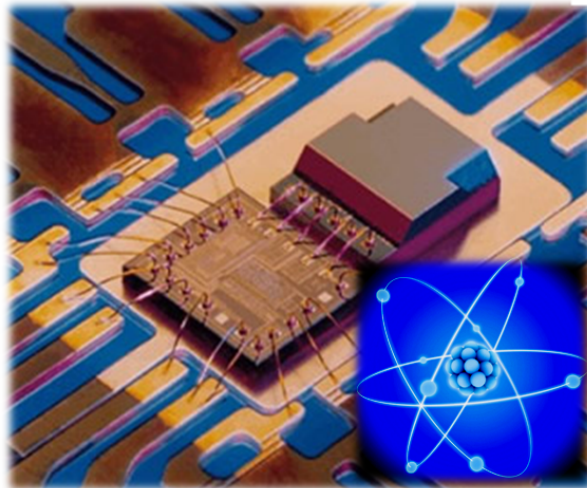




THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Effet magnéto-électrique
dans des nanoparticules d'oxyde de chrome
 Cr_2O_3 contraintes



HAMIEH MOHAMAD

INSTITUT DE PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX DE STRASBOURG

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Effet magnéto-électrique
dans des nanoparticules d'oxyde de chrome
 Cr_2O_3 contraintes

par

HAMIEH MOHAMAD

Soutenue publiquement le 10 Décembre 2013 devant le jury composé de :

David HALLEY	Directeur de thèse
Jean-philippe ATTANE	Rapporteur externe
François MONTAIGNE	Rapporteur externe
Nathalie VIART	Examinatrice interne

Remerciement

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au service de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), au sein du département Magnétismes des Objets Nanostructurés (DMONS). Je remercie tout particulièrement David Halley pour avoir dirigé cette thèse. Je tiens à saluer sa disponibilité et la pertinence des remarques apportées pendant ces trois années, ainsi je remercie Yves Henry de m'avoir enseigné les mesures magnéto-électrique et pour ces conseils qui m'ont soutenue durant ce travail.

Je tiens à remercier les membres du jury de thèse : M. ATTANE Jean-philippe et M. MONTAIGNE François pour avoir accepté le rôle de rapporteur et pour les questions pertinentes qui ont contribué à améliorer la qualité de ce manuscrit. Je remercie M^{me}. VIART Nathalie pour l'examen du manuscrit et VIRET Michel pour avoir accepté l'invitation de participer à la soutenance.

Au sein du département des Surfaces et Interfaces (DSI), je tiens à remercier Wolfgang Weber qui je lui dois un grand respect, où j'ai eu l'occasion de coopérer pour des travaux sur la structuration des diodes Schottky (étude de précession de spin). ces travaux m'ont offert une bonne connaissance dans le domaine des semi-conducteurs et barrière Schottky même s'ils ne sont pas cités dans ce manuscrit.

Au sein du département d'Optique ultrarapide et Nanophotonique (DON), je remercie D.Kokou Dorkenoo et Taupier Grégoire par qui j'ai été introduit dans le monde d'optique non linéaire. Avec leur collaboration j'ai acquis des larges connaissances sur les mécanismes photonique.

Je remercie Jacek Arabski pour son soutien sur le MBE. Hicham Majjad, Romain Bernard pour leurs conseils dans les travaux en salle blanche pour la structuration des jonctions tunnels. je remercie aussi Silvius Colis pour le dépôts des oxydes métalliques pendant la structuration des échantillons.

Je tiens aussi à remercier tous mes amis et mes collègues de travail. Un grand merci pour ma femme Batoul qui m'a soutenue et m'a encouragé dans mon travail, et pour sa belle présence dans ma vie, en espérant que notre premier fils Haidar-Ali qui vient de naître, nous rend la vie merveilleuse.

A la fin, mon père et ma mère ainsi que mes frères et sœurs, je vous remercie énormément pour tout ce que vous m'avez fait et offert en espérant d'avoir en être à la hauteur de vos satisfactions.

Avant et après tous, c'est à notre Dieu que je m'incline pour sa générosité et sa miséricorde, dont je lui demande la permission d'offrir ce travail à notre sauveur attendu qui tiendra la bannière de la vérité et la lumière de la science.

Table des matières

Introduction	1
0.1 Introduction	1
0.2 État de l'art	3
0.3 Les apports de ce travail	4
I Propriétés des matériaux multiferroïques et magnétoélectriques	7
1 Propriétés des matériaux multiferroïques et magnétoélectriques	9
1.1 Ferromagnétisme et ferroélectricité	9
1.2 Matériaux multiferroïques et magnéto-électriques	9
1.2.1 Généralités	9
1.2.1.1 Conditions d'existence	10
1.3 Origine de l'effet magnéto-électrique (M.E)	12
1.3.1 Définition	12
1.3.2 Couplage magnéto-électrique dans le Cr_2O_3	13
1.3.2.1 Structure cristallographique et magnétique du Cr_2O_3	13
1.3.2.2 Susceptibilité M.E dans le Cr_2O_3	14
1.3.2.3 Effet M.E dans le Cr_2O_3 sous champ externe	15
2 Transport tunnel et magnéto-résistance	19
2.1 Physique des jonctions tunnels	19
2.2 Magnéto-résistance tunnel	20
2.2.1 Origine de la magnéto-résistance tunnel	20
2.2.2 Modèle de Julière	21
2.3 Jonction tunnel à base de Fe/MgO/Fe	22
2.3.1 Effet de filtrