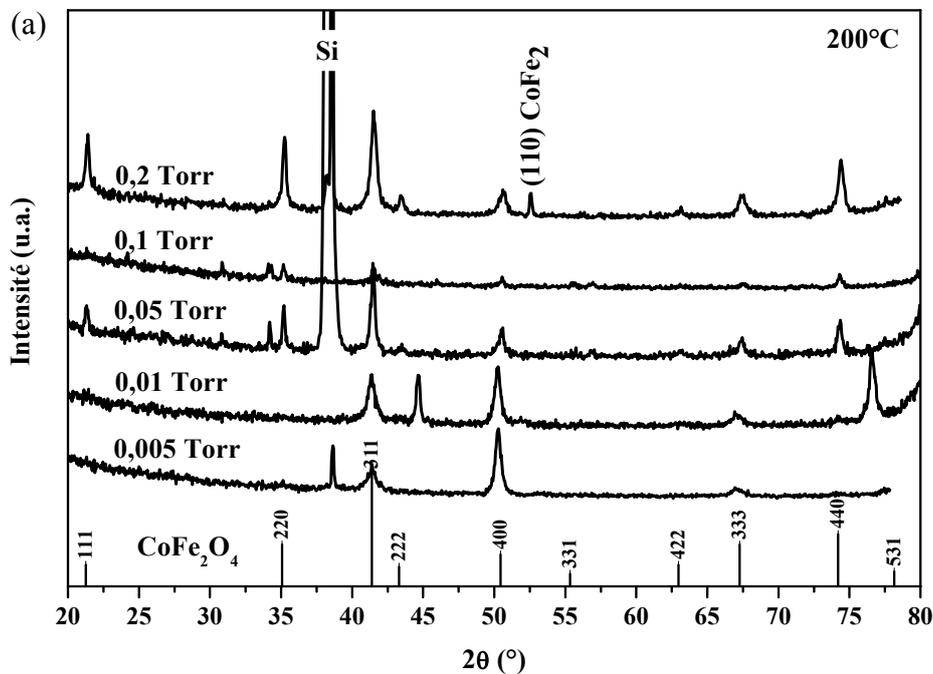
### III.B.1.a - Conditions d'élaboration

Deux séries de couches minces de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sont élaborées à partir d'une cible métallique  $\text{CoFe}_2$  sous une atmosphère réactive de  $\text{O}_2:\text{N}_2/20:80\%$  sur un substrat de silicium Si (100). La première série est élaborée à  $200^\circ\text{C}$  et la deuxième à  $400^\circ\text{C}$ . L'énergie d'impulsion laser est fixée à 23 mJ, ce qui correspond à une fluence de  $2 \text{ J/cm}^2$ , la fréquence de tirs laser est constante et égale à 10 Hz et le nombre de tirs laser est de 250000. Les pressions de  $\text{O}_2:\text{N}_2$  varient entre 0,005 et 0,2 Torr. Les épaisseurs de ces couches varient alors entre 170 et 485 nm. Elles diminuent avec l'augmentation de la pression du gaz réactif. Cet effet provient du confinement du plasma à haute pression (cf. Chapitre II).

### III.B.1.b - Etude structurale

#### III.B.1.b.i - Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes des couches minces de ferrite de cobalt déposées sur substrat de silicium Si (100) à  $200^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  sous les différentes pressions d' $\text{O}_2:\text{N}_2$  sont présentés dans la figure III.1.



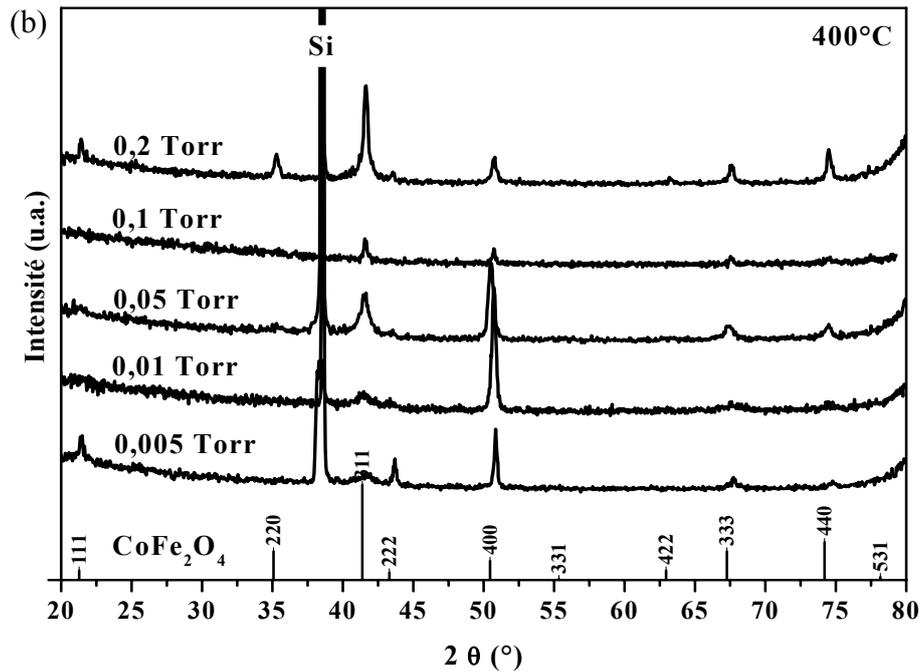


Fig. III.1: Diagrammes de diffraction des rayons X des couches de ferrite élaborées à (a) 200°C et à (b) 400°C sous différentes pressions d'O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>.

Le pic à  $2\theta = 38,467^\circ$  commun à l'ensemble des diagrammes correspond à la famille de plans (400) du silicium sur lesquels diffracte  $\lambda_{Co}/2 = 0,08945$  nm. La présence des pics caractéristiques du ferrite de cobalt [JCPDS : 22-1086] montre une phase polycristalline et non pas amorphe contrairement à ce qui était observé par Guyot [Guyot96] pour des couches de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborées par ablation laser aux mêmes températures.

Deux domaines de cristallisation sont observés selon la pression du gaz réactif. La pression qui sépare chaque domaine varie en fonction de la température. Elle est de 0,05 Torr à 200°C et 0,1 Torr à 400°C.

Au-dessous de ces pressions, les pics présents correspondent à la structure spinelle de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mais leurs intensités ne correspondent pas au diagramme de poudre [JCPDS : 22-1086]. Le pic (400) apparaît plus intense comparé aux autres pics. Ceci peut s'expliquer soit par la présence d'une orientation préférentielle du ferrite de cobalt suivant la direction [100], soit par la présence d'une phase supplémentaire de type (Co, Fe) O. Le pic le plus intense du diagramme de poudres de cette phase est en effet le (200). Il apparaît dans la même position en  $2\theta$  que le pic (400) de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La diffraction des rayons X ne permet pas de départager

ces hypothèses. Il nous faudra une observation de ces couches par microscopie électronique à transmission (cf. III.B.1.b.ii).

Au delà de ces pressions (0,05 Torr à 200°C et 0,1 Torr à 400°C), on observe les principaux pics de la structure spinelle du ferrite de cobalt, avec des intensités conformes à celles observées pour les diagrammes de poudre. La couche élaborée à 0,2 Torr et 200°C présente en outre un pic à  $2\theta = 52,6^\circ$  caractéristique du pic (110) de l'alliage métallique Fe-Co [JCPDS : 6-0696]. Le paramètre de maille 0,2856 nm calculé à partir de ce pic correspond à la composition  $\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$  [Ellis41]. Nous avons expliqué cet effet par la présence d'agrégats métalliques non oxydés. La composition de ces agrégats montre qu'ils sont plus riches en cobalt que la cible. Ce résultat provient du fait que le fer s'oxyde plus facilement que le cobalt et migre vers l'oxyde. La majorité de fer est donc inséré dans l'oxyde  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . L'augmentation de la température jusqu'à 400°C, augmente l'énergie thermique et provoque une meilleure diffusion de l'oxygène dans la couche. On n'observe pas d'agrégats métalliques pour les couches élaborées à 400°C.

Le paramètre de maille des couches de ferrite de cobalt est calculé par le logiciel U-Fit [Michel92] à partir des positions des pics (111), (311), (222) et (333) observées sur les diagrammes de RX. Ce paramètre varie en fonction de la pression du gaz réactif (Fig. III.2).

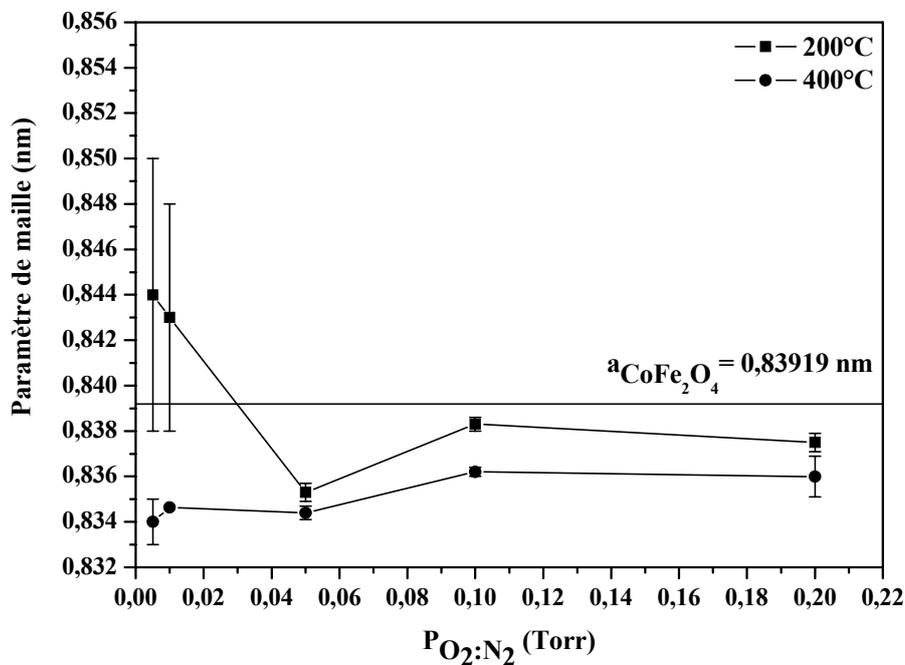


Fig. III.2 : Variation du paramètre de maille de l'oxyde mixte de fer et de cobalt en fonction de la pression du gaz réactif  $\text{O}_2:\text{N}_2$ .

Le paramètre de maille est lié à la quantité d'oxygène dans la maille. Une sous-oxydation de la structure augmente son paramètre de maille par rapport à celui du massif. Cet effet provient de l'existence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  dont les tailles sont plus grandes que celle des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Au contraire, la suroxydation de la maille diminue son paramètre.

Pour des dépôts effectués à 200°C, le paramètre de maille diminue avec la pression. Il est plus grand que le paramètre de maille usuel de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $a = 0,8392 \text{ nm}$  [JCPDS : 22-1086]) pour  $P_{\text{O}_2:\text{N}_2}$  inférieure à 0,05 Torr et il se stabilise à une valeur proche de 0,8392 nm au delà de cette pression. Pour les dépôts effectués à 400°C, les valeurs des paramètres de maille sont plus petits et ils n'atteignent pas la valeur correspondant au ferrite de cobalt, quelle que soit la pression de dépôt. Cette variation du paramètre de maille en fonction de la température a également été observée par Dorsey et al. [Dorsey96] pour des couches de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  élaborées sur MgO. Il a expliqué la diminution observée du paramètre de maille du ferrite de cobalt de 0,8424 nm à 200°C à 0,8361 nm à 600°C par une relaxation de la maille à haute température.

Les études effectuées montrent donc l'existence d'une pression barrière entre les basses et les hautes pressions. Cette pression se situe à 0,05 Torr à 200°C et 0,1 Torr à 400°C. En dessous de cette pression, le pic (400) est plus intense que les autres pics et le paramètre de maille observé est différent du paramètre théorique de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Il est plus grand à 200°C et il est plus petit à 400°C. Au delà de ces pressions, on obtient une phase polycristalline de ferrite de cobalt avec un paramètre de maille constant.

### ***III.B.1.b.ii - Microscopie électronique à transmission***

L'observation en section transverse de couches de ferrite de cobalt montre une croissance colonnaire de ces films avec des largeurs de grains de l'ordre de 30 nm. Les images MET à haute résolution montrent la présence de différents plans caractéristiques de la structure spinelle de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Fig. III.3).

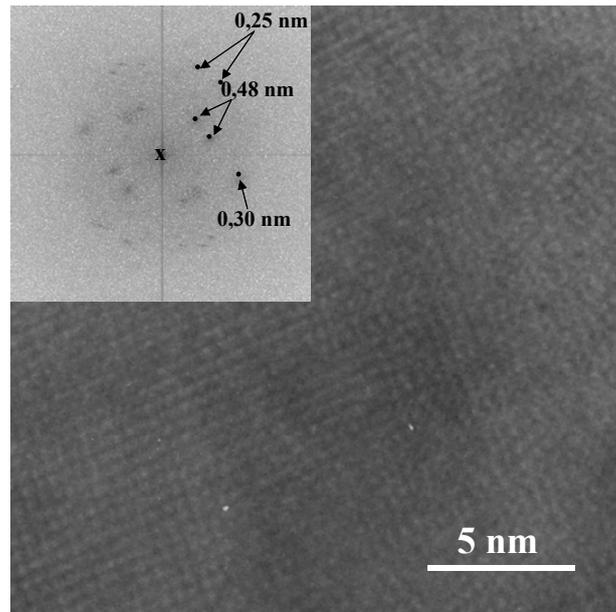


Fig. III.3 : Image haute résolution de la couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  élaborée sous 0,005 Torr à  $200^\circ\text{C}$ . En insert, sa transformée de Fourier.

Sur les clichés de diffraction électronique de couches de ferrite de cobalt élaborées à des pressions inférieures aux pressions barrières (0,05 Torr à  $200^\circ\text{C}$  et 0,1 Torr à  $400^\circ\text{C}$ ), nous observons des anneaux correspondant aux distances interréticulaires des plans (220), (311), (400) et (511) de ferrite de cobalt (Fig. III.4). Les intensités de ces anneaux ne correspondent pas aux intensités observées pour une poudre de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . L'anneau correspondant aux plans (311) qui est normalement le plus intense n'est présent qu'avec une faible intensité. L'anneau correspondant aux plans (400) est par contre le plus intense. Son intensité ne varie pas lorsqu'on incline l'échantillon d'un angle variant entre 0 et  $60^\circ$ . On peut en déduire que la surintensité observée de cet anneau pour les couches élaborées à des faibles pressions d' $\text{O}_2:\text{N}_2$  montre une phase polycristalline de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et n'est pas une orientation préférentielle suivant la direction [100]. Cette surintensité est due à la présence d'une phase supplémentaire de type (Co, Fe) O.

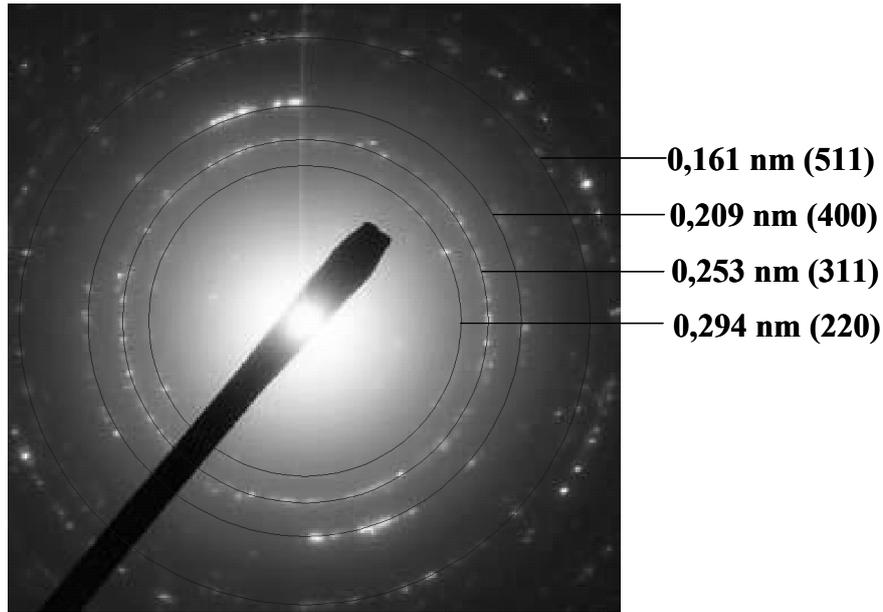


Fig. III.4 : Cliché de diffraction électronique en section transverse de la couche élaborée sous 0,005 Torr d' $O_2:N_2$  à 200°C.

La phase polycristalline de  $CoFe_2O_4$  observée par diffraction des rayons X de couches élaborées au-dessus des pressions barrières (0,05 Torr à 200°C et 0,1 Torr à 400°C) est confirmée par les clichés de diffraction électronique. Tous les anneaux sont présents (Fig. III.5) avec des intensités en parfait accord avec les intensités observées pour des diagrammes de poudre de ferrite de cobalt.

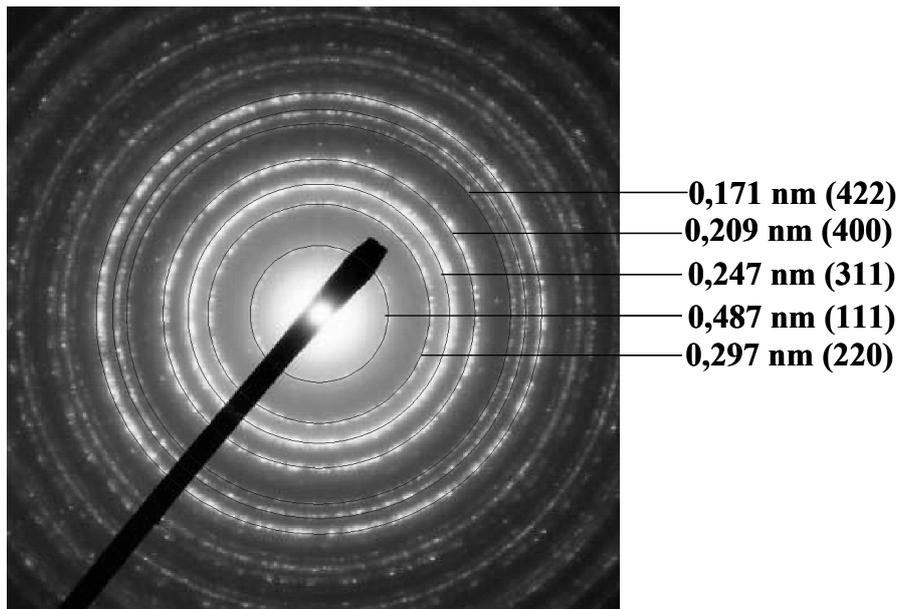


Fig. III.5 : Cliché de diffraction électronique en vue plane de la couche élaborée sous 0,1 Torr d' $O_2:N_2$  à 200°C.

### III.B.1.c - Etat de surface

Les surfaces des couches élaborées sont observées par microscopie électronique à balayage (MEB) (Fig. III.6). Des agrégats se présentent à la surface des couches. Leur nombre et leur taille augmentent avec la pression du gaz réactif et avec la température de dépôt.

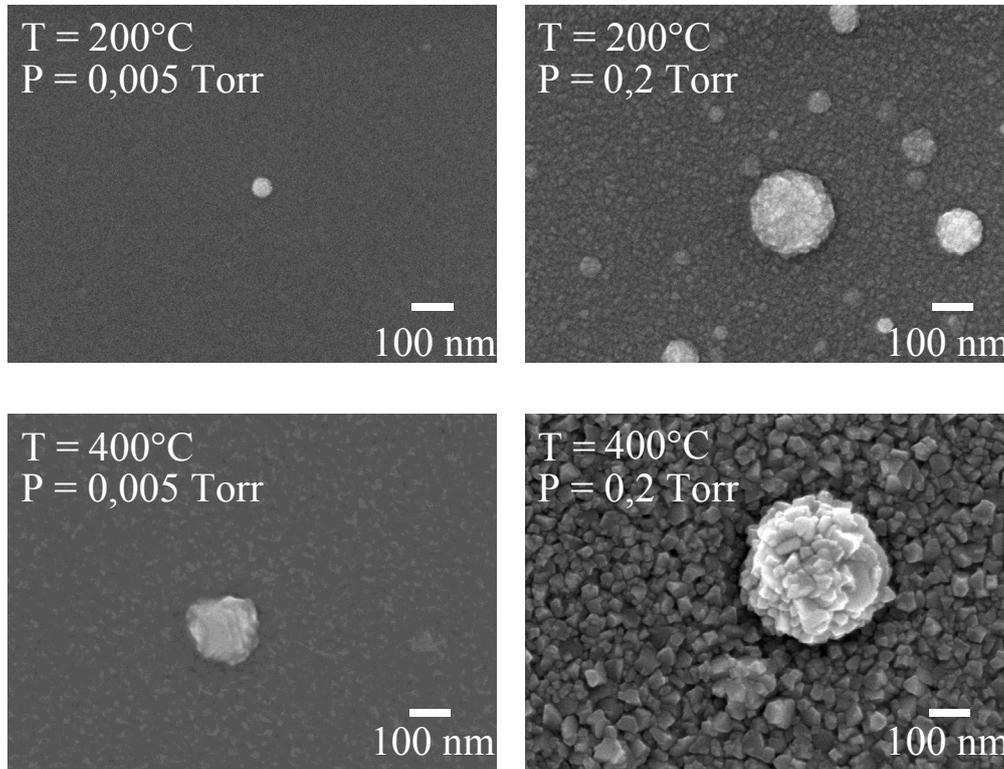


Fig. III.6 : Images MEB de couches élaborées sous 0,005 Torr et 0,2 Torr d' $O_2:N_2$  à 200°C et 400°C.

Les images montrent une taille des grains du fond plus grande à haute pression qu'à basse pression. Cet effet est attribué à un confinement du plasma, les particules restant plus longtemps dans la couche de Knudsen (cf. Chapitre II). Les nombreuses collisions entre les atomes conduisent à former des petits cristaux de 10 à 50 nm. De plus, la forme de ces cristaux n'est pas la même suivant la température. En effet, à 200°C, ces cristaux se font sous forme d'aiguilles et à 400°C ils ont la forme de petits cubes (Fig. III.7).

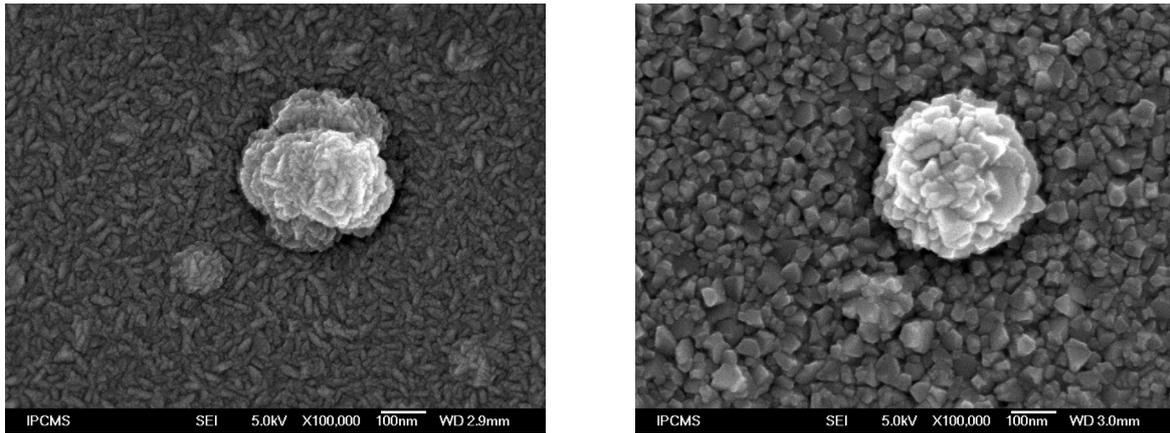


Fig. III.7 : Cristallisation en aiguilles à 200°C, en cubes à 400°C pour les couches élaborées sous 0,1 Torr d'O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>.

Des mesures de la rugosité sont effectuées par microscopie à force atomique (AFM). Sur des surfaces de 5x5 μm<sup>2</sup>, on distingue deux types de rugosité : la rugosité moyenne RMS sur l'ensemble de la surface et la rugosité de fond calculée en dehors des agrégats (Fig. III.8).

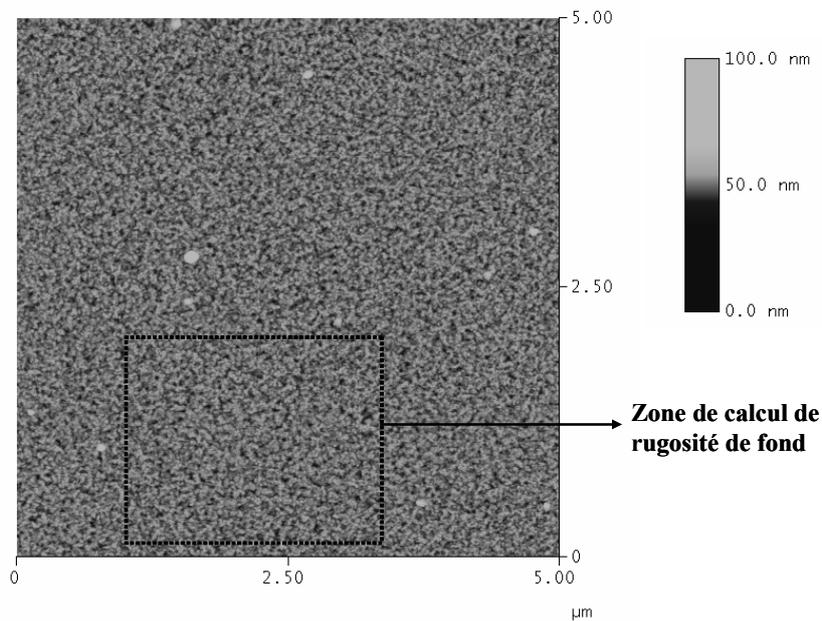


Fig. III.8 : Image AFM d'une couche de ferrite de cobalt élaborée à 400°C sous 0,01 Torr d'O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>.

La variation des rugosités moyenne et de fond en fonction de la pression de dépôt en O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> est présentée sur la figure III.9:

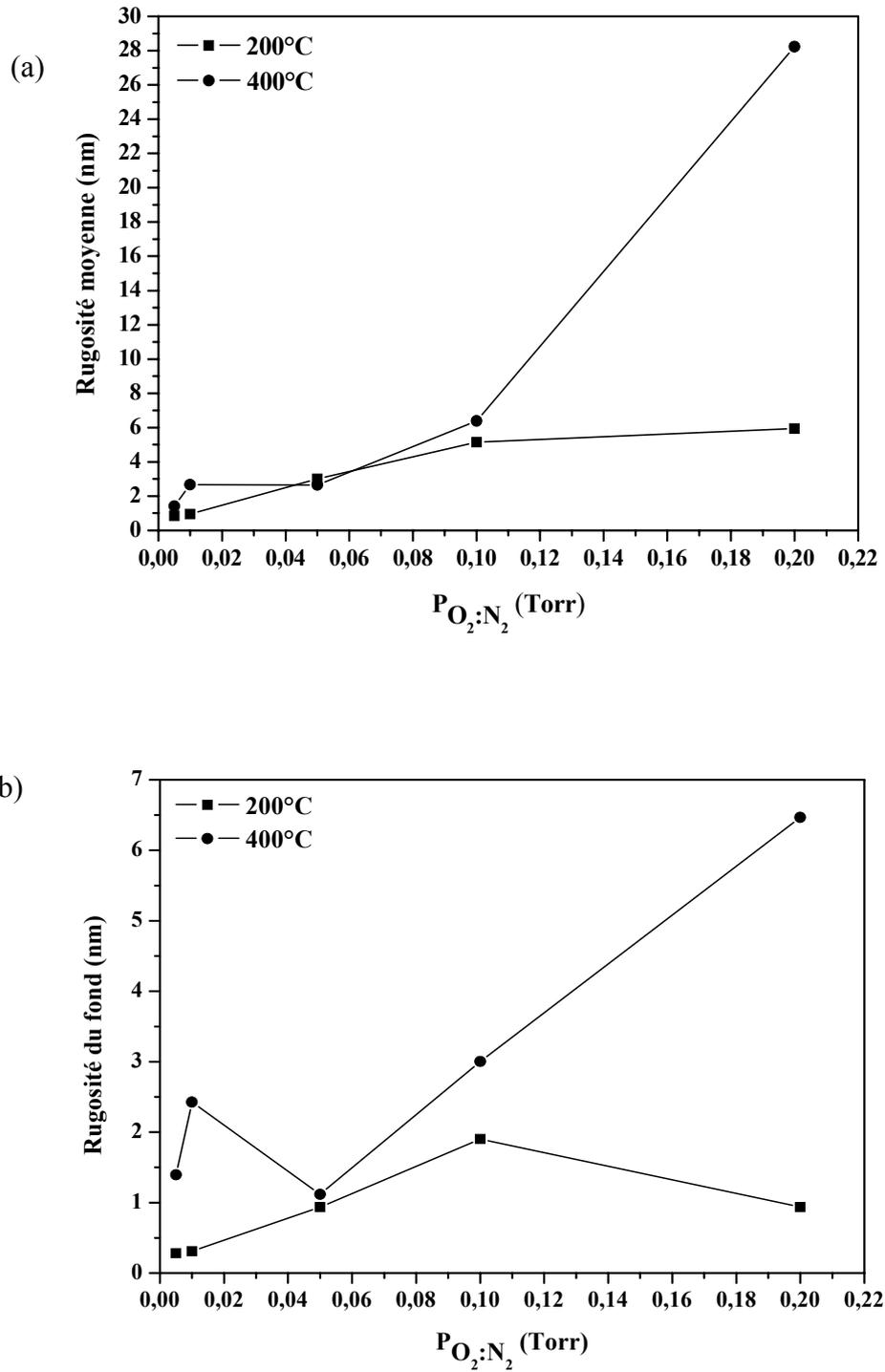


Fig. III.9 : Variations des rugosités moyenne et de fond en fonction de la pression en atmosphère réactive pour des dépôts effectués à 200°C et 400°C.

Les deux types de rugosité augmentent avec la pression du gaz réactif. La présence des agrégats augmente la rugosité moyenne par rapport à celle du fond. La rugosité de fond

est de l'ordre du nanomètre pour les dépôts faits à basse pression  $P_{O_2:N_2} \leq 0,05$  Torr. Les valeurs des rugosités sont plus élevées à 400°C qu'à 200°C à cause de la taille de cristallites. L'augmentation de la taille des cristallites avec la température de dépôt est due à une meilleure diffusion des espèces sur le substrat à 400°C qu'à 200°C.

#### III.B.1.d - Etude magnétique

Les mesures magnétiques effectuées par AGFM pour les couches de ferrite de cobalt élaborées au-dessus des pressions barrières à 200°C et 400°C montrent un comportement ferromagnétique. Le champ coercitif est de l'ordre de 2000 Oe et une aimantation à saturation de l'ordre de 200 uem/cm<sup>3</sup> plus faible que celle du massif ( $M_s = 400$  uem/cm<sup>3</sup>) [Suzuki96\_2, Suzuki99]

Après avoir confirmé par l'étude structurale, l'existence d'une phase supplémentaire de type (Co, Fe) O pour les couches élaborées aux pressions inférieures aux pressions barrières, nous effectuons des mesures magnétiques de ces couches pour étudier le couplage magnétique entre les deux phases existantes. Comme la phase (Co, Fe) O est un antiferromagnétique, un refroidissement sous champ à partir d'une température supérieure à sa température de Néel (198 K pour FeO et 291 K pour CoO) est nécessaire pour la mise en ordre magnétique de la phase antiferromagnétique (Co, Fe) O. Pour cela, des mesures ont été effectuées avec le magnétomètre à SQUID (cf. Chapitre II). Cet appareil permet d'atteindre un champ maximum de 50000 Oe et de réaliser des mesures en température. Les cycles d'hystérésis pour les couches élaborées sous 0,005 Torr à 200°C et à 400°C sont faits de la manière suivante: un cycle d'aimantation est mesuré à 300 K, un refroidissement jusqu'à 4 K sous 50000 Oe, un cycle d'aimantation est mesuré à 4 K et finalement une mesure est refaite à 300 K après remontée en température (Fig. III.10).

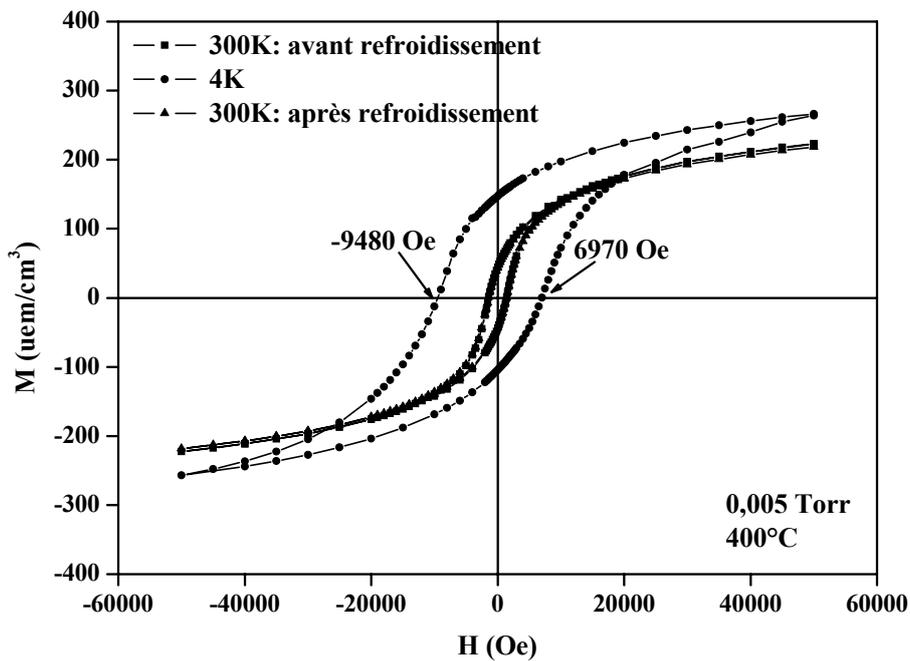
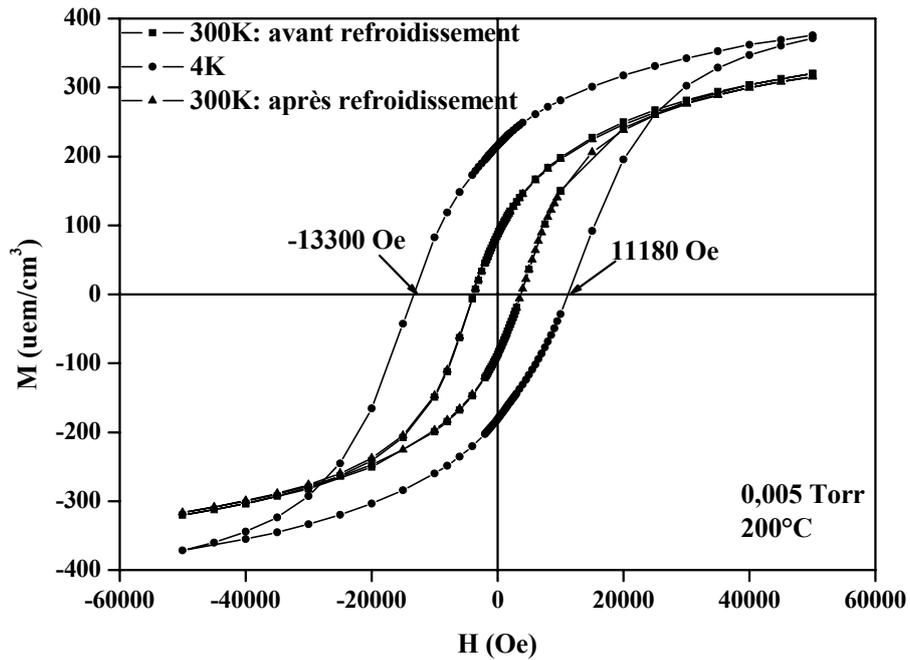


Fig. III.10 : Cycles d'hystérésis des couches de l'oxyde mixte de fer et de cobalt élaborées sous 0,005 Torr de gaz réactif  $O_2:N_2$  à 200°C et 400°C.

Les deux cycles d'hystérésis à 300 K avant et après refroidissement sont confondus. Le cycle à 4 K a un fort champ coercitif de 12240 Oe pour les dépôts faits à 200°C et 8230

Oe pour ceux faits à 400°C. Il est décalé vers les champs négatifs de 1060 Oe à 200°C et 1255 Oe à 400°C. Le décalage observé est attribué à un couplage magnétique entre deux phases et qui sont d'après l'étude structurale  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}$ .

En conclusion, les études structurale et magnétique montrent toutes les deux l'existence d'une pression barrière (0,05 Torr à 200°C et 0,1 Torr à 400°C), au delà de laquelle le matériau observé a toutes les propriétés du ferrite de cobalt. La rugosité des couches obtenues à ces pressions est raisonnablement faible (< 6 nm de rugosité moyenne et 3 nm de rugosité de fond). Pour les minimiser, nous avons choisi la température d'élaboration la plus faible : 200°C.

Les conditions optimales choisies pour élaborer les couches de ferrite de cobalt avec un laser XeCl sont donc 0,05 Torr d'atmosphère réactive  $\text{O}_2:\text{N}_2$  et 200°C. Ces conditions seront utilisées pour élaborer la partie oxyde des bicouches  $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . La partie métallique ( $\text{CoFe}_2$ ) sera déposée sous vide à la même température de 200°C.

Afin d'améliorer la qualité des couches de ferrite de cobalt élaborées à basse température, nous pouvons faire varier deux paramètres essentiels: l'énergie du laser et la nature du gaz réactif. Dans ce but, un nouveau bâti d'ablation laser a été installé avec une source laser à excimère KrF ( $\lambda = 248$  nm) plus énergétique que le laser XeCl ( $\lambda = 308$  nm) et un système de pompes sèches nous permettra d'utiliser l'oxygène pur  $\text{O}_2$  comme gaz oxydant.

L'utilisation d'un laser plus énergétique augmente l'énergie cinétique des espèces arrachées de la cible et peut contribuer à améliorer la cristallisation des matériaux élaborés. D'autre part, l'utilisation d' $\text{O}_2$  pur comme gaz réactif pour l'élaboration de couches de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en remplacement de  $\text{O}_2:\text{N}_2$  devrait permettre de diminuer les pressions d'élaboration nécessaires à la formation de la phase stœchiométrique de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Cela devrait conduire à une diminution de la rugosité des couches (cf. paragraphe précédent) ce qui sera favorable à leur intégration dans des dispositifs magnétorésistifs.

### **III.B.2 - Couches de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ élaborées avec le laser KrF**

Nous présentons tout d'abord une série de couches de ferrite de cobalt élaborée avec un laser à excimère KrF ( $\lambda = 248$  nm) sous différentes pressions du mélange ( $\text{O}_2:\text{N}_2/20:80\%$ ). Comme dans l'étude précédente, nous étudions l'effet de la pression d' $\text{O}_2:\text{N}_2$  sur les propriétés structurales et magnétiques des couches. Nous discutons ensuite l'influence de

l'énergie du laser XeCl ( $\lambda = 308$  nm) et KrF ( $\lambda = 248$  nm) sur la cristallisation des couches en comparant cette étude avec l'étude précédente.

### III.B.2.a - Conditions d'élaboration

Le laser utilisé est un laser à excimère KrF ( $\lambda = 248$  nm). L'énergie d'impulsion laser est fixée à 32 mJ, ce qui correspond à 3 J/cm<sup>2</sup>, la fréquence des tirs laser est de 10 Hz et le nombre de tirs de 100000. Comme ce laser est plus énergétique que le laser XeCl, le taux de dépôt est plus élevé, c'est pourquoi nous avons diminué le nombre de tirs laser de 250000 à 100000 pour garder les mêmes épaisseurs. La cible utilisée est toujours une cible métallique de CoFe<sub>2</sub>. Les couches sont déposées sur un substrat de silicium Si (100) chauffé à 300°C. Les pressions de O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>/20:80% varient de 0,004 Torr à 0,08 Torr. Le flux de gaz est fixé à 20 sccm. Les épaisseurs de couches diminuent de 300 nm à 150 nm en augmentant la pression du gaz réactif.

En plus des techniques déjà utilisées au paragraphe précédent, des mesures structurales complémentaires ont été également réalisées à l'aide d'un diffractomètre 4-cercles ( $\lambda_{\text{Cu}} = 0,15406$  nm) [Ricote99] par Daniel Chateigner au Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) à Caen. Ces mesures nous ont permis de déterminer l'orientation des couches dans le plan.

De plus la stœchiométrie en oxygène a été contrôlée par des mesures de NRA (Nuclear Reaction Analysis) réalisées par Dominique Muller dans le laboratoire de Physique et Applications de Semi-conducteurs (PHASE) à Strasbourg.

### III.B.2.b - Etude Structurale

#### III.B.2.b.i - Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes de RX de couches de ferrite de cobalt élaborées sous différentes pressions d'O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> sont présentées dans la figure III.11.

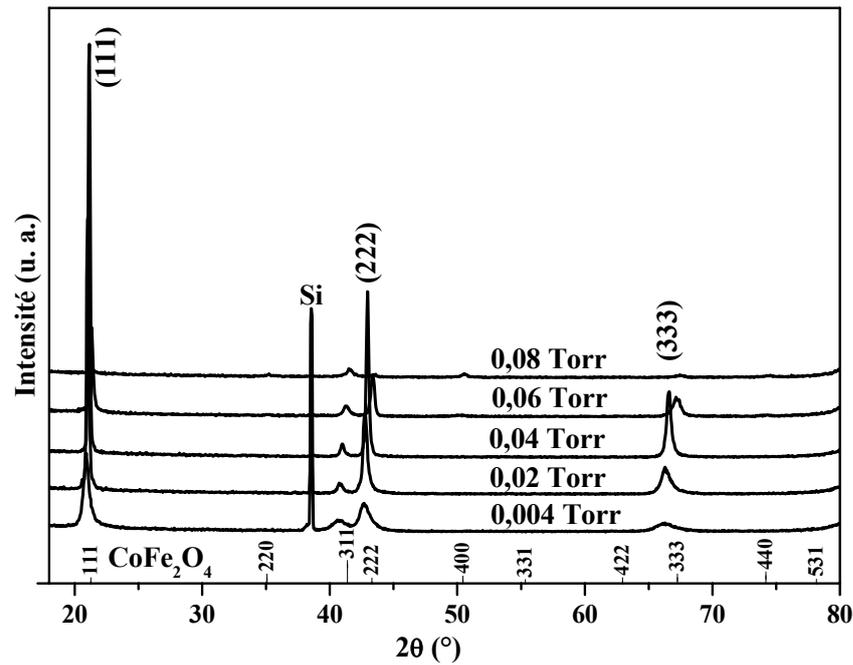


Fig. III.11 : Diffractogrammes de RX pour les couches de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  élaborées sous  $\text{O}_2:\text{N}_2$  avec le laser KrF.

Les pics observés sont caractéristiques de la structure spinelle de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Les pics (111), (222) et (333) sont les plus intenses, ce qui montre une orientation préférentielle du ferrite de cobalt suivant la direction [111]. Ce type d'orientation a été observé par Terzzoli [Terzzoli04] dans des couches de ferrite de cobalt élaborées par ablation laser sous 0,03 Torr d' $\text{O}_2$  et déposées sur un substrat de silicium chauffé à 700°C.

Le degré d'orientation évalué par le rapport de la surface du pic (111) sur la surface du pic (311) varie en fonction de la pression (Fig. III.12). Il augmente avec la pression pour atteindre sa valeur maximale à 0,04 Torr, puis il diminue.

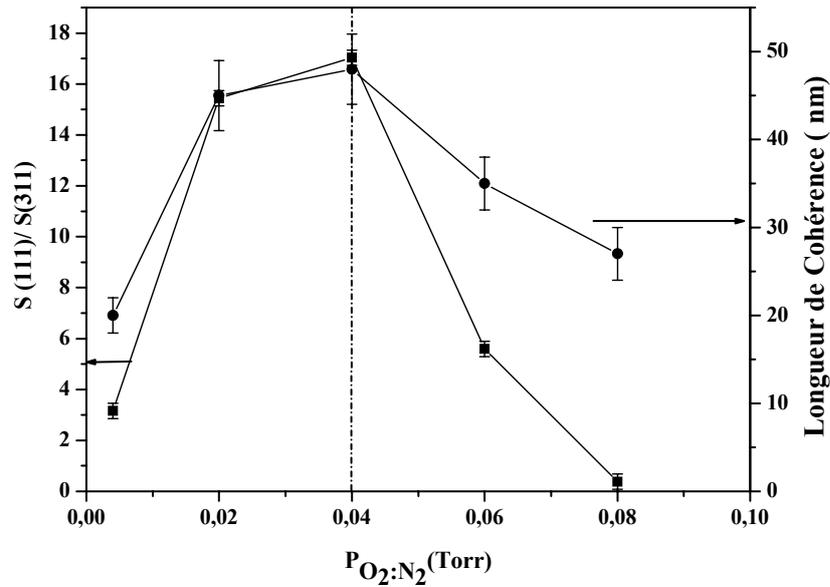


Fig. III.12 : Variation de  $S(111)/S(311)$  (■) et de la longueur de cohérence perpendiculaire (●) en fonction de la pression de  $O_2:N_2$ .

Une évaluation de la désorientation hors du plan est apportée par la mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la rocking curve autour du pic (111). Elle est de l'ordre de  $4^\circ$  pour l'ensemble des couches.

La longueur de cohérence suivant la direction perpendiculaire au plan est déterminée à partir des diffractogrammes en  $\theta$ - $2\theta$  des couches grâce à la formule de Scherrer :

$$\Phi = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde ( $\lambda_{Co} = 0,1789$  nm),  $\beta$  (rad) la largeur à mi-hauteur du pic (111) du ferrite et  $\theta$  l'angle de Bragg.

La longueur de cohérence varie entre 20 et 48 nm et suit la même évolution que le degré d'orientation avec la pression de dépôt (Fig. III.12).

La variation du degré d'orientation suivant la direction [111] en fonction de la pression du gaz réactif est due à l'influence de la présence de molécules de gaz sur l'énergie cinétique des éléments du plasma. Aux faibles pressions (inférieures à 0,04 Torr), les atomes du plasma sont libres de se déplacer sans trop de collisions avec le gaz. Ils atteignent la surface du substrat avec une énergie cinétique assez élevée pour former une phase cristalline de  $CoFe_2O_4$ . Le ferrite de cobalt possède une structure spinelle cubique pour laquelle les plans (111) sont les plus denses. Ce sont les plans de croissance qui se déposent en premier. Aux très faibles pressions, la phase cristallisée se désorganise et perd l'orientation

préférentielle à cause de l'importante mobilité des espèces incidentes sur le substrat. Lorsqu'on augmente la pression du gaz réactif, on augmente les collisions des espèces dans le plasma et on diminue leur énergie cinétique d'arrivée sur le substrat. La mobilité des espèces est plus faible et pour 0,04 Torr, on observe la meilleure orientation. Au-dessus de cette pression, les atomes du plasma sont très freinés par le gaz, perdent une grande partie de leur énergie cinétique par les collisions et arrivent sur le substrat avec trop peu d'énergie pour permettre d'obtenir une phase bien orientée. On observe une phase polycristalline. L'énergie thermique fournie aux espèces par la basse température du substrat (300°C) est insuffisante pour favoriser une orientation préférentielle.

Le paramètre de maille des couches de ferrite est calculé par le logiciel U-Fit [Michel92] à partir des pics (111), (222) et (333) des diagrammes de RX. La variation de ce paramètre en fonction de la pression d'O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> est montrée dans la figure III.13.

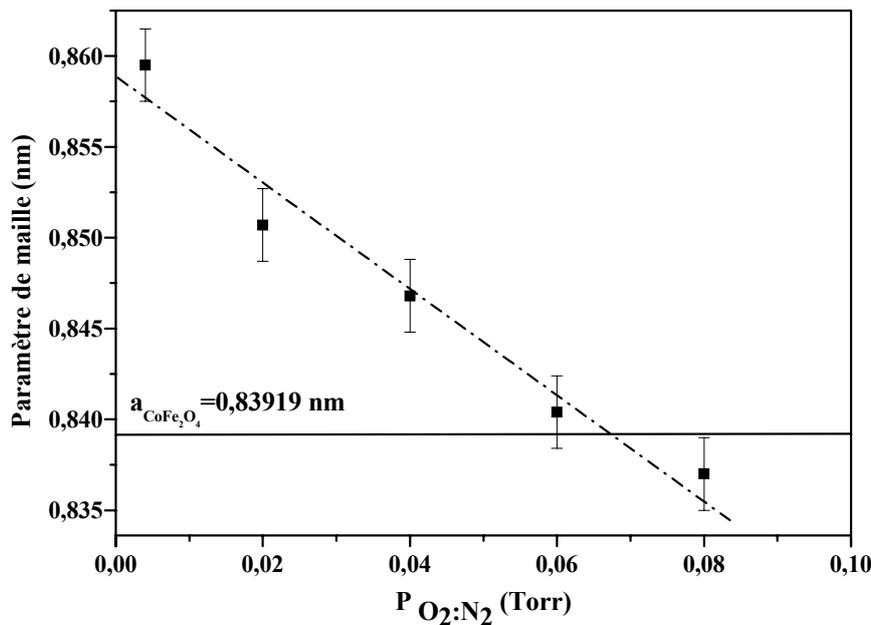


Fig. III.13 : Variation du paramètre de maille des couches de ferrite de cobalt en fonction de la pression d'O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>

Le paramètre de maille des couches de ferrite de cobalt diminue lorsqu'on augmente la pression en gaz réactif pour atteindre la valeur correspondant à CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> massif (a<sub>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 0,8392 nm) à 0,06 Torr (O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>). Ce paramètre est lié à la quantité d'oxygène dans la maille. Il est grand pour des faibles pressions d'O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> (faible pression partielle d'oxygène) et il devient plus petit que a<sub>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> à hautes pressions. Cette observation est vérifiée par la mesure

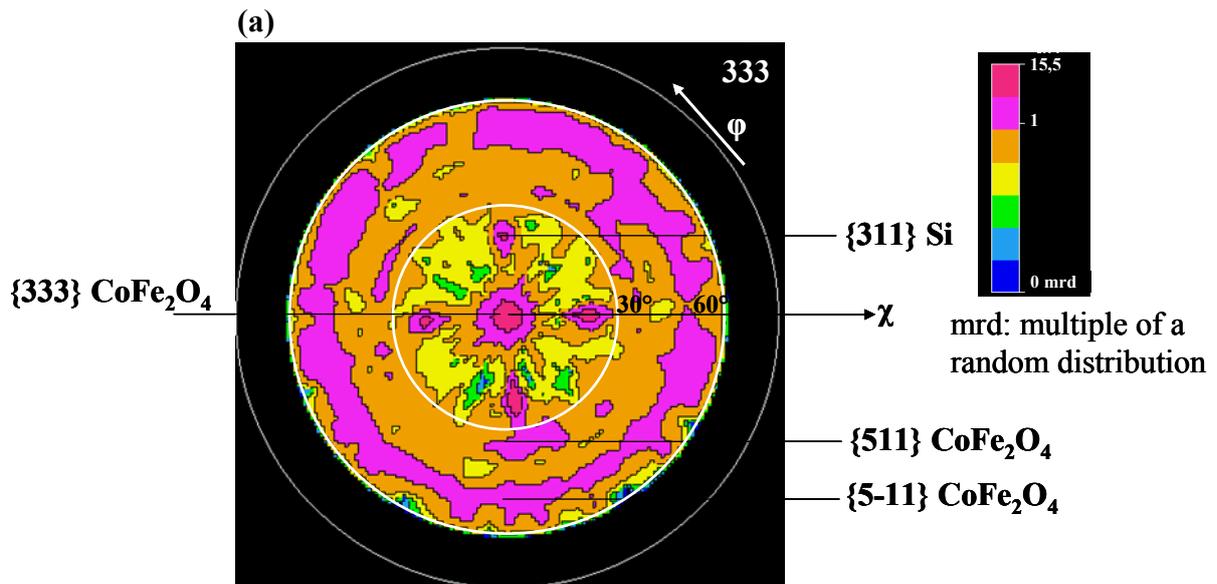
par NRA de la quantité d'oxygène dans la maille du ferrite de cobalt. Le rapport  $O/(Co + Fe)$  est présenté pour quelques couches de  $CoFe_2O_4$  dans le tableau (III.1).

Pression ( $O_2:N_2$ )(Torr)	$O/(Co + Fe)$
0,004	1,08
0,06	1,33

Tab. III.1 : Rapport  $O/(Co+Fe)$  mesuré par NRA

On attend un rapport nominal  $O/(Co+Fe)$  égal à 1,33 pour  $CoFe_2O_4$  stoechiométrique. A 0,004 Torr d' $O_2:N_2$ , ce rapport est inférieur à 1,33. La maille est sous oxydée et son paramètre de maille est plus grand que celui du massif. Lorsque le rapport  $O/(Co+Fe)$  atteint 1,33 à 0,06 Torr, on observe également que le paramètre de maille correspond à celui de  $CoFe_2O_4$ .

Les mesures des rayons X effectuées en mode  $\theta$ - $2\theta$  ne sont pas suffisantes pour étudier l'orientation du ferrite de cobalt dans le plan du film. Une étude à l'aide d'un diffractomètre 4-cercles est réalisée sur la couche élaborée à 0,04 Torr qui possède le plus haut degré d'orientation plutôt que l'échantillon élaboré à 0,06 Torr qui présente un paramètre de maille plus proche de celui du massif mais qui n'est pas bien orienté. Les figures de pôles  $\{333\}$  et  $\{311\}$  sont présentées sur la figure III.14.



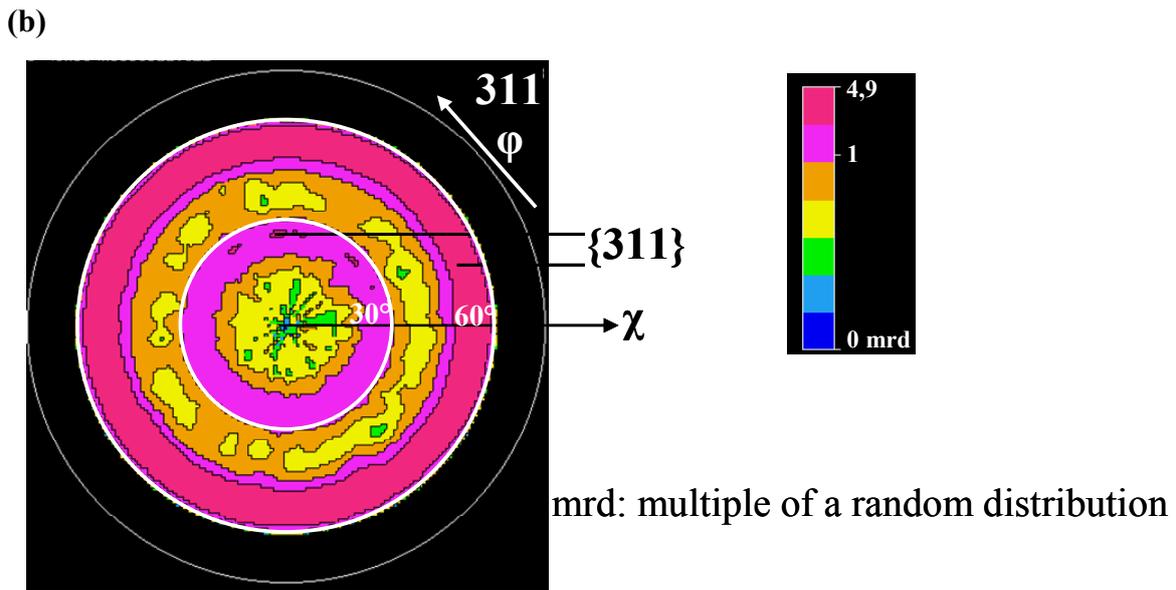


Fig. III.14: Figure de pôles  $\{333+511\}$  (a) et  $\{311\}$  (b) pour la couche de ferrite de cobalt déposée sous 0,04 Torr d' $O_2:N_2$

La figure de pôles  $\{333+511\}$  est obtenue pour  $2\theta = 56,97^\circ$ . Pour cet angle de diffraction, on devrait trouver les familles de plans  $\{333\}$  et  $\{511\}$  de  $CoFe_2O_4$  et les plans  $\{311\}$  du silicium qui présentent la même distance interréticulaire.

La tâche centrale ( $\chi = 0^\circ$ ) sur la figure de pôles  $\{333+511\}$  correspond au pôle (333) et confirme l'orientation préférentielle du ferrite de cobalt pour laquelle la direction [111] est normale au plan. Les 4 taches séparées présentes à  $\chi = 25,24^\circ$  proviennent de la famille des plans  $\{311\}$  du monocristal de silicium Si (100). Les cercles pour  $\chi = 38,94^\circ$  et  $56,97^\circ$ , correspondent aux plans  $\{511\}$  de  $CoFe_2O_4$  et indiquent une orientation aléatoire du ferrite de cobalt dans le plan de la couche. La figure de pôles  $\{311\}$  confirme cette orientation aléatoire par la diffraction des plans  $\{311\}$  sous forme de cercles à  $\chi = 29,50^\circ$  et  $58,52^\circ$ . Par conséquent, comme on pouvait s'y attendre, aucune relation d'épitaxie n'existe entre le substrat de silicium et la couche de ferrite de cobalt.

### III.B.2.b.ii - Microscopie électronique à transmission (MET)

Une étude complémentaire des propriétés structurales des couches de ferrite de cobalt est réalisée par l'observation en section transverse et en vue plane en MET. Les images de haute résolution montrent une croissance colonnaire des films de ferrite de cobalt comme

c'était indiqué dans l'étude précédente. La largeur de ces colonnes est de l'ordre de 20 nm (Fig. III.15).

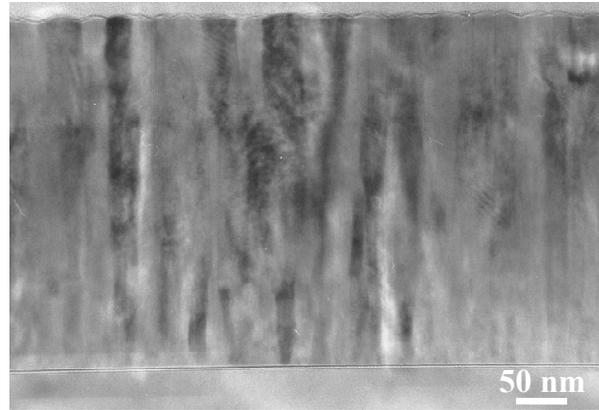


Fig. III.15 : Observation en section transverse d'une couche de ferrite de cobalt élaborée sous 0,04 Torr d' $O_2:N_2$ .

L'orientation préférentielle suivant la direction [111], déjà mise en évidence par l'étude par diffraction des rayons X, est confirmée par l'observation des plans (111) parallèles à la surface des couches (Fig. III.16).

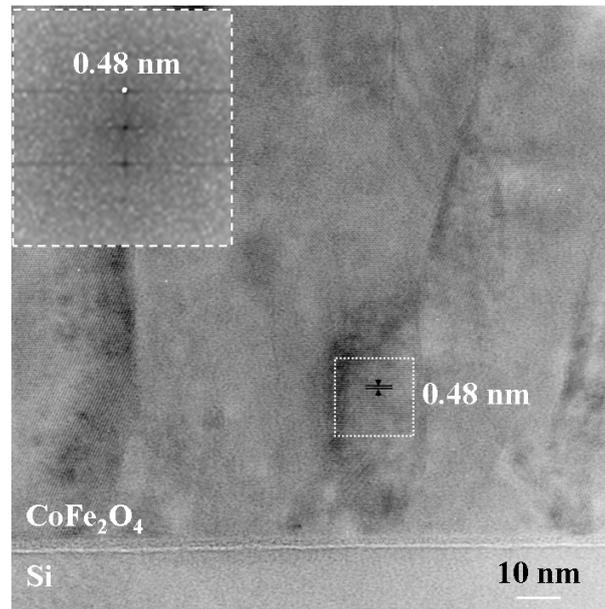


Fig. III.16 : Image haute résolution en section transverse d'une couche de  $CoFe_2O_4$  élaborée sous 0,04 Torr d' $O_2:N_2$ .

La taille des cristallites observée sur la vue plane est comparable avec la longueur de cohérence calculée précédemment par la formule de Scherrer. Par conséquent, les couches déposées sont formées de grains cubiques.

En conclusion de ces études structurales, une orientation préférentielle suivant la direction [111] est observée pour des couches de ferrite de cobalt élaborées à basse température (300°C) sur un substrat de silicium Si (100). La variation du degré d'orientation en fonction de la pression du gaz réactif ( $O_2:N_2$ ) est attribuée à la variation de l'énergie cinétique des atomes déposés sur le substrat. La pression optimale qui permet d'obtenir une orientation préférentielle maximale suivant la direction [111] est de 0,04 Torr.

### III.B.2.c - Etat de surface

Une bonne qualité de surface sans agrégats est observée pour les couches de  $CoFe_2O_4$  (Fig. III.17) par microscopie électronique à balayage. Ceci présente un avantage essentiel dans l'utilisation de ces matériaux dans des applications concernant l'électronique de spin.



Fig. III.17: Image MEB pour la couche élaborée à 0,04 Torr d' $O_2:N_2$

La rugosité de couches de  $CoFe_2O_4$  est mesurée par microscopie à force atomique (AFM). Elle est mesurée sur une surface de  $5 \times 5 \mu m^2$  (Fig. III.18).

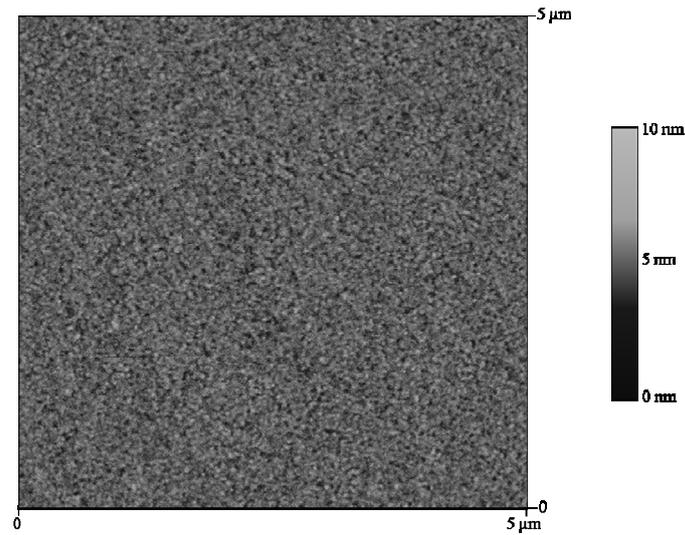


Fig. III.18 : Image AFM d'une couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  élaborée sous 0,04 Torr d' $\text{O}_2:\text{N}_2$ .

La variation de la rugosité en fonction de la pression d' $\text{O}_2:\text{N}_2$  est présentée dans la figure III.19.

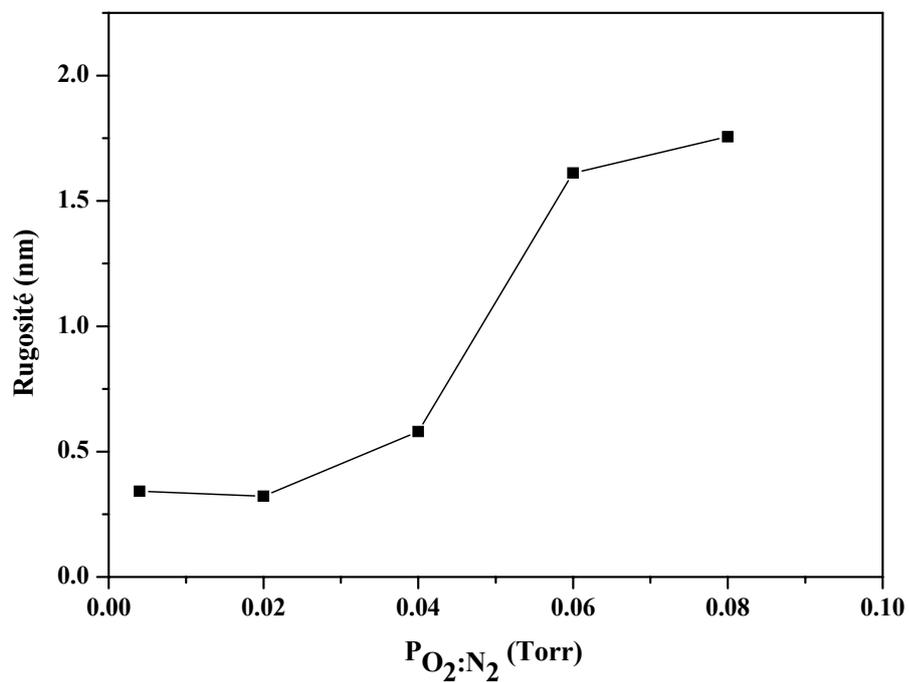


Fig. III.19 : Variation de la rugosité en fonction de la pression d' $\text{O}_2:\text{N}_2$ .

Cette rugosité augmente avec la pression comme nous l'avons déjà observé pour les couches de ferrite de cobalt élaborées à l'aide d'un laser à excimère XeCl, mais sa valeur maximale de 2 nm, atteinte pour la pression la plus élevée, est beaucoup plus faible.

### III.B.2.d - Etude magnétique

Les mesures magnétiques des couches montrent un comportement ferromagnétique des couches de ferrite de cobalt. La figure III.20 présente le cycle d'hystérésis mesuré par SQUID de la couche élaborée sous 0,04 Torr d'O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>.

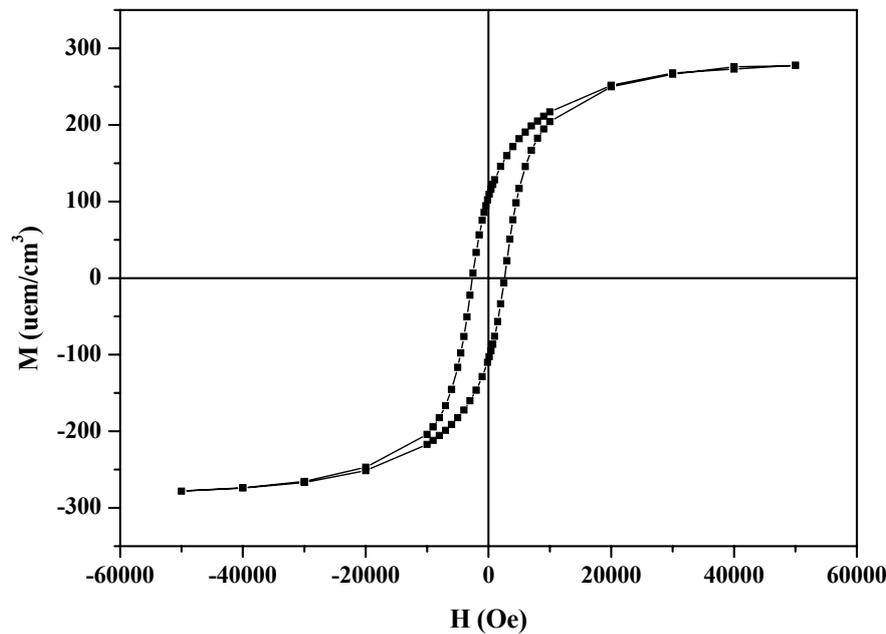


Fig. III.20 : Cycle d'hystérésis mesuré par SQUID d'une couche de ferrite de cobalt élaborée sous 0,04 Torr d'O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>.

Le retournement non abrupt de ce cycle provient du fait que la couche du ferrite de cobalt est formée de plusieurs grains qui sont désorientés dans le plan de la couche. L'anisotropie du ferrite de cobalt est donc distribuée aléatoirement dans le plan des couches. Le ferrite de cobalt peut être assimilé à une assemblée de grains qui se retournent à des champs différents.

Le champ coercitif de couches élaborées sous différentes pressions d'O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> est constant de l'ordre de 2500 Oe. L'aimantation à saturation est de l'ordre de 300  $\text{uem/cm}^3$ , elle est identique à celle obtenue dans l'étude précédente avec le laser XeCl, mais elle reste plus faible que celle du ferrite de cobalt massif ( $M_s = 400 \text{ uem/cm}^3$ ) [Suzuki96\_2, Suzuki99].

Dans le cas où on utilise un laser à excimère KrF ( $\lambda = 248$  nm), la pression optimale en  $O_2:N_2$  pour le dépôt de ferrite de cobalt de bonnes qualités structurale et magnétique est donc 0,04 Torr. L'orientation préférentielle est alors maximale, la rugosité assez faible ( $< 1$  nm), l'aimantation à saturation de l'ordre de  $300$  uem/cm<sup>3</sup> et le champ coercitif, assez important, d'environ 2500 Oe. Nous utilisons donc également ces conditions pour élaborer le ferrite de cobalt dans des bicouches  $CoFe_2/CoFe_2O_4$  lorsque le travail devra être effectué avec un laser KrF.

### III.C - Influence de l'énergie du laser sur les propriétés de couches de $CoFe_2O_4$

Le fait que nous avons élaboré des couches de ferrite de cobalt par ablation laser à l'aide de deux types de laser énergétiquement différents (XeCl ( $\lambda = 308$  nm) et KrF ( $\lambda = 248$  nm)) nous permet d'étudier l'influence de l'énergie du laser sur la qualité des couches obtenues. La légère différence de température de substrat entre les deux précédentes études ( $200^\circ C$  pour le travail effectué avec le laser XeCl et  $300^\circ C$  pour celui effectué avec le laser KrF) n'est pas significative et ne sera pas prise en compte, d'autant plus que les dispositifs utilisés pour la mesure de la température sont différents dans chaque cas (cf. Chapitre II).

Quelles que soient les pressions en atmosphère réactive utilisées, les points marquant de ces études sont qu'une phase polycristalline est observée pour les couches de  $CoFe_2O_4$  élaborées à l'aide du laser XeCl ( $\lambda = 308$  nm) alors qu'une orientation préférentielle est obtenue suivant la direction [111] pour les couches élaborées à l'aide du laser KrF ( $\lambda = 248$  nm).

Deux paramètres jouent un rôle essentiel dans la cristallisation des couches : l'énergie cinétique des espèces ablatés provenant de l'énergie du laser et l'énergie thermique qui leur est conférée à leur arrivée sur le substrat et qui dépend de la température de ce dernier. Dans notre cas, l'énergie thermique est faible (basse température d'élaboration :  $200^\circ C - 300^\circ C$ ), elle n'apporte pas de l'aide à la diffusion des espèces sur le substrat et ne permet pas seule, la formation de couches orientées. C'est l'énergie du laser qui peut expliquer la différence de cristallisation des couches (polycristallines ou orientées). L'augmentation de l'énergie du laser augmente l'énergie des atomes sur le substrat et permet alors une meilleure cristallisation. Or, dans le cas présenté par Terzzoli [Terzzoli04], une énergie importante est fournie aux atomes par l'énergie thermique (température d'élaboration  $700^\circ C$ ). Cette énergie thermique avec l'énergie du laser YAG ( $\lambda = 355$  nm) est suffisante pour former des couches

de ferrite de cobalt orientées suivant la direction [111] sur un substrat de silicium. Cependant l'augmentation de l'énergie du laser YAG ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ) ne modifie pas l'orientation suivant la direction [111] mais elle dégrade la qualité de cristallisation.

L'augmentation de l'énergie du laser dans l'élaboration de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  n'a pas amélioré seulement la cristallisation des couches mais aussi la qualité de la surface. Elle provoque une meilleure dissociation des particules de la cible et diminue le nombre et la taille d'agrégats métalliques. Une diminution remarquable du nombre de ces agrégats et de la rugosité est observée pour les couches déposées avec le laser le plus énergétique (KrF), par rapport à celles déposées avec le laser XeCl.

Un autre paramètre d'une grande importance sur la rugosité est la pression de gaz réactif pendant le dépôt. Plus elle est faible, plus la rugosité des couches est faible. La possibilité d'utiliser l'oxygène pur comme atmosphère oxydante au lieu du mélange  $\text{O}_2:\text{N}_2$  (dispositif laser KrF) permet d'envisager de réaliser ces couches de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sous des pressions de gaz réactif encore plus faibles tout en conservant leur stœchiométrie en oxygène. Cela pourrait permettre d'obtenir des couches de bonne qualité de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de rugosité très faible.

Nous présentons une étude en fonction de la pression du gaz réactif  $\text{O}_2$  similaire à celle présentée dans le paragraphe précédent pour  $\text{O}_2:\text{N}_2$  afin de discuter l'incidence de la nature de l'atmosphère oxydante sur la cristallisation de couches.

### **III.D - Couches de ferrite de cobalt élaborées avec le laser KrF sous $\text{O}_2$**

#### **III.D.a - Conditions d'élaboration**

Nous avons élaboré une série de couches de ferrite de cobalt avec le laser à excimère KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) sous atmosphère réactive d'oxygène pur. Ces couches, toujours élaborées à partir d'une cible métallique de  $\text{CoFe}_2$ , déposées sur un substrat de Si (100) chauffé à  $300^\circ\text{C}$  pourront être comparées à celles décrites dans le paragraphe précédent. Ces couches sont élaborées sous différentes pressions d' $\text{O}_2$  qui varient de 0,0005 à 0,08 Torr. Les mêmes conditions de laser sont utilisées que celles dans le dépôt avec  $\text{O}_2:\text{N}_2$ . Les épaisseurs de films varient de 180 nm à 350 nm. Ces épaisseurs diminuent en augmentant la pression du gaz réactif.

### III.D.b - Etude Structurale

Sur les diagrammes de RX montrés sur la figure III.21, trois domaines de cristallisation sont observés. Selon la pression de dépôt en gaz réactif, une orientation préférentielle suivant la direction [111] pour des pressions inférieures à 0,04 Torr est indiquée par la présence des seuls pics (111), (222) et (333). Cette orientation préférentielle est confirmée par les images MET par la présence des plans parallèles à la surface (Fig. III.22). Elle disparaît pour 0,04 Torr où l'on observe une phase polycristalline de ferrite de cobalt identifiable à son pic le plus intense (311). L'absence de pics de diffraction sur les diffractogrammes des couches élaborées à des pressions supérieures à 0,04 Torr est attribuée à la nature amorphe des couches ou au fait qu'elles sont constituées de très petits grains. L'observation des clichés de diffraction électronique obtenus pour ces couches par microscopie électronique à transmission confirme leur caractère amorphe et la présence de grains de petite taille ( $< 10$  nm). Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Kiyomura et al. [Kiyomura01] qui ont montré que les couches de ferrite de MnZn qu'ils élaboraient par ablation laser sous pression élevée d'O<sub>2</sub> étaient amorphes.

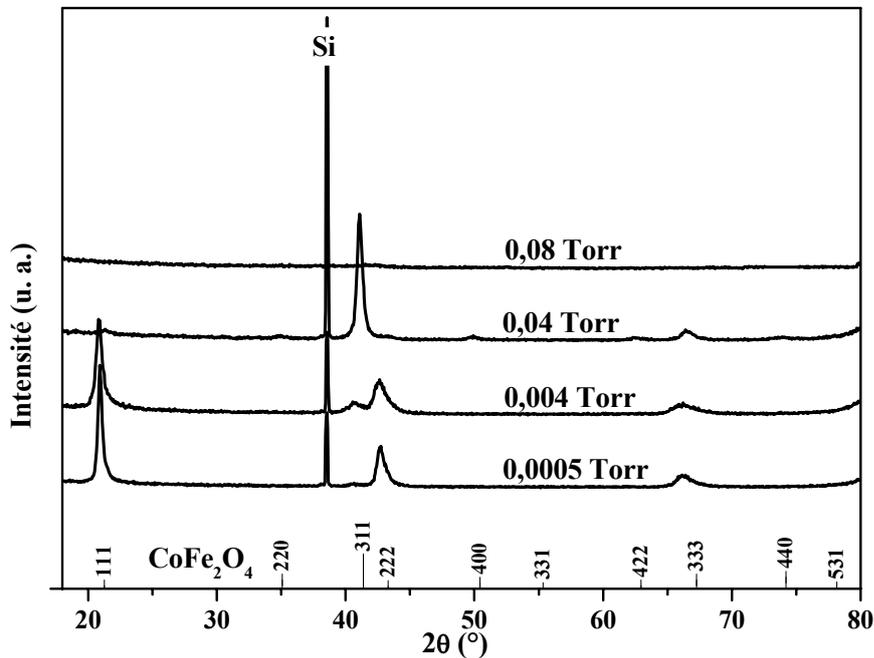


Fig. III.21 : Diagrammes de diffraction de RX de couches de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborées sous différentes pressions d'O<sub>2</sub>.

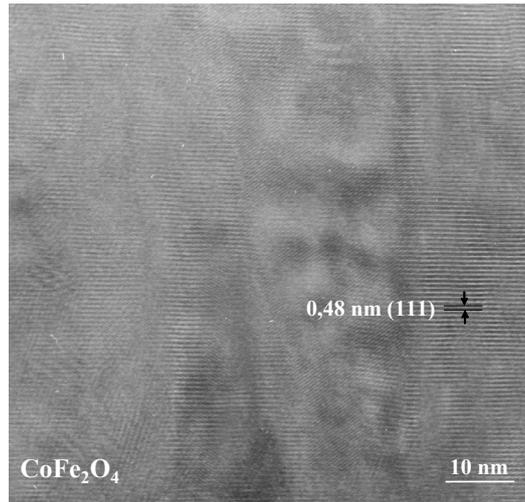


Fig. III.22 : Observation en section transverse d'une couche de ferrite élaborée sous 0,0005 Torr d'O<sub>2</sub>

La longueur de cohérence calculée pour les couches élaborées au dessous de 0,08 Torr, par la formule de Scherrer est approximativement constante de l'ordre de 20 nm.

Le paramètre de maille présenté sur la figure III.23 ne varie presque pas avec la pression d'oxygène pur utilisée pour le dépôt.

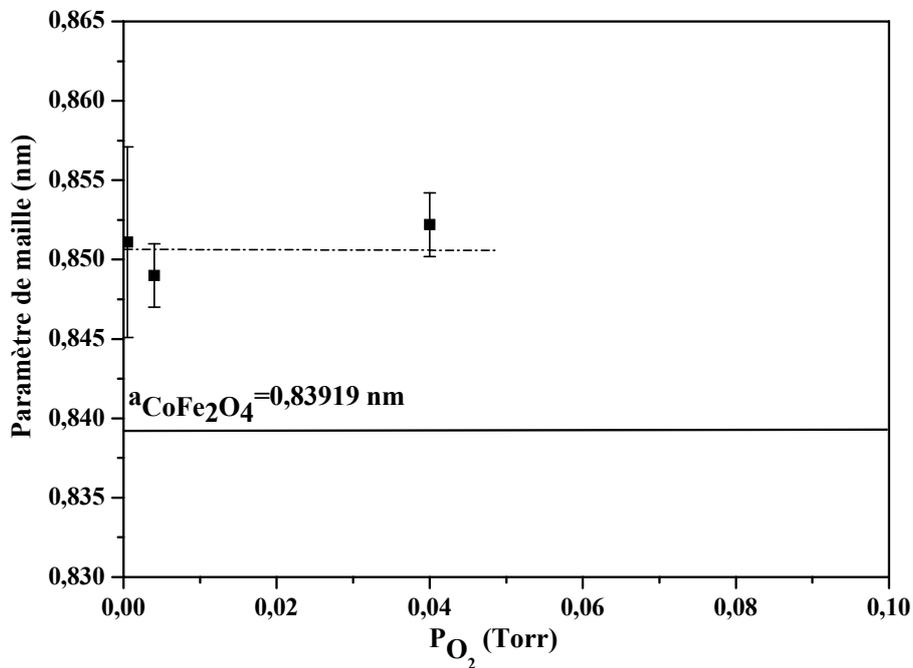


Fig. III.23 : Variation du paramètre de maille de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction de la pression de dépôt en O<sub>2</sub>.

Il est de l'ordre de 0,851(2) nm et est donc plus élevé que le paramètre attendu  $a_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 0,8392$  nm. Ces paramètres de maille élevés sont dus probablement à l'existence de lacunes d'oxygène dans la maille. Cette hypothèse est confirmée par la mesure du rapport  $O/(\text{Co}+\text{Fe})$  par NRA. Il est égal à 1,12 pour l'échantillon élaboré à 0,04 Torr et qui est plus petit que la valeur attendue de 1,33 pour du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  stoechiométrique.

Les modifications de cristallisation avec la pression de dépôt en  $\text{O}_2$  sont dues à la perturbation de l'énergie cinétique des espèces du plasma par les atomes et les molécules de gaz ambiant. A faible pression ( $< 0,04$  Torr), les espèces en provenance de la cible sont faiblement troublées par le gaz. Elles gardent leur énergie cinétique lorsqu'elles arrivent sur le substrat ce qui leur permet une mobilité suffisante pour former une phase bien orientée de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . L'augmentation de la pression du gaz réactif diminue l'énergie cinétique des espèces et la rend insuffisante pour obtenir une orientation suivant la direction [111] de la couche. On obtient alors une phase polycristalline. A haute pression, les particules de gaz freinent très fortement le plasma, les nombreuses collisions entre les espèces de la cible et le gaz conduisent à la formation de petits grains avant même leur dépôt sur le substrat. On obtient alors une phase amorphe ou formée de très petites cristallites.

La combinaison entre les cations et les anions sur le substrat est nécessaire pour former une phase cristallisée de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Une grande quantité d' $\text{O}_2$  par rapport aux cations de Co et Fe sature les mailles déposées de structure spinelle en surface, mais la faible énergie thermique ne permet pas la migration des anions  $\text{O}^{2-}$  vers l'intérieur de la maille. En conséquence, le paramètre de maille reste constant en fonction de la pression d' $\text{O}_2$  et élevé par rapport à celui du massif.

L'augmentation de la pression d'oxygène dans l'enceinte ne suffit donc pas à elle seule à faire augmenter la quantité d'oxygène dans la maille. D'autres paramètres comme l'énergie thermique sont nécessaires pour activer les anions  $\text{O}^{2-}$  et les faire s'incorporer dans la maille.

#### **III.D.c - Etat de surface**

Les images MEB de couches de ferrite de cobalt montrent des surfaces sans agrégats. Les petits grains qui forment les couches élaborées à haute pression sont montrés sur l'image présentée pour l'échantillon élaboré à 0,08 Torr (Fig. III.24).

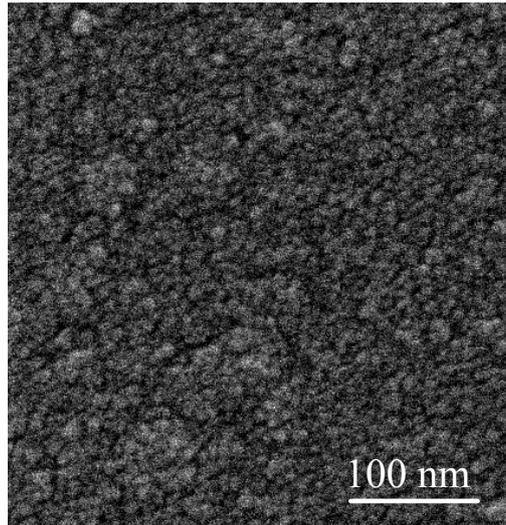


Fig. III.24 : Image MEB pour une couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  élaborée sous 0,08 Torr d' $\text{O}_2$ .

La rugosité calculée sur une surface de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  augmente avec la pression de dépôt en  $\text{O}_2$  (Fig. III.25). Sa valeur maximale à haute pression (0,08 Torr) est de l'ordre de 2 nm, quatre fois plus faible que la rugosité mesurée par Terzzoli et al. [Terzzoli04] pour des couches de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  élaborées à partir d'une cible frittée sous 0,03 Torr d' $\text{O}_2$ . Cette faible rugosité provient de l'utilisation d'une part d'une cible métallique et d'autre part d'une faible température d'élaboration.

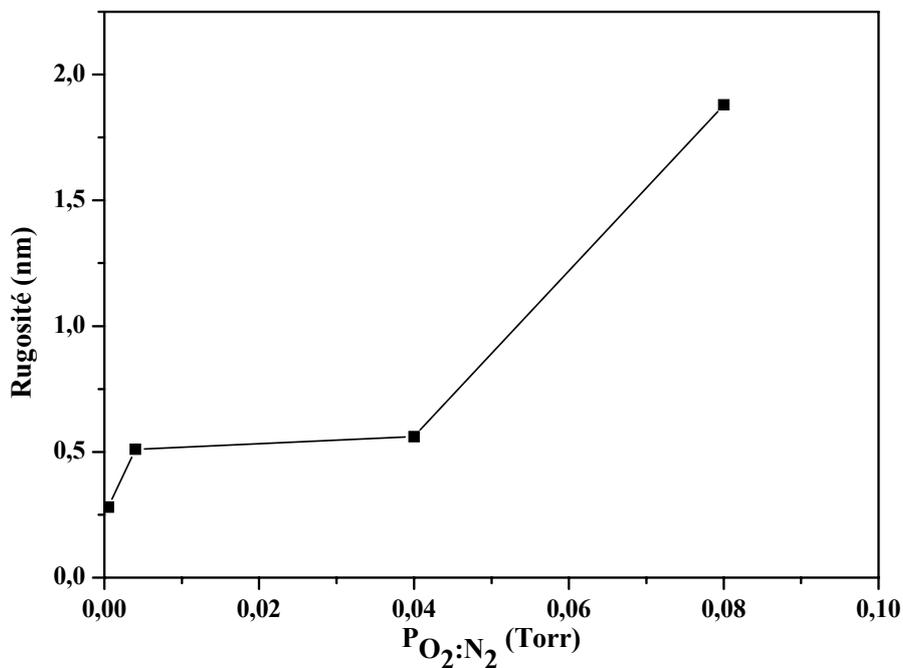


Fig. III.25 : Variation de la rugosité du fond en fonction de la pression d' $\text{O}_2$

#### III.D.d - Etude magnétique

Les cycles d'hystérésis des couches de ferrite de cobalt élaborées sous différentes pressions d'oxygène pur présentent un comportement ferromagnétique. Ils montrent un champ coercitif de l'ordre de 2500 Oe et une faible aimantation à saturation de 200 uem/cm<sup>3</sup> par rapport à celle du massif. Seule la couche élaborée à 0,08 Torr et dont on a vu qu'elle était formée de petits grains montre un comportement superparamagnétique.

#### III.E - Influence de la nature du gaz oxydant: comparaison O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>

La comparaison des séries de couches minces élaborées à l'aide du laser KrF sous 2 types d'atmosphère réactive permet d'établir que la nature de l'atmosphère réactive (O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>) influe sur la cristallisation des couches. Une orientation préférentielle suivant la direction [111] est observée aux faibles pressions (< 0,04 Torr) pour les deux types de gaz. Cette orientation disparaît ensuite au profit d'une phase polycristalline pour les dépôts effectués sous O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> et d'une phase amorphe pour les dépôts effectués sous O<sub>2</sub>.

Les molécules d'O<sub>2</sub> sont plus lourdes que celles de N<sub>2</sub>, c'est pourquoi le gaz O<sub>2</sub> freine le plasma plus efficacement que le mélange O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> à pressions équivalentes. De plus, le rôle essentiel des molécules O<sub>2</sub> dans les deux types d'atmosphères est l'oxydation des atomes de Fe et Co. Aux faibles pressions (< 0,04 Torr) d'oxygène pur, la totalité de molécules d'O<sub>2</sub> participe à l'oxydation et aussi au freinage et il jouera le même rôle que le mélange O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>. Ce qui fait qu'il n'y a pas une différence remarquable des énergies cinétiques des espèces ablatées dans le dépôt effectués sous les deux gaz et donc pas d'incidence sur la cristallisation. La seule différence entre les deux gaz à faibles pressions provient de l'augmentation de la quantité d'oxygène présente dans la maille lorsqu'on utilise O<sub>2</sub>, ce qui diminue le paramètre de maille par rapport à celui obtenu avec O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>.

La variation de la pression en gaz réactif dans le cas de O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> a permis d'atteindre l'énergie optimale conduisant à une orientation maximale des couches de ferrite de cobalt, avec en outre un paramètre de maille très proche de celui rencontré dans le massif. Au contraire, dans le cas où l'oxygène pur O<sub>2</sub> était utilisé, une augmentation de la pression augmente le freinage par rapport à O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> car les molécules d'O<sub>2</sub> sont plus lourdes. Seulement une partie participe à l'oxydation. Cela a conduit à une diminution de l'énergie cinétique des espèces du plasma, alors insuffisante pour former une phase orientée. On observe donc une phase polycristalline. La trop faible énergie thermique fournie par le substrat n'a en outre pas

permis d'incorporer l'oxygène dans la maille et le paramètre de maille des phases formées est resté élevé.

Aux hautes pressions, une diminution de l'énergie des espèces du plasma conduit à une phase mal cristallisée avec  $O_2:N_2$  et amorphe avec  $O_2$ .

Finalement, l'élaboration de couches de ferrite de cobalt sous oxygène pur n'a pas permis la formation de la phase  $CoFe_2O_4$  stœchiométrique à faibles pressions comme c'était attendu et il n'a pas amélioré la rugosité de couches.

Les conditions optimales pour réaliser des couches de ferrite de cobalt orientées préférentiellement suivant la direction [111] avec le laser KrF sont donc 0,04 Torr d' $O_2:N_2$  et 300°C. Ces conditions sont utilisées pour élaborer le ferrite de cobalt dans les bicouches  $CoFe_2/CoFe_2O_4$  tout en déposant le métal sous vide à la même température.

Après avoir réussi à obtenir une orientation préférentielle du ferrite de cobalt suivant la direction [111] sur un substrat de silicium avec le laser KrF, nous étudions sa croissance épitaxiale suivant la même direction. Pour cela nous avons élaboré une couche de ferrite de cobalt sur MgO (111). De plus, nous avons étudié une autre croissance épitaxiale de ferrite de cobalt suivant la direction [100] en le déposant sur MgO (100). Ceci permet d'effectuer une comparaison avec la large étude mentionnée dans la littérature.

### **III.F - Croissance épitaxiale des couches de ferrite de cobalt**

Nous étudions les propriétés de deux couches de ferrite de cobalt réalisées sous les conditions optimales (0,04 Torr d' $O_2:N_2$  et 300°C) établies pour le dépôt sur silicium. Une première couche de 85 nm est déposée sur MgO (111) et une deuxième couche de 190 nm est déposée sur MgO (100).

#### **III.F.1 - Croissance épitaxiale de $CoFe_2O_4$ sur MgO (111)**

Le diagramme de RX de la couche de ferrite de cobalt déposée sur MgO (111) est présenté dans la figure III.26. La présence de pics (hhh) met en évidence une croissance épitaxiale de  $CoFe_2O_4$  selon la direction [111]. Seuls les pics (111) et (333) de ferrite de cobalt sont présents, par contre les pics (222) et (444) sont masqués par les pics intenses (111) et (222) de MgO puisque son paramètre de maille est égale à la moitié de celui du ferrite de cobalt.

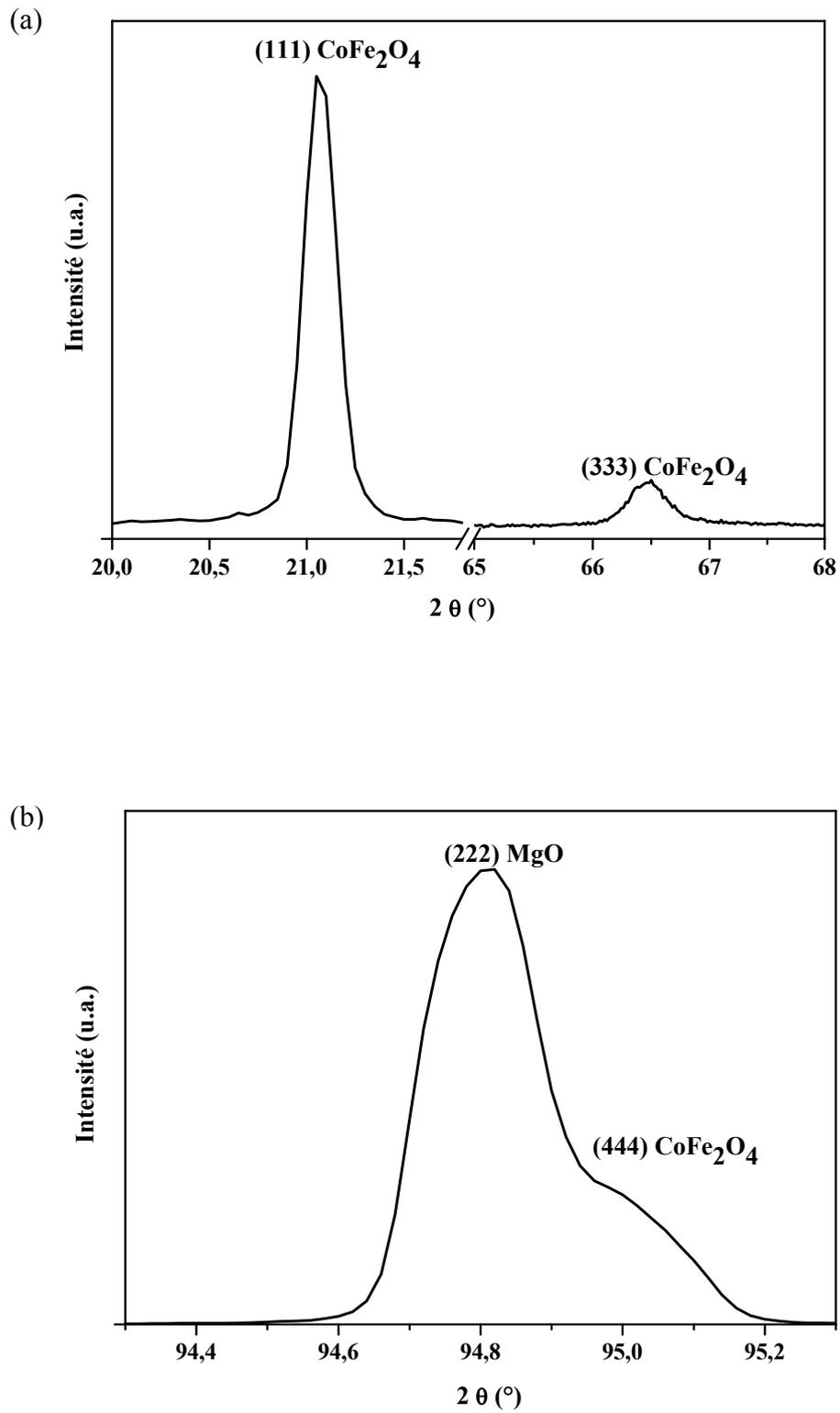


Fig. III.26: Diagrammes de diffraction de RX, (a) les pics (111), (333) de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et (b) le pic (444) de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Le paramètre de maille du ferrite de cobalt hors du plan calculé à partir des pics (111) et (333) est de l'ordre de 0,8473 nm. Il est plus grand que celui du ferrite de cobalt théorique (0,8392 nm).

Les études sur la croissance [111] de ferrite de cobalt ne sont pas nombreuses dans la littérature. Cette croissance est obtenue par Gatel [*Gatel\_Thèse04*] pour des couches déposées sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) à 600°C. Les couches obtenues ont un paramètre de maille de 0,8394 nm quasi identique à celui du CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Dans cette étude, aucune contrainte n'a été observée. Au contraire, une compression dans le plan de la couche est mise en évidence par Bellad et al. [*Bellad98*] pour des couches élaborées par spray pyrolyses à des températures d'environ 300°C. Cela a pour effet d'augmenter le paramètre de maille hors du plan. Ces contraintes ont été observées également par Yoon et al. [*Yoon02*] pour des couches de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> épitaxiées [111] élaborées par ablation laser sur MgO (111) Ils montrent que ces contraintes varient en fonction de la température. Elles sont plus importantes pour des températures  $\leq 400^\circ\text{C}$  et  $\geq 700^\circ\text{C}$  que pour des températures intermédiaires.

Tous ces auteurs n'obtiennent pas un paramètre de maille aussi élevé que le nôtre. Nous avons observé un paramètre de maille identique pour la couche de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déposée sur silicium et qui était expliqué par un manque d'oxygène dans la maille.

Une étude de la croissance dans le plan de la couche par le diffractomètre 4-cercles sera réalisée sur les bicouches déposées sur MgO (111). Cette étude va être présentée dans le chapitre suivant. Elle montre la croissance épitaxiale [111] de ferrite de cobalt.

Le cycle d'hystérésis de cette couche de ferrite de cobalt mesuré par SQUID dans le plan du film est présenté dans la figure III.27.

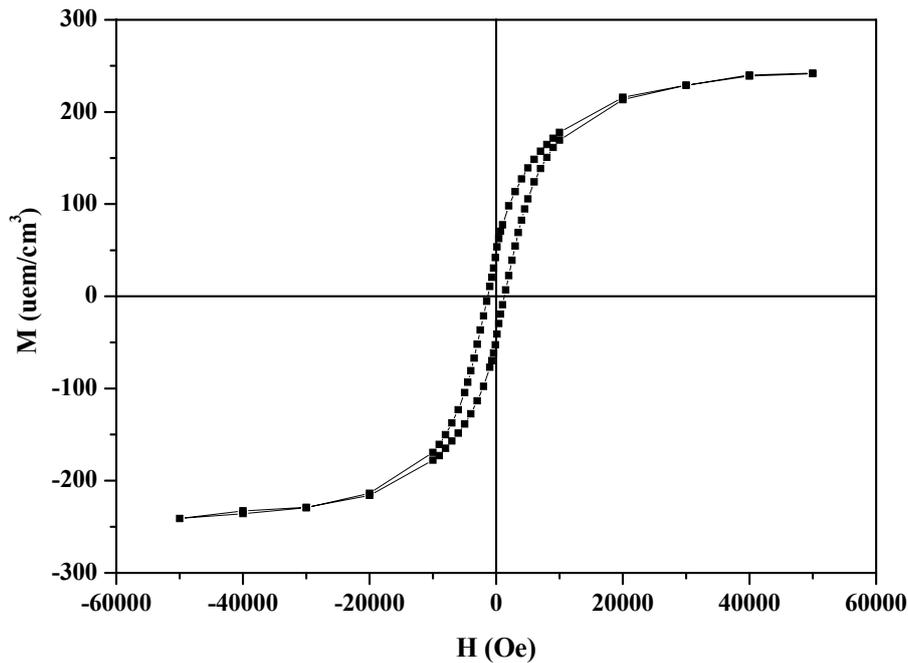


Fig. III.27 : Cycle d'hystérésis de la couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  mesuré dans le plan de la couche.

L'aimantation à saturation est de l'ordre de  $250 \text{ uem/cm}^3$  est plus petite que celle de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  massif ( $M_s = 400 \text{ uem/cm}^3$ ), mais elle est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les couches élaborées sur silicium. Le champ coercitif est de  $1300 \text{ Oe}$  plus faible que celui trouvé pour la couche déposée sur silicium qui est  $2500 \text{ Oe}$ . Ceci provient du fait que la direction  $[-110]$  dans le plan du ferrite de cobalt est moyennement difficile [Suzuki99].

### **III.F.2 - Croissance épitaxiale de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sur $\text{MgO}$ (100)**

Nous traitons maintenant de la croissance de ferrite de cobalt suivant la direction  $[100]$ . Cette couche est déposée sous les conditions optimales ( $0,04 \text{ Torr d'O}_2\text{:N}_2$  et  $300^\circ\text{C}$ ). Sur le diagramme de RX de la couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposée sur  $\text{MgO}$  (100), on observe uniquement les pics de type  $(h00)$ . Ceci montre une croissance épitaxiale de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  suivant la direction  $[100]$ . Les pics  $(2h00)$  de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sont masqués par les pics  $(h00)$  de  $\text{MgO}$ . Cela provient du fait que le paramètre de maille de  $\text{MgO}$  est la moitié de celui de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . La

figure III.28 présente deux pics très proches aux alentours de  $116^\circ$ . Le pic intense correspond aux plans (400) de MgO et le petit pic provient des plans (800) de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

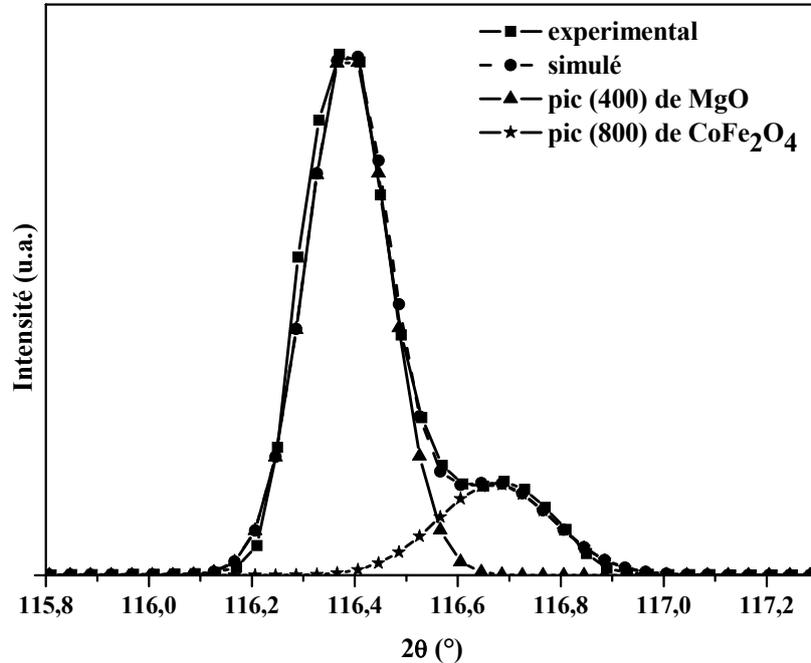


Fig. III.28 : Digramme de RX de la couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  élaborée sur MgO (100).

La déconvolution des pics a permis de séparer le pic (400) de MgO du pic (800) de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Le paramètre de maille du ferrite de cobalt calculé hors du plan à partir du pic (800) est égal à 0,841(1) nm qui est plus grand que celui du ferrite de cobalt massif (0,8392 nm). Ce qui peut s'expliquer par une compression de la maille dans le plan du film et donc par l'augmentation du paramètre de maille hors du plan. Cet effet est observé par Dorsey et al [Dorsey96] pour des couches de ferrite de cobalt élaborées à basses températures (200°C et 400°C). Ils l'ont attribué à des contraintes provoquées par le faible désaccord paramétrique.

Le cycle d'hystérésis de cette couche de ferrite de cobalt mesuré par le SQUID est présenté sur la figure III.29. Cette mesure est effectuée dans le plan de la couche.

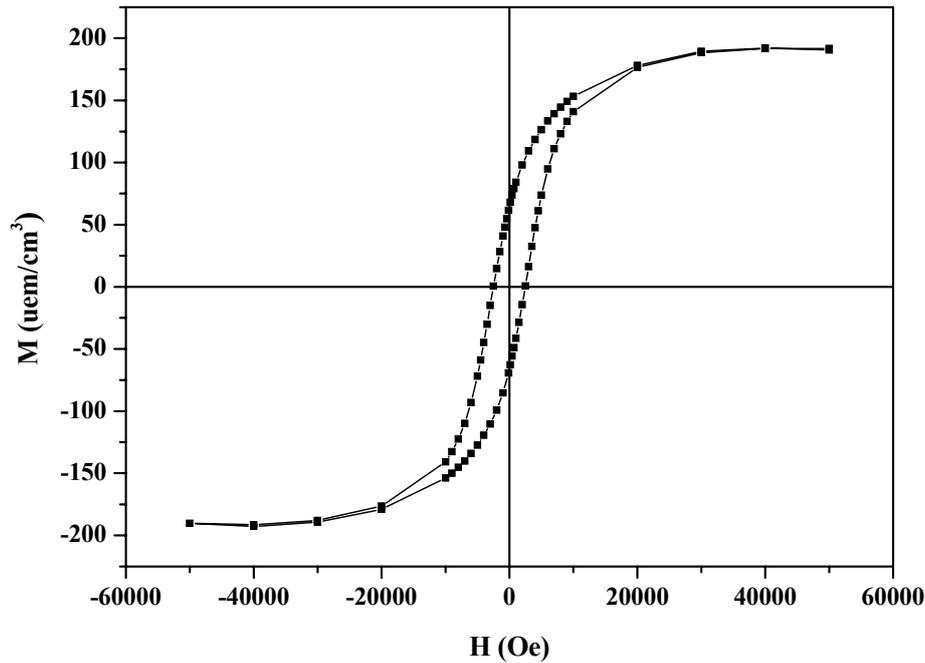


Fig. III.29: Cycle d'hystérésis mesuré dans le plan de la couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  épitaxiée sur  $\text{MgO}$  (100)

L'aimantation à saturation et le champ coercitif sont égaux à  $200 \text{ uem/cm}^3$  et  $2400 \text{ Oe}$ . Ils sont de même ordre de grandeur que les valeurs trouvées pour la couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposée sur un substrat de silicium.

### III.G - Conclusion

Bien que la température d'élaboration soit assez basse ( $< 400^\circ\text{C}$ ), nous avons obtenu des couches de ferrite de cobalt de bonne qualité cristalline déposées sur un substrat de silicium. L'énergie du laser et l'atmosphère réactive (nature et pression) ont une grande influence sur la cristallisation des couches. Nous sommes passés d'une phase polycristalline avec le laser XeCl ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ ) à une phase orientée suivant la direction [111] avec le laser KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) en utilisant  $\text{O}_2:\text{N}_2$  comme gaz réactif. Cette croissance [111] de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  très rarement observée dans la littérature est attribuée à l'énergie du laser et non pas au substrat vu l'important désaccord paramétrique (29%) entre le substrat de silicium et le ferrite de cobalt. L'augmentation de l'énergie du laser a non seulement une influence sur la cristallisation des couches mais aussi sur la rugosité de la surface. Nous avons obtenu des

surfaces propres sans agrégats avec de faibles rugosités inférieures à 2 nm. Cette valeur n'avait pas encore été observée dans la littérature.

L'utilisation de O<sub>2</sub> comme atmosphère réactive n'a pas amélioré les propriétés structurales et l'état de surface des couches obtenues avec un gaz réactif d'O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>. On n'a pas pu obtenir une couche stoechiométrique de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à basse pression. L'augmentation de la pression d'O<sub>2</sub> a dégradé la cristallisation des couches sans obtenir la phase CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. De plus, aucune diminution de la rugosité n'est obtenue.

Finalement, le mélange O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> était le plus efficace pour réaliser les couches de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les conditions optimales obtenues avec le laser XeCl sont 0,05 Torr et 200°C et celles obtenues avec le laser KrF sont 0,04 Torr et 300°C. Nous utilisons ces conditions pour déposer la couche de ferrite de cobalt dans les bicouches CoFe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

# **Chapitre IV**

**Etude du couplage magnétique dans  
les bicouches  
métal ( $\text{CoFe}_2$ )/oxyde ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )**



## **IV.A - Introduction**

Pour pouvoir utiliser le ferrite de cobalt comme couche bloquante dans un dispositif magnétorésistif (cf. Introduction générale), il est nécessaire qu'il soit couplé magnétiquement avec l'électrode ferromagnétique, qui est CoFe<sub>2</sub> dans notre cas.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les propriétés structurales et magnétiques d'un ensemble de bicouches métal/oxyde ou oxyde/métal (avec oxyde = CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et métal = CoFe<sub>2</sub>) élaboré avec les deux montages d'ablation laser (lasers XeCl et KrF). Ces bicouches ont été déposées sur un substrat commercial de silicium comme dans le cas des couches de ferrite de cobalt du chapitre précédent. On rappelle que ce substrat a été choisi à cause de son faible coût et de la planéité de sa surface. Ces avantages le rendent intéressant pour des applications en électronique de spin.

Ces bicouches sont élaborées en faisant varier deux paramètres :

- 1- L'ordre de dépôt : le métal est déposé sur l'oxyde (oxyde/métal) ou bien l'oxyde est déposé sur le métal (métal/oxyde).
- 2- Les conditions d'établissement de l'atmosphère réactive qui sert à former la couche d'oxyde. Après le dépôt de la couche métallique, deux possibilités se présentent durant la période d'établissement de la pression en atmosphère réactive. Dans la première, les tirs laser sont coupés (dépôt en discontinu) et dans la deuxième, les tirs sont maintenus (dépôt en continu).

Dans le but de comparer le couplage d'échange obtenu sur silicium avec celui qu'on peut obtenir sur un substrat adapté à la croissance épitaxiale du ferrite de cobalt, comme MgO, la deuxième partie sera consacrée à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de bicouches épitaxiées sur MgO

L'étude des propriétés structurales des bicouches est réalisée par diffraction de rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  à la longueur d'onde du cobalt ( $\lambda_{\text{Co}} = 0,1789$  nm). Des mesures complémentaires sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre 4-cercles ( $\lambda_{\text{Cu}} = 0,15406$  nm) par Daniel Chateigner au Laboratoire CRISMAT (Caen). Ces mesures nous ont permis de déterminer l'orientation des couches dans le plan. Une observation en section transverse et en vue plane de ces bicouches est réalisée par microscopie électronique en transmission (MET). Des analyses élémentaires quantitatives ont été effectuées aux interfaces CoFe<sub>2</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS), en collaboration avec J. Verbeeck du groupe Electron Microscopy for Materials Research dirigé par G. van Tendeloo, Université d'Anvers, Belgique. L'étude des propriétés magnétiques de bicouches est réalisée avec l'AGFM et le SQUID.

## **IV.B - Influence du procédé d'élaboration sur les comportements magnétiques des bicouches**

Trois comportements magnétiques différents ont été mis en évidence dans les bicouches métal/oxyde selon l'ordre de dépôt (oxyde/métal ou métal/oxyde) ou bien selon les conditions d'établissement de l'atmosphère réactive (dépôt en discontinu ou en continu). Ces bicouches sont élaborées avec le dispositif du laser à excimère XeCl sur substrat de Si (100) chauffé à 200°C. Le ferrite est déposé sous 0,05 Torr d'O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> et le métal sous un vide de ~ 10<sup>-6</sup> Torr.

### **IV.B.1 - Bicouches CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub> élaborées sur Si (100)**

#### **IV.B.1.a - Conditions d'élaboration**

Dans cette série de bicouches, les tirs laser ont été coupés entre le dépôt de l'oxyde d'une part et le dépôt du métal d'autre part, pour évacuer le gaz réactif O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> nécessaire à la formation de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les conditions de fonctionnement du laser XeCl sont les mêmes que celles utilisées dans le chapitre précédent pour élaborer les couches de ferrite de cobalt. L'épaisseur du ferrite est constante, égale à 150 nm, tandis que l'épaisseur du métal varie entre 8 et 25 nm.

#### **IV.B.1.b - Etude structurale**

La figure IV.1 présente les diagrammes de diffraction des rayons X de bicouches CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur du métal.

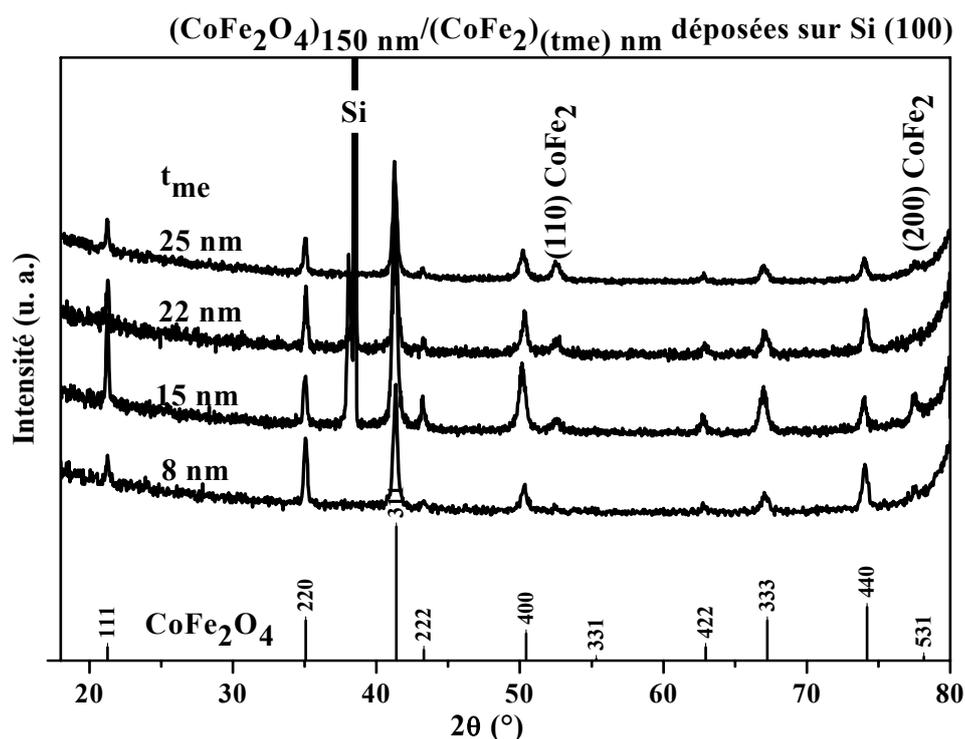


Fig. IV.1: Diagrammes de diffraction de RX de bicouches (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>150 nm</sub>/(CoFe<sub>2</sub>)<sub>(t<sub>me</sub>) nm</sub> élaborées sur Si (100).

Le pic à  $2\theta = 38,467^\circ$  commun à l'ensemble des diagrammes correspond à la famille des plans (400) de Si sur lesquels diffracte  $\lambda/2 = 0,08945$  nm. Ce pic est observé sur tous les dépôts réalisés sur substrat de silicium Si (100).

La phase polycristalline de ferrite de cobalt présente tous les pics caractéristiques de la structure spinelle CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déjà observés pour une monocouche de ferrite de cobalt élaborée sous la même pression (cf. Chapitre III). Son paramètre de maille est lui aussi identique à celui de la monocouche. Les pics présents à  $2\theta$  (52,3°, 77,3°) sur les diagrammes de RX des bicouches pour une épaisseur du métal supérieure à 8 nm correspondent respectivement aux pics (110) et (200) de la structure c.c. du métal CoFe<sub>2</sub> [JCPDS : 6-0696]. Ceci montre que l'alliage CoFe<sub>2</sub> est polycristallin. Le calcul du paramètre de maille du métal à partir du pic (110) donne une valeur de 0,2861(1) nm correspondant à la composition Co<sub>0,33</sub>Fe<sub>0,66</sub> [Ellis41] (cf. Chapitre II), composition identique à celle de la cible. La stœchiométrie des espèces ablatées à partir de la cible est conservée pendant le transport vers le substrat, comme on pouvait l'espérer en utilisant l'ablation laser comme technique d'élaboration.

Les clichés de diffraction électronique confirment le caractère polycristallin du ferrite de cobalt et du métal par la présence des différents anneaux correspondant à leurs distances interréticulaires respectives (Fig. IV.2).

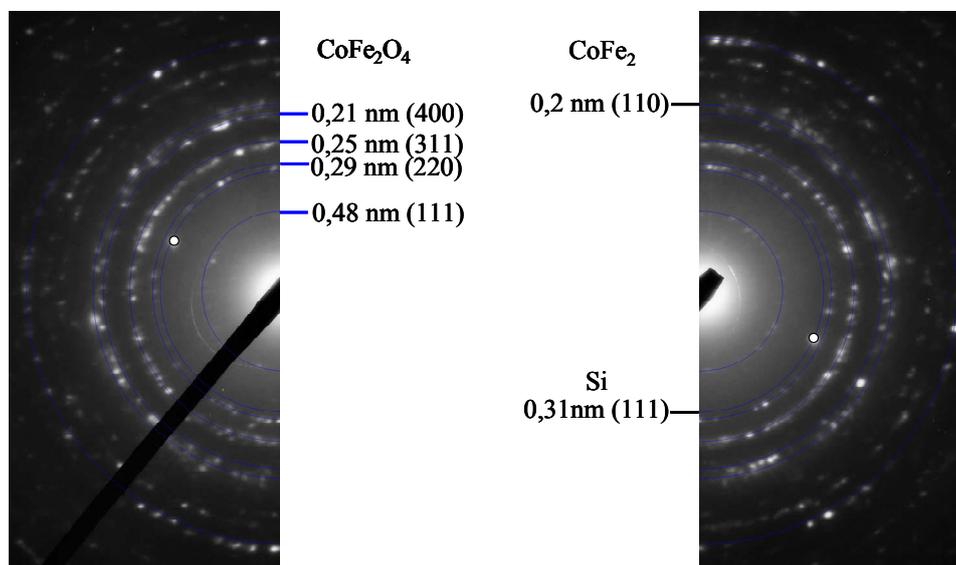


Fig. IV.2 : Cliché de diffraction électronique en section transverse de la bicouche  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{150\text{ nm}}/(\text{CoFe}_2)_{25\text{ nm}}$ .

Les images de haute résolution obtenues par MET pour les sections transverses de ces bicouches (Fig. IV.3) montrent une croissance colonnaire du ferrite de cobalt. La largeur de ces colonnes est de l'ordre de 15 nm. L'interface entre l'oxyde et le métal est rugueuse, les zigzags formés apparaissent réguliers et périodiques. Cette forme est attribuée au mode de croissance de la couche de ferrite de cobalt.

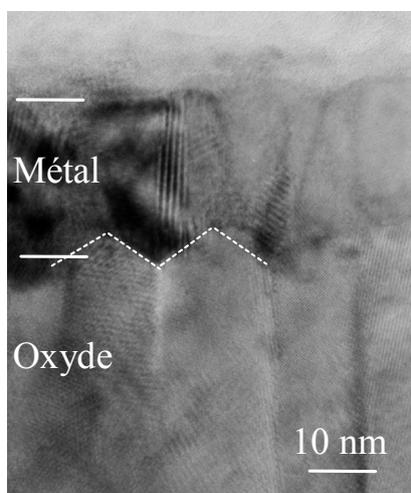


Fig. IV.3 : Observation en section transverse de la bicouche  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{150\text{ nm}}/(\text{CoFe}_2)_{25\text{ nm}}$ .

#### IV.B.1.c - Etude magnétique

Les cycles d'hystérésis de bicouches  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  ont été mesurés par AGFM en appliquant le champ parallèlement à la surface de l'échantillon. La figure IV.4 présente le cycle d'hystérésis de l'une de ces bicouches. Il est corrigé de la contribution diamagnétique provenant du substrat et de la sonde (cf. Chapitre II) et normalisé par rapport à la valeur de l'aimantation pour le champ maximum. Ce cycle montre un retournement en deux parties. Le premier retournement s'effectue à champs faibles (quelques dizaines d'Oe), il correspond à la partie métallique. Le deuxième se présente à un champ plus élevé, et correspond au ferrite de cobalt. Il n'est pas abrupt comme nous l'avons observé au chapitre précédent sur les monocouches correspondantes (cf. Chapitre III).

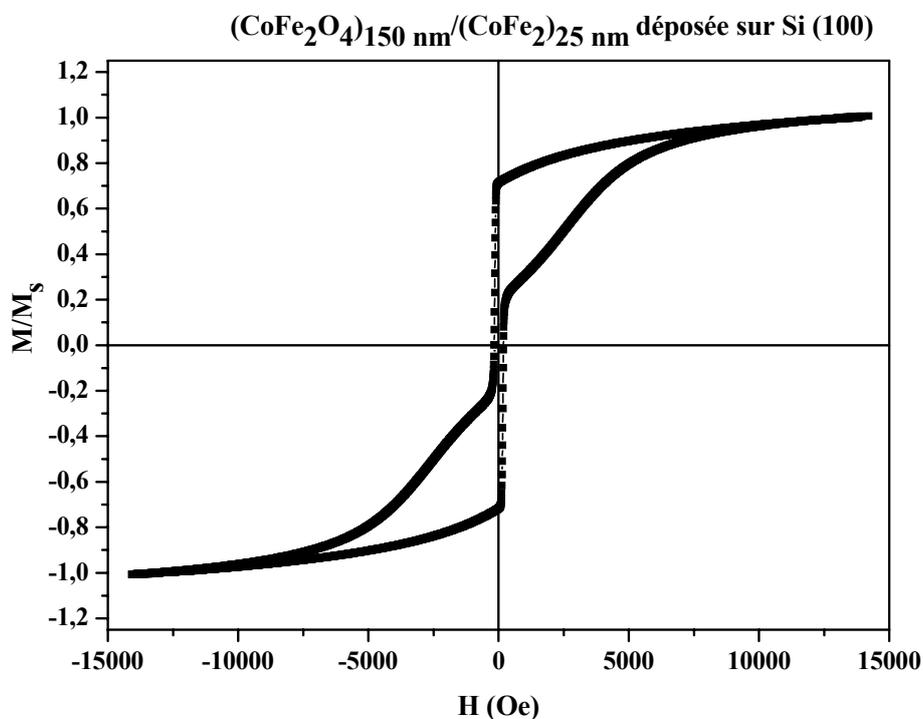


Fig. IV.4 : Cycle d'hystérésis de la bicouche  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{150 \text{ nm}}/(\text{CoFe}_2)_{25 \text{ nm}}$  déposée sur Si (100).

Un couplage magnétique dans les bicouches oxyde/métal, s'il a lieu, va se manifester par un décalage du cycle d'hystérésis et/ou par une augmentation du champ coercitif de la couche métallique (cf. Chapitre I). Pour cela, des cycles mineurs correspondant au retournement de la partie métallique ont été mesurés. Ils sont réalisés en trois étapes (Fig. IV.5): on part de l'état de saturation à champ maximum (13000 Oe) dans lequel les aimantations des deux couches  $\text{CoFe}_2$  et  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sont parallèles. Puis on diminue le champ

jusqu'à -1000 Oe (état (a) de la Fig. IV.5) pour retourner toute la partie métallique. Ce champ est insuffisant pour retourner le ferrite de cobalt. On effectue ensuite un cycle mineur entre -1000 Oe et +1000 Oe. L'aimantation à saturation à +1000 Oe mesurée dans ces cycles (état (b) de la Fig. IV.5) n'est pas identique à celle mesurée sous le même champ directement après 13000 Oe (état (c) de la Fig. IV.5). Cette différence provient du fait qu'il y a quelques grains d'oxyde et/ou de métal qui ne se sont pas retournés. Enfin, comme nous l'avons remarqué dans le Chapitre I, un cycle mineur mesuré sur un échantillon ayant une couche bloquante ferrimagnétique montre un décalage en aimantation.

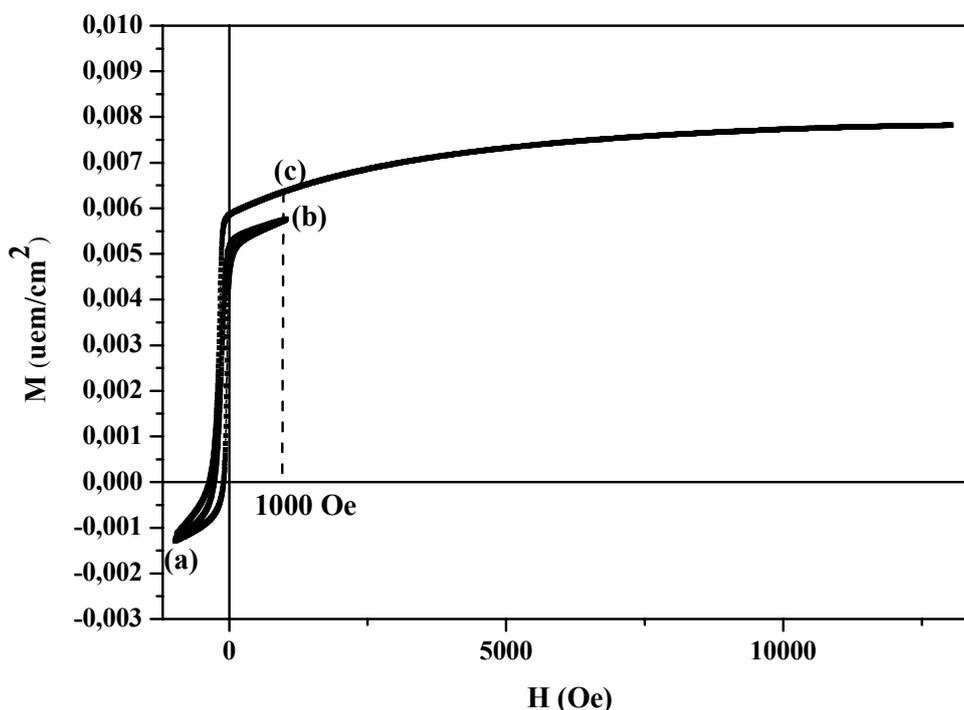


Fig. IV.5 : Cycle mineur de la bicouche (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>150 nm</sub>/(CoFe<sub>2</sub>)<sub>22 nm</sub>

La figure IV.6 présente le cycle mineur de l'une de ces bicouches, après soustraction de la partie correspondant au CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Il correspond donc au comportement de la partie métallique. Nous appelons son aimantation  $M^{me}$ . Il est ensuite normalisé par rapport à l'aimantation à saturation du métal  $M_s^{me}$  pour pouvoir estimer quelle proportion de la couche métallique est retournée dans le cycle mineur. Une valeur de  $M_s^{me}$  égale à 1600 uem/cm<sup>3</sup> a été mesurée sur une couche de métal seule élaborée dans les mêmes conditions. Elle est proche de celle de CoFe<sub>2</sub> massif ( $M_s = 1800$  uem/cm<sup>3</sup>).

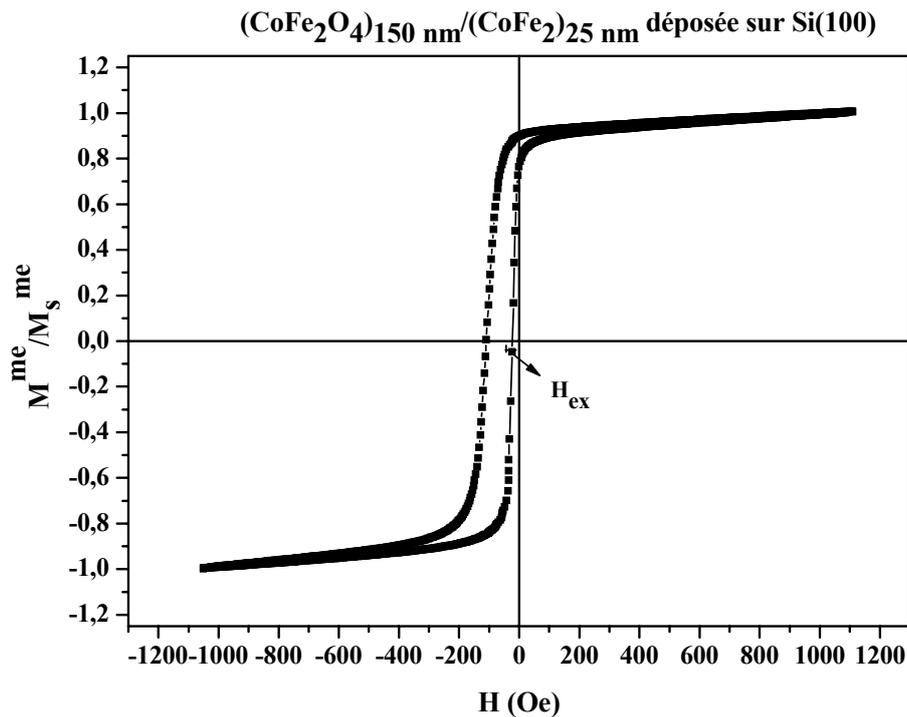


Fig. IV.6: Cycle mineur de la bicouche (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>150 nm</sub>/(CoFe<sub>2</sub>)<sub>25 nm</sub> déposée sur Si (100).

Le rapport  $M^{\text{me}}/M_s^{\text{me}}$  est de l'ordre de 1, ce qui montre que le cycle mineur traduit le comportement de toute la partie métallique. En conséquence, l'écart d'aimantation observé entre le cycle mineur et le cycle majeur pour  $H = 1000$  Oe correspond au retournement irréversible de petits grains de ferrite de cobalt.

Un décalage vers les champs négatifs est observé sur le cycle mineur. Comme CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été orienté par le champ magnétique appliqué au début de la mesure, sa direction d'aimantation détermine une direction de référence. Ce décalage observé traduit donc un couplage ferromagnétique entre CoFe<sub>2</sub> et CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Expérimentalement, le décalage du cycle d'hystérésis donne la valeur du champ d'échange. Il varie linéairement en fonction de l'inverse de l'épaisseur de CoFe<sub>2</sub> comme le montre la figure IV.7. Cela signifie que le couplage d'échange est bien un effet d'interface.

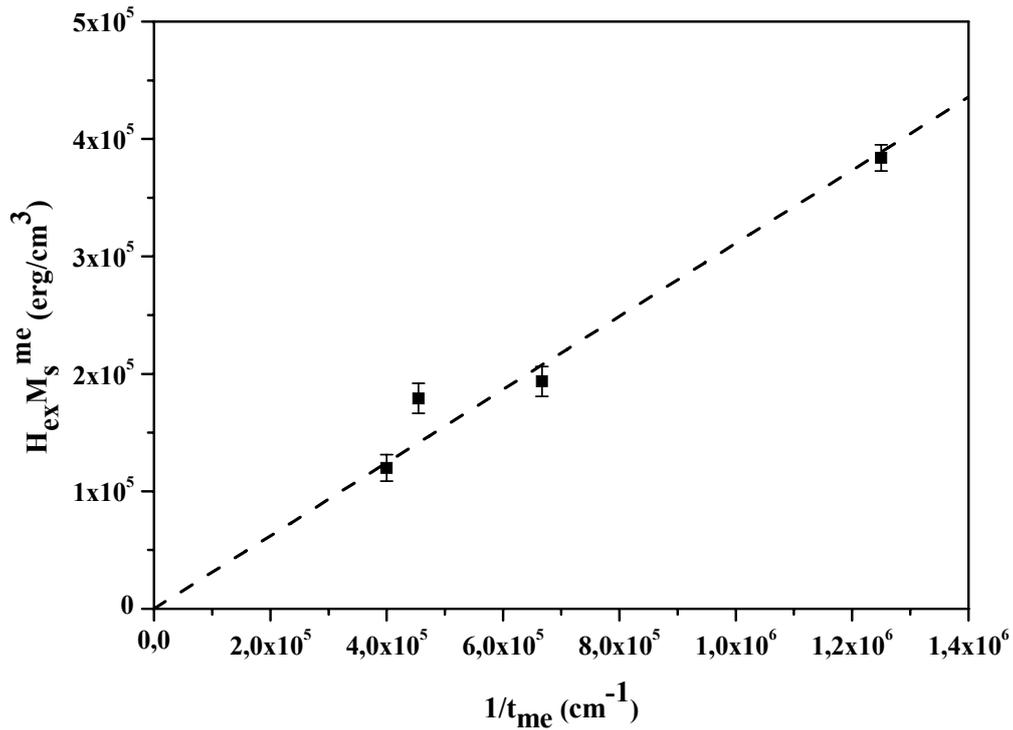


Fig. IV.7: Variation de  $H_{ex} M_s^{me}$  en fonction de l'inverse de l'épaisseur du métal.

Le champ d'échange peut s'écrire :

$$H_{ex} = A/M_s^{me} t_{me} \quad (1)$$

La valeur de A, constante de couplage d'échange interfacial, est donnée par la pente de la droite. Elle est de l'ordre de 0,3 erg/cm<sup>2</sup>. Cette constante est comparable avec celle obtenue par Suzuki et al. [Suzuki96\_1] dans son étude du couplage dans les bicouches épitaxiées (Mn,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Ce couplage ferromagnétique peut avoir comme origine la rugosité pyramidale observée à l'interface ferrite-métal sur les images MET (Fig. IV.3). En effet, cette rugosité favorise la création de pôles magnétiques et suggère que le couplage interfacial peut être de type "peau d'orange". L'énergie interfaciale est calculée à partir de la relation donnée dans le chapitre 1:

$$E = (\pi^2 h^2 M_s^{me} M_s^{ox} / \sqrt{2} \lambda) e^{-2 \pi \sqrt{2} d / \lambda} \quad (2)$$

dans laquelle d est l'épaisseur de la couche séparatrice, h est la hauteur de la rugosité de la couche du ferrite de cobalt.  $\lambda$  est la périodicité de la rugosité. d est nulle dans notre cas car le couplage n'a pas lieu à travers une autre couche. La hauteur h et la périodicité de la rugosité  $\lambda$

calculées à partir des images MET (Fig. IV.3) sont de l'ordre de 4 nm et 14 nm respectivement. Les aimantations mesurées pour des couches individuelles de CoFe<sub>2</sub> et de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont égales à  $M_s^{me} = 1600 \text{ uem/cm}^3$  et  $M_s^{ox} = 290 \text{ uem/cm}^3$ . En remplaçant ces paramètres dans la relation (2), on obtient une énergie interfaciale de l'ordre de  $0,35 \text{ erg/cm}^2$ . Cette valeur est en accord avec le résultat expérimental. Le couplage ferromagnétique observé est donc probablement de type peau d'orange, et provient de la rugosité de la couche de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

En supposant que le champ coercitif du métal n'a pour origine que les propriétés de surface et de volume de CoFe<sub>2</sub>, on peut calculer les constantes d'anisotropie volumiques et surfaciques à partir de la variation du champ coercitif du métal en fonction de l'inverse de son épaisseur.

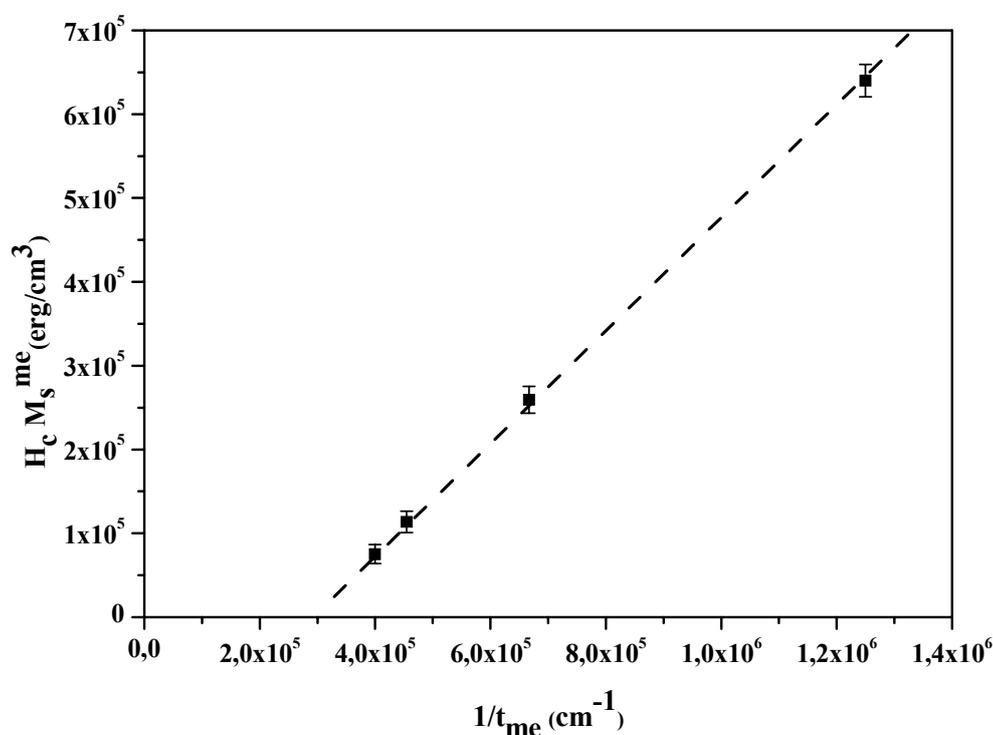


Fig. IV.8 : Variation de  $H_c M_s^{me}$  du métal dans la bicouche en fonction de l'inverse de son épaisseur.

Cette variation est linéaire (Fig. IV.8). En tenant compte de la distribution aléatoire de l'anisotropie de la couche métallique dans le plan due à sa nature polycristalline, nous pouvons exprimer le champ coercitif par la relation :

$$H_c^{me} = K^{me} / M_s^{me} \quad (3)$$

La constante d'anisotropie  $K^{me}$  est la somme des contributions volumique et surfacique et donc  $K^{me}t_{me} = K_v^{me} t_{me} + K_s^{me}$ .

En remplaçant cette valeur dans la relation (4), elle devient :

$$M_s^{me} * H_c^{me} = K_s^{me} (1/t_{me}) + K_v^{me} \quad (4)$$

La pente de la droite correspond à la contribution surfacique  $K_s^{me} = 0,6 \text{ erg/cm}^2$  et son intersection avec l'axe des y à la contribution volumique  $K_v^{me} = -170 \text{ kerg/cm}^3$ .  $K_v^{me}$  est du même ordre de grandeur en valeur absolue que celui d'une couche de métal seule élaborée dans les mêmes conditions ( $K_v = 180 \text{ Kerg/cm}^3$ ). La différence des signes entre  $K_s^{me}$  et  $K_v^{me}$  montre que ces deux contributions d'anisotropies sont perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. A une épaisseur de métal de 36 nm (valeur extrapolée de la figure IV.8), le champ coercitif passe par une valeur nulle. L'anisotropie effective du métal est donc nulle. Au-dessus de cette épaisseur, la contribution volumique devient prépondérante par rapport à la contribution surfacique.

En conclusion, un couplage ferromagnétique est observé dans les bicouches CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub> dans lesquelles les phases sont polycristallines. Il est de type peau d'orange et est attribué à la rugosité du ferrite de cobalt.

#### **IV.B.2 - Bicouches CoFe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> élaborées en discontinu sur Si (100)**

La surface des couches de métal est moins rugueuse que celle des couches épaisses de ferrite de cobalt. Ceci provient de leur faible épaisseur et de leur nature métallique. Le changement de l'ordre de dépôt va donc modifier l'interface, ainsi que le couplage magnétique entre les deux couches. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés aux bicouches CoFe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Comme nous l'avons décrit dans l'introduction de ce chapitre, nous avons élaboré ces bicouches de deux manières, discontinue ou continue. Nous commençons par le dépôt en discontinu.

##### **IV.B.2.a - Conditions d'élaboration**

Dans cette série de bicouches CoFe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, les tirs lasers sont arrêtés pendant 20 minutes après le dépôt de la couche métallique, temps nécessaire pour introduire le gaz réactif et stabiliser sa pression. Puis le dépôt de l'oxyde commence. L'épaisseur du ferrite de cobalt a été fixée à 300 nm tandis que l'épaisseur du métal varie entre 7 et 120 nm.

### IV.B.2.b - Etude structurale

La figure IV.9 présente les diagrammes de diffraction de RX des bicouches  $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pour différentes épaisseurs du métal.

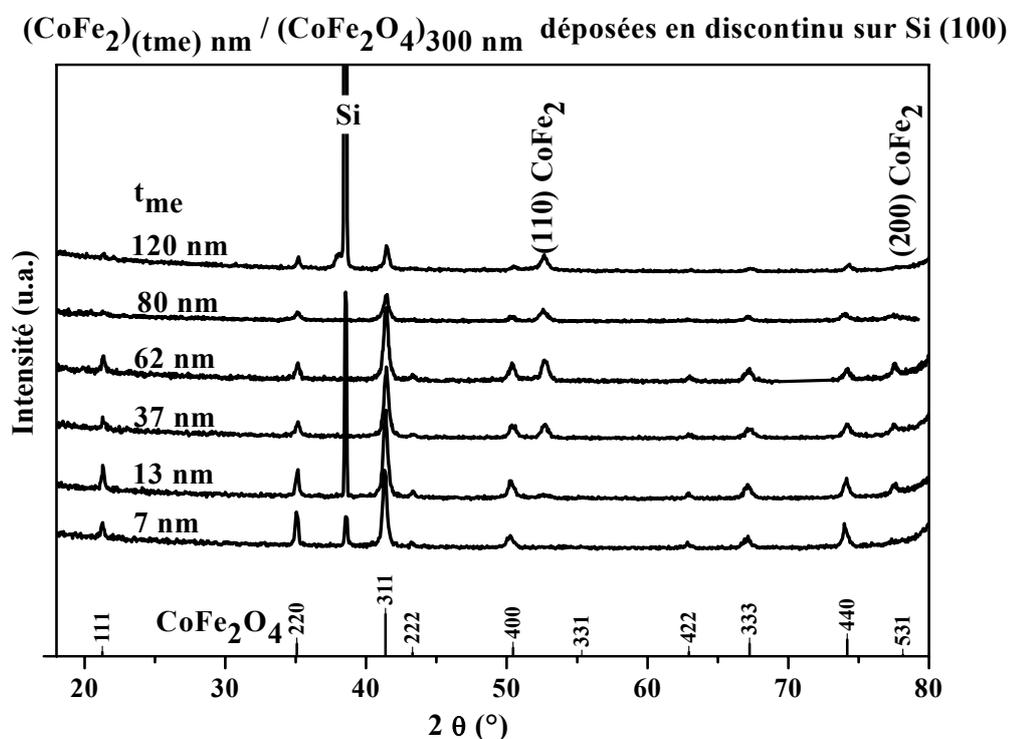


Fig. IV.9: Diagrammes de diffraction des rayons X de bicouches  $(\text{CoFe}_2)_{(t_{\text{me}}) \text{ nm}} / (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{300 \text{ nm}}$  élaborées en discontinu sur Si (100).

Comme pour la bicouche précédente, le ferrite de cobalt est polycristallin, de paramètre de maille  $a = 0,840(1) \text{ nm}$ , et le métal lui aussi polycristallin est caractérisé par un paramètre de maille  $a = 0,2861(1) \text{ nm}$  correspondant à la composition  $\text{Co}_{0,33}\text{Fe}_{0,66}$ . Les clichés de diffraction électronique de ces bicouches (Fig. IV.10) confirment la polycristallinité. Par conséquent, le changement de l'ordre de dépôt avec arrêt des tirs laser entre les deux couches n'a pas modifié les comportements structuraux des deux couches. En revanche, la surface de ces deux couches est plane, comme nous pouvons le voir sur une image MET en section transverse (Fig. IV.11).

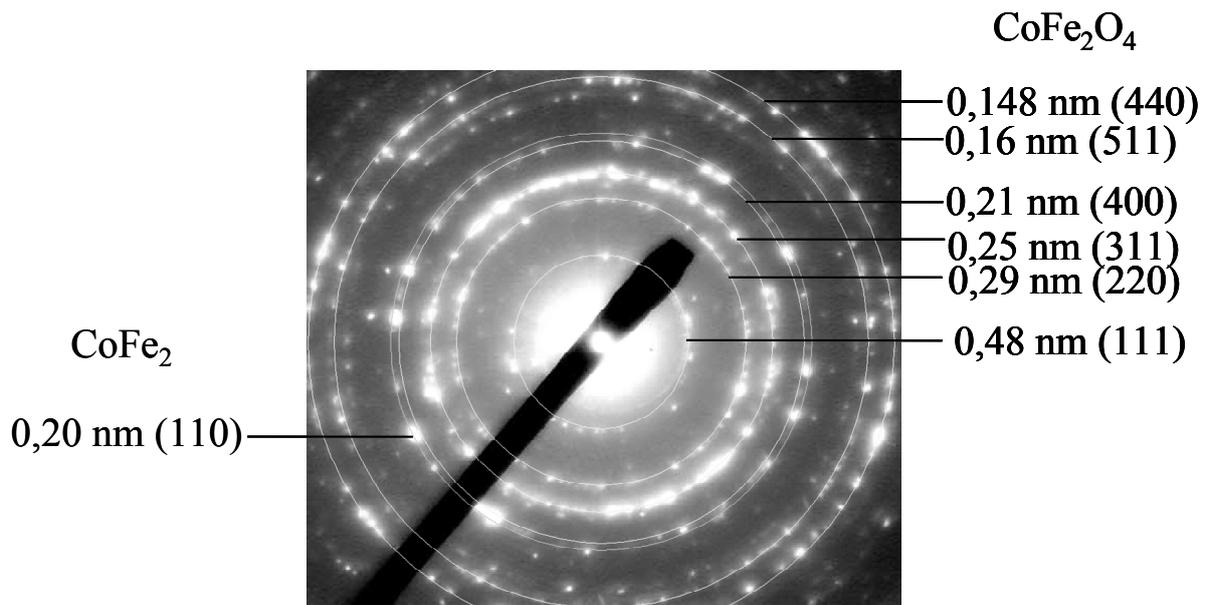


Fig. IV.10 : Cliché de diffraction électronique en section transverse de la bicouche ( $\text{CoFe}_2$ )<sub>37 nm</sub>/( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )<sub>300 nm</sub> déposée sur Si (100).

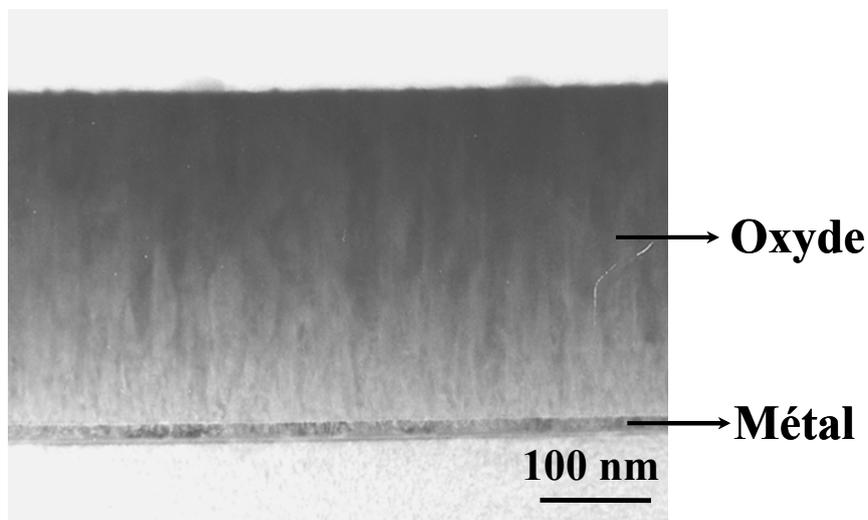


Fig. IV.11 : Image MET en section transverse de la bicouche ( $\text{CoFe}_2$ )<sub>13 nm</sub>/( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )<sub>300 nm</sub> déposée sur Si (100).

L'image de haute résolution (Fig. IV.12) montre une forte différence de contraste entre le métal et le ferrite de cobalt. L'interface est plane. En effet, la rugosité de la couche métallique avant le dépôt de ferrite est faible 0,2 nm, dix fois plus faible que celle de la couche de ferrite de cobalt (2nm) dans les bicouches  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  (cf. Fig. IV.3). La forme

géométrique de l'interface dépend de la rugosité de la première couche déposée. On observe également une couche de siliciure de cobalt ou de fer d'épaisseur 4 nm, entre le métal et le ferrite de cobalt. Elle provient d'un mélange de fer ou de cobalt avec le silicium. Ce mélange est toujours présent quand le métal est déposé directement sur le silicium. Cette formation de siliciure a été observée dans le système de bicouches ou de multicouches Fe/Si [Nakamura05, Lu04] ou Co/Si [Glueck95, Fallon00, Grundy00] même à température ambiante.

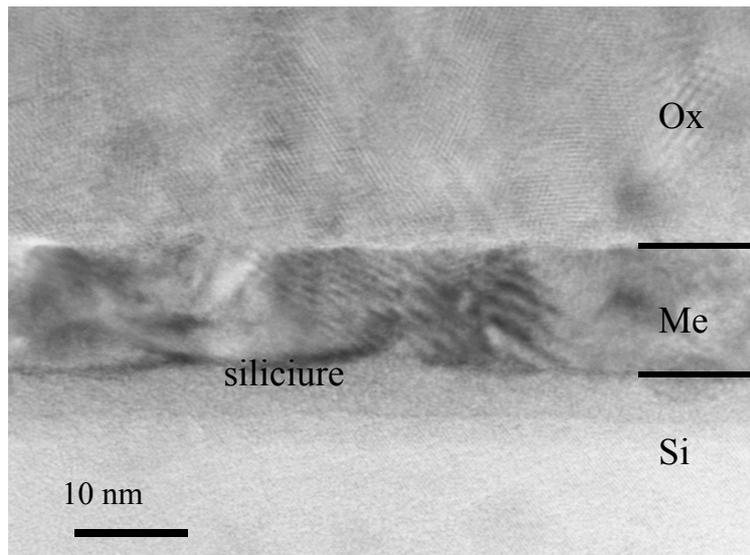


Fig. IV.12: Image METHR en section transverse de la bicouche  $(\text{CoFe}_2)_{13 \text{ nm}}/(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{300 \text{ nm}}$  déposée sur Si (100).

Pour obtenir des informations sur la composition chimique aux interfaces, les profils de concentrations Fe/Co et  $\text{O}/(\text{Co}+\text{Fe})$  dans les différentes couches ont été déterminés par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) (Fig. IV.13). Nous attendons un rapport Fe/Co de 2 dans les couches de  $\text{CoFe}_2$  et de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et un rapport  $\text{O}/(\text{Co}+\text{Fe})$  de 1,33 dans la couche d'oxyde  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

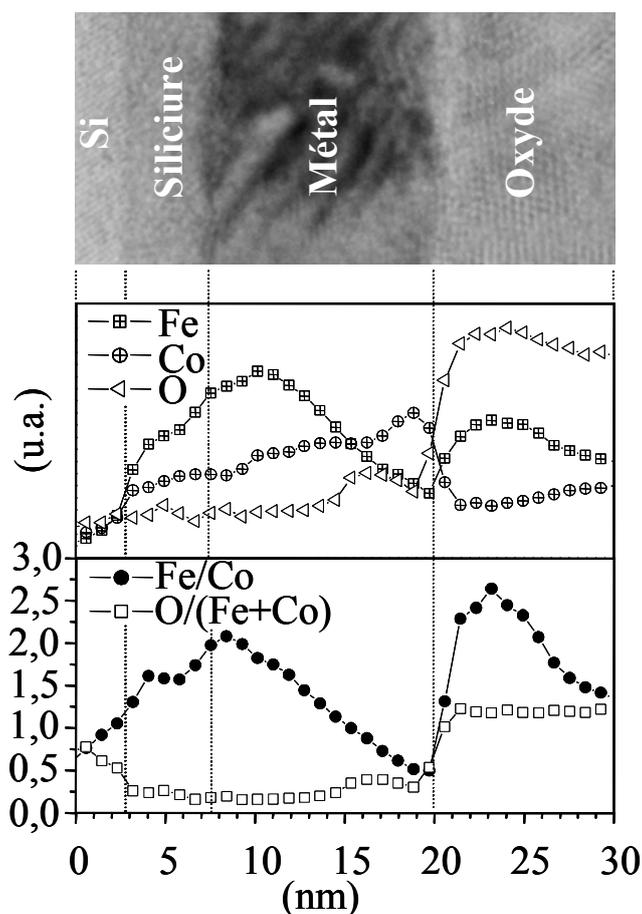


Fig. IV.13 : Analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) en vue transverse de la bicouche (CoFe<sub>2</sub>)<sub>13 nm</sub>/(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>300 nm</sub> déposée sur Si (100).

La présence de fer et de cobalt dans la partie supérieure du substrat de silicium à l'interface avec le métal confirme la formation de siliciure. A l'interface siliciure-métal, le rapport Fe/Co est égal à 2. Il diminue ensuite régulièrement au fur et à mesure qu'on se rapproche de l'oxyde pour atteindre la valeur 0,5 à l'interface métal-oxyde. Ceci est expliqué de la façon suivante : après le dépôt de la couche métallique, la surface est exposée à une atmosphère oxydante, sans qu'aucun dépôt n'ait lieu, durant le temps (20 min) nécessaire pour stabiliser la pression en gaz réactif. Ceci induit une oxydation de la couche métallique et une réorganisation des atomes de fer et de cobalt. Les atomes de cobalt migrent vers l'intérieur de la couche métallique et les atomes de fer se déplacent vers la surface où il y a plus d'oxygène (Fig. IV.14i). On trouve alors une couche métallique riche en fer et oxydée à la surface et riche en cobalt dans son milieu. Lorsque le dépôt reprend pour former la couche de ferrite de cobalt, cette couche riche en oxygène continue à provoquer la migration différentielle des atomes de

fer et de cobalt vers les zones oxydée et métallique, respectivement (Fig. IV.14ii). Ceci a pour conséquence une modification du rapport Fe/Co sur toute l'épaisseur de la couche métallique. Le rapport O/(Co+Fe) augmente légèrement dans la région métallique proche de l'oxyde. Ce rapport est faible (0,5) et il ne correspond à aucun oxyde de fer ou de cobalt connu. Pour les oxydes FeO ou CoO pour lesquels le rapport O/(Co+Fe) est le plus faible, il est égal à 1. Il est dû à une répartition inhomogène de l'oxygène dans la partie surfacique de la couche métallique (3nm). Il provient probablement d'une formation de grains partiellement oxydés à l'interface métal-oxyde.

La déplétion de fer dans la partie métallique et de cobalt dans la partie oxyde, se traduisant par une forte modification du rapport Fe/Co à l'interface métal-oxyde (0,5 du coté métal, 2,5 du coté oxyde), est également observée par Platt et al. et Gillies et al. [Platt00, Gillies00] dans l'étude de l'oxydation en surface de l'alliage métallique CoFe. Ce phénomène s'explique par la différence d'électronégativité entre le Fe et le Co. Les atomes de Fe sont plus facilement oxydés en comparaison avec les atomes de cobalt. Ils ont tendance à migrer vers la région riche en oxygène (oxyde) tandis que les atomes de cobalt ont tendance à migrer vers la région pauvre en oxygène (métal).

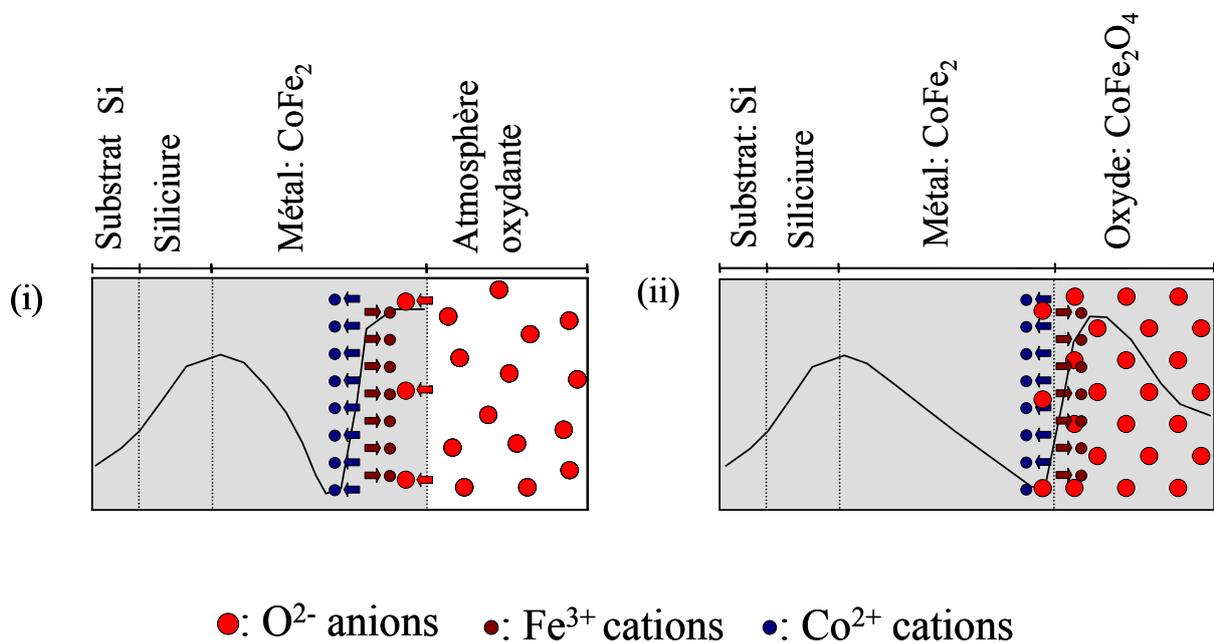


Fig. IV.14 : Description étape par étape du processus d'oxydation dans le dépôt en discontinu. La ligne tracée représente le rapport Fe/Co. (i) représente la situation après 20 minutes d'attente et juste avant de commencer le dépôt de l'oxyde. (ii) montre la situation après le dépôt de la couche d'oxyde.

### IV.B.2.c - Etude magnétique

Les cycles d'hystérésis (Fig. IV.15) ont été mesurés et normalisés de la même manière que les cycles des bicouches  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  (cf. IV.B.1.c). L'allure générale est identique avec deux parties : un premier retournement dû au métal et un deuxième, non abrupt, dû à l'oxyde.

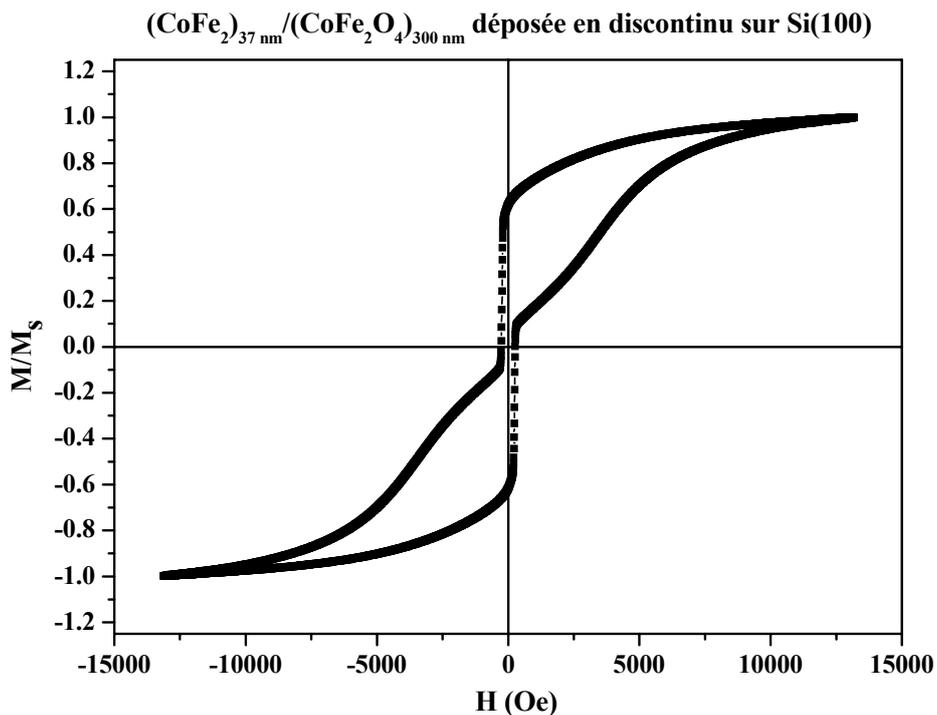


Fig. IV.15 : Cycle d'hystérésis de la bicouche  $(\text{CoFe}_2)_{37 \text{ nm}}/(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{300 \text{ nm}}$  déposée d'une façon discontinue sur Si (100).

La figure IV.16 présente le cycle mineur du métal d'une bicouche métal/oxyde, réalisé et présenté comme dans le paragraphe (IV.B.1.c).

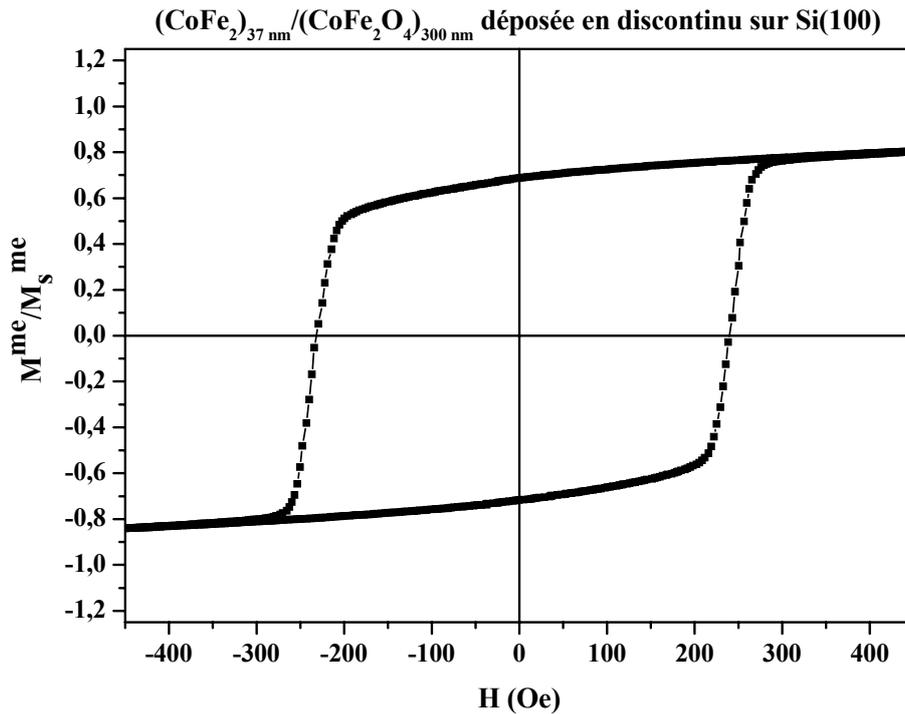


Fig. IV.16: Cycle mineur de la bicouche (CoFe<sub>2</sub>)<sub>37 nm</sub> / (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>300 nm</sub> déposée en discontinu sur Si (100).

Le rapport  $M^{\text{me}}/M_s^{\text{me}}$  est inférieur à 1. Ceci peut s'expliquer soit par le fait qu'une partie du métal n'est pas retournée dans le cycle mineur et donc la partie irréversible depuis la saturation contient du métal et de l'oxyde. La diminution de l'aimantation du métal dans les bicouches peut aussi provenir de la présence de grains d'oxydes dans la couche métallique, attestés par les analyses EELS.

Aucun décalage suivant l'axe du champ n'est observé dans le cycle mineur, contrairement au décalage obtenu dans les bicouches oxyde/métal. Cependant, le champ coercitif est 10 fois plus grand que celui d'une couche métallique élaborée seule dans les mêmes conditions. Ce comportement peut provenir soit d'un couplage perpendiculaire entre le métal et le ferrite de cobalt [Koon97], soit d'une forte anisotropie de surface du métal. De plus, la présence d'oxyde inséré dans la partie du métal proche de l'oxyde peut augmenter la valeur du champ coercitif de cette couche. L'absence de décalage et l'augmentation du champ coercitif sont probablement dus à l'oxydation de la couche métallique pendant la période de stabilisation du gaz réactif.

Les constantes d'anisotropie surfacique et volumique du métal ont été calculées comme dans l'étude précédente en traçant la variation du produit  $H_c M_s^{\text{me}}$  en fonction de l'inverse de l'épaisseur du métal (Fig. IV.17).

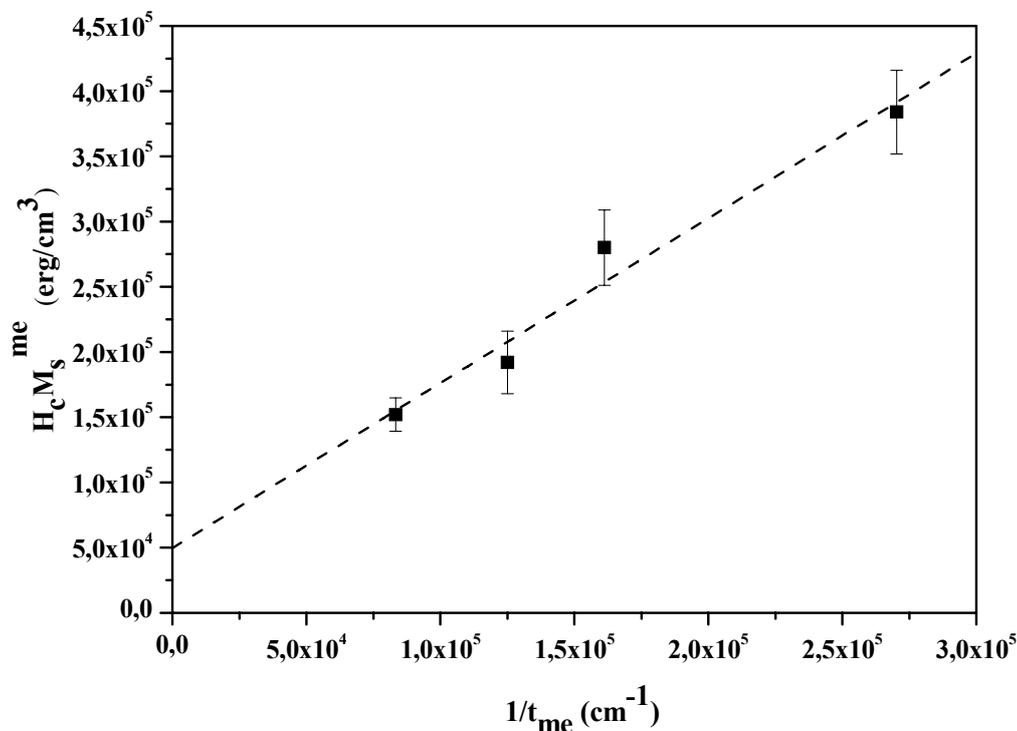


Fig. IV.17 : Variation de  $H_c M_s^{\text{me}}$  du métal en fonction de l'inverse de son épaisseur.

Une variation linéaire est observée comme dans l'étude précédente (cf. Fig. IV.8). Les constantes d'anisotropie volumiques et surfaciques sont calculées d'après la relation (4). La valeur de la constante d'anisotropie surfacique obtenue est assez élevée, elle est de l'ordre de 1,3 erg/cm<sup>2</sup>. La constante d'anisotropie volumique est de +50 kerg/cm<sup>3</sup>. Sa valeur absolue est plus faible que celle d'une couche métallique seule ( $K_v = 180$  kerg/cm<sup>3</sup>). Le fait que  $K_s^{\text{me}}$  et  $K_v^{\text{me}}$  ont le même signe montre que ces deux contributions d'anisotropie sont parallèles l'une par rapport à l'autre, contrairement au cas des bicouches oxyde/métal dont les deux contributions étaient perpendiculaires.

En conclusion, le comportement magnétique obtenu dans les bicouches  $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposées en discontinu résulte de la procédure de dépôt. L'arrêt des tirs laser entre le métal et l'oxyde dans les bicouches  $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a induit la formation de grains d'oxydes dans la partie superficielle de la couche métallique proche de l'oxyde et a augmenté l'anisotropie de surface de la couche métallique. Cela nous a motivé pour élaborer ces bicouches tout en

maintenant les tirs lasers entre les deux couches pendant l'établissement de l'atmosphère réactive.

### **IV.B.3 - Bicouches $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ élaborées en continu sur Si (100)**

#### **IV.B.3.a - Conditions d'élaboration**

Comme précédemment, le métal  $\text{CoFe}_2$  est élaboré sous un vide de  $10^{-6}$  Torr. Le gaz réactif nécessaire à la formation de l'oxyde est introduit sans couper le laser. Nous avons fixé l'épaisseur du ferrite de cobalt à 300 nm tout en faisant varier celle du métal entre 9 et 15 nm.

#### **IV.B.3.b - Etude structurale**

Les diagrammes de diffraction des rayons X de différentes bicouches  $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sont donnés dans la figure IV.18. Une forte orientation préférentielle du ferrite de cobalt suivant la direction [111] est observée par la présence des pics intenses (111), (222) et (333). Le métal présente au moins deux orientations (110) et (200). En effet, les intensités relatives de ces pics sont plus élevées que celles observées précédemment (cf. Fig. IV.9) pour les mêmes épaisseurs du métal.

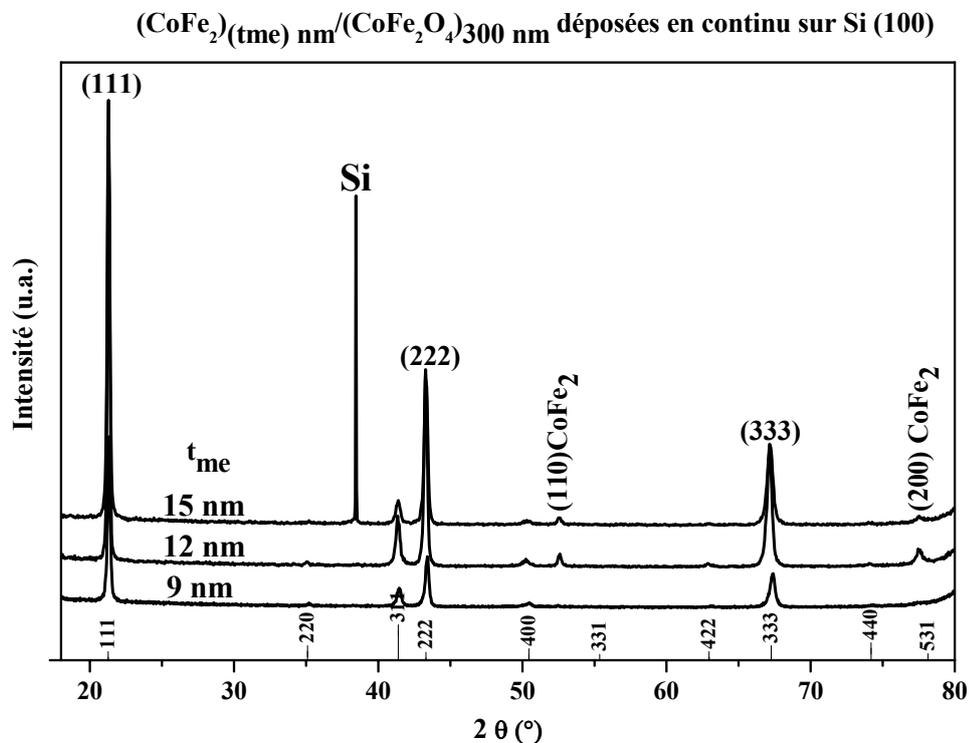


Fig. IV.18: Diagrammes de diffractions de RX de bicouches  $(\text{CoFe}_2)_{t_{me} \text{ (nm)}}/(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{300 \text{ nm}}$  déposées en continu sur Si (100).

Le degré d'orientation hors du plan est apporté par la mesure de la largeur à mi-hauteur de la "rocking curve" autour du pic (111) du ferrite de cobalt. Elle est de l'ordre de  $4,5^\circ$  pour toutes les bicouches. Le paramètre de maille du ferrite de cobalt est constant pour l'ensemble des bicouches. Il est de l'ordre de  $0,840(1)$  nm, et est proche du paramètre de maille théorique de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $0,8392$  nm) [JCPDS : 22-1086]. Cette valeur est aussi identique à celle obtenue dans les bicouches précédentes.

Les images de haute résolution en section transverse (Fig. IV.19) confirment l'orientation préférentielle du ferrite de cobalt suivant la direction [111] observée sur les diagrammes de RX : en effet les plans (111) sont parallèles à la surface.

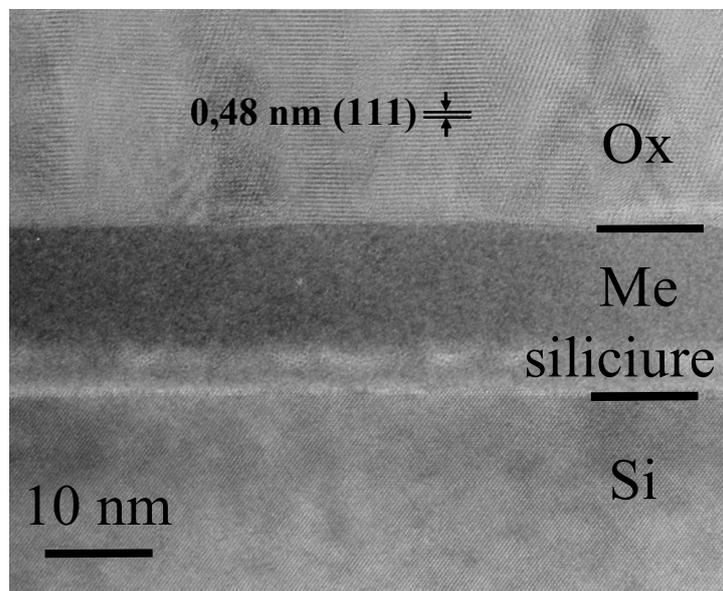


Fig. IV.19: Image METHR en section transverse de la bicouche  $(\text{CoFe}_2)_{12 \text{ nm}}/(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{300 \text{ nm}}$  déposée en continu sur Si (100).

Dans cette méthode de dépôt, bien que l'oxyde mixte de fer et de cobalt commence à se former pendant le temps de stabilisation du gaz réactif et donc sous pression variable de ce gaz, on observe une différence de contraste abrupte entre le métal et le ferrite de cobalt (Fig. IV.19) comme dans le cas de bicouches déposées en discontinu. Nous avons réalisé comme dans le cas du dépôt en discontinu une mesure des profils de concentrations Fe/Co et  $\text{O}/(\text{Co}+\text{Fe})$ . Ils sont présentés dans la figure IV.20.

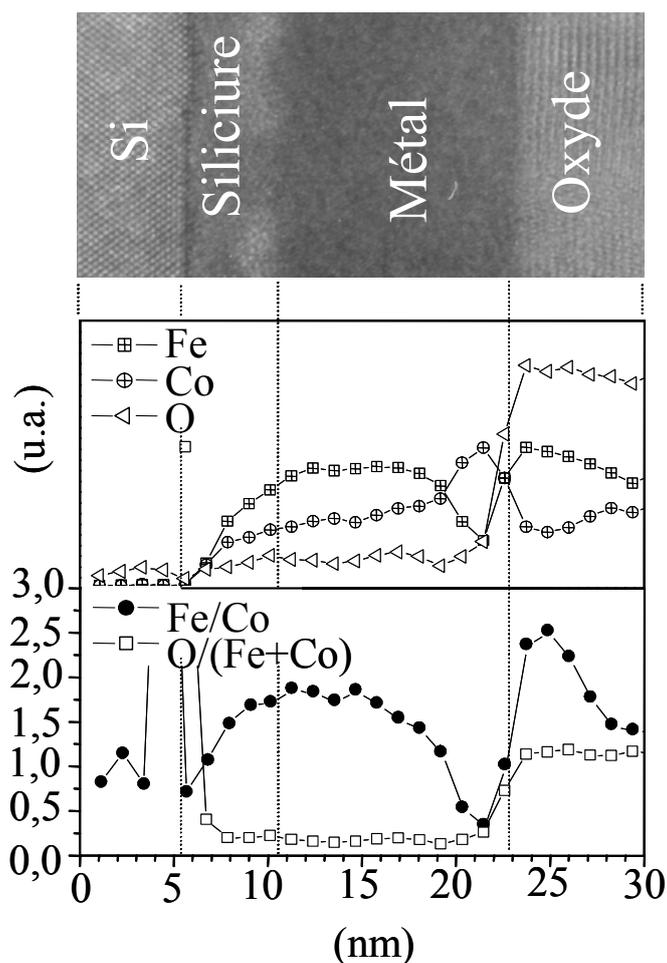


Fig. IV.20 : Analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) en vue transverse de la bicouche  $(\text{CoFe}_2)_{12 \text{ nm}}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{300 \text{ nm}}$  déposée sur Si (100).

Le rapport Fe/Co est constant et égal à 2 dans la partie du métal proche du siliciure, puis décroît de 2 à 0,5 au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'oxyde. Il augmente à nouveau à l'interface métal/oxyde jusqu'à 2,5. Ce phénomène de déplétion de fer dans la partie métallique et de cobalt dans la partie oxyde était également observé dans le dépôt en discontinu (cf. IV.13) et s'explique par la différence d'électronégativité entre le fer et le cobalt. Cette différence entraîne une mobilité des espèces Fe et Co visant à équilibrer les potentiels chimiques. Dans le cas présent du dépôt en continu, et contrairement au cas précédent, ce sont des espèces qui sont en train de se déposer, donc déjà mobiles, qui sont concernées par cet accroissement de mobilité. Cela permet aux potentiels chimiques d'arriver très rapidement à l'équilibre. C'est pourquoi, contrairement à la bicouche obtenue par dépôt discontinu, le rapport Fe/Co ne se modifie pas sur toute la couche métallique, mais sur une faible zone du dépôt (5 nm).

L'interface entre la zone non oxydée et la zone oxydée est très nette et abrupte et donc une séparation claire est obtenue entre la couche métallique et la couche d'oxyde. La mobilité accrue des espèces qui se déposent permet en outre une meilleure organisation cristallographique de l'oxyde déposé et explique que l'on observe pour le ferrite une orientation préférentielle suivant les plans (111), qui sont les plans denses de la structure spinelle et possèdent l'énergie de surface la plus faible [Mishra77]. Cette orientation du ferrite induit une recristallisation de la couche métallique au dessous. Une recristallisation semblable, induite par le dépôt d'une couche au-dessus de la couche "recristallisée" est observé par Magnan et al. [Magnan91] pour des couches épitaxiales de Fe couvertes par une couche de Cu et qui sont déposées sur un substrat Cu (100).

La présence d'une orientation préférentielle suivant la direction [111] du ferrite de cobalt a motivé une étude approfondie sur la relation de croissance entre la maille c.c. de CoFe<sub>2</sub> et la maille spinelle de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à partir des observations par microscopie électronique à transmission et haute résolution (METHR). Une section transverse de la bicouche est présentée dans la figure IV.21. Les plans (111) du ferrite de cobalt sont parallèles à la surface et font un angle de 56° avec les plans (110) du métal. Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette observation. La première est basée sur le prolongement des plans à travers l'interface, ce qui est possible si on considère les plans (110) du métal et (400) du spinelle. En effet, les plans (110) du métal possèdent une distance interréticulaire de 0,20 nm, quasi identique à la distance de 0,21 nm séparant les plans (400) dans la structure spinelle. Les diagrammes de diffraction des rayons X indiquent que les plans parallèles à la surface dans la partie métallique sont les plans (110) ou (200). Dans la structure spinelle, les plans (111) font un angle de 54,74° avec les plans (004), alors que dans la structure cubique centrée de CoFe<sub>2</sub>, les plans {110} font, avec les plans {0-11} et {200}, des angles de 60° et 45° respectivement. Considérons le cas où les plans (110) du métal sont parallèles à la surface (Fig. IV.22a). L'angle que font les plans (0-11) du métal avec l'interface et donc avec les plans (111) du ferrite de cobalt est de 60°. Cet angle est comparable avec l'angle de 56° observé sur les images MET (Fig. IV.21). Si ce sont les plans (200) du métal qui sont parallèles à la surface (Fig. IV.22b), faisant un angle de 45° avec les plans (1-10) du métal, ils font ce même angle avec l'interface et donc avec les plans (111) du spinelle. Cet angle est comparable avec celui de 56° observé sur les images MET (Fig. IV.21). Par conséquent, l'alignement des plans (110) du métal avec les plans (400) du ferrite de cobalt est possible dans les deux cas.

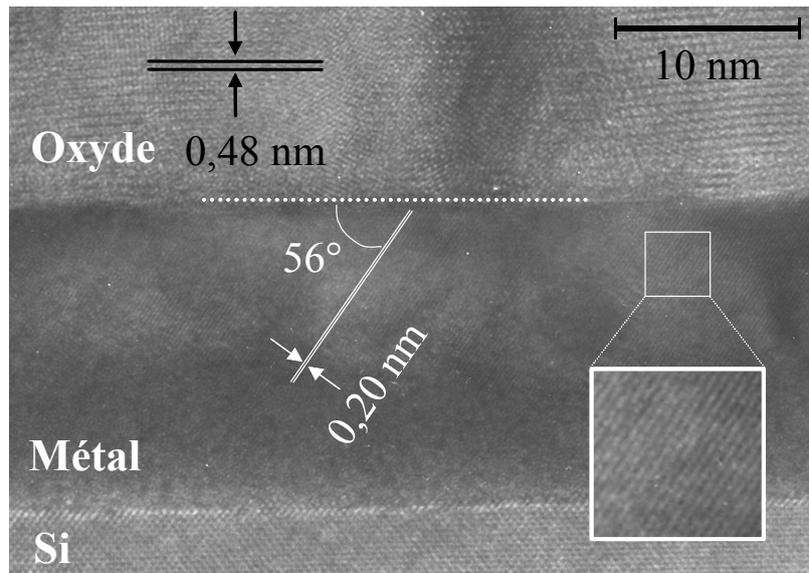
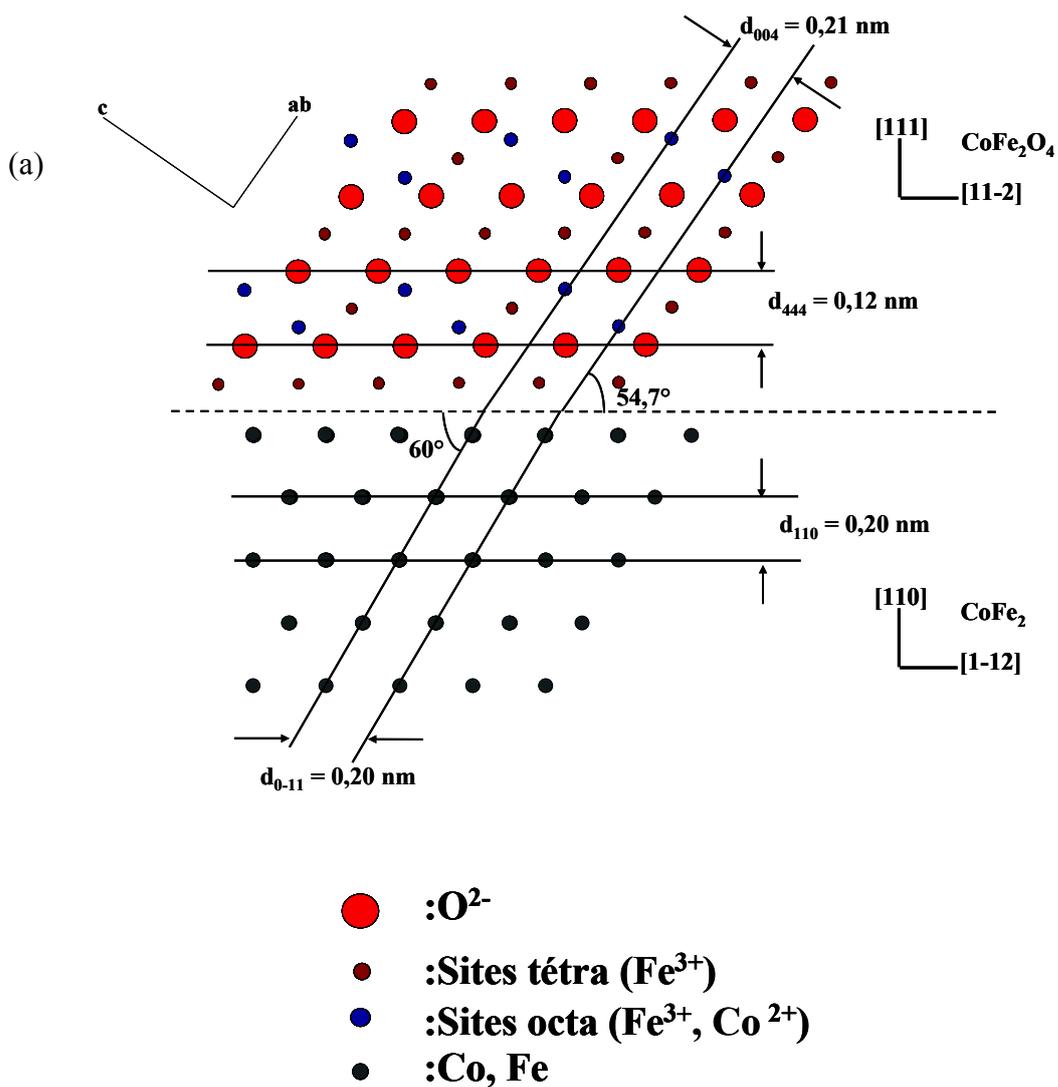


Fig. IV.21 : Image METHR de l'interface métal/oxyde dans la bicouche  $(\text{CoFe}_2)_{12 \text{ nm}}/(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{300 \text{ nm}}$  déposée sur Si (100).



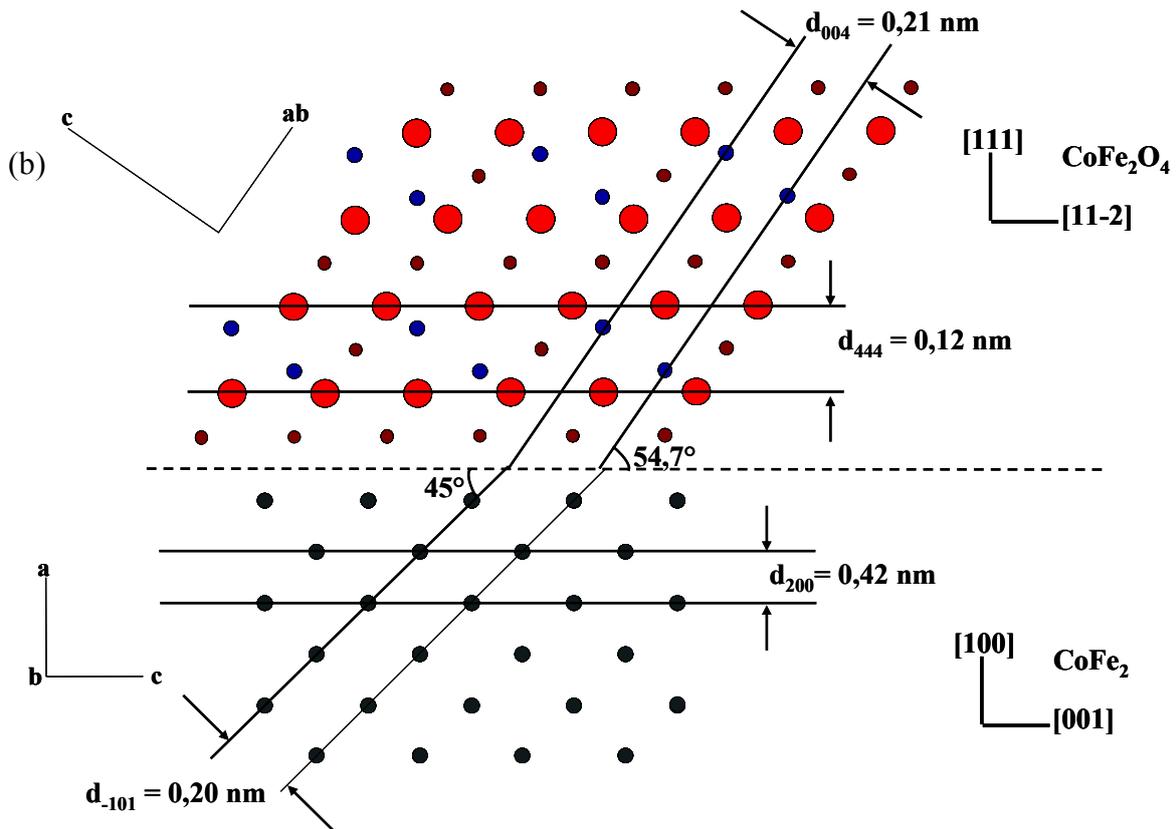


Fig. IV.22 : Relation structurale entre le métal et le ferrite de cobalt avec une orientation [111] de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . (a) les plans (110) du métal parallèle à la surface et (b) les plans (200) du métal parallèle à la surface.

La deuxième hypothèse à laquelle peut conduire l'observation effectuée est basée sur les directions d'accolement dans les plans des couches. Nous allons expliquer cette hypothèse brièvement ici, elle sera reprise plus en détails pour expliquer les relations structurales dans les bicouches épitaxiées sur  $\text{MgO}$  (111) (cf. IV.C.1.a). Pour une croissance du ferrite de cobalt suivant la direction [111] et du métal suivant la direction [110], les directions d'accolements les plus probables dans le plan sont les directions [10-1] du ferrite de cobalt avec la direction [001] du métal, car les distances interréticulaires présentent un faible désaccord, de l'ordre de 3,8%. La figure IV.23 présente cette configuration avec un angle de vue permettant l'observation des plans (101) dans le métal à  $60^\circ$  de l'interface métal/oxyde. Les plans (111) sont alors les seuls plans observables en vue transverse dans le ferrite.

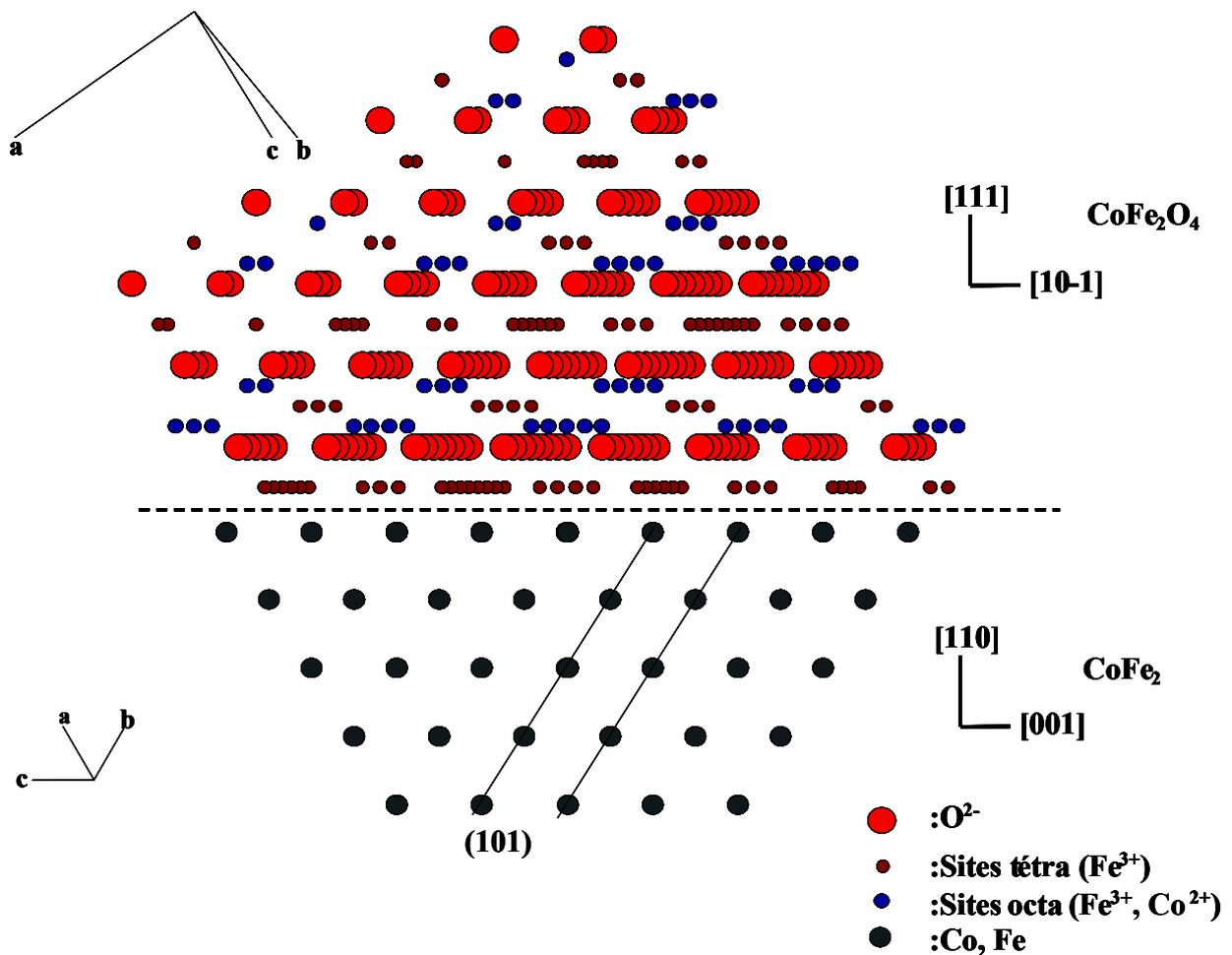


Fig. IV.23: Relation cristallographique CoFe<sub>2</sub> (110)[001]//CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111)[10-1].

En conclusion, une couche orientée de ferrite de cobalt suivant la direction [111] est obtenue dans les bicouches CoFe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déposées sans arrêt des tirs laser. La forte mobilité des espèces déposées pendant la stabilisation du gaz réactif favorise la croissance selon la direction énergétiquement la plus favorable pour diminuer l'énergie de surface. Cette orientation du ferrite induit une recristallisation de la couche métallique, favorisant une relation cristallographique entre les deux structures.

#### IV.B.3.c - Etude magnétique

Les cycles d'hystérésis des bicouches montrent comme dans les études précédentes un retournement non abrupt mais en deux parties. La figure IV.24 montre le cycle de l'une de ces bicouches.

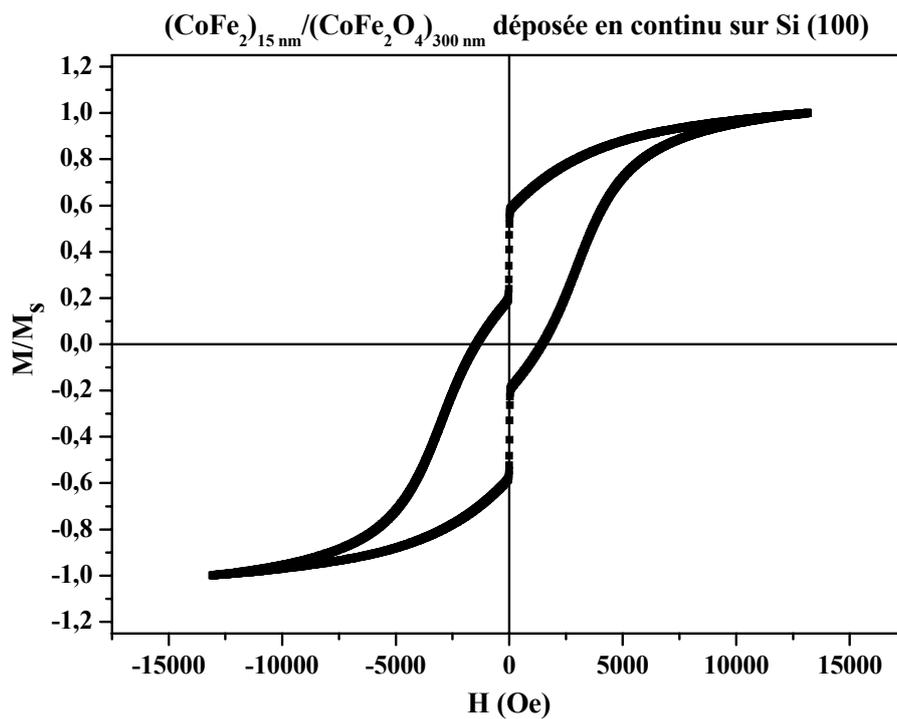


Fig. IV.24 : Cycle d'hystérésis de la bicouche  $(\text{CoFe}_2)_{15\text{ nm}}/(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{300\text{ nm}}$  déposée en continu sur Si (100).

Un cycle mineur de la couche métallique est présenté sur la figure IV.25. Contrairement au cas des bicouches  $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposées en discontinu où aucun décalage de cycle n'a été observé (cf. IV.16), le cycle est décalé vers les champs positifs. Ceci est caractéristique d'un couplage antiferromagnétique entre le métal et le ferrite de cobalt.

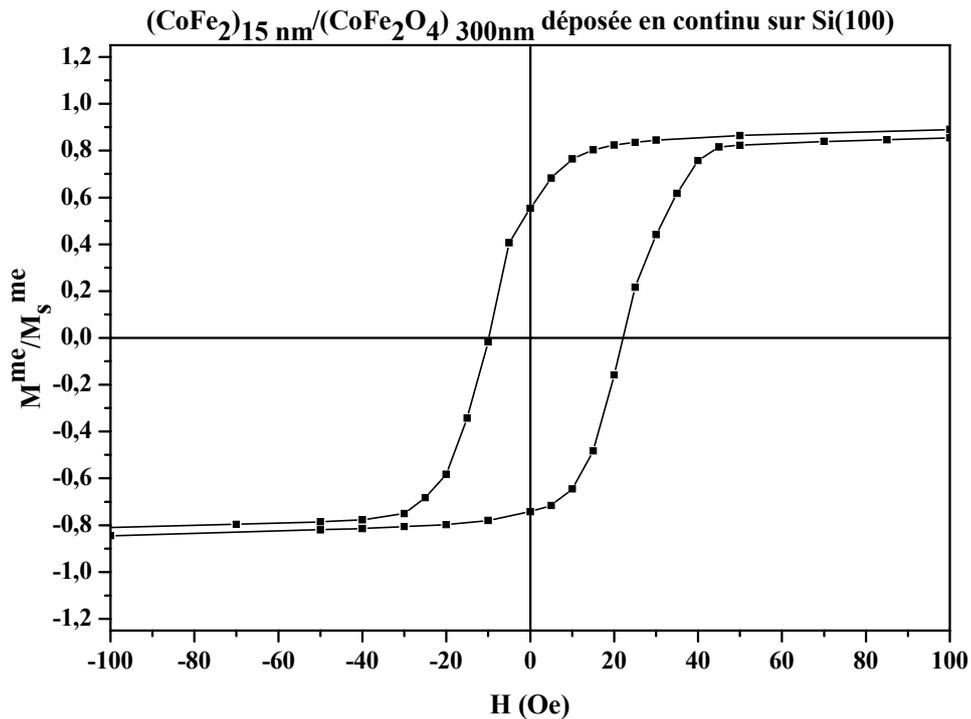


Fig. IV.25 : Cycle mineur de la bicouche (CoFe<sub>2</sub>)<sub>15 nm</sub>/(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>300 nm</sub> déposée en continu sur Si (100).

La constante de couplage d'échange interfacial, calculée comme précédemment, est faible, de l'ordre de 0,01 erg/cm<sup>2</sup>.

Le champ coercitif du métal est de quelques dizaines d'Oe. Il est comparable à celui d'une couche de métal élaborée seule sous les mêmes conditions. Ce champ coercitif est plus faible que celui trouvé dans les bicouches métal/oxyde déposées en discontinu.

Les constantes d'anisotropie volumique et surfacique sont calculées à partir de la variation du champ coercitif du métal en fonction de l'inverse de l'épaisseur d'après la relation (4). Les constantes d'anisotropie surfacique et volumique sont égales à -0,016 erg/cm<sup>2</sup> et 26 Kerg/cm<sup>3</sup> respectivement. La différence de signe de K<sub>s</sub><sup>me</sup> et K<sub>v</sub><sup>me</sup> montre que la contribution surfacique est perpendiculaire à la contribution volumique, comme dans les bicouches oxyde/métal.

En conclusion, les propriétés structurales et magnétiques des bicouches CoFe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont liées au processus d'oxydation à l'interface métal/oxyde. Une orientation préférentielle suivant la direction [111] est obtenue pour le ferrite de cobalt dans le dépôt en continu, alors que les deux phases sont polycristallines et désorientées pour le dépôt en discontinu. Une

différence de contraste abrupte ainsi qu'une interface plane sont observées entre le métal et le ferrite de cobalt dans les deux procédés de dépôt. Dans le dépôt en discontinu, les grains d'oxyde formés dans une zone superficielle du métal pendant l'introduction et la stabilisation en pression du gaz réactif, augmentent l'anisotropie surfacique du métal sans décaler le champ d'échange. Dans le dépôt en continu, le couplage antiferromagnétique observé avec une interface plane provient probablement de l'orientation préférentielle du ferrite de cobalt suivant la direction [111].

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons essayé d'améliorer le degré d'orientation [111] du ferrite de cobalt. Nous avons montré dans le chapitre précédent la possibilité d'obtenir une forte orientation préférentielle [111] de la couche de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec le laser à excimère KrF sous conditions optimales. C'est pourquoi, nous avons utilisé un dispositif muni d'un laser KrF pour l'élaboration des bicouches métal/oxyde.

#### **IV.B.4 - Bicouches CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>/Ta élaborées sur Si (100) avec le laser KrF**

Nous avons élaboré des bicouches sur le même substrat de silicium Si (100) que celui utilisé précédemment en inversant l'ordre de dépôt. Nous avons donc déposé le métal sur le ferrite de cobalt afin d'éviter la formation de siliciure observée dans les études précédentes lors du dépôt direct du métal sur le substrat de silicium.

##### **IV.B.4.a - Conditions d'élaboration**

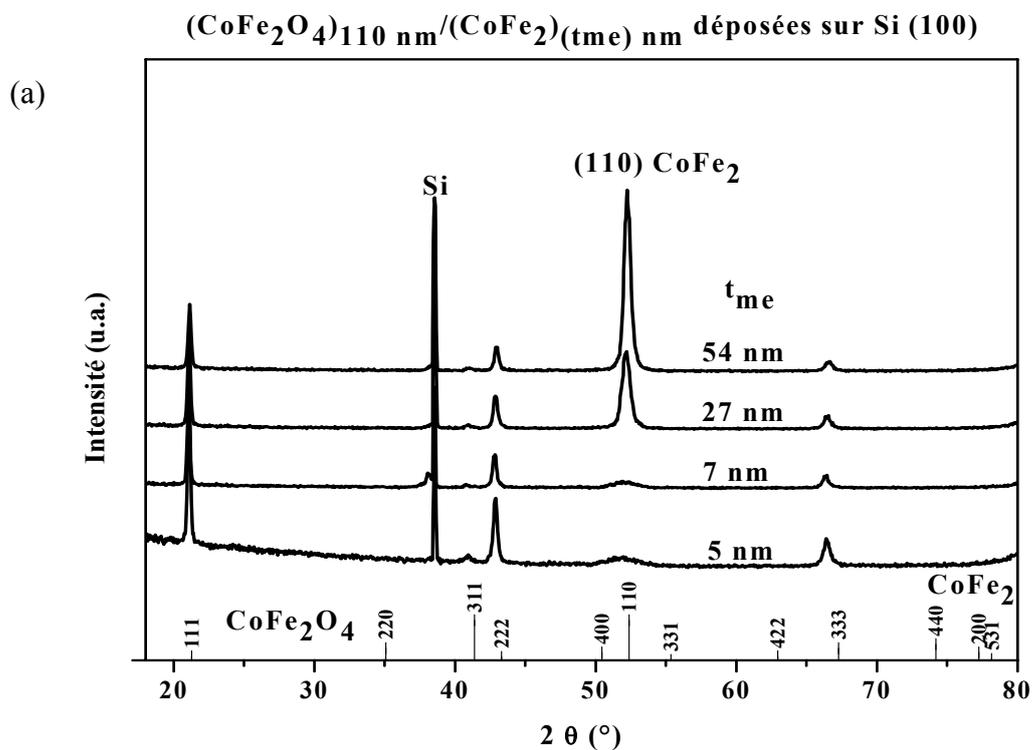
Les bicouches CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub> sont élaborées en déposant le ferrite de cobalt dans les conditions déterminées dans le chapitre précédent (0,04 Torr d'O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>, 300°C) et le métal sous vide ( $\sim 10^{-7}$  Torr) à la même température. Un film de tantale de 3 nm est déposé sur la couche du métal pour la protéger de l'oxydation. Il est élaboré à partir d'une cible métallique de tantale sous vide à basse température, 50°C, afin d'éviter qu'il ne diffuse dans la couche métallique.

Nous avons réalisé deux séries de bicouches : dans la première, l'épaisseur du ferrite de cobalt est fixée à 110 nm et celle du métal varie entre 5 et 54 nm. Dans la deuxième série, l'épaisseur du métal est fixée à 10 nm et celle du ferrite de cobalt varie entre 24 et 480 nm.

##### **IV.B.4.b - Etude structurale**

Les mêmes comportements structuraux sont observés pour les deux séries. La figure IV.26 présente les diagrammes de RX des différentes bicouches. La présence des pics intenses (111), (222) et (333) de la structure spinelle CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> montre une orientation préférentielle du ferrite de cobalt suivant la direction [111]. Cette orientation est identique à celle obtenue pour

la couche de ferrite de cobalt toute seule élaborée sous les mêmes conditions (cf. Chapitre III). De plus, c'est la même orientation qui est obtenue dans les bicouches  $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposées en continu avec le laser XeCl. La présence d'un seul pic (110) à  $2\theta = 52^\circ$  de la phase cubique centrée  $\text{CoFe}_2$  montre que le métal est orienté préférentiellement suivant la direction [110]. La cristallisation du métal est donc améliorée par rapport à celle obtenue dans les bicouches  $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposées en continu avec le laser XeCl. L'intensité du pic (110) augmente avec l'épaisseur du métal. Le paramètre de maille du métal calculé à partir de ce pic correspond à la composition de la cible  $\text{Co}_{0,33}\text{Fe}_{0,66}$ .



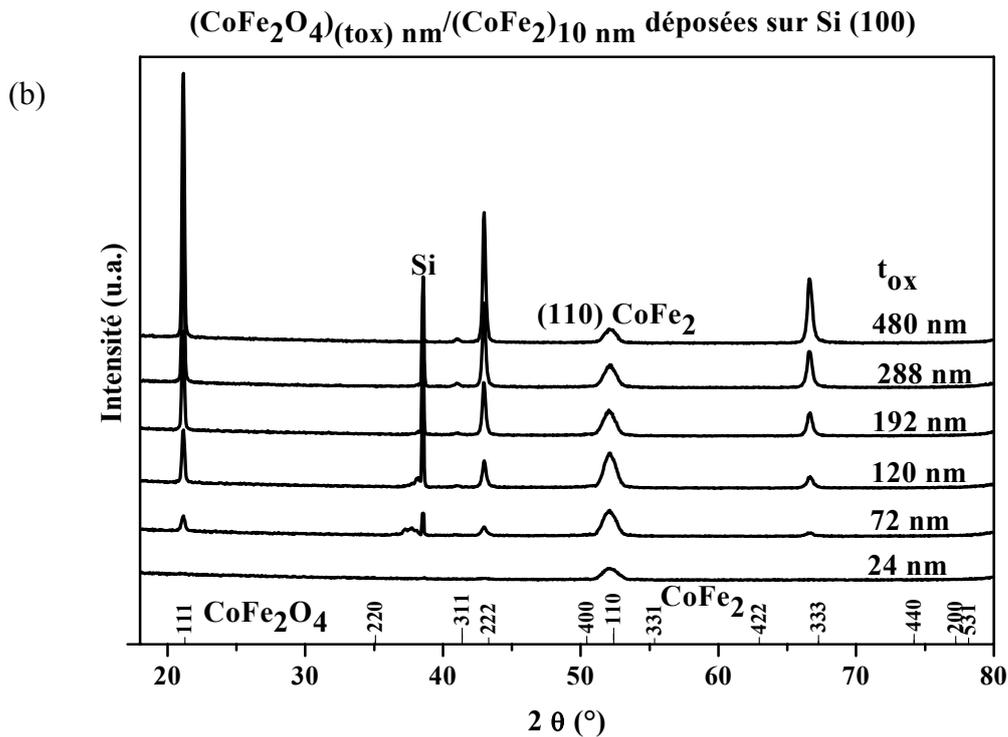


Fig. IV.26: Diagrammes de diffraction des rayons X pour les bicouches déposées sur Si (100):  
 (a) en fonction de l'épaisseur du métal (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>110 nm</sub> / (CoFe<sub>2</sub>)<sub>(tme)</sub> nm et (b) en fonction de  
 l'épaisseur de l'oxyde (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>(tox)</sub> nm / (CoFe<sub>2</sub>)<sub>10</sub> nm.

On remarque sur le diagramme de RX des bicouches (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>(tox)</sub> nm / (CoFe<sub>2</sub>)<sub>10</sub> nm (Fig. IV.26b) une variation de la largeur du pic (110) du métal en fonction de l'épaisseur du ferrite de cobalt. Pour comprendre la relation entre la structure du ferrite et celle du métal, nous avons comparé la longueur de cohérence du métal à la longueur de cohérence du ferrite. Nous avons d'abord calculé la variation de la longueur de cohérence perpendiculaire du ferrite de cobalt en fonction de son épaisseur. Cette longueur est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (111) déterminé par les diffractogrammes en  $\theta$ - $2\theta$  de ces couches. Elle est établie par la formule de Scherrer :

$$\Phi = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (5)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde ( $\lambda_{Co} = 0,1789$  nm),  $\beta$  (rad) la largeur à mi-hauteur du pic (111) du ferrite et  $\theta$  l'angle de Bragg. La variation de cette longueur de cohérence en fonction de l'épaisseur du ferrite de cobalt est présentée dans la figure IV.27. Les pics du ferrite de cobalt de la bicouche (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>24 nm</sub> / (CoFe<sub>2</sub>)<sub>10</sub> nm n'étaient pas présents sur le diagramme de RX (Fig. IV.26b), et donc la longueur de cohérence n'a pas pu être calculée.

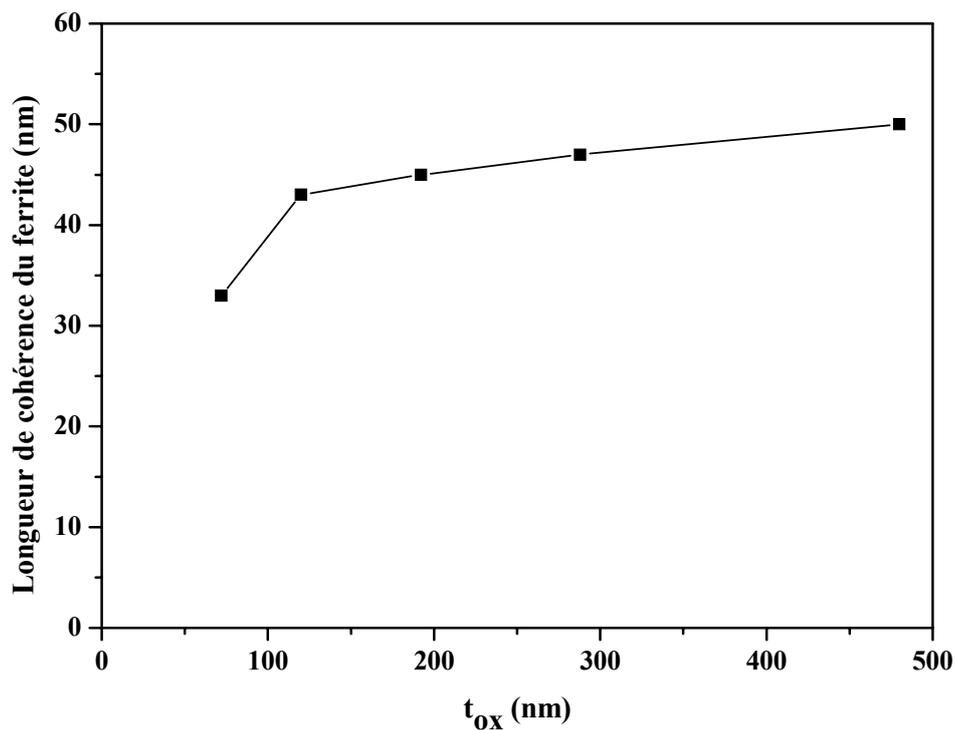


Fig. IV.27 : Variation de la longueur de cohérence perpendiculaire du ferrite de cobalt en fonction de son épaisseur calculée à partir de la largeur du pic de diffraction (111).

On observe une augmentation de la longueur de cohérence de 30 à 45 nm avec l'épaisseur de la couche de ferrite de cobalt, puis une stabilisation de sa valeur au-dessus d'une épaisseur de 120 nm.

De la même façon, nous avons calculé la longueur de cohérence du métal à partir de son pic (110). Elle varie en fonction de l'épaisseur de ferrite de cobalt (Fig. IV.28). Elle augmente et atteint pour une épaisseur de 120 nm de ferrite la valeur maximale de 10 nm, épaisseur totale de la couche métallique. Pour des épaisseurs plus élevées, la longueur de cohérence ne diminue pas et reste stable à 10 nm.

Par conséquent, au-dessus d'une épaisseur critique de 120 nm du ferrite de cobalt dont la longueur de cohérence suivant la direction de croissance vaut 45 nm, la longueur de cohérence du métal suivant la direction de croissance est égale à l'épaisseur du métal. La couche métallique est donc formée de grains dont la hauteur est égale à l'épaisseur totale de la couche.

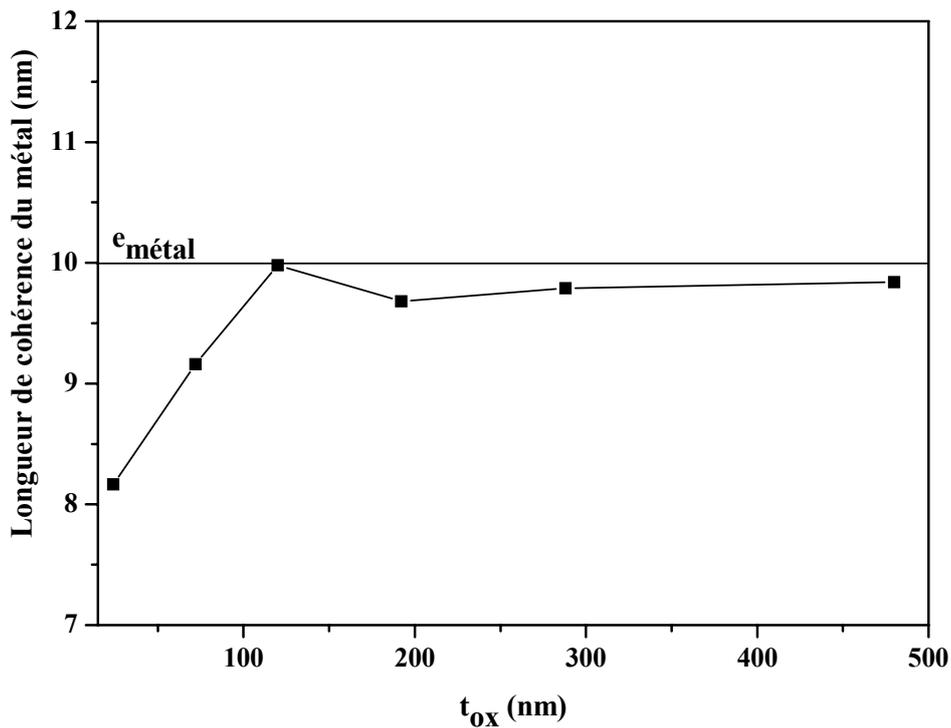


Fig. IV.28 : Variation de la longueur de cohérence du métal en fonction de l'épaisseur du ferrite de cobalt calculée à partir de la largeur du pic de diffraction (110).

Les observations effectuées par microscopie électronique en transmission (MET) en section transverse montrent que le ferrite de cobalt adopte une croissance colonnaire. La largeur des grains est de l'ordre de 15 nm (Fig. IV.29). Une interface relativement rugueuse est observée entre le métal et le ferrite de cobalt. Elle est moins rugueuse que celle obtenue dans les bicouches oxyde/métal (cf. IV.3) déposées sur silicium (100) avec le dispositif d'ablation laser muni d'un laser XeCl. La diminution de la rugosité provient du fait que ces bicouches sont élaborées avec une source laser plus énergétique (cf. Chapitre III).

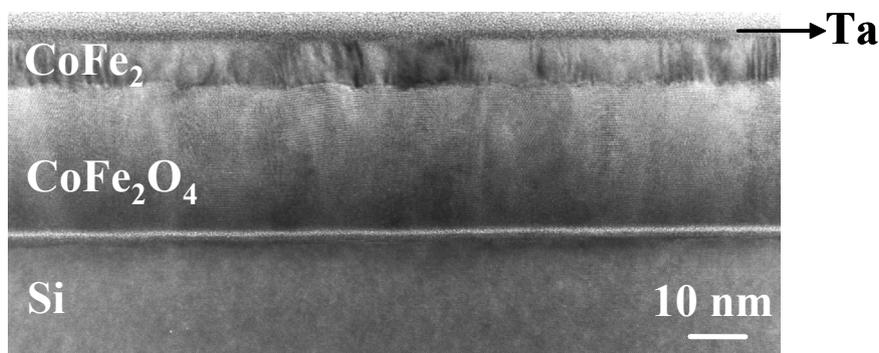


Fig. IV.29 : Observation en section transverse de la bicouche  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{24 \text{ nm}}/(\text{CoFe}_2)_{10 \text{ nm}}/(\text{Ta})_3 \text{ nm}$  déposée sur Si (100).

Les orientations préférentielles (111) du ferrite de cobalt et (110) du métal, déjà observées sur les diagrammes de RX, sont confirmées par la présence des plans (111) parallèles à la surface dans la couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et par les plans (110) aussi parallèles à la surface dans la partie métallique (Fig. IV.30).

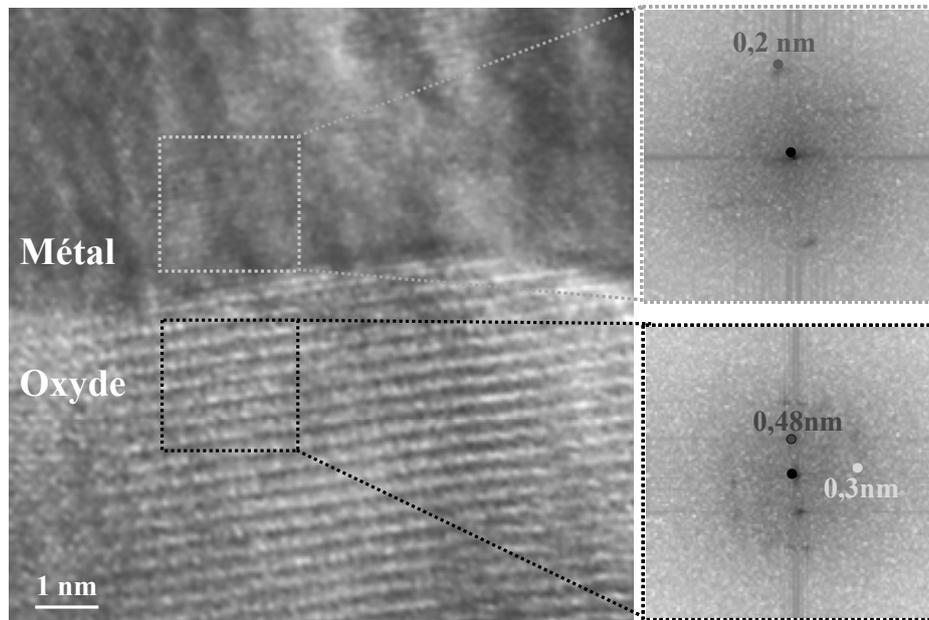


Fig. IV.30 : Image METHR en section transverse de la bicouche  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{24 \text{ nm}}/(\text{CoFe}_2)_{10 \text{ nm}}/(\text{Ta})_3 \text{ nm}$ . Les transformées de Fourier des zones sélectionnées dans la couche d'oxyde et dans la couche métallique montrent que le métal et l'oxyde sont orientés.

La croissance du métal et du ferrite de cobalt observée sur cette image MET ainsi que la relation cristallographique entre les deux mailles seront traitées dans les bicouches déposées sur  $\text{MgO}$  (111) et elle sera celle présentée dans le paragraphe IV.C.1.a.

#### IV.B.4.c - Etude magnétique

##### IV.B.4.c.i - En fonction de l'épaisseur de $\text{CoFe}_2$

Les cycles d'hystérésis de ces bicouches sont mesurés avec le SQUID. La figure IV.31 présente le cycle de l'une de ces bicouches. Il se retourne comme ceux présentés dans les études précédentes d'une façon non abrupte et en deux parties.

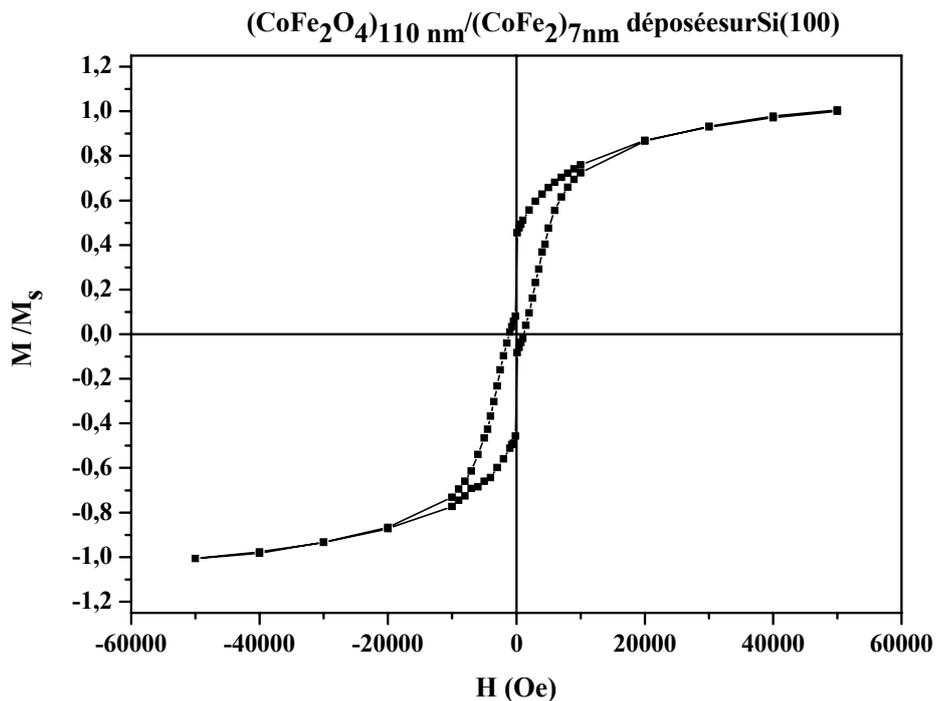


Fig. IV.31 : Cycle d'hystérésis de la bicouche  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{110 \text{ nm}}/(\text{CoFe}_2)_{7 \text{ nm}}$  déposée sur Si (100).

Un décalage de cycle mineur du métal vers les champs positifs est observé dans ces bicouches (Fig. IV.32). Il résulte d'un couplage antiferromagnétique entre le métal et le ferrite de cobalt, identique à celui observé dans les bicouches métal/oxyde élaborées en continu avec le montage du laser XeCl.

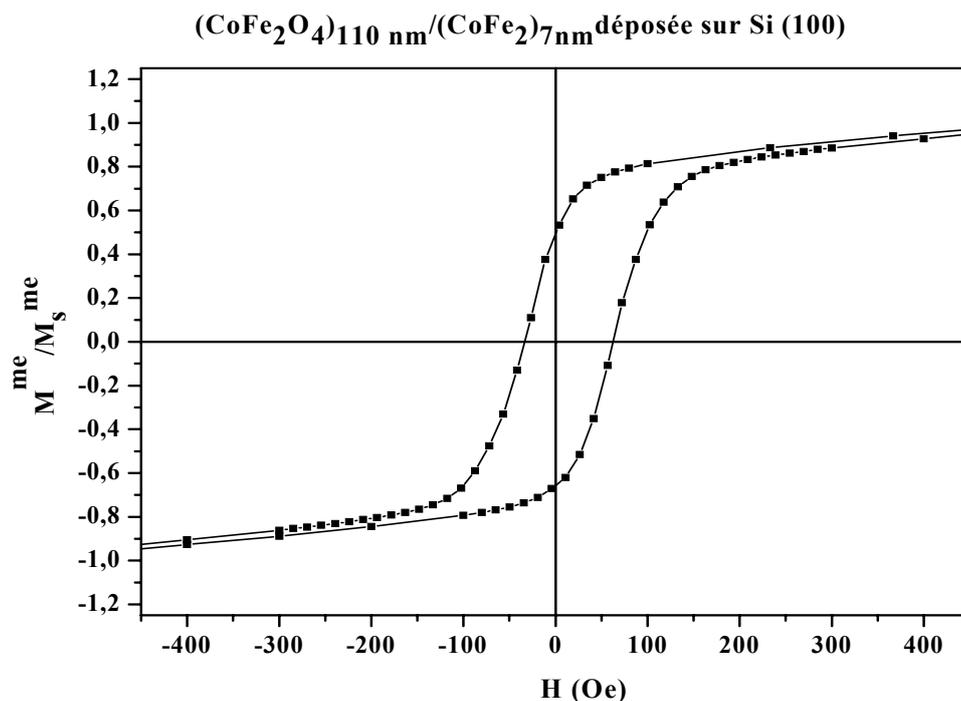


Fig. IV.32: Cycle mineur de la bicouche  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{110 \text{ nm}}/(\text{CoFe}_2)_{7 \text{ nm}}$  déposée sur Si (100).

La variation du champ d'échange en fonction de l'inverse de l'épaisseur du métal est présentée dans la figure IV.33. Cette variation est linéaire et elle donne une constante d'énergie d'échange de  $0,01 \text{ erg/cm}^2$ . Elle est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans le couplage antiferromagnétique étudié dans les bicouches métal/oxyde déposées en continu bien que l'interface observée dans ce cas soit plus rugueuse.

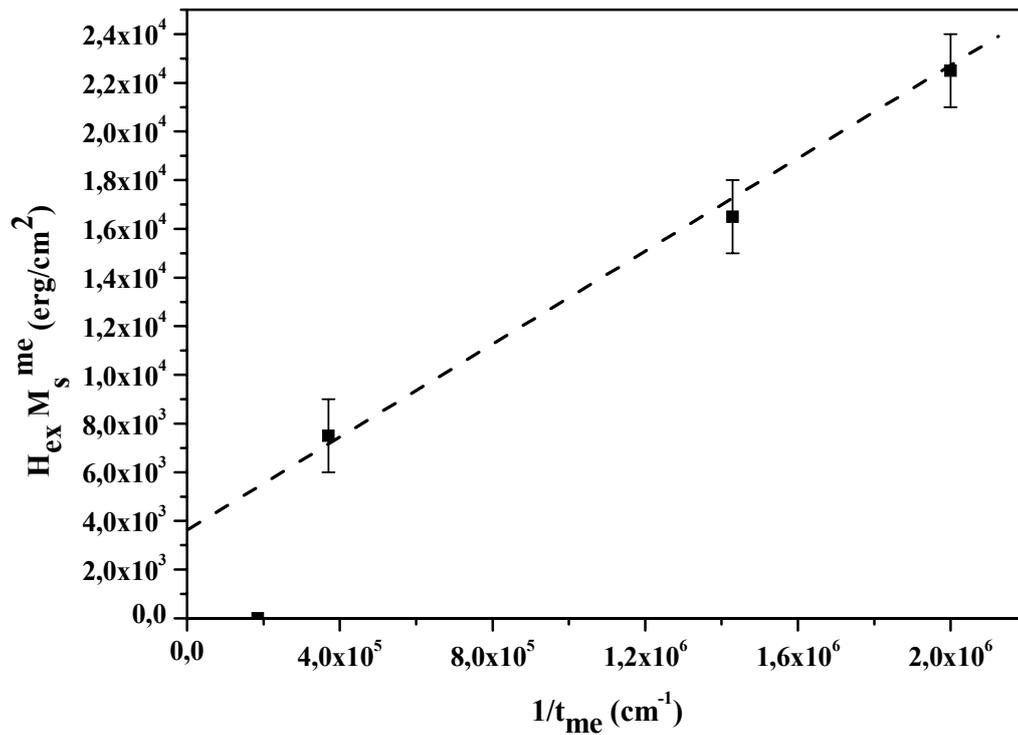


Fig. IV.33 : Variation de  $H_{ex} M_s^{me}$  en fonction de l'inverse de l'épaisseur du métal.

Les constantes d'anisotropie surfacique  $K_s^{me} = -0,04 \text{ erg/cm}^2$  et volumique  $K_v^{me} = 137 \text{ kerg/cm}^3$  sont calculées à partir de la variation de champ coercitif du métal en fonction de l'inverse de son épaisseur et de la relation (4) (Fig. IV.34). Comme dans les bicouches déposées en continu, les deux contributions surfacique et volumique sont perpendiculaires l'une à l'autre, mais leurs valeurs absolues sont plus élevées.

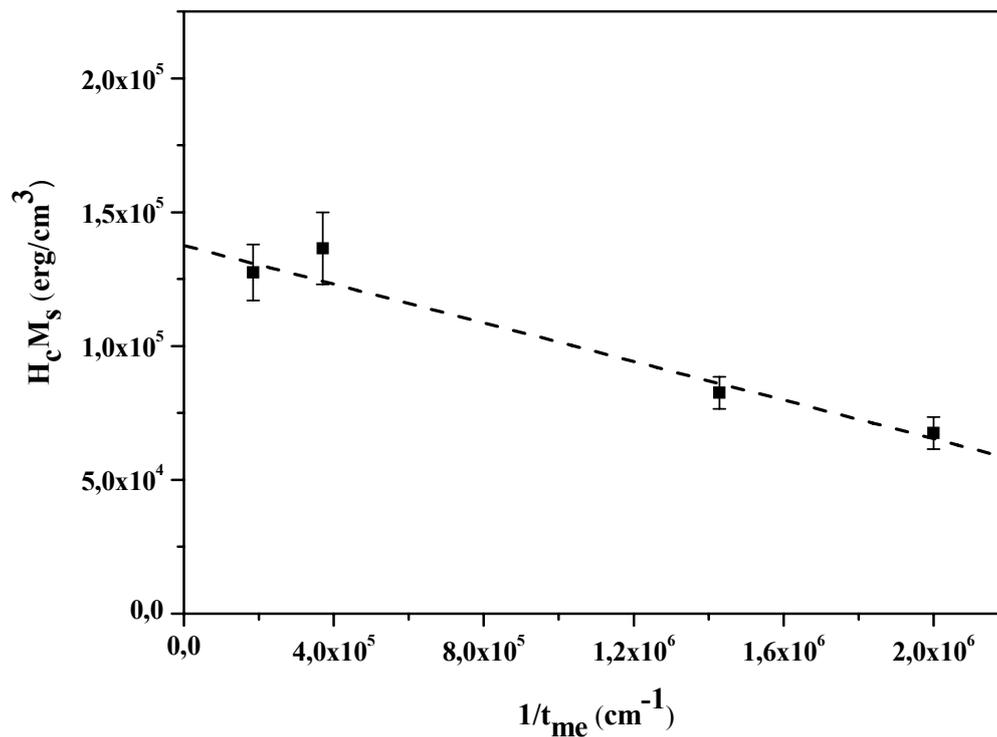


Fig. IV.34: Variation de  $H_c M_s^{me}$  du métal en fonction de l'inverse de son épaisseur.

En conclusion, l'élaboration de bicouches oxyde/métal avec le laser KrF a permis d'obtenir une orientation du ferrite de cobalt suivant la direction [111], comme dans le cas des bicouches déposées en continu avec le laser XeCl. De plus, le métal est lui aussi orienté préférentiellement, suivant la direction [110], ce qui constitue une amélioration notable. Le fait de trouver le même couplage antiferromagnétique entre le métal et le ferrite de cobalt renforce l'hypothèse que ce couplage est attaché à l'orientation suivant la direction [111] de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

#### IV.B.4.c.ii - En fonction de l'épaisseur de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Dans le but d'augmenter le couplage entre le métal et le ferrite de cobalt, nous avons étudié sa variation en fonction de l'épaisseur de l'oxyde. Les cycles mineurs sont toujours décalés vers les champs positifs (Fig. IV.35), ce qui est caractéristique d'un couplage antiferromagnétique entre le métal et le ferrite de cobalt.

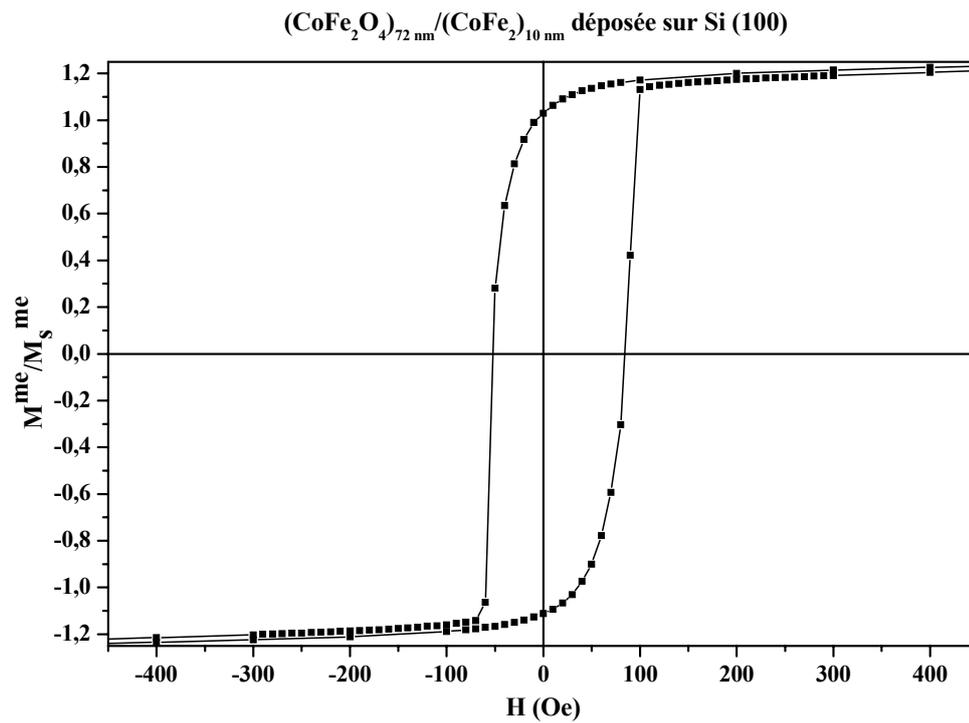


Fig. IV.35 : Cycle mineur de la bicouche (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>72 nm</sub>/(CoFe<sub>2</sub>)<sub>10 nm</sub> déposée sur Si (100).

La variation du champ d'échange en fonction de l'épaisseur de ferrite de cobalt est montrée dans la figure IV.36.

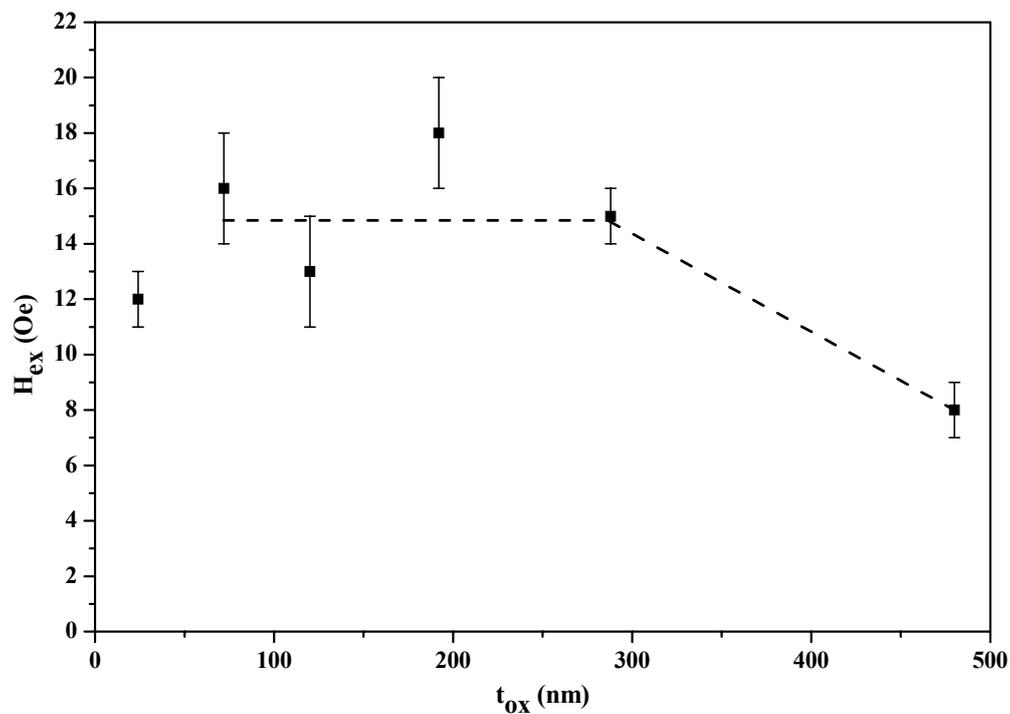


Fig. IV.36 : Variation du champ d'échange en fonction de l'épaisseur du ferrite de cobalt.

Ce champ d'échange est quasi constant au dessous d'une épaisseur de 300 nm de ferrite de cobalt. Il diminue à forte épaisseur. Cette diminution est due probablement à l'augmentation de la rugosité du ferrite de cobalt ou à la création de parois à l'intérieur de ce dernier. Cet effet est observé dans différents systèmes FM-AFM [Jungblut80, Kung91, Uyama97]. Malozemoff a montré par des calculs théoriques que le champ d'échange disparaît à partir d'une épaisseur critique de la couche AFM [Malozemoff88]. D'après son modèle, cette épaisseur sera supérieure à 480 nm de ferrite de cobalt dans notre cas.

Le champ coercitif du métal est pratiquement constant pour les différentes épaisseurs de ferrite de cobalt (Fig. IV.37). Il est de l'ordre de 80 Oe, proche de celui mesuré pour une couche de métal toute seule.

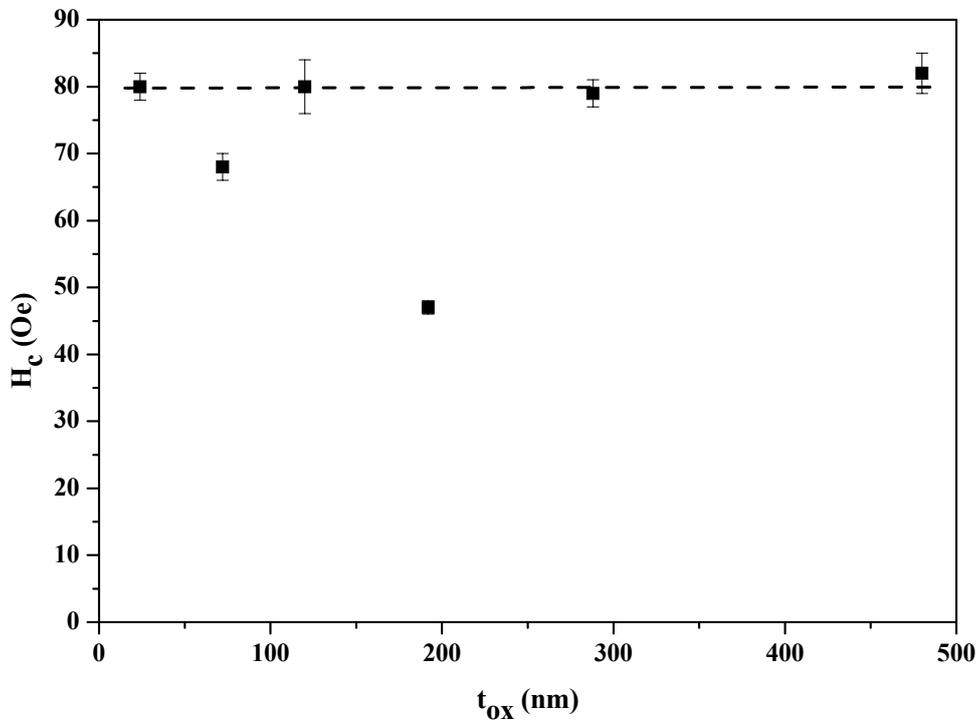


Fig. IV.37: Variation de champ coercitif du métal en fonction de l'épaisseur du ferrite de cobalt.

En conclusion, aucune amélioration du couplage antiferromagnétique entre le métal et le ferrite de cobalt n'est observée en fonction de l'épaisseur de ferrite de cobalt. Ceci peut s'expliquer par le fait que la structure du ferrite de cobalt était déjà bien définie à 24 nm. L'augmentation de l'épaisseur de ferrite n'a pas réussi à mieux coupler le métal. La diminution

de ce couplage à des grandes épaisseurs d'oxyde provient probablement de la création de parois magnétiques à l'intérieur de ce dernier.

#### **IV.B.5 - Conclusion**

Trois comportements magnétiques différents ont été observés dans l'ensemble de bicouches déposées sur silicium. Ils proviennent de la nature de l'interface entre le métal et le ferrite de cobalt ainsi que de l'orientation de ce dernier. Ces paramètres ont été contrôlés par la méthode de dépôt.

Un couplage antiferromagnétique est observé entre le métal et le ferrite de cobalt lorsque ce dernier présente une orientation suivant la direction [111] quelle que soit la nature de l'interface plane ou rugueuse. Ce type de couplage est alors probablement dû à l'orientation du ferrite de cobalt suivant la direction [111].

Un couplage ferromagnétique est observé dans les bicouches oxyde/métal montrant une interface très rugueuse. Ce couplage de type peau d'orange est attribué à la rugosité de la couche épaisse du ferrite de cobalt.

Un champ coercitif du métal assez important sans décalage de son cycle mineur est observé dans des bicouches dont la couche métallique présente à l'interface des grains d'oxyde.

#### **IV.C - Variation de la nature du couplage magnétique avec la direction de croissance de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Nous avons vu dans la partie précédente l'importance de l'orientation suivant la direction [111] du ferrite de cobalt pour obtenir un décalage de cycle mineur du métal. Dans cette partie nous allons essayer de répondre à deux questions :

- 1- Est-ce qu'obtenir du ferrite de cobalt monocristallin [111] peut augmenter le couplage ?
- 2- Est-ce que le couplage entre le métal et le ferrite pourrait être obtenu avec une autre orientation de croissance du ferrite de cobalt ?

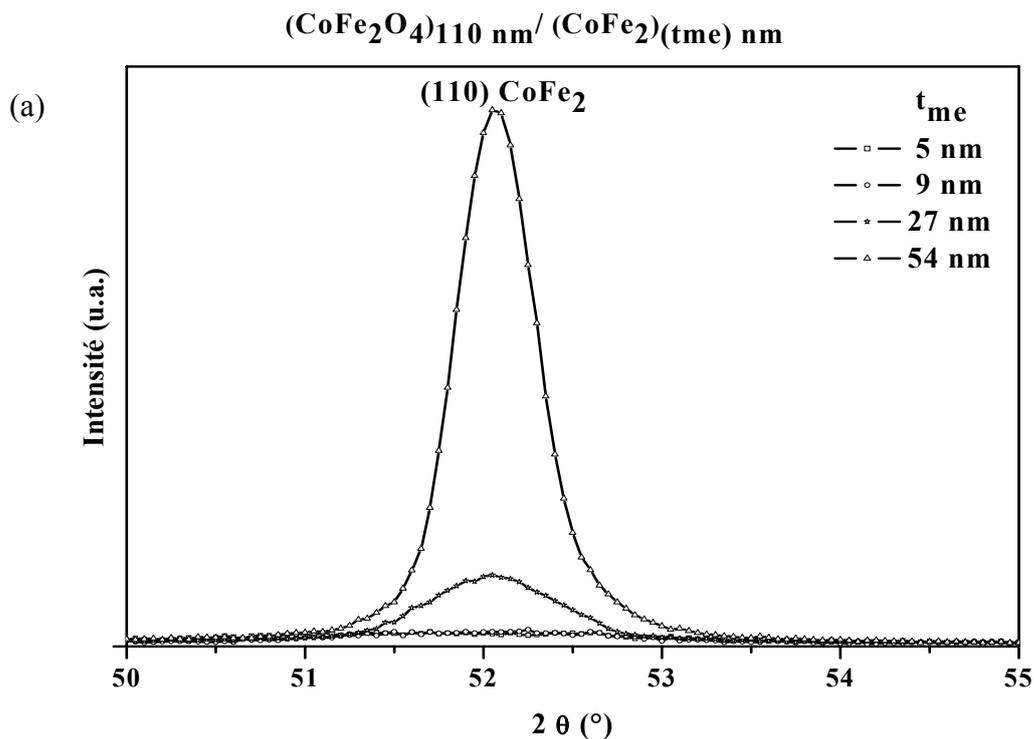
Pour cela, nous avons élaboré des bicouches sur MgO (111) et MgO (100). Ces bicouches sont élaborées à l'aide du laser KrF. Le ferrite de cobalt est déposé dans les conditions optimales obtenues sur silicium (0,04 Torr et 300°C). Le métal est déposé sous vide ( $\sim 10^{-7}$  Torr) à la même température.

#### IV.C.1 - Bicouches $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2/\text{Ta}$ épitaxiées sur $\text{MgO}$ (111)

Deux séries de bicouches  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2/\text{Ta}$  ont été réalisées comme dans l'étude précédente sur silicium avec le même montage. Dans la première série, l'épaisseur du ferrite de cobalt a été fixée à 110 nm, l'épaisseur du métal varie entre 5 et 54 nm. La deuxième série est réalisée en fixant l'épaisseur du métal à 10 nm tout en faisant varier celle de l'oxyde entre 27 et 190 nm.

##### IV.C.1.a - Etude Structurale

Les mêmes comportements structuraux sont observés pour les deux séries. Les diagrammes de diffraction des rayons X pour les différentes bicouches sont présentés dans la figure IV.38. Ils montrent une texture du ferrite de cobalt dans la direction [111] (Fig. IV.38a). Ce même comportement est observé dans la couche de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposée sous les mêmes conditions (cf. Chapitre III). De plus, la présence du seul pic (110) du métal sur ces diagrammes montre une texture du métal suivant cette direction.



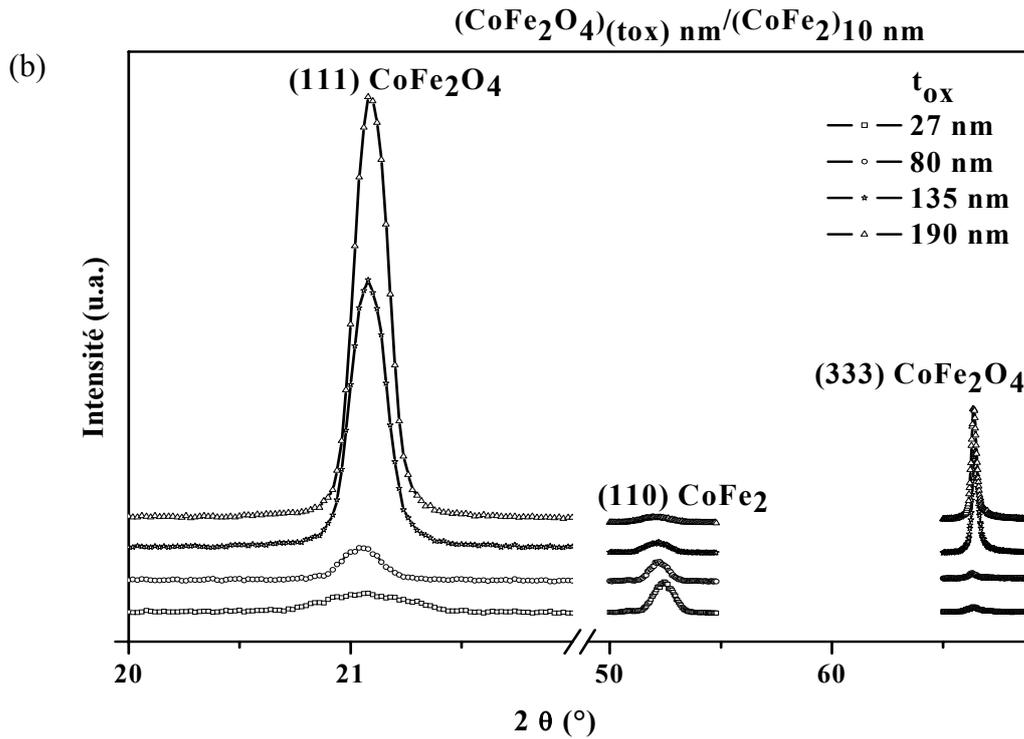


Fig. IV.38 : Diagrammes de diffraction des RX de bicouches déposées sur MgO (111): (a) en fonction de l'épaisseur  $t_{me}$  du métal déposé (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>110 nm</sub>/(CoFe<sub>2</sub>)<sub>(*t<sub>me</sub>*) nm</sub>/(Ta)<sub>3 nm</sub> et (b) en fonction de l'épaisseur  $t_{ox}$  du ferrite déposé (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>(*t<sub>ox</sub>*) nm</sub>/(CoFe<sub>2</sub>)<sub>10 nm</sub>/(Ta)<sub>3 nm</sub>.

L'intensité du pic (110) du métal augmente en fonction de l'épaisseur du métal (Fig. IV.38a). Le pic devient moins intense et plus large quand l'épaisseur du ferrite de cobalt augmente (Fig. IV.38b). Ceci est caractéristique de la diminution de la longueur de cohérence dans le métal, que l'on peut attribuer à l'augmentation de la rugosité du ferrite de cobalt.

L'interface observée entre le métal et le ferrite de cobalt sur les images MET (Fig. IV.39) est rugueuse. Elle est identique à celle observée dans les bicouches oxyde/métal déposées sur Si (100) avec le même dispositif d'ablation laser (cf. Fig. IV.29).

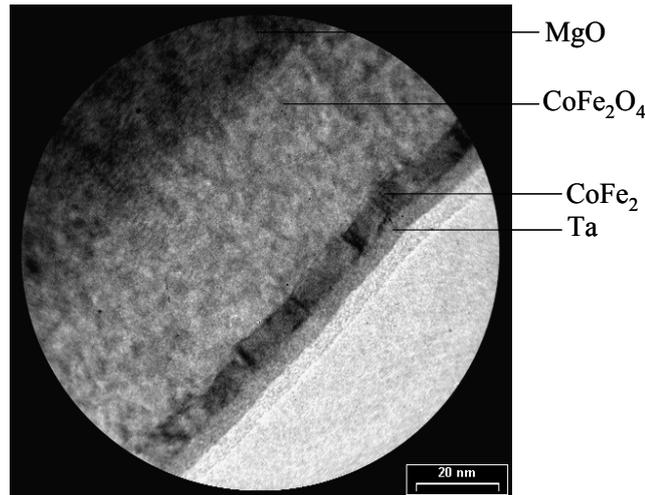


Fig. IV.39 : Image MET en section transverse de la bicouche  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{190 \text{ nm}}/(\text{CoFe}_2)_{10 \text{ nm}}/(\text{Ta})_{3 \text{ nm}}$  épitaxiée sur MgO (111).

La croissance du ferrite de cobalt et du métal ainsi que la relation structurale entre les deux couches sont observées à l'aide d'un diffractomètre 4-cercles (cf. Chapitre II). C'est la même technique que celle utilisée pour étudier la croissance de ferrite de cobalt dans le plan (cf. Chapitre III). Pour  $2\theta = 62,30^\circ$ , on obtient la figure  $\{440\}$  de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Fig. IV.40). Elle est identique à la figure de pôles  $\{220\}$  de MgO, car le paramètre de maille de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est le double de celui de MgO. Les trois tâches séparées observées à  $\chi = 35,26^\circ$  correspondent aux familles de plans  $\{hh0\}$  de MgO et du ferrite de cobalt (Fig. IV.41). Ceci montre donc une croissance épitaxiale du ferrite de cobalt dans la direction  $[111]$ . Les autres tâches, symétriques des premières sont attribuées à un maillage de MgO et du ferrite de cobalt.

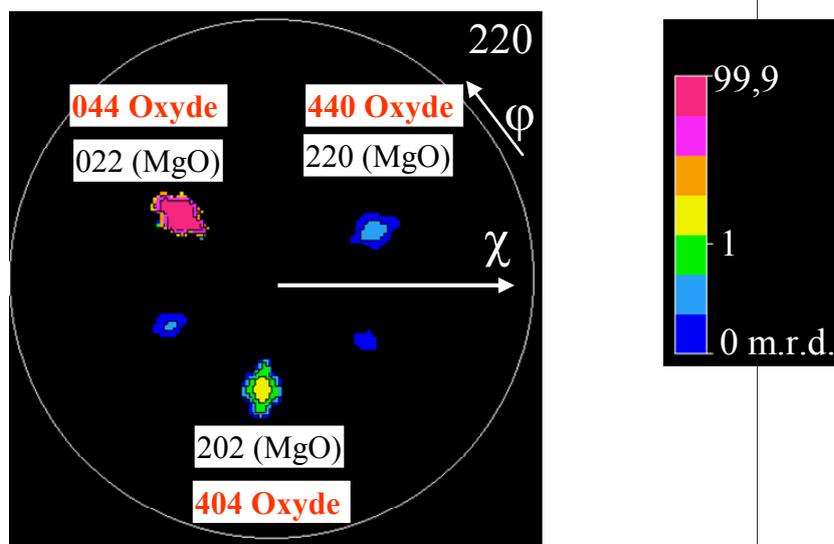
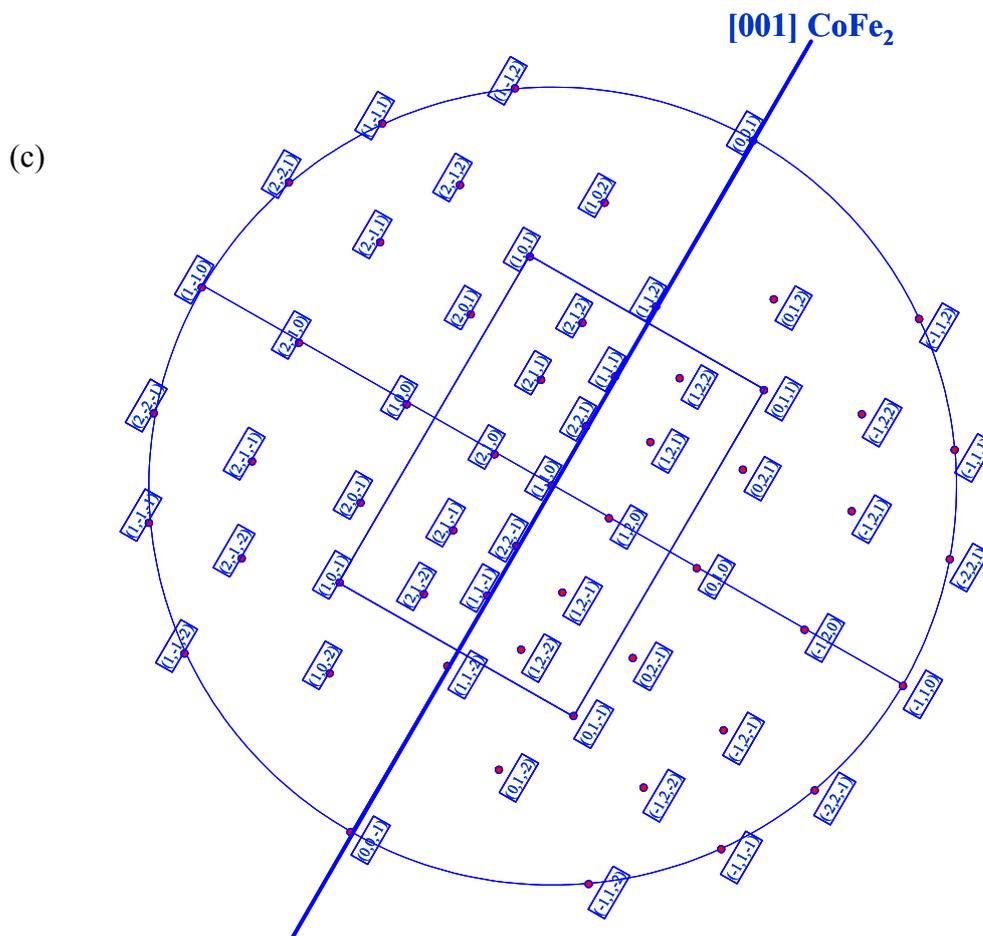
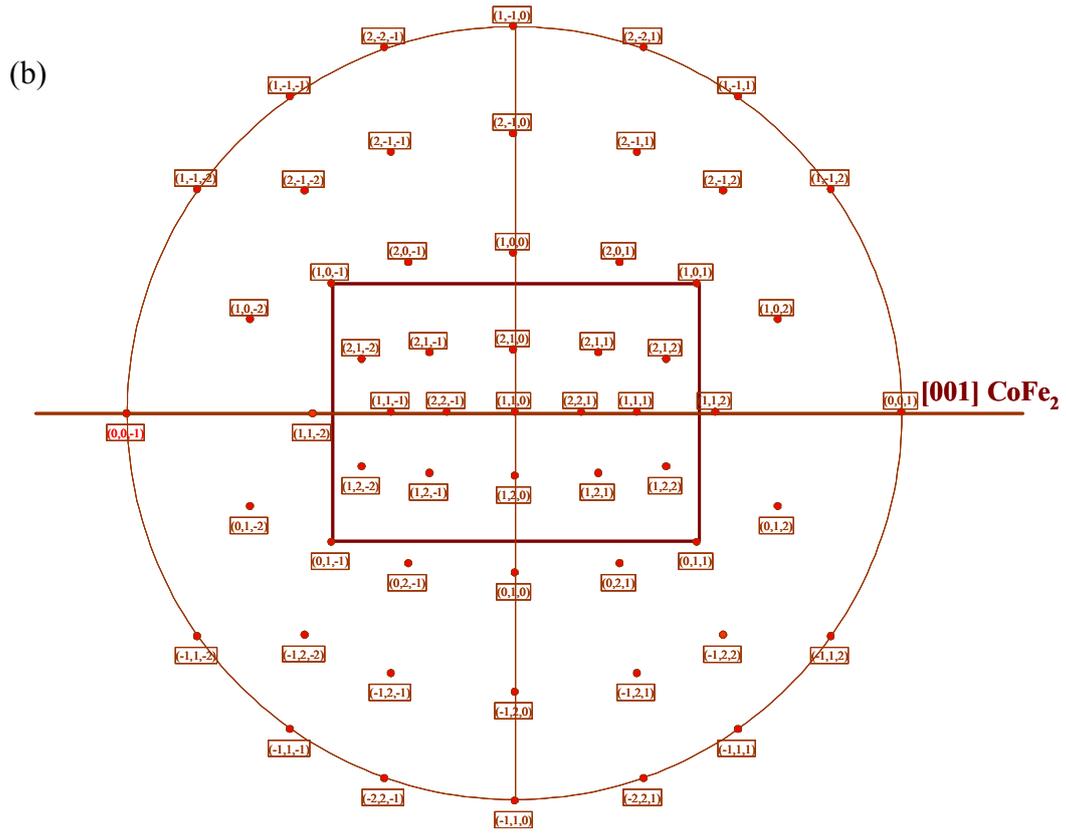


Fig. IV.40 : Figure de pôles  $\{440\}$  de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\{220\}$  de MgO de la bicouche  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{80 \text{ nm}}/(\text{CoFe}_2)_{10 \text{ nm}}$ .









(f)

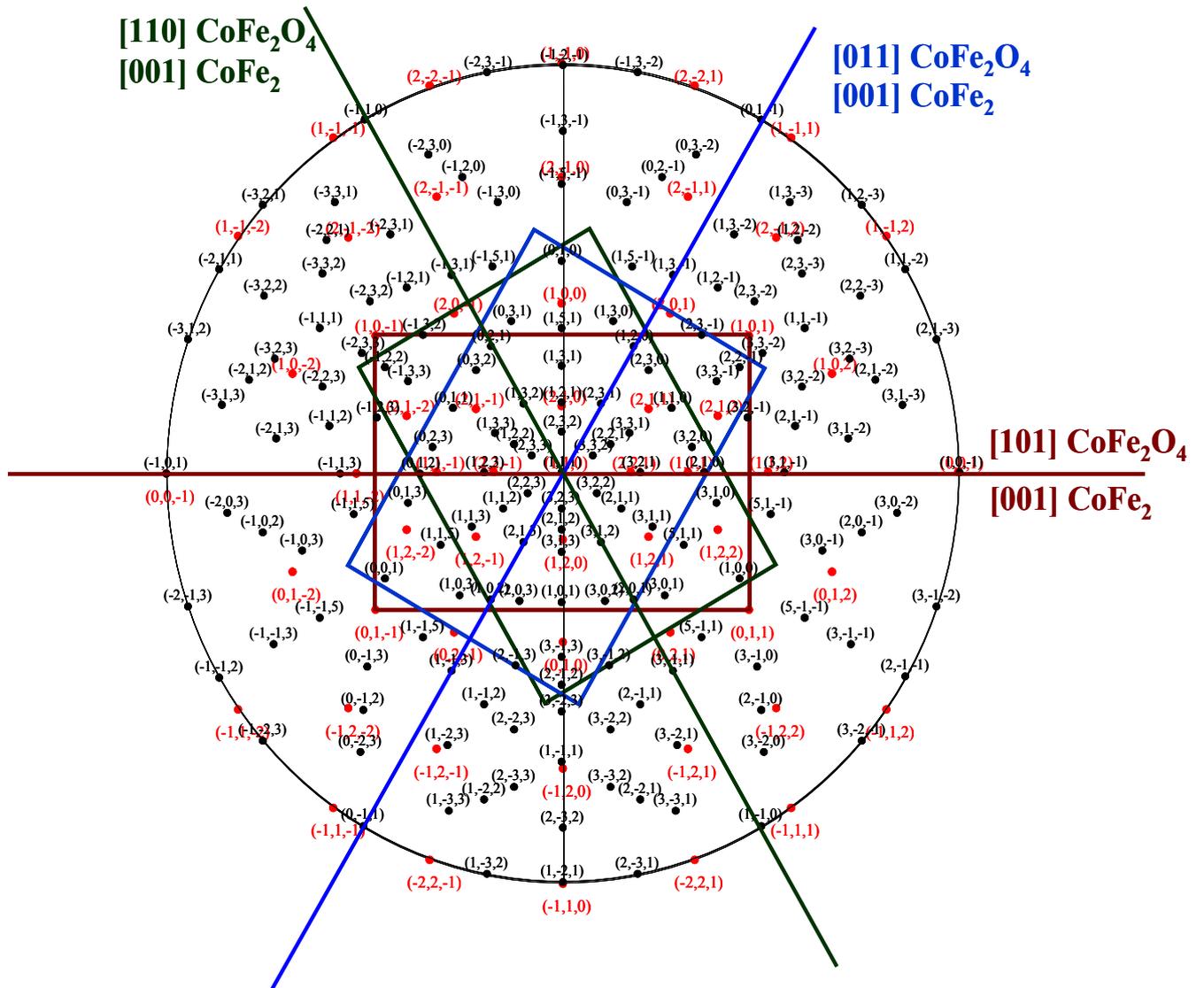


Fig. IV.43 : Projection stéréographique : (a) de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suivant sa direction de croissance [111], (b), (c) et (d) de CoFe<sub>2</sub> suivant sa direction de croissance [110], (e) avec les trois possibilités de croissance de CoFe<sub>2</sub> (110). (f) présente l'accolement de la direction [001] de CoFe<sub>2</sub> avec les directions <110> de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111).

L'accolement dans le plan de la direction [001] du métal avec la direction [10-1] du ferrite de cobalt est favorisé vu le faible désaccord paramétrique (3,8%) entre les plans (001) de CoFe<sub>2</sub> et (10-1) de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Il est présenté dans la figure IV.44.

Finalement, la relation d'épitaxie dans ces bicouches est : MgO (111)[10-1] // CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111)[10-1] // CoFe<sub>2</sub>(110)[001].

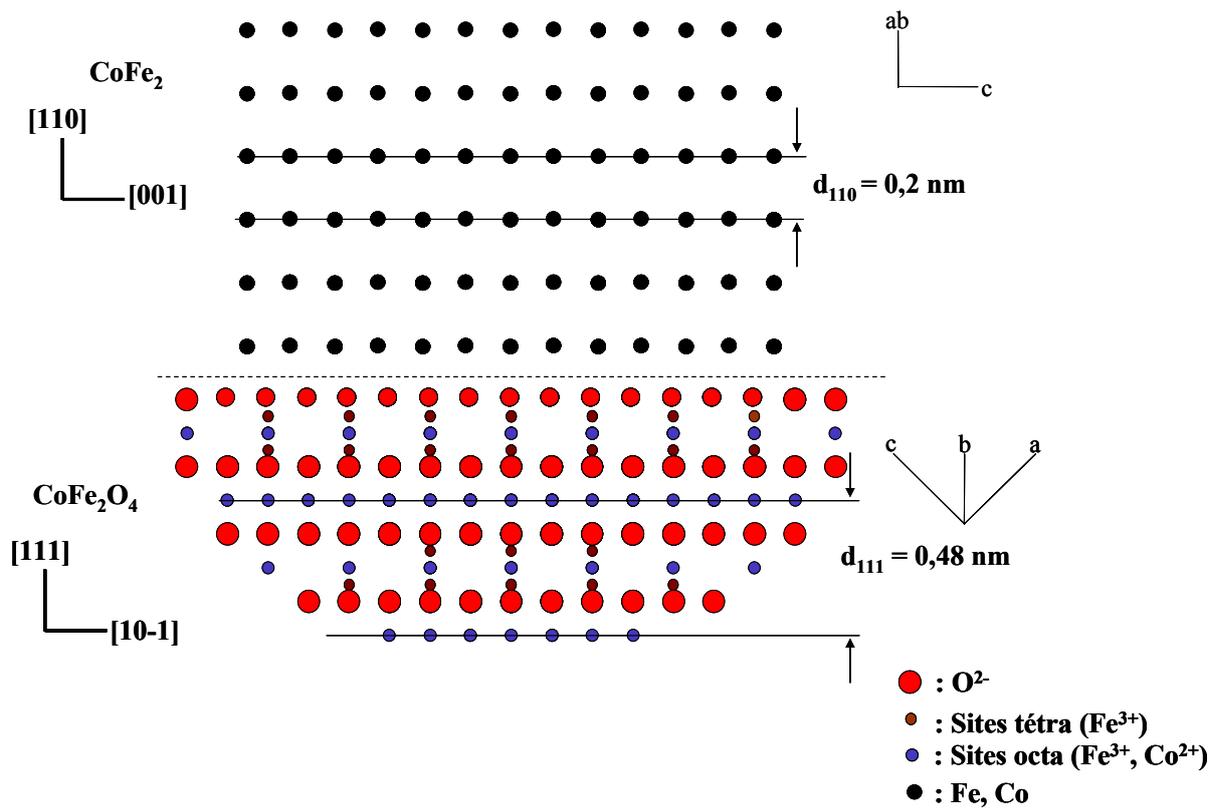


Fig. IV.44 : Croissance de CoFe<sub>2</sub>(110) [001] sur CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111) [10-1].

#### IV.C.1.b - Etude magnétique

##### IV.C.1.b.i - En fonction de l'épaisseur de CoFe<sub>2</sub>

Un comportement identique aux bicouches précédentes est observé pour les cycles d'hystérésis. Le retournement est non abrupt et se produit en deux parties (Fig. IV.45).

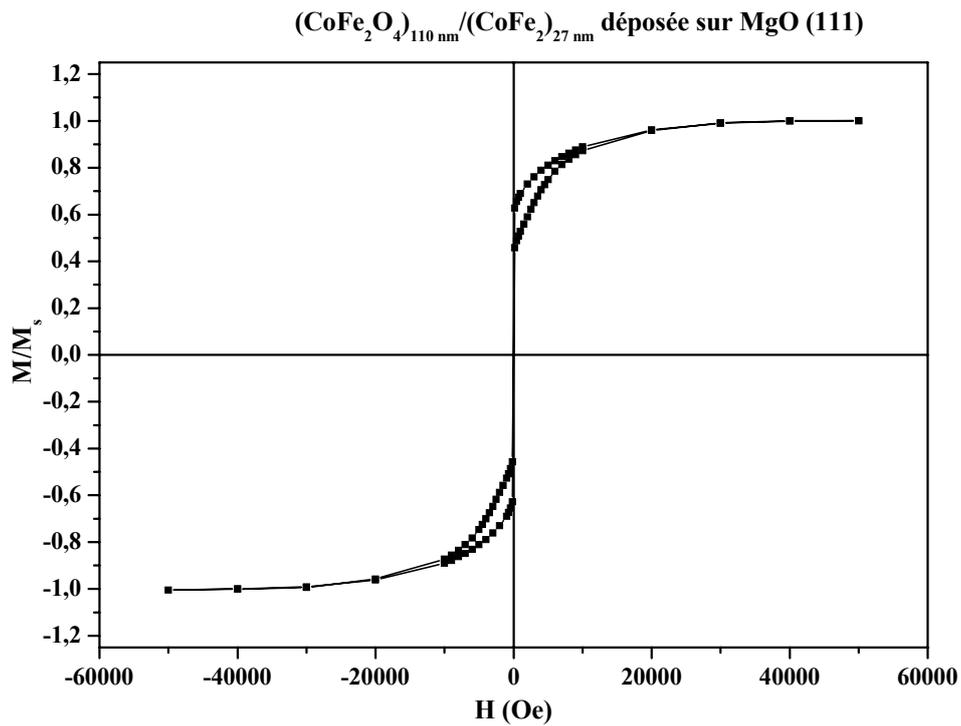


Fig. IV.45: Cycle d'hystérésis de la bicouche (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>110 nm</sub> / (CoFe<sub>2</sub>)<sub>27 nm</sub> épitaxiée sur MgO (111).

Les cycles mineurs du métal sont mesurés suivant deux directions orthogonales dans le plan de l'échantillon (Fig. IV.46).

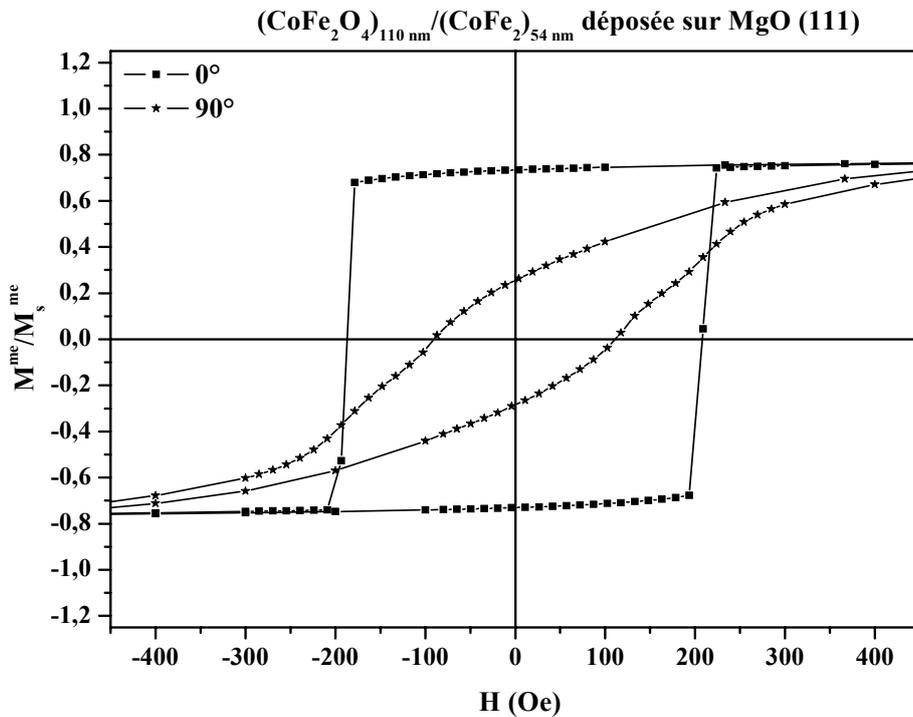


Fig. IV.46 : Cycle mineur mesuré dans le plan de l'échantillon selon deux directions orthogonales pour la bicouche (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>110 nm</sub> / (CoFe<sub>2</sub>)<sub>54 nm</sub> épitaxiée sur MgO (111)

La différence entre les deux axes montre une forte anisotropie magnétique pour la couche métallique. Cette anisotropie est également observée dans une couche de  $\text{CoFe}_2$  (110) déposée directement sur  $\text{MgO}$  (111) (Fig. IV.47). Elle provient du fait que deux directions orthogonales dans le plan sont différentes pour une structure cubique orientée suivant la direction [110]. C'est le cas de  $\text{CoFe}_2$ . Cette anisotropie n'est pas observée dans le dépôt sur silicium à cause de l'orientation aléatoire des cristallites dans le plan de la couche métallique.

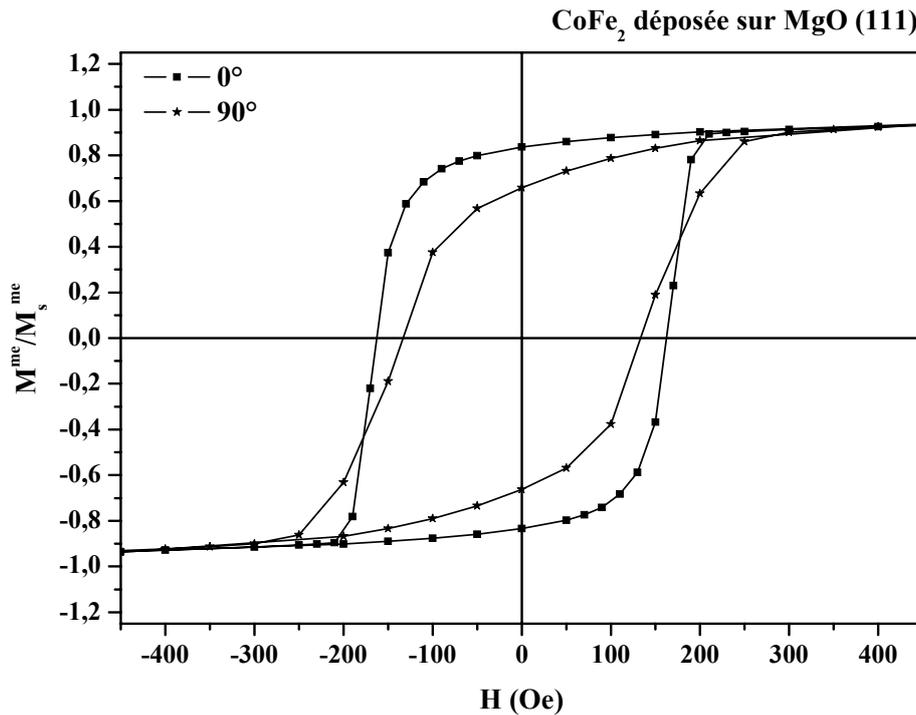


Fig. IV.47: Cycle d'hystérésis d'une couche de  $(\text{CoFe}_2)_{35 \text{ nm}}$  épitaxiée sur  $\text{MgO}$  (111) mesuré dans le plan de l'échantillon selon deux directions orthogonales.

Pour caractériser l'anisotropie observée, nous avons calculé la différence entre l'énergie nécessaire pour saturer l'échantillon selon les deux directions. Elle est de l'ordre de  $145 \text{ Kerg/cm}^3$  pour la couche de  $\text{CoFe}_2$  toute seule. Dans les bicouches  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$ , la valeur de l'énergie d'anisotropie est presque le double (Fig. IV.46) de celle obtenue pour la couche métallique déposée directement sur  $\text{MgO}$  (111).

Les cycles obtenus sont décalés vers les champs positifs, ceci résulte d'un couplage antiferromagnétique entre le métal et le ferrite de cobalt. Ce couplage d'échange est interfacial. Son énergie est calculée à partir de la variation de champ d'échange en fonction de l'inverse de l'épaisseur de métal selon la direction de facile aimantation pour le métal (Fig. IV.48). La dispersion des points expérimentaux donne une valeur approximative de l'énergie d'échange,

qui varie entre 0,005 erg/cm<sup>2</sup> et 0,014 erg/cm<sup>2</sup>. Sa valeur maximale est du même ordre de grandeur que celle trouvée dans les bicouches déposées sur silicium.

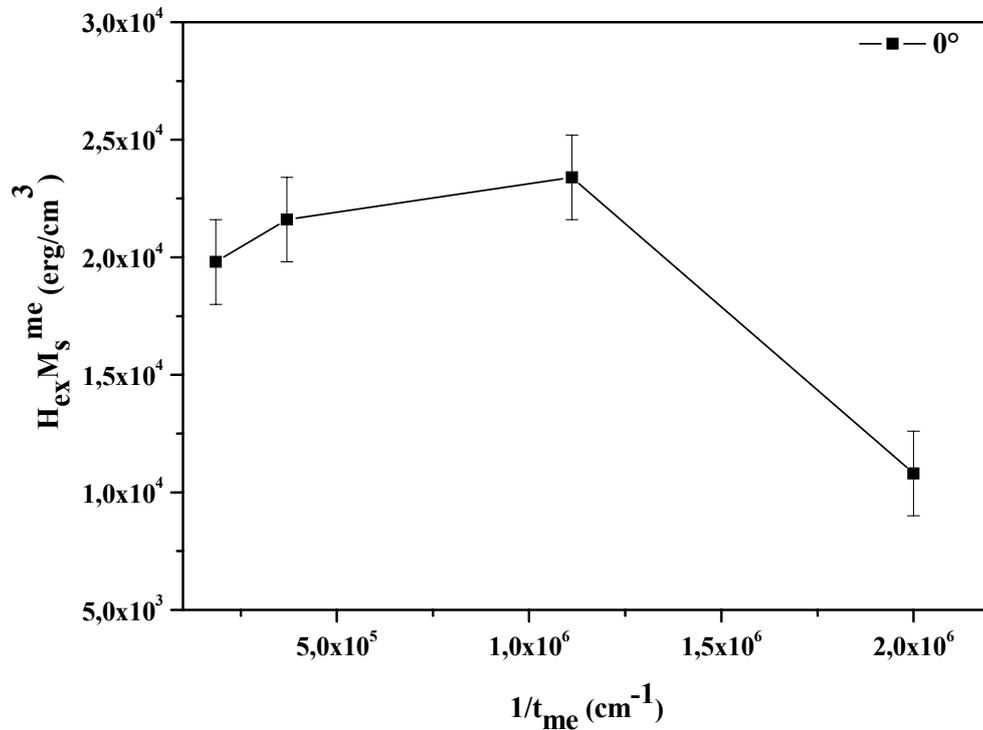


Fig. IV.48: Variation du produit  $H_{ex} M_s^{me}$  en fonction de l'inverse de l'épaisseur du métal pour les bicouches  $(CoFe_2O_4)_{110 \text{ nm}} / (CoFe_2)_{(tme) \text{ nm}}$  épitaxiées sur MgO (111).

De la même manière que pour le champ d'échange nous avons calculé les constantes d'anisotropies à partir des cycles mineurs obtenus pour la direction d'aimantation la plus facile (Fig. IV.49).

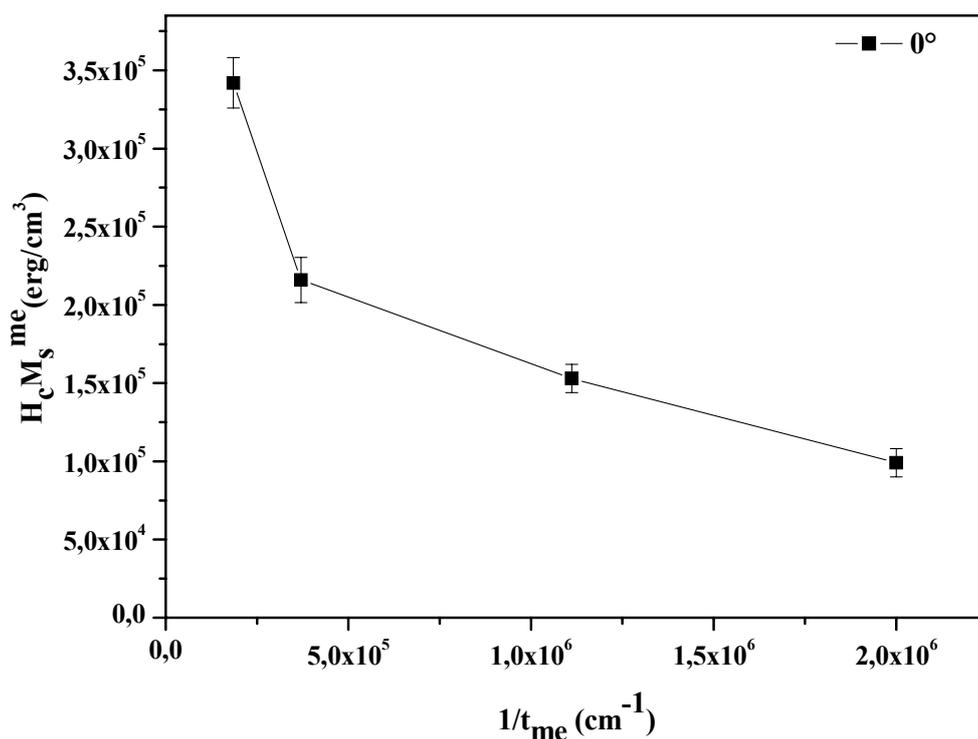


Fig. IV.49 : Variation de produit  $H_c M_s^{me}$  du métal en fonction de l'inverse de son épaisseur dans les bicouches  $(CoFe_2O_4)_{110 \text{ nm}}/(CoFe_2)_{(t_{me}) \text{ nm}}$  épitaxiées sur MgO (111).

Cette variation donne une valeur de l'ordre  $-0,09 \text{ erg/cm}^2$  pour  $K_s^{me}$  et  $250 \text{ kerg/cm}^3$  pour  $K_v^{me}$ . La différence de signe de ces deux constantes a été observée dans les études précédentes. Cette différence indique que la contribution de l'anisotropie de surface est perpendiculaire à l'anisotropie de volume. Les valeurs de ces deux constantes sont presque le double que celles trouvées pour les bicouches déposées, avec le même montage, sur silicium dont les cycles obtenues étaient isotropes.

#### IV.C.1.b.i - En fonction de l'épaisseur de $CoFe_2O_4$

La forte anisotropie magnétique du métal montrée dans la partie précédente, est observée dans cette série de bicouches (Fig. IV. 50).

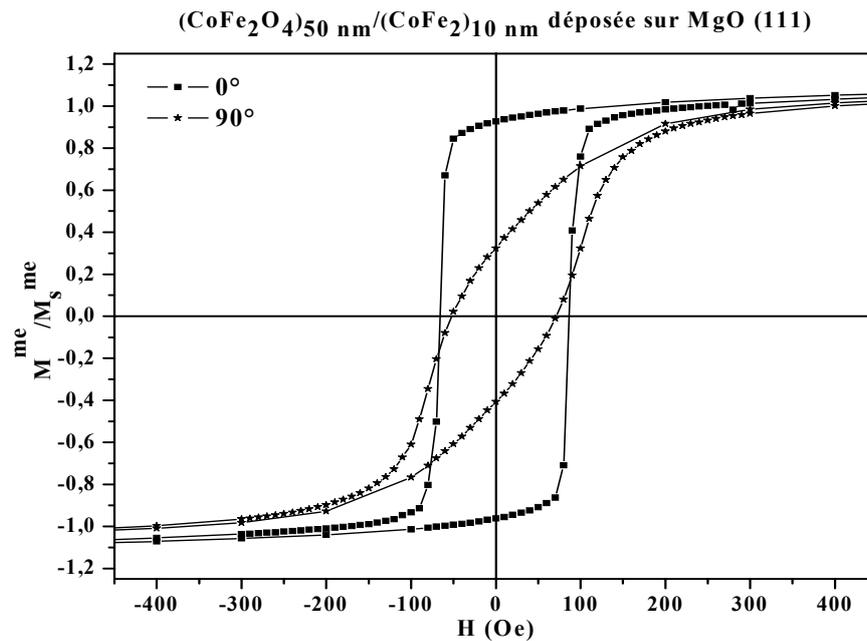


Fig. IV.50 : Cycle mineur du métal mesuré dans le plan de l'échantillon selon deux directions orthogonales pour la bicouche (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>50 nm</sub>/(CoFe<sub>2</sub>)<sub>10 nm</sub> épitaxiée sur MgO.

Le couplage antiferromagnétique entre le métal et le ferrite de cobalt est étudié en fonction de l'épaisseur du ferrite de cobalt selon la direction de facile aimantation pour le métal. Le champ d'échange est pratiquement constant en fonction de l'épaisseur du ferrite de cobalt (Fig. IV.51). Il est de l'ordre de 12 Oe. Cette valeur est identique à celle observée précédemment dans les bicouches déposées sur silicium.

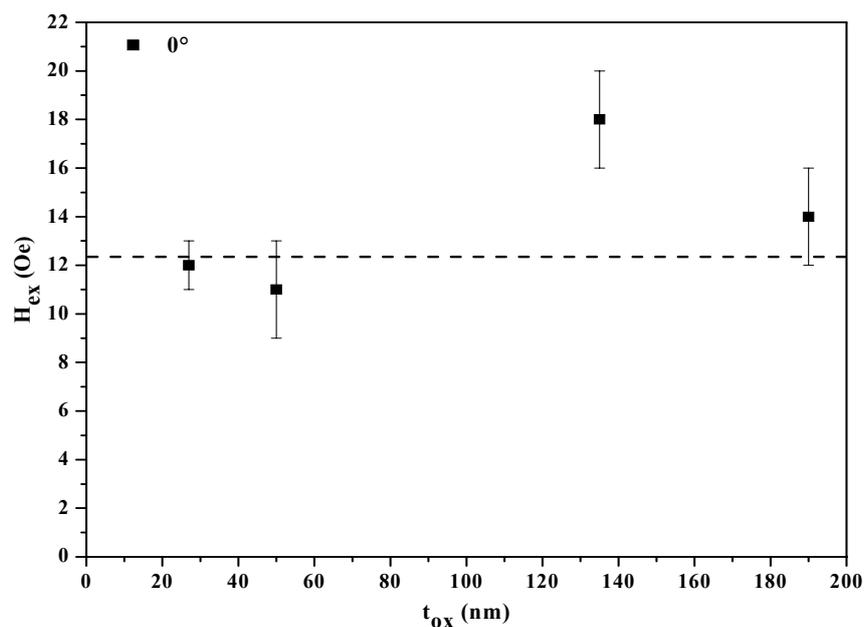


Fig. IV.51 : Variation du champ d'échange en fonction de l'épaisseur de ferrite de cobalt pour les bicouches (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>(t<sub>ox</sub>) nm</sub>/(CoFe<sub>2</sub>)<sub>10 nm</sub> épitaxiées sur MgO (111).

Le champ coercitif du métal augmente en fonction de l'épaisseur de ferrite de cobalt (Fig. IV.52) contrairement au cas des bicouches déposées sur le silicium pour lesquelles sa valeur reste constante. Cette augmentation de l'anisotropie de surface provient de l'augmentation de la rugosité de la couche de ferrite de cobalt [Cheng96].

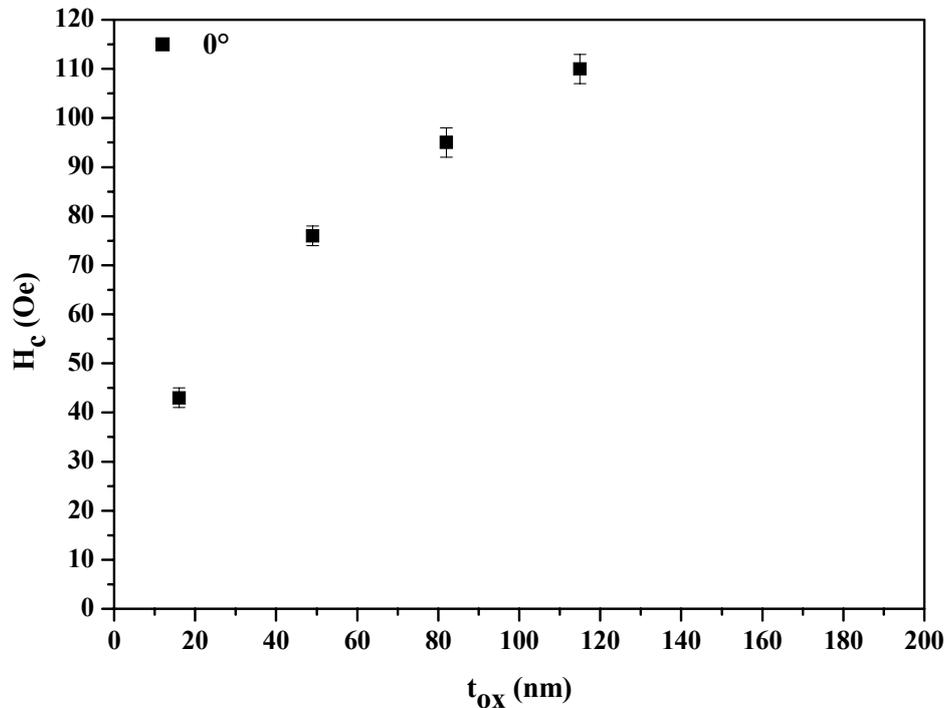


Fig. IV.52 : Variation du champ coercitif du métal en fonction de l'épaisseur du ferrite de cobalt pour les bicouches (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>(tox) nm</sub>/(CoFe<sub>2</sub>)<sub>10 nm</sub> épitaxiées sur MgO (111).

En conclusion, les bicouches élaborées sur MgO (111) montrent une épitaxie du CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suivant la direction [111] et du métal suivant la direction [110]. La relation cristallographique est donnée par : MgO(111) [10-1]// CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111) [10-1]//CoFe<sub>2</sub>(110) [001]. Le métal et le ferrite de cobalt sont couplés antiferromagnétiquement dans ces bicouches. Ce résultat renforce l'hypothèse proposée stipulant que la nature du couplage est liée à la direction de croissance [111] du ferrite de cobalt. L'amélioration de la croissance du ferrite de cobalt et du métal par rapport au dépôt sur silicium n'a pas augmenté le couplage antiferromagnétique entre les deux couches. Par contre, il a induit une anisotropie magnétique supplémentaire dans le métal. Cela permet un retournement abrupt du métal dans les bicouches, ce qui n'avait pas encore été observé.

Nous allons nous intéresser maintenant à la croissance du ferrite de cobalt suivant la direction [100] pour savoir si la nature de couplage est modifiée par rapport à la croissance suivant la direction [111].

#### **IV.C.2 - Bicouches CoFe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> épitaxiées sur MgO (100)**

Les bicouches métal/oxyde sont élaborées en discontinu avec le même montage d'ablation laser. Le métal est déposé en premier afin de diminuer les parois d'antiphases qui peuvent se créer lors du dépôt du ferrite de cobalt directement sur MgO (100). Dans ce dispositif, la méthode de dépôt en discontinu ou en continu n'a pas d'incidence sur les propriétés structurales et magnétiques de bicouches vu le temps assez court (5 minutes) pour stabiliser le mélange O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> entre les deux couches.

Comme nous savons que le couplage d'échange est interfacial, il diminue avec l'épaisseur de la couche métallique. Ceci a été démontré dans les études précédentes. Pour cela, nous nous intéressons dans cette partie à l'évolution de ce couplage en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde que nous avons fait varier entre 60 et 120 nm pour une épaisseur fixe de métal de 10 nm.

##### **IV.C.2.a - Etude Structurale**

Les diagrammes de RX des bicouches CoFe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour les différentes épaisseurs du ferrite de cobalt sont présentés dans la figure IV.53. La présence du seul pic (200) du métal, indiqué sur la figure IV.53a, met en évidence une orientation du métal suivant la direction [100]. L'absence de pic correspondant au ferrite de cobalt dans la figure IV. 53a et la présence d'un seul pic (800) aux grands angles (Fig. IV.53b) montre que le ferrite de cobalt est orienté suivant la direction [100]. Cette orientation est aussi obtenue pour une couche de ferrite de cobalt déposée seule et directement sur MgO (100) (cf. Chapitre III).

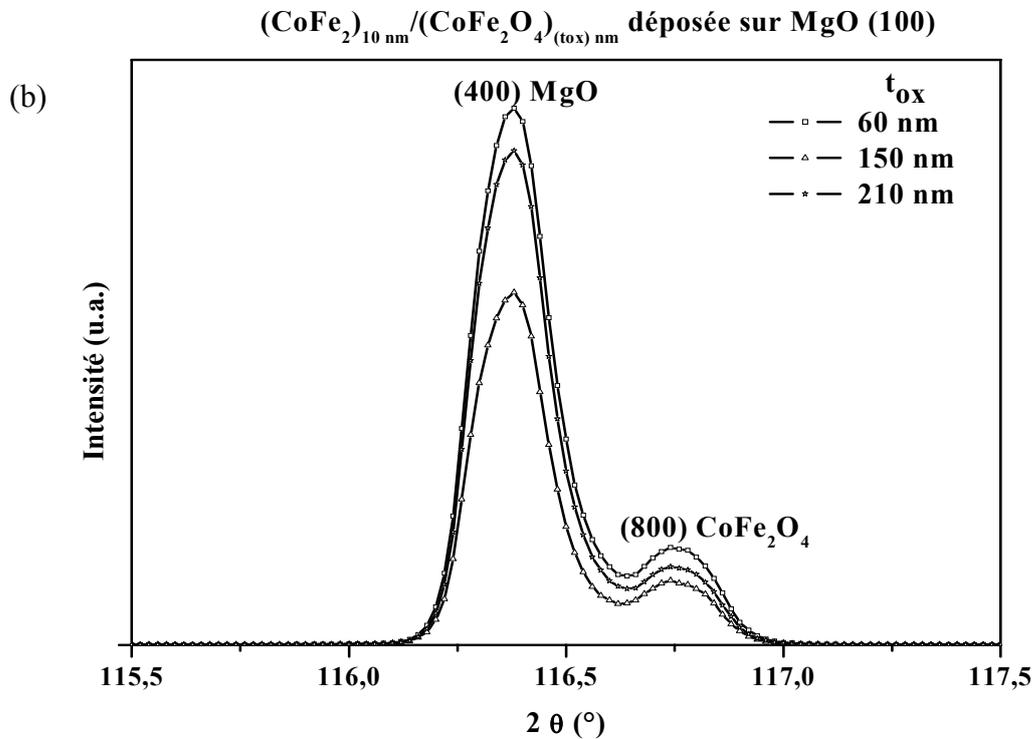
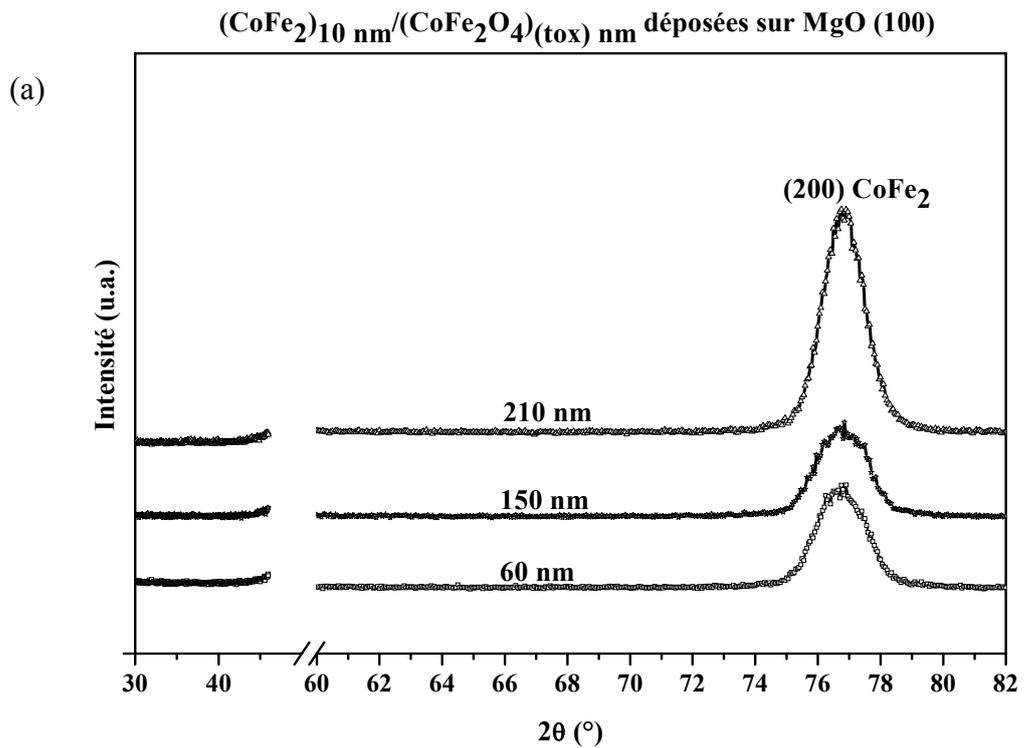


Fig. IV.53 : Diagrammes de diffraction des RX de bicouches  $(\text{CoFe}_2)_{10 \text{ nm}}/(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{(t_{\text{ox}}) \text{ nm}}$  déposées sur MgO (100), (a) représente le pic (200) de  $\text{CoFe}_2$  et (b) les pics (400) de MgO et (800) de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Comme dans l'étude précédente, les relations structurales entre le ferrite de cobalt et le métal sont étudiées par des mesures de texture avec le diffractomètre 4-cercles. Les figures de pôles  $\{110\}$  de  $\text{CoFe}_2$  d'une part,  $\{220\}$  de  $\text{MgO}$  et  $\{440\}$  de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  d'autre part sont présentées dans la figure IV.54.

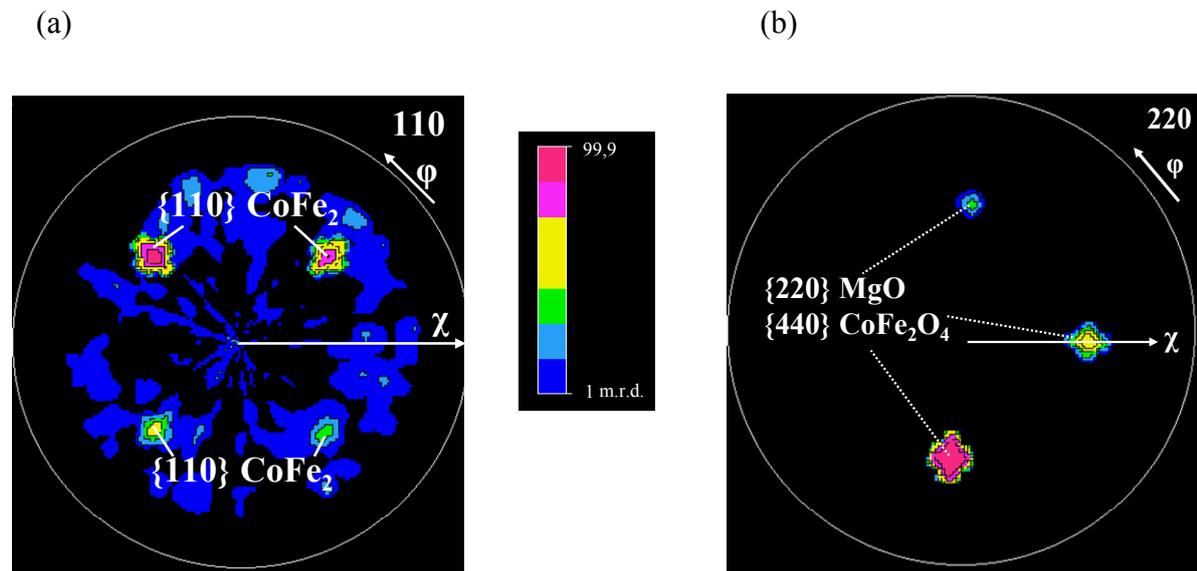


Fig. IV.54: Figures de pôles : (a)  $\{110\}$  de  $\text{CoFe}_2$  et (b)  $\{220\}$  de  $\text{MgO}$  et  $\{440\}$  de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pour la bicouche  $(\text{CoFe}_2)_{10\text{ nm}}/(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{210\text{ nm}}$  élaborées en discontinu sur  $\text{MgO}$  (100).

La figure de pôles  $\{110\}$  de  $\text{CoFe}_2$  est obtenue pour  $2\theta = 44,67^\circ$ . En comparant avec la projection stéréographique du métal (Fig. IV.55), on voit que la présence des tâches séparées à  $\chi = 45^\circ$  correspondent à la famille de plans  $\{110\}$  du métal. Cela montre que la croissance du métal sur  $\text{MgO}$  (100) est épitaxiale.

La figure de pôles  $\{440\}$  de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\{220\}$  de  $\text{MgO}$  est obtenue pour  $2\theta = 62,30^\circ$ . Les tâches observées à  $\chi = 45^\circ$  sont dues à la famille des plans  $\{440\}$  de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\{220\}$  de  $\text{MgO}$  et (Fig. IV.56).



Par accollement des projections stéréographiques du métal et du ferrite de cobalt c'est à dire des figures IV.55 et IV.56, on obtient la figure IV.57. On observe sur cette figure que le métal se met suivant la direction [011] dans le plan de la couche qui est suivant la même direction [001] de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Par conséquent, les directions d'accrolement dans le plan sont [011] de CoFe<sub>2</sub> et [001] de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Cet accrolement est favorisé par le faible désaccord paramétrique de 3,8% entre les plans (110) du métal et les plans (001) du ferrite de cobalt. La relation d'épitaxie est donc donnée par : MgO (100)[001] // CoFe<sub>2</sub> (100)[011] // CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100)[001].

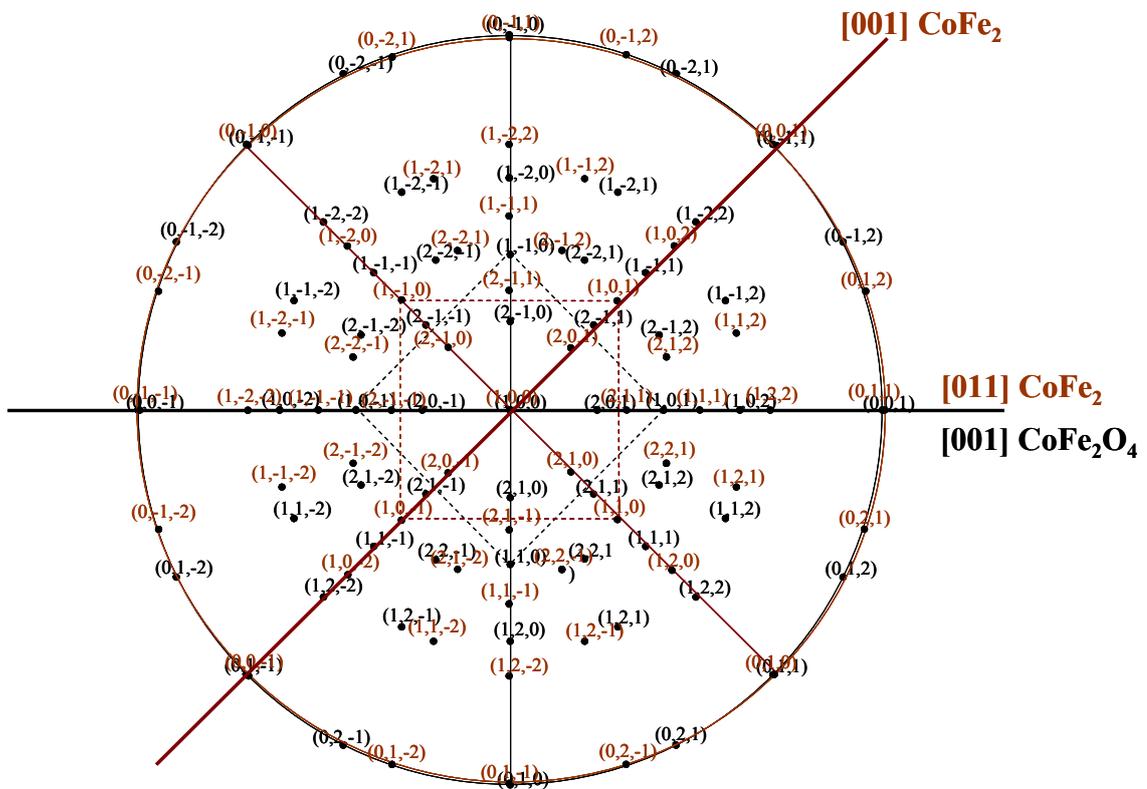


Fig. IV.57 : Projections stéréographiques de CoFe<sub>2</sub> et de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suivant la direction de croissance [100].

Les images obtenues par METHR (Fig. IV.58) montrent une interface plane entre le métal et le ferrite de cobalt. Cette interface plane a été observée dans les différentes bicouches métal/oxyde étudiées. Ces images ainsi que les clichés de diffraction (Fig. IV.59) confirment la relation d'épitaxie montrée ci-dessus. En effet, le point correspondant au plan (00-4) du ferrite de cobalt se confond avec le point correspondant au plan (0-1-1) du métal. La direction [001] du ferrite de cobalt s'accrole avec la direction [011] du métal.

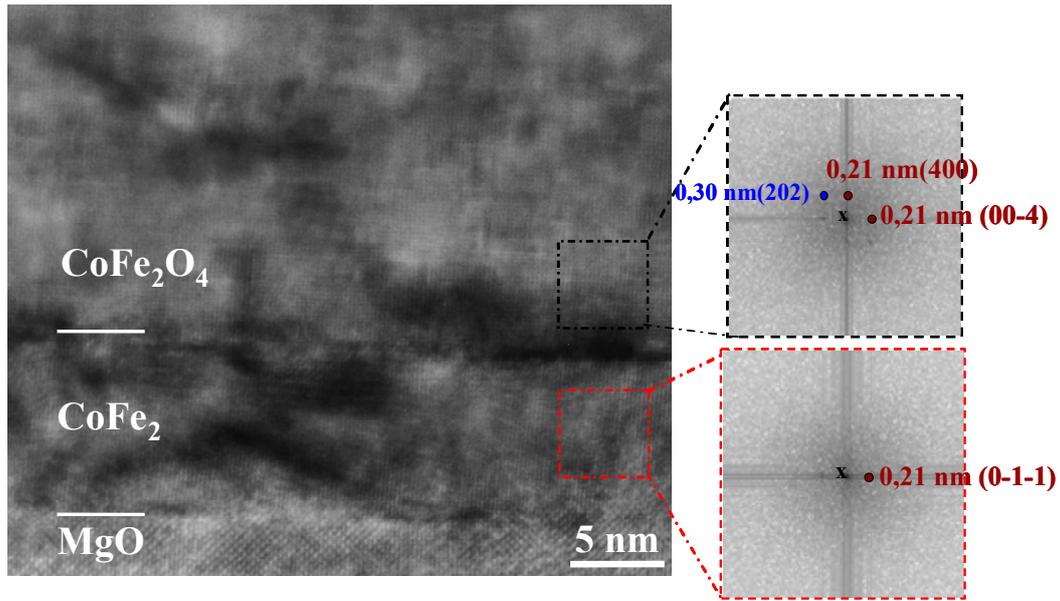


Fig. IV.58 : Image METHR en section transverse de la bicouche (CoFe<sub>2</sub>)<sub>12 nm</sub>/ (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>210 nm</sub> épitaxiée sur MgO (100) et les transformées de Fourier des zones sélectionnées dans la couche métallique et dans la couche d'oxyde.

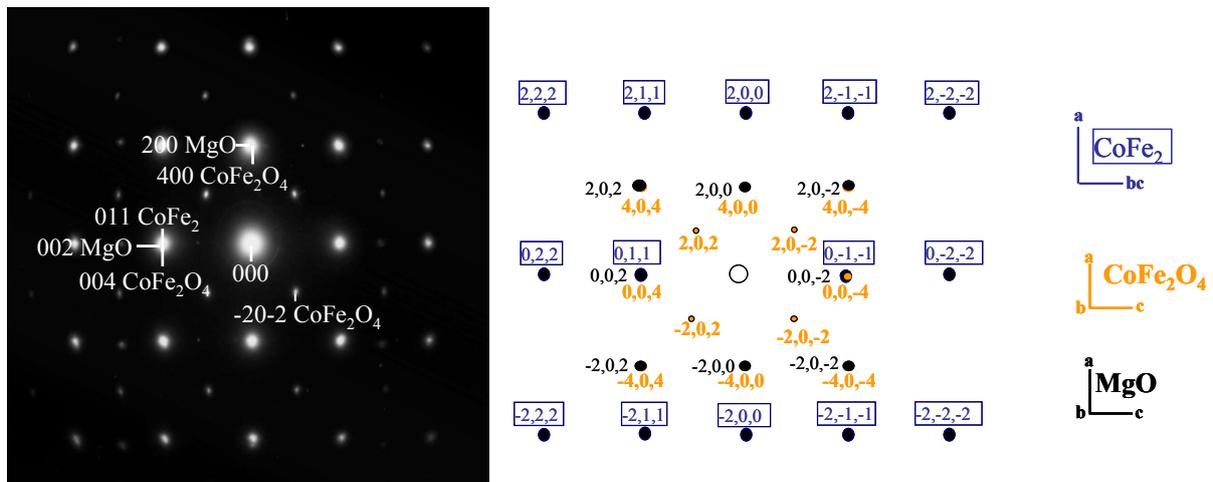


Fig. IV.59 : Diffraction électronique en section transverse de la bicouche (CoFe<sub>2</sub>)<sub>10 nm</sub>/ (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>210 nm</sub> élaborée en discontinu sur MgO (100) et les réseaux réciproques de MgO, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en axe de zone [010] et de CoFe<sub>2</sub> en axe de zone [0-11].

En conclusion, une croissance épitaxiée de CoFe<sub>2</sub> et de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suivant la direction [100] est observée sur MgO (100). Les directions de collage dans le plan sont données par la relation: MgO(100)[001] // CoFe<sub>2</sub>(100)[011] // CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(100)[001] (Fig. IV.60).

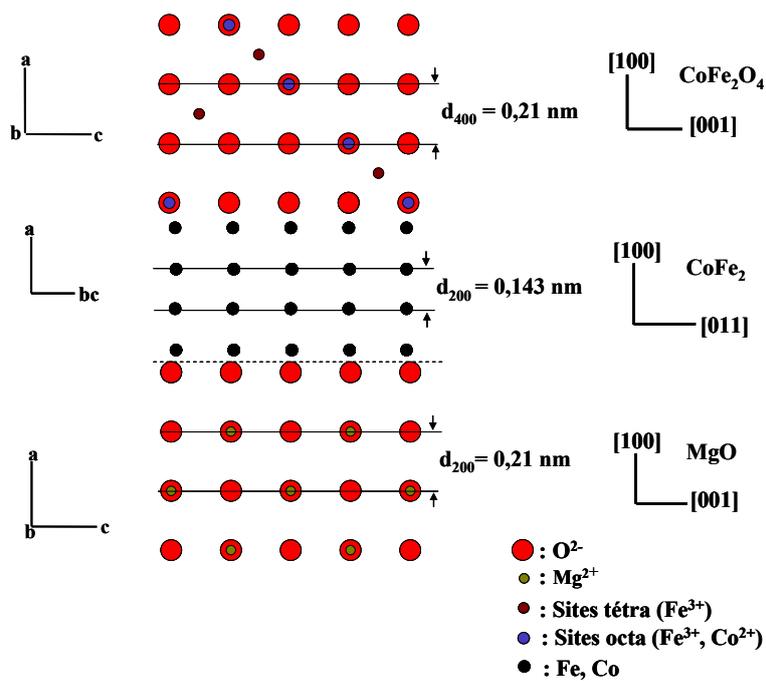


Fig. IV.60 : Relation structurale : MgO(100)[001] // CoFe<sub>2</sub>(100)[011] // CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(100)[001].

#### IV.C.2.b - Etude magnétique

Le cycle d'hystérésis total de l'une des bicouches est présenté dans la figure IV.61. Ce cycle comme toutes les études précédentes montre la présence de métal et de ferrite de cobalt par le retournement en deux parties. De plus, ce retournement est non abrupt.

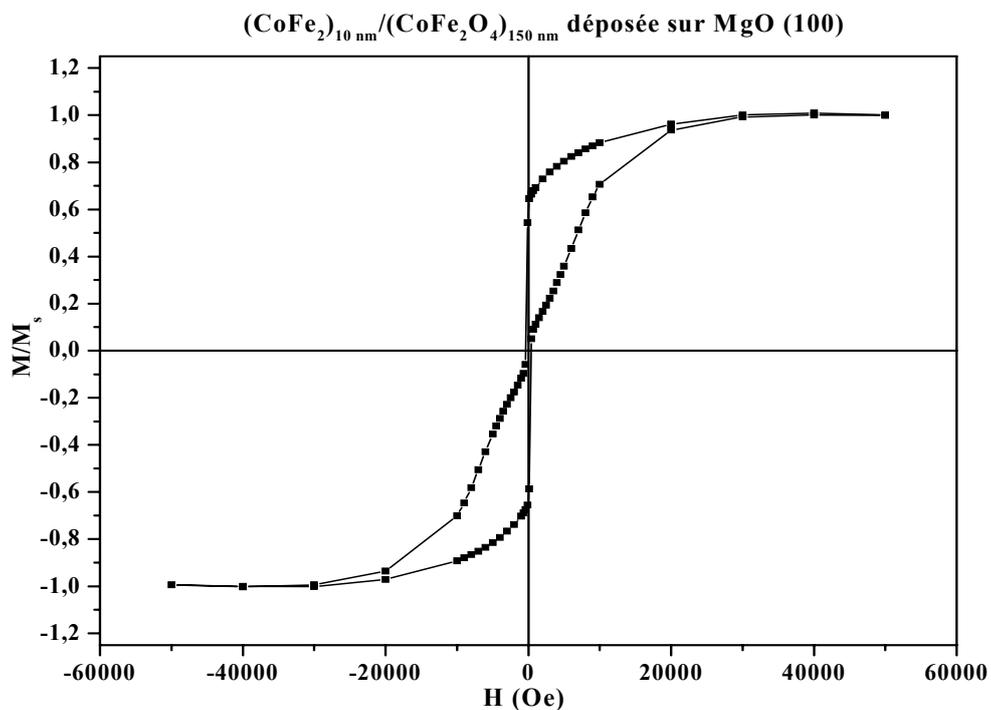


Fig. IV.61: Cycle d'hystérésis de la bicouche (CoFe<sub>2</sub>)<sub>10 nm</sub> / (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>150 nm</sub> épitaxiée sur MgO (100)

Un décalage vers les champs négatifs est observé dans les cycles mineurs de ces bicouches (Fig. IV.62). Il résulte d'un couplage ferromagnétique entre le métal et le ferrite de cobalt.

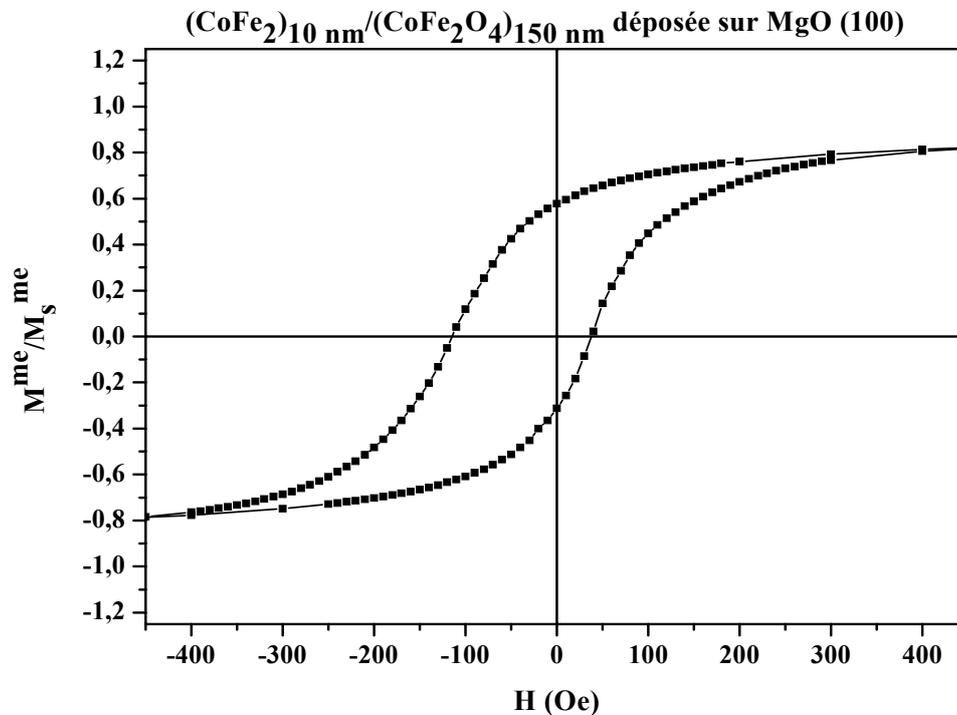


Fig. IV.62 : Cycle mineur de la bicouche  $(\text{CoFe}_2)_{10 \text{ nm}}/(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{150 \text{ nm}}$  épitaxiée sur  $\text{MgO} (100)$ .

Ce couplage ferromagnétique a été observé dans les bicouches  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  élaborées avec le montage du laser XeCl sur un substrat de silicium, dans lesquelles le ferrite de cobalt est polycristallin. Nous avons attribué l'origine de ce couplage à la rugosité du ferrite de cobalt. Contrairement à ce cas, l'interface présentée ici entre le métal et le ferrite est plane (cf. Fig. IV.58). Cependant, le ferrite de cobalt est épitaxié suivant la direction  $[100]$ , donc la nature ferromagnétique du couplage est probablement liée à la croissance  $[100]$  du ferrite de cobalt.

La variation du champ d'échange en fonction de l'épaisseur du ferrite de cobalt est présentée dans la figure IV.63. Le nombre de points qui constituent cette série est insuffisant pour déterminer l'évolution du champ d'échange en fonction de l'épaisseur du ferrite de cobalt. L'élaboration d'autres séries est nécessaire pour compléter cette étude.

Il apparaît aussi que le champ d'échange augmente en fonction de l'épaisseur de ferrite pour atteindre une valeur maximale, puis diminue à des fortes épaisseurs. Cela peut être dû à la structure du ferrite de cobalt. La structure du ferrite de cobalt à des faibles épaisseurs contient des défauts provenant des parois d'antiphases. L'effet de ces défauts sera moins important à des épaisseurs de l'ordre de 150 nm. Pour de grandes épaisseurs de ferrite de cobalt, des parois magnétiques se créent. Ceci est cependant une hypothèse qui nécessite des études plus profondes de l'évolution de la structure de ferrite de cobalt en fonction de l'épaisseur de ferrite de cobalt. Une valeur approximative de l'énergie de couplage est obtenue, elle varie entre 0,03 et 0,06  $\text{erg/cm}^2$ .

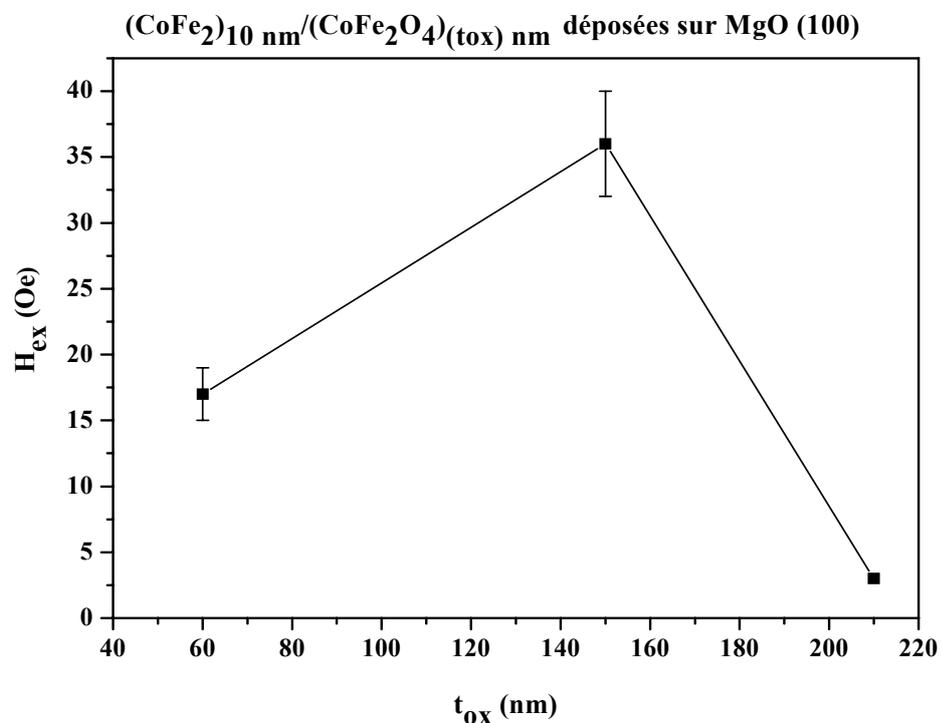


Fig. IV.63 : Variation du champ d'échange en fonction de l'épaisseur de ferrite de cobalt dans les bicouches  $(\text{CoFe}_2)_{10 \text{ nm}}/(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{(t_{\text{ox}}) \text{ nm}}$  épitaxiées sur  $\text{MgO} (100)$ .

Le champ coercitif du métal est constant en fonction de l'épaisseur de ferrite de cobalt. Il est de l'ordre de 65 nm (Fig. IV.64).

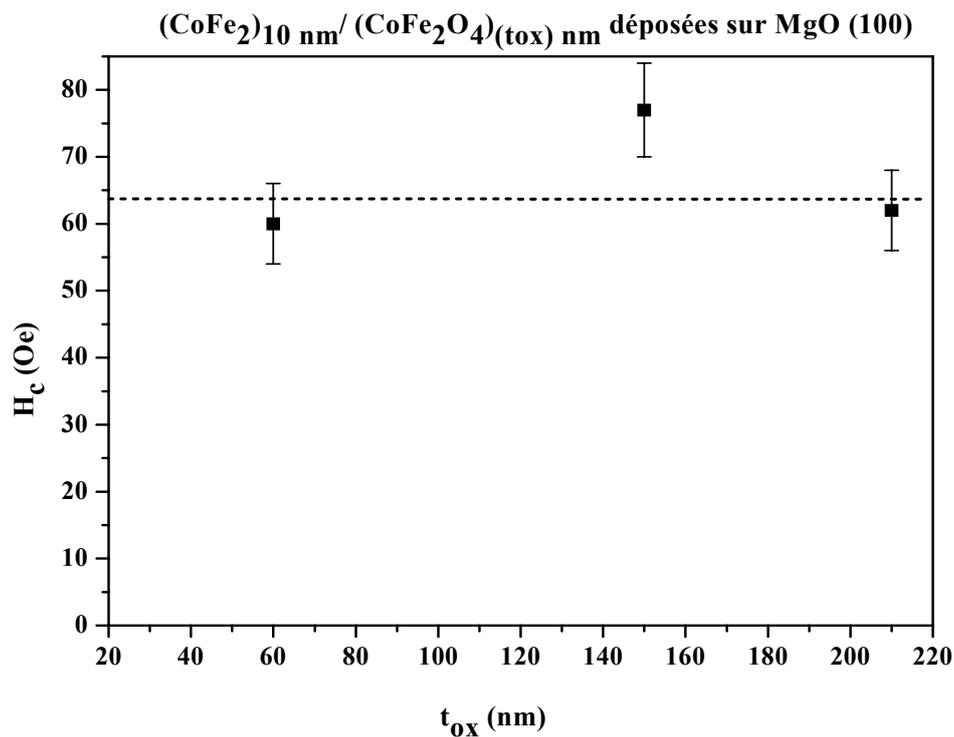


Fig. IV.64 : Variation du champ coercitif du métal en fonction de l'épaisseur du ferrite de cobalt.

En conclusion, un couplage ferromagnétique est observé à travers une interface plane dans les bicouches  $\text{CoFe}_2 (100)/\text{CoFe}_2\text{O}_4 (100)$  épitaxiées sur  $\text{MgO} (100)$ . Il est attribué à l'épitaxie suivant la direction  $[100]$  du ferrite de cobalt.

#### IV.D - Discussion et Conclusion

Trois comportements magnétiques différents sont observés dans l'ensemble des bicouches étudiées  $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dont les différents paramètres sont résumés dans le tableau (IV.1). Ils sont attribués à la nature de l'interface (chimique et morphologique) et à la structure du ferrite de cobalt.

Substrats	Si (100)			MgO (111)	MgO (100)	
Montage d'ablation laser	avec la source laser XeCl			avec la source laser KrF		
Bicouches	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / CoFe <sub>2</sub> en discontinu	CoFe <sub>2</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en discontinu	CoFe <sub>2</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en continu	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / CoFe <sub>2</sub> /Ta	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / CoFe <sub>2</sub> /Ta	CoFe <sub>2</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Nature du couplage	ferromagnétique	cycle mineur centré du métal	antiferromagnétique	antiferromagnétique	antiferromagnétique	ferromagnétique
Origine du couplage	rugosité du ferrite	grains d'oxyde dans CoFe <sub>2</sub>	orientation [111] de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	orientation [111] de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	orientation [111] de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	orientation [100] de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Energie d'échange	0,3 erg/cm <sup>2</sup>	0	0,01 erg/cm <sup>2</sup>	0,01 erg/cm <sup>2</sup>	0,005-0,014 erg/cm <sup>2</sup>	0,03-0,06 erg/cm <sup>2</sup>
Constantes d'anisotropies	K <sub>s</sub> = 0,6 erg/cm <sup>2</sup> K <sub>v</sub> = -170 kerg/cm <sup>3</sup>	K <sub>s</sub> = 1,3 erg/cm <sup>2</sup> K <sub>v</sub> = 50 kerg/cm <sup>3</sup>	K <sub>s</sub> = -0,016 erg/cm <sup>2</sup> K <sub>v</sub> = 26 kerg/cm <sup>3</sup>	K <sub>s</sub> = -0,04 erg/cm <sup>2</sup> K <sub>v</sub> = 137 kerg/cm <sup>3</sup>	K <sub>s</sub> = -0,09 erg/cm <sup>2</sup> K <sub>v</sub> = 250 kerg/cm <sup>3</sup>	

Tableau IV.1 : Tableau récapitulatif de comportements magnétiques obtenus dans l'ensemble des bicouches

### 1 - Augmentation de champ coercitif du métal sans apparition de décalage dû à l'échange

Ce comportement est obtenu dans les bicouches métal/oxyde pour lesquelles l'interface n'est pas bien définie chimiquement. La façon d'élaborer ces bicouches a induit une formation de grains d'oxydes dans la couche métallique. Ces grains d'oxydes donnent une forte anisotropie surfacique au métal.

### 2 - Couplage ferromagnétique entre le métal et le ferrite de cobalt

Il est observé d'une part, sur un échantillon polycristallin mais rugueux à l'interface et d'autre part, sur un échantillon orienté suivant la direction [100]. Dans le premier cas la nature du couplage a été attribuée à un couplage de type "peau d'orange", mais il pouvait comme pour le second être dû aux parties de l'échantillon orientées selon la direction [100]. Afin de comprendre l'origine de ce couplage, examinons la structure de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suivant cette direction de croissance (Fig. IV.65).

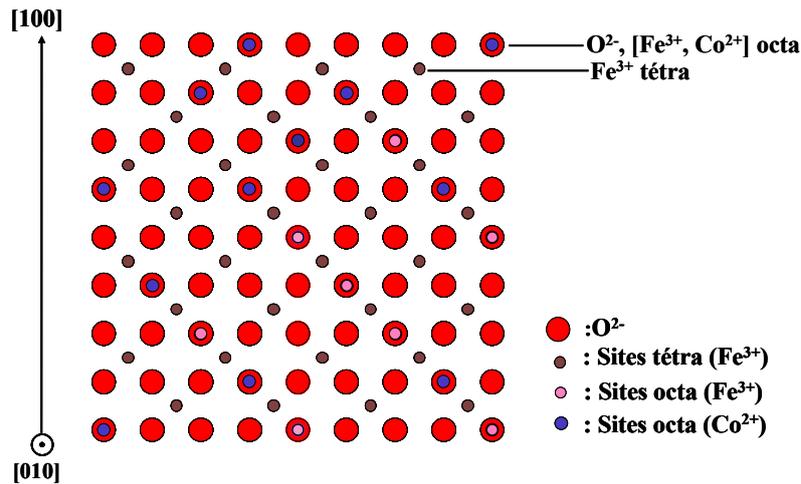


Fig. IV.65 : Schéma des empilements de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> selon la direction de croissance [100].

Les terminaisons observées contiennent un seul type de sites : tétraédriques (Fe<sup>3+</sup>) ou octaédriques (Fe<sup>3+</sup> ou Co<sup>2+</sup>) et donc une seule direction de spins (up ou down) (cf. Chapitre II). Par conséquent, pour une surface idéale parfaitement plane, on obtient une surface non compensée en spins. Cependant, deux cas se présentent selon les terminaisons, sites tétraédriques ou octaédriques. Dans le cas d'une terminaison par des sites tétraédriques, leur aimantation et l'aimantation macroscopique du ferrite de cobalt sont antiparallèles (cf. Chapitre II). L'orbitale 3d du cation Fe<sup>3+</sup> est à moitié remplie par 5 électrons de même spin et elle peut recevoir 5 autres électrons dont le spin est de sens inverse à celui des 5 premiers électrons. Lorsqu'on dépose le métal, les électrons de ses atomes peuvent se mettre dans les orbitales 3d de Fe<sup>3+</sup>. Leurs moments seront donc opposés à ceux des sites tétraédriques du ferrite de cobalt. Par conséquent, l'aimantation du métal sera dans le même sens que l'aimantation macroscopique du ferrite de cobalt, ce qui induit un couplage ferromagnétique entre les deux.

Dans le deuxième cas où la terminaison est octaédrique, l'aimantation dans ces sites est dans le même sens que l'aimantation macroscopique de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Le métal se met dans le sens opposé à l'aimantation des sites octaédriques. L'aimantation du métal est donc antiparallèle à l'aimantation du ferrite de cobalt, ce qui donne lieu à un couplage antiferromagnétique entre les deux couches. Le résultat expérimental est l'existence d'un couplage ferromagnétique entre le métal et le ferrite de cobalt pour la croissance [100] de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Cela suggère que la croissance du ferrite de cobalt selon la direction [100] favorise une terminaison avec les sites tétraédriques.

### 3- Couplage antiferromagnétique entre le métal et le ferrite de cobalt

Il est observé dans le cas où le ferrite de cobalt présente une orientation préférentielle ou une épitaxie suivant la direction  $[111]$  et cela quelle que soit la nature de l'interface entre les deux couches (rugueuse ou plane). Pour essayer de comprendre l'origine de ce couplage antiferromagnétique examinons la structure du ferrite de cobalt suivant la direction de croissance  $[111]$ . Cette structure est montrée dans la figure IV.66.

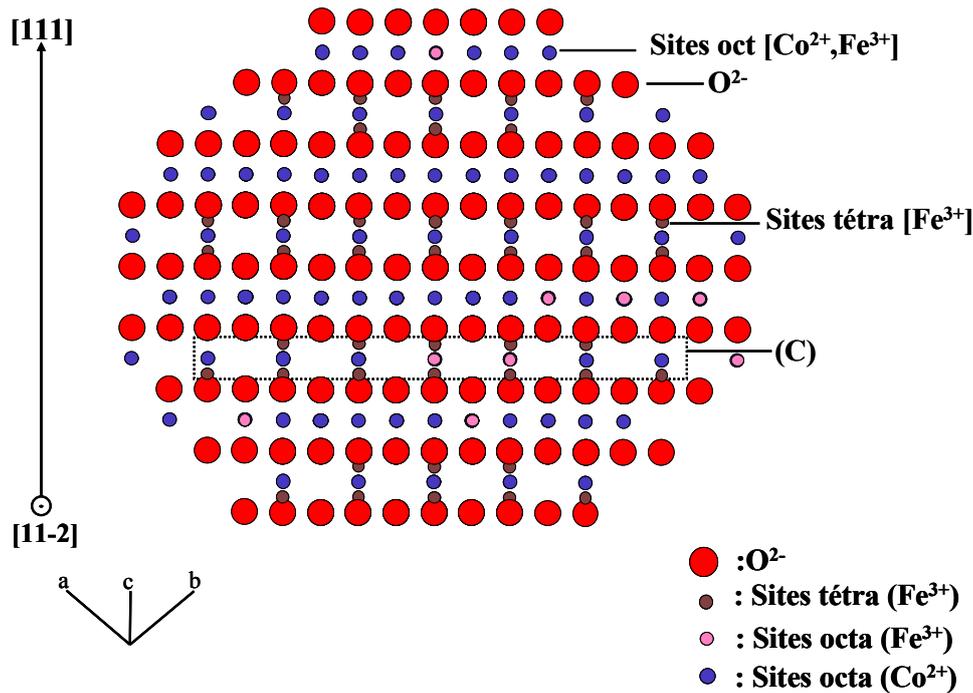


Fig. IV.66 : Schéma des empilements de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  selon la direction de croissance  $[111]$ .

Seules deux terminaisons sont possibles pour une surface parfaitement plane. Ces terminaisons contiennent un seul type de sites, c'est à dire soit les sites tétraédriques, soit les sites octaédriques. Comme nous venons de l'expliquer dans le paragraphe précédent, la terminaison de la croissance de ferrite de cobalt avec les sites tétraédriques donnerait lieu à un couplage ferromagnétique avec le métal et celle avec les sites octaédriques donnerait lieu à un couplage antiferromagnétique avec le métal. Nous constatons aussi dans cette croissance que les cations situés dans des sites tétraédriques sont proches de ceux situés dans des sites octaédriques. Ceci peut donner lieu à une terminaison de type (C), mélange de ces deux sites, et conduire à un mélange d'un couplage ferromagnétique et un couplage antiferromagnétique. Le résultat expérimental est l'existence d'un couplage antiferromagnétique. Dans ce cas, la terminaison la plus probable de la croissance est celle avec les sites octaédriques. Une autre possibilité qui expliquerait le faible couplage antiferromagnétique, obtenu expérimentalement,

provient de la terminaison de type (C), mélange de couplage ferromagnétique et antiferromagnétique, dans laquelle le couplage antiferromagnétique est le plus dominant.

Dans les bicouches présentant un champ d'échange c'est-à-dire un couplage linéaire ferromagnétique ou antiferromagnétique entre le métal et le ferrite de cobalt, la contribution de l'anisotropie surfacique est perpendiculaire à la contribution de l'anisotropie volumique. Ceci peut s'expliquer de la façon suivante. Les défauts (domaines) dans le ferrite de cobalt induisent une frustration de ses moments après sa saturation. Quelques grains de ferrite de cobalt sont orientés dans le sens opposé à son aimantation macroscopique. Cela induit une frustration sur le moment du ferromagnétique qui se résout par une contribution de couplage à 90° tel qu'il est décrit par Koon [Koon97]. Dans nos échantillons ce couplage à 90° apparait sous la forme d'une anisotropie de surface dans le plan et perpendiculaire à la direction d'application du champ magnétique. La valeur de cette anisotropie supplémentaire qui est représentée par  $K_s$  est d'autant plus grande que la couche de ferrite de cobalt est désorientée (grand désordre des moments magnétiques à l'interface ferrite/métal), comme le cas du ferrite de cobalt polycristallin. Cette valeur devient plus faible lorsqu'on a une orientation pour le ferrite de cobalt.

# **Conclusions et perspectives**



L'objectif de ce travail était d'étudier la possibilité d'utiliser le ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  comme couche bloquante dans les vannes de spin. L'électrode ferromagnétique choisie (couche à bloquer) est l'alliage fer-cobalt  $\text{CoFe}_2$ . Le travail effectué a consisté, dans un premier temps, à trouver les conditions optimales pour élaborer le ferrite de cobalt puis, dans un second temps, à étudier le couplage magnétique entre le métal et le ferrite de cobalt.

Les couches minces de  $\text{CoFe}_2$  et  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sont élaborées par ablation laser avec une seule cible métallique de  $\text{CoFe}_2$ . Des couches de ferrite de cobalt de bonne qualité cristalline ont été obtenues sur des substrats de silicium Si (100) bien que la température des substrats soit assez basse, inférieure ou égale à  $400^\circ\text{C}$ . L'énergie du laser et l'atmosphère réactive (nature et pression) ont une grande influence sur la cristallisation des couches. Avec  $\text{O}_2:\text{N}_2$  comme gaz réactif, le ferrite de cobalt est déposé sous forme polycristalline, mais l'augmentation de l'énergie du laser a permis l'orientation des couches suivant la direction [111]. Cette croissance [111] de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  rarement observée dans la littérature est permise par l'augmentation de l'énergie du laser et ne peut être induite par le substrat vu l'important désaccord paramétrique (29%) entre le substrat de silicium et le ferrite de cobalt. L'augmentation de l'énergie du laser a non seulement une influence sur la cristallisation des couches mais aussi sur la rugosité de la surface. Nous avons obtenu, en utilisant le laser de plus forte énergie (KrF), des surfaces propres sans agrégats avec de faibles rugosités, inférieures à 2 nm. Cette valeur n'avait pas encore été observée dans la littérature. L'utilisation de  $\text{O}_2$  pur comme atmosphère réactive au lieu de  $\text{O}_2:\text{N}_2$  n'a pas amélioré l'état de surface, ni les propriétés magnétiques et il a dégradé la cristallisation des couches déposées. On n'a pu obtenir qu'une phase polycristalline non orientée de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  avec, pourtant, le laser de plus forte énergie.

Il s'avère donc que le gaz  $\text{O}_2:\text{N}_2$  est plus efficace qu' $\text{O}_2$  comme atmosphère réactive pour élaborer des couches de ferrite de cobalt. Les conditions optimales obtenues avec le laser XeCl sont 0,050 Torr et  $200^\circ\text{C}$  et celles obtenues avec le laser KrF sont 0,037 Torr et  $300^\circ\text{C}$ . Ces conditions optimales de dépôt de l'oxyde étant déterminées, nous sommes passés à l'étude de bicouches métal/oxyde.

Trois comportements magnétiques différents ont été mis en évidence dans les bicouches déposées sur un substrat de silicium selon la nature (morphologique ou chimique) de l'interface entre les deux couches et l'orientation du ferrite de cobalt.

1- Un couplage ferromagnétique de l'ordre de  $0,3 \text{ erg/cm}^2$  est observé entre le métal et le ferrite de cobalt quand le métal est déposé sur l'oxyde et l'interface rugueuse. Ce couplage ferromagnétique linéaire de type peau d'orange provient de l'importante rugosité de la couche

épaisse de ferrite de cobalt polycristallin. Un couplage ferromagnétique est également obtenu dans des bicouches qui présentent une interface plane, mais où cette fois le ferrite de cobalt est épitaxié selon la direction [100] sur MgO (100). Le couplage ferromagnétique peut donc être induit soit par une rugosité importante du ferrite de cobalt, soit par son orientation suivant la direction [100].

2- Le deuxième type de comportement magnétique observé se manifeste par un fort champ coercitif (augmenté d'un facteur 10 environ par rapport à sa valeur habituelle) du métal sans aucun décalage de son cycle mineur. Ce cas est obtenu lorsqu'on dépose le ferrite sur le métal, avec arrêt des tirs lasers (20 minutes) pendant la stabilisation de l'atmosphère réactive entre les deux couches. Cette façon d'élaborer les bicouches induit la formation de grains d'oxydes dans la couche métallique, responsables de l'augmentation de son champ coercitif.

3- Un couplage antiferromagnétique de l'ordre de  $0,01 \text{ erg/cm}^2$  est obtenu entre le métal et le ferrite de cobalt dans les bicouches dont le ferrite de cobalt est orienté suivant la direction [111] quel que soit l'ordre de dépôt (métal/oxyde ou oxyde/métal) et la morphologie de l'interface (interface plane ou rugueuse). Ce type de couplage est donc probablement dû à l'orientation [111] du ferrite de cobalt. Cette hypothèse est confortée par l'étude de bicouches déposées sur MgO (111), pour lesquelles le ferrite de cobalt est parfaitement épitaxié selon cette direction. On note en outre que les cycles mineurs du métal présentent des courbes anisotropes. L'observation selon une direction d'un retournement abrupt des cycles du métal permet d'envisager une optimisation de l'utilisation de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en tant que couche bloquante.

Une étude plus approfondie est nécessaire pour expliquer l'anisotropie du processus de retournement du métal observée dans les bicouches déposées sur MgO (111). Sur le même échantillon, on observe selon la zone choisie pour la mesure, différentes formes de cycles suivant les deux directions orthogonales dans le plan (Fig. Conc. 1). Pour expliquer ces différences, nous avons émis l'hypothèse suivante : les trois possibilités de faire croître la face rectangulaire (110) de  $\text{CoFe}_2$  sur la face hexagonale (111) de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (paragraphe IV.C.1.a) ne peuvent être rencontrées que sur une échelle macroscopique ( $> 9 \text{ mm}^2$ : surface de l'échantillon mesurée au SQUID). En effet, comme les mesures de figures de pôles sont effectuées sur une surface de l'ordre de  $40 \text{ mm}^2$ , nous avons observé les trois possibilités de faire croître le métal sur le ferrite de cobalt. Comme les mesures de cycles mineurs sont effectuées sur une surface de l'ordre de  $9 \text{ mm}^2$ , on peut n'observer qu'un seul grain, et on obtient alors un cycle mineur carré mesuré selon l'axe facile (Fig. Conc.a1). Par contre, si les

trois grains sont présents dans l'échantillon mesuré, on obtient le cycle de la figure Conc.1b). Cette hypothèse demande, pour être vérifiée, la connaissance des relations cristallographiques entre le métal et le ferrite de cobalt dans les zones d'échantillons mesurées.

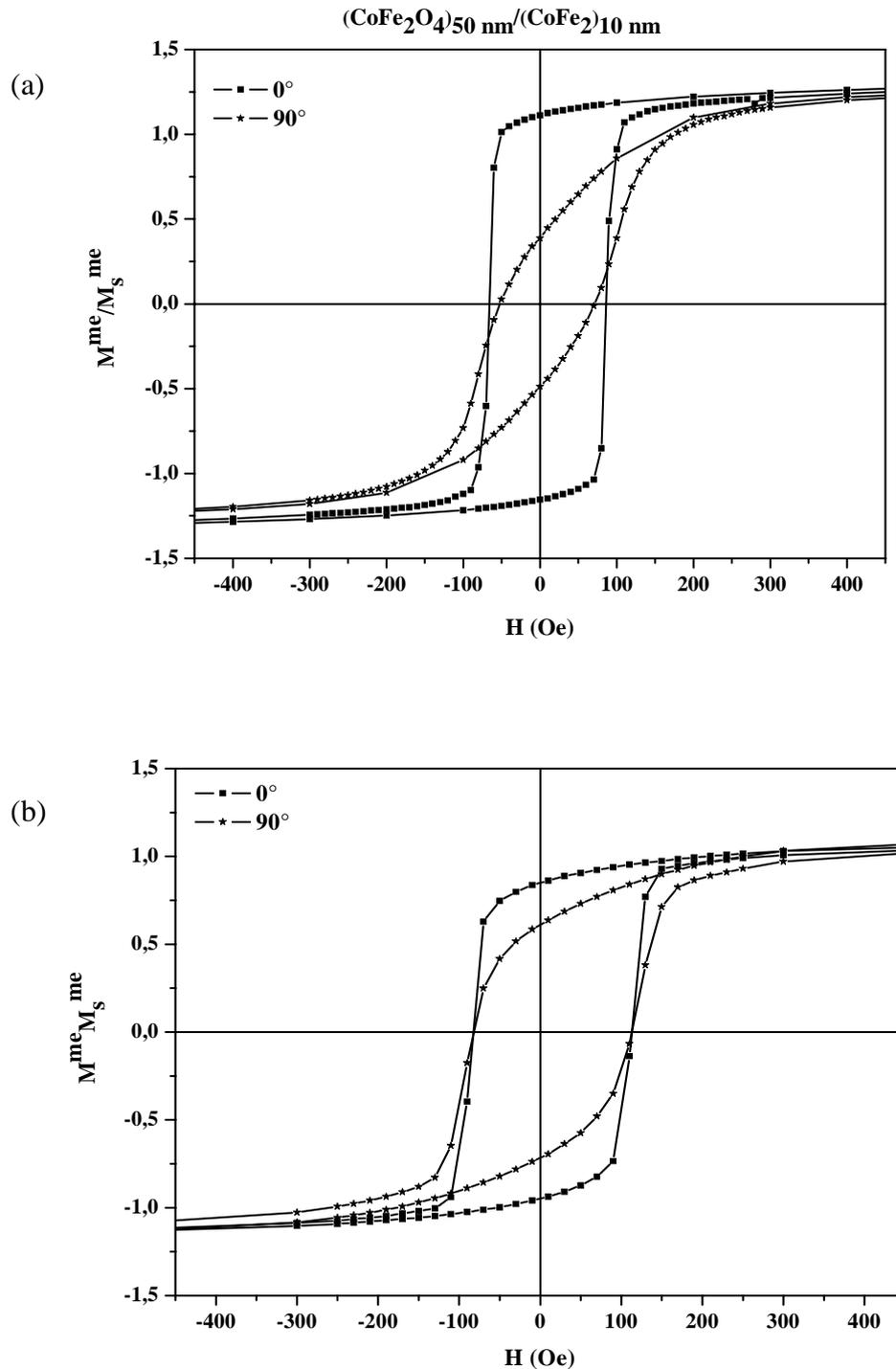


Fig. Conc.1 : Cycles mineurs du métal mesurés suivant deux directions orthogonales dans le plan de l'échantillon dans deux parties différentes de la bicouche  $(CoFe_2O_4)_{80\text{ nm}} / (CoFe_2)_{10\text{ nm}}$  épitaxiée sur  $MgO(111)$ .

Les perspectives que l'on peut donner au travail présenté dans ce manuscrit sont de nature aussi bien fondamentale qu'appliquée :

1- Une étude théorique visant à modéliser le système métal/oxyde devrait permettre de vérifier les hypothèses proposées reliant la nature du couplage (ferromagnétique ou antiferromagnétique) avec l'orientation du ferrite de cobalt. Cette étude devra notamment déterminer les terminaisons les plus favorables pour chaque direction de croissance de ferrite, en présence d'une couche métallique.

2- Réaliser des vannes de spins avec  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  comme couche bloquante : deux essais ont été faits en utilisant comme couche séparatrice, dans le premier, un métal, le cuivre, et dans le deuxième, un isolant,  $\text{MgO}$ . Dans le premier dispositif, un retournement simultané a été observé pour la couche libre et la couche bloquée. Tandis que dans le deuxième, deux retournements à des champs différents sont observés pour la couche libre et la couche bloquée. Il nous reste donc à effectuer, pour ce dernier dispositif, des mesures de magnéto-résistance. Cela n'a pas encore été possible jusqu'alors car cela nécessite de mettre en place une configuration de mesure en courant perpendiculaire (CPP), qui n'est pas encore disponible au laboratoire.

# **Bibliographie**



**A**

[Ambrose98]: T. Ambrose, C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* **83** (11) (1998) 6822.

[Araujo02]: A. E. P. de Araujo, F. L. A. Machado, A. R. Rodrigues, A. Azevedo, F. M. de Aguiar, J. R. L. de Almeida, S. M. Rezende, W. F. Egelhoff, *J. Appl. Phys.* **91** (10) (2002) 7754.

**B**

[Ball96]: A. R. Ball, H. Fredrikze, D. M. Lind, R. M. Wolf, P. J. H. Bloemen, M. Th. Rekveldt, P. J. van der Zaag, *Physica B.* **221** (1996) 388.

[Blaskov96]: V. Blaskov, V. Petkov, V. Rusanov, Ll. M. Martinez, B. Martinez, J. S. Munoz, M. Mikhov, *J. Magn. Magn. Mater.* **162** (1996) 331.

[Bellad98]: S. S. Bellad, C. H. Bhosale, *Thin Solid Films* 322 (1998) 93.

[Borchers98]: J. A. Borchers, Y. Ijiri, S. H. Lee, C. F. Majkrzak, G. P. Felcher, K. Takano, R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **83** (11) (1998) 7219.

[Basillais02]: A. Basillais, C. Boulmer- Leborgne, J. Mathias, J. Perrière, *Appl. Surf. Sci.* **186** (1-4) (2002) 416.

[Benetti05]: M. Benetti, D. Cannata, F. Di Pietrantonio, E. Verona, P. Verardi, N. Scarisoreanu, D. Matei, G. Dinescu, A. Moldovan, M. Dinescu, *Superlattices and Microstructures* **39** (1-4) (2006) 366.

[Bedenbecker06]: M. Bedenbecker, H. H. Gatzel ; *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 08M308-1.

[Bae06]: J. Y. Bae, W. C. Lim, H. J. Kim, T. D. Lee, K. W. Kim, T. W. Kim, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 08T316(1).

**C**

[Cain87]: W. C. Cain, W. H. Meiklejohn, M. H. Kryder, *J. Appl. Phys.* **61** (8) (1987) 4170.

[Cain90]: W. C. Cain, M. H. Kryder, *J. Appl. Phys.* **67** (9) (1990) 5722.

[Carey91]: M. J. Carey, A. E. Berkowitz, *Appl. Phys. Lett.* **60** (24) (1991) 3060.

[Chrisey94]: D. B. Chrisey, G K. Hubler, "Pulsed laser deposition of thin films", *Wiley, New York*, 1994.

[Cheng96]: S. F. Cheng, P. Teter, P. Lubitz, M. M. Miller, L. Hoines, J. J. Krebs, D. M. Schaefer, G. A. Prinz , *J. Appl. Phys.* **79** (8) (1996) 6234.

[Cowache98]: C. Cowache, B. Dieny, S. Auffret, M. Cartier, *IEEE Transactions on Magnetism.* **34** (4) (1998) 843.

[Chopra00]: H. D. Chopra, D. X. Yang, P. J. Chen, D. C. Parks, W. F. Egelhoff, *Phys. Rev. B.* **61** (2000), 9642.

[Carey02]: M. J. Carey, S. Maat, P. Rice, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, A. Kellock, P. Nguyen, B. A. Gurney, *Appl. Phys. Lett.* **81** (6) (2002) 1044.

[Chambers02]: S.A. Chambers, R.F.C. Farrow, S. Maat, M.F. Toney, L. Folks, J.G. Catalano, T.P. Trainor, G.E. Brown; *J. Magn. Magn. Mater.* **246** (2002) 124-139.

[Cagnon\_Thèse05]: Joël Cagnon, *Ecole polytechnique fédérale de Lausanne*, 2005.

## D

[Dreyfus91]: R. W. Dreyfus, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 1721.

[Dye91]: R. C. Dye, R. E. Muenchausen, and N. S. Nogar, *Chem. Phys. Lett.* **181** (1991) 531.

[Doresy96]: P. C. Doresy, P. Lubitz, D. B. Chrisey, J. S. Horwitz, *J. Appl. Phys.* **79** (8) (1996) 6338.

[Dimitrov96]: D. V. Dimitrov, A. S. Murthy, G. C. Hadjipanayis, C. P. Swann, *J. Appl. Phys.* **79** (8) (1996) 5106.

[Ding00]: J. Ding, Y. J. Chen, Y. Shi, S. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **77** (22) (2000) 3621.

[Desbiens02]: E. Desbiens, R. Dolbec, M. A. El Khakani, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **20** (3) 1157.

## E

[Ellis41]: W. C. Ellis, E. S. Grenier, *Trans. Am. Soc. Met.* **29** (1941) 415.

[Epurescu05]: G. Epurescu, J. Siegel, J. Gonzalo, F. J. Gordillo-Vazquez, C. N. Afonso, *Appl. Phys. Lett.* **87** (21) 211501 (1).

## F

[Fried91]: D. Fried, G. P. Reck, T. Kushida, and E. W. Rothe, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 2337.

[Farrow00]: R. F. C. Farrow, M. J. Carey, R. F. Marks, P. M. Rice, *Appl. Phys. Lett.* **77** (8) (2000) 1191.

[Fallon00]: J. M. Fallon, C. A. Faunce, P. J. Grundy, *J. Appl. Phys.* **88** (5) (2000) 2400.

[Fitzsimmons02]: M. Z. Fitzsimmons, C. Leighton, J. Nogués, A. Hoffmann, K. Liu, C. F. Majkrzak, J. A. Dura, J. R. Groves, R. W. Springer, P. N. Arendt, V. Leiner, H. Lauter, K. Schuller, *Phys. Rev. B.* **65** (2002) 134436-1.

**G**

- [Gennes60]: P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118** (1960) 141.
- [Geshev90]: J. Geshev, O. Masheva, M. Mikhov, *J. Magn. Magn. Mater.* **92** (1990) 185.
- [Gupta90]: A. Gupta, B. W. Hussey, A. Kussmaul, and A. Segmuller, *Appl. Phys. Lett.* **57** (22) (1990) 2365.
- [Gupta93]: A. Gupta, *J. Appl. phys.* **73** (11) (1993), 7877.
- [Glueck95]: M. Glueck, A. Schueppen, M. Roesler, W. Heinrich, J. Hersener, U. Koenig, O. Yam, C. Cytermann, M. Eizenberg, *Thin Solid Films* **270** (1-2) (1995) 549.
- [Guyot96]: M. Guyot, A. Lisfi, R. Krishnan, M. Porte, P. Rougier, V. Cagan, *Appl. Surf. Sci.* **96-98** (1996) 802.
- [Gu97]: B. X. Gu, H. Wang; *J. Magn. Magn. Mater.* **173** (1997) 163.
- [Gu98]: B. X. Gu, H. Wang, *Journal of Materials Science letters* **17** (1998) 1325.
- [Grundy00]: P. J. Grundy, J. M. Fallon, H. J. Blythe, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 9566.
- [Gillies00]: M. F. Gillies, A. E. T. Kuiper ; *J. Appl. Phys.* **88** (10) (2000) 5894.
- [Guo02]: Z. B. Guo, K. B. Li, G. C. Han, Z. Y. Liu, P. Luo, Y. H. Wu, *J. Magn. Magn. Mater.* **251** (2002) 323.
- [Gordillo-Vazquez02]: G. F. J. Gordillo-Vazquez, A. Perea, C. N. Afonso, *Appl. Spectroscopy.* **56** (3) (2002) 381.
- [Gatel\_Thèse04]: C. Gatel, *Institut Nationale des Sciences Appliquées de Toulouse*, 2004.

**H**

- [Herpin68]: A. Herpin, "Théorie du magnétisme", 1<sup>ère</sup> édition, *Saclay* 1968.
- [Hamakawa96]: Y. Hamakawa, H. Hoshiya, Y. Suzuki, R. Arai, K. Nakamoto, M. Fuyama, and Y. Sugita, *IEEE Trans. Magn.* **32** (1996) 149.
- [Hwang98]: D. G. Hwang, C. M. Park, S. S. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* **186** (1998) 265.
- [Hu00]: G. Hu, J. H. Choi, C.B. Eom, V.G. Harris, and Y. Suzuki, *Phys. Rev. B* **62** (2) (2000) 779.
- [Handke01]: B. Handke, J. Haber, T. Slezak, M. Kubik, J. Korecki, *Vacuum* **63** (2001) 331.
- [Honrg04]: L. Honrg, G. Chern, M. C. Chen, P.C. Kang, D. S. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* **270** (2004) 389.

**I**

**[Ianno92]:** N. J. Ianno, L. McConville, N. Shaikh, S. Pittal, P. G. Snyder, *Thin Solid Films*. **220** (1992) 92.

**[Ishi98]:** T. Ishi, T. Suzuki; N. Ishiwata, M. Nakada, K. Yamada, K. Shimabayashi, H. Urai, *IEEE Transactions on Magnetism* **34** (1998) 1411.

**[Ijiri98]:** Y. Ijiri, J. A. Borchers, R. W. Erwin, S. H. Lee, P. J. van der Zaag, R. M. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **80** (3) (1998) 608.

**[Iordache\_Thèse03]:** E. V. Iordache, *Université de technologie de Compiègne*, 2003.

**J**

**[JCPDS: 22-1086]:** Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, Card 22-1086.

**[JCPDS: 6-0696]:** Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, Card 06-0696

**[Jungblut80]:** R. Jungblut, R. Coehoorn, M. T. Johnson, J. aan de Stegge, A. Reinders, *J. Appl. Phys.* **19** (1980) 1093.

**[Johnson90]:** B. R. Johnson, K. M. Beauchamp, T. Wang, J-X. Liu, K. A. McGreer, J-C. Wan, M. Tuominen, Y-J. Zhang, M. L. Mecartney, and A. M. Goldman, *J. Appl. Lett.* **56** (1990) 1911.

**[Jungblut 94]:** R. Jungblut, R. Coehoorn, M. T. Johnson, J. aan de Stegge, A. Reinders, *J. Appl. Phys.* **75** (10) (1994) 6659.

**[Jungblut95]** R. Jungblut, R. Coehoorn, M. T. Johnson, Ch. Sauer, P. J. van der Zaag, A. R. Ball, T. G. S. M. Rijks, J. aan de stegge, A. Reinders, *J. Magn. Magn. Mater.* **148** (1995) 300.

**K**

**[Kelly88]:** R. Kelly, R. W. Dreyfus; *Nucl. Instrum. Methods in Physics Research B* **32** (1998) 341.

**[Kelly90]:** R. Kelly; *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5047.

**[Kanai90]:** Masaki Kanai, Ken Horiuchi, Tomoji Kawai, and Shichio Kawai; *J. Appl. Lett.* **57** (1990) 2716.

**[Kung91]:** K. Y. T. Kung, L. K. Louie, *J. Appl. Phys.* **69** (8) (1991) 5634.

**[Koutani94]:** S. Koutani, G. Gavoille, *J. Magn. Magn. Mater.* **138** (1994) 237.

- [**Korenivski96**]: V. Korenivski, R. B. van Dover, Y. Suzuki, E. M. Gyorgy, J. M. Phillips, R. J. Felder, *J. Appl. Phys.* **79** (8) (1996) 5926.
- [**Koon97**]: N. C. Koon, *Phys. Rev. Lett.* **78** (25) (1997) 4865.
- [**Kittel98**]: C. Kittel, "Physique de l'état solide", 7<sup>ème</sup> édition, Paris 1998.
- [**Kleint98**]: C.A. Kleint, M. K. Krause, R. Hohne, T. Walter, H. C. Semmelhack, M. Lorenz, P. Esquinazi, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 5097.
- [**Kawawake99**] : Y. Kawawake, Y. Sugita, M. Satomi, H. Sakakima, *J. Appl. Phys.* **85** (8) (1999) 5024.
- [**Kennedy99**]: R. J. Kennedy, P. A. Stampe, *J. Phys. D. : Appl. Phys.* **32** (1999) 16.
- [**Khapikov00**]: A. F. Khapikov J. W. Harrell, H. Fujiwara, C. Hou, *J. Appl. Phys.* **87** (9) (2000) 4954.
- [**Kim00**]: S. J. Kim, S. W. Lee, S. Y. An, C. S. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* 215-216 (2000) 210.
- [**Kim01**]: K. Y. Kim, S. H. Jang, K. H. Shin, H. J. Kim, T. Kang, *J. Appl. Phys.* **89** (11) (2001) 7612.
- [**Kiyomura01**]: T. Kiyomura, M. Gomi, *J. Appl. Phys.* **40** (2001) 118.
- [**Kim02**]: M. J. Kim, H. J. Kim, K. Y. Kim, S. H. Jang, T. Kang, *J. Magn. Magn. Mater.* **239** (2002) 195.

## L

- [**Lin95**]: T. Lin, C. Tsang, R. E. Fontana, J. K. Howard, *IEEE Transactions on Magnetics.* **31** (1995) 2585.
- [**Lee98**]: J. G. Lee, J. Y. Park, Y. J. Oh, C. S. Kim, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 2801.
- [**Lai01**]: C. H. Lai, W. C. Lien, R. L. White, *J. Appl. Phys.* **89** (2) (2001) 1302.
- [**Lierop02**]: J. van Lierop, L. H. Lewis, K. E. Williams, R. J. Gambino, *J. Appl. Phys.* **91** (10) (2002) 7233.
- [**Lisfi03**]: A. Lisfi, C. M. Williams, *J. Appl. Phys.* **93** (10) (2003) 8143.
- [**Lee03**]: J. G. Lee, K. P. Chae, J. C. Sur, *J. Magn. Magn. Mater.* **267** (2003) 161.
- [**Lu04**]: H. T. Lu, L. J. Chen, Y. L. Chueh, L. J. Chou, *Thin Solid films* **447-448** (2004) 349.
- [**Lucinski04**]: T. Lucinski, M. Urbaniak, H. Brueckl, A. Hutten, S. Heitmann, G. Reiss, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 1889.
- [**Lisfi04**]: A. Lisfi, L. T. Nguyen, J. C. Lodder; C. M. Williams; H. Corcoran; P. Chang, A. Johnson, W. Morgan, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291** (2004) 219.

- [**Lorenz05**]: M. Lorenz, H. Hochmuth, J. Lenzner, T. Nobis, G. Zimmermann, M. Diaconu, H. Schmidt, H. von Wenckstern, M. Grundmann, *Thin Solid Films*. **486** (1-2) (2005) 205.
- [**Lukaszew05**]: R. A. Lukaszew, M. Mitra, Z. Zhang, M. Yeadon, *Eur. Phys. J. B*. **45** (2005) 181.

## M

- [**Meiklejohn56**]: W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, *Phys. Rev.* **102** (5) (1956) 1413
- [**Meiklejohn57**]: W. H. Meiklejohn, C. P. Beam, *Phys. Rev.* **105** (3) (1957) 904
- [**Meiklejohn62**]: W. H. Meiklejohn, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 1328.
- [**Mishra77**]: R. J. Mishra, G. Thomas, *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 4576.
- [**Mauri87**]: D. Mauri, H. C. Seigmann, P. S. Bagus and E. Kay, *J. Appl. Phys.* **62** (7) 1987, 3047.
- [**Malozemoff87**]: A. P. Malozemoff, *Phys. Rev. B*. **35** (7) (1987) 3679.
- [**Malozemoff88**]: A. P. Malozemoff, *Phys. Rev. B*. **37** (13) (1988) 7673.
- [**Magnan91**]: H. Magnan, D. Chandesris, B. Vilette, O. Heckmann, J. Lecante, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 859.
- [**Michel92**]: Evain Michel, *Institut de Matériaux de Nantes*, V1.3, 1992.
- [**Matsushita92**]: N. Matsushita, S. Nakagawa, M. Naoe, *IEEE Trans. Magn.* **28** (1992) 3108.
- [**Michel98**]: R. P. Michel, A. Chaiken, C. T. Wang, L. E. Johnson, *Phys. Rev. B* **58** (13) (1998) 8566.
- [**MacLaren99**]: J. M. MacLaren, T. C. Schulthess, W. H. Butler, R. Sutton, M. McHenry, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 4833.
- [**Maat02**]: S. Maat, M. J. Carey, E. E. Fullerton, T. X. Le, P. M. Rice and B. A. Gurney, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 520.
- [**Marotta03**]: V. Marotta, S. Orlando, G. P. Parisi, A. Santagata, *Appl. Surf. Sci.* **208-209** (2003) 575.
- [**Mizuguchi06**]: M. Mizuguchi, Y. Suzuki, T. Nagahama, S. Yuasa, *Appl. Phys. Lett.* **88** (25) (2006) 251901(1).
- [**Moriyama06**]: T. Moriyama, C. Ni, W. G. Wang, X. Zhang, John Q Xiao, *Appl. Phys. Lett.* **88** (22) (2006) 222503(1).

## N

[Néel62]: L. Néel, *C. R. Acad. Sci.* 255 (1962) 1676-1681, L. Néel, *C. R. Acad. Sci.* **255** (1962) 1545.

[Na96]: J. G. Na, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 4893.

[Noguès96]: J. Noguès, D. Lederman, T. J. Moran, Ivan K. Schuller, K. V. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 3186.

[Nogués99\_1]: J. Noguès, I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **192** (1999) 203.

[Nogués99\_2]: J. Nogués, T. J. Moran, D. Lederman, Ivan K. Schuller, *Phys. Rev. B.* **59** (1999) 6984.

[Neantu99]: J. Neantu, I. N. Mihailescu, C. Ristoscu and J. Hermann, *J. Appl. Phys.* **86** (11) (1999) 6096.

[Nakamura05]: Y. Nakamura, Y. Nagadomi, S. P. Cho, N. Tanaka, M. Ichikawa, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **72** (7) (2005), 075404(1).

## O

[Oksuzoglu05]: R. M. Oksuzoglu, I. MacLaren, C. Schug, H. Fuess; *Journal of physics: Condensed Matter.* **17** (2005) 4073.

[Ohnishi06]: T. Ohnishi, H. Koinuma, M. Lippmaa, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 2466.

## P

[Paraskevopoulos77]: D. Paraskevopoulos, R. Meservey, P. M. Tedrow, *Phys. Rev. B.* **16** (11) (1977) 4907.

[Panzner96]: M. Panzner, R. Dietsch, T. Holz, H. Mai, S. Vollmar; *Appl. Surf. Sci.* **96-98** (1996) 634.

[Platt00]: C. L. Platt, A. S. Katz, E. P. Price, R. C. Dynes, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **61** (1) (2000) 68.

[Pinarbasi02]: M. Pinarbasi, S. Metin, H. Gill, M. Parker, B. Gurney, M. Carey, et C. Tsang, *J. Appl. Phys.* **87** (2002) 5714.

[Pramanik05]: N. C. Pramanik, T. Fujii, M. Nakanishi, J. Takada ; *J. Mater. Sci.* **40** (2005) 4169.

[Parames06]: M. L. Parames, J. Mariano, Z. Viskadourakis, N. Popovici, M. S. Rogalski, J. Giapintzakis, O. Conde, *Appl. Surf. Sci.* **252** (13) (2006) 4610.

[Piramanayagam06]: S. N. Piramanayagam, M. J. Liao, J. Z. Shi, B. C. Lim, *J. Magn. Mater.* **303** (2006) e152.

## Q

[Qian98]: Z. Qian, J. M. Sivertsen, *J. Appl. Phys.* **83** (11) (1998) 6825.

## R

[Ricote99]: J. Ricote, D. Chateigner, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.* **38** (6) (1999) 587.

## S

[Smit59]: J. Smit, H. P. J. Wijn, "Ferrites", *London*, 1959.

[Singh90\_1]: R. K. Singh and J. Narayan. *Phys. Rev. B.* **41** (13) (1990) 8843.

[Singh90\_2]: R. K. Singh, O. W. Holland, J. Narayan; *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 233.

[Schleich95]: D.M. Schleich, Y.Zhang, *Mater. Res. Bull.* **30** (1995) 447.

[Suzuki96\_1]: Y. Suzuki, R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, J. M. Phillips and R. J. Felder. *Phys. Rev. B.* **53** (21) (1996) 14016.

[Suzuki96\_2]: Y. Suzuki, R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, J. M. Phillips, V. Korenivski, D. J. Werder, C. H. Chen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, K. B. Do, *Appl. Phys. Lett.* **68** (5) (1996) 714.

[Swagten96]: H. J. M. Swagten, G. J. Strijkers, P. J. H. Bloemen, M. M. H. Willekens, W. J. M. de Jonge. *Phys. Rev. B.* **53** (1996) 9108.

[Sugita98]: Y. Sugita, Y. Kawawake, M. Satomi, H. Sakakima. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 5984.

[Suzuki99]: Y. Suzuki, G. Hu, R. B. van Dover, R. J. Cava, *J. Magn. Mater.* **191** (1999) 1.

## T

[Tsang81]: C. Tsang, N. Heiman, K. Lee, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 2471.

[Teillet93]: J. Teillet, F. Bouree, R. Krishnan, *J. Magn. Mater.* **123** (1993) 93.

[Tang99]: Y. J. Tang, B. Roos, T. Mewes, S. O. Demokritov, B. Hillebrands, Y. J. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **75**(5) (1999) 707.

[**Terzzoli04**]: M. C. Terzzoli, S. Duhalde, S. Jacobo, L. Steren, C. Moina, *Journal of Alloys and Compounds*. **369** (2004) 209.

## U

[**Uyama97**]: H. Uyama, Y. Otani, K. Fukamichi, *Appl. Phys. Lett.* **71** (9) (1997) 1258.

[**Umezu02**] : I. Umezu, T. Yamaguchi, K. Kohno, M. Inada, A. Sugimura, *Appl. Surf. Sci.* **197-198** (2002) 376.

## V

[**Vertes94**]: A. Vertes, R. W. Dreyfus, and D. E. Platt, *IBM J. Res. Dev.* **8** (1994) 3.

[**Verbeek04**]: J. Verbeek, S. Van Aert, *Ultramicroscopy* **101** (2004) 207.

[**Viart04**]: N. Viart, G. Rebmann, G. Pourroy, J. L. Loison, G. Versini, F. Huber, C. Ulhaq-Bouillet, C. Meny, P. Panissod, L. Saviot, *Thin Solid Films* **471** (2004) 40.

[**Vallejo Castaneda\_Thèse06**]: Emmanuel Vallejo Castaneda, *Université Joseph Fourier Grenoble I*, 2006.

## W

[**Welp03**]: U. Welp, S. G. E. te Velhuis, G. P. Felcher, T. Gredig, E. D. Dahlberg, *J. Appl. Phys.* **93** (10) (2003) 7726.

## X

[**Xu01**]: Q Y Xu, G. Ni, H Sang, Y. W. Du, *J. Phys. : Condens. Matter.* 13(2001) 5047.

## Y

[**Yann98**]: C. Yann, F. Cheng, Z. Peng, Z. Xu, *C. J. Appl. Phys.* 84(1998) 5703.

[**Yoon02**]: S. D. Yoon, S. A. Oliver et C. Vittoria, *J. Appl. Phys.* 91(10) (2002) 7379.

[**Yamada03**]: T. Yamada, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, *Key Engineering Materials* 253 (2003) 119.

[**Yin06**]: J. H. Yin, J. Ding, J. S. Chen, X. S. Miao, *J. Magn. Magn. Mater.* 303(2006) e387.

**Z**

[Zener51]: C. Zener, *Phys. Rev.* **82** (1951) 403.

[Zaag95]: P. J. van der Zaag, R. M. Wolf, A.R. Ball, C. Bordel, L. F. Feiner, R. Jungblut, *J. Magn. Magn. Mater.* **148** (1995) 346.

[Zhang95]: H. Y. Zhang, B. X. Gu, H. R. Zhai, M. Lu, H. B. Huang, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** (1995) 699.

[Zaag96]: P. J. van der Zaag, A. R. Ball, L. F. Feiner, R. M. Wolf, P. A. A. van der Heijden, *J. Appl. Phys.* **79** (8) (1996) 5103.

[Zaag00]: P. J. van der Zaag, Y. Ijiri, J. A. Borchers, L. F. Feiner, R. M. Wolf, J. M. Gaines, R. W. Erwin, M. A. Verheijen, *Phys. Rev. Lett.* **84** (26) (2000) 6102.

# **Annexes**



<b>Grandeur</b>	<b>cgs</b>	<b>mksa (S.I)</b>
Pression	1 Torr	$1,333 \cdot 10^2$ Pa
Champ magnétique	1 Oe	80 A/m
Aimantation volumique	1 uem/cm <sup>3</sup>	1 kA/m
Energie	1 erg	$10^{-7}$ J
Longueur	1 cm	$10^{-2}$ m

*Tableau de conversation des unités du système cgs au système mksa.*



**Annexe 2 :**  
**Publications**



*[Signalement bibliographique ajouté par : ULP – SICD – Service des thèses électroniques]*

**Exchange coupling in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$  bilayers elaborated by pulsed laser deposition**

N. Viart, **R. Sayed Hassan**, J. L. Loison, G. Versini, F. Huber, P. Panissod, C. Mény et G. Pourroy

**Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, Vol.279, Pages 21-26**

Pages 21 à 26 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur :  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.01.040>

Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP: [peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr](mailto:peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr)

*[Signalement bibliographique ajouté par : ULP – SICD – Service des thèses électroniques]*

**Diversity of the magnetic coupling behaviors in the CoFe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system**

N. Viart, **R. Sayed Hassan**, C. Mény, P. Panissod, C. Ulhaq-Bouillet, J. L. Loison, G. Versini, F. Huber, and G. Pourroy

**Applied Physics Letters, 2005, Vol.86, 192514 (3 pages)**

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur :  
[http://scitation.aip.org/journals/doc/APPLAB-ft/vol\\_86/iss\\_19/192514\\_1.html](http://scitation.aip.org/journals/doc/APPLAB-ft/vol_86/iss_19/192514_1.html)

Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP: [peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr](mailto:peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr)



*[Signalement bibliographique ajouté par : ULP – SICD – Service des thèses électroniques]*

**Oxidation processes at the metal/oxide interface in  $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bilayers deposited by pulsed laser deposition**

N. Viart, **R. Sayed Hassan**, C. Ulhaq-Bouillet, C. Mény, P. Panissod, J.L. Loison, G. Versini, F. Huber, G. Pourroy, J. Verbeeck et G. van Tendeloo

**Acta Materialia, 2006, Vol. 54, Pages 191-196**

Pages 191 à 196 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur : <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2005.08.041>

Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP: [peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr](mailto:peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr)

*[Signalement bibliographique ajouté par : ULP – SICD – Service des thèses électroniques]*

**Structural properties of cobalt ferrite thin films deposited by pulsed laser deposition:  
Effect of the reactive atmosphere**

**R. Sayed Hassan**, N. Viart, C. Ulhaq-Bouillet, J.L. Loison, G. Versini, J.P. Vola, O. Crégut,  
G. Pourroy, D. Muller and D. Chateigner

**Thin Solid Films, 2007, Vol. 515, Pages 2943-2948**

Pages 2943 à 2948:

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur :  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.08.033>

Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP: [peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr](mailto:peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr)



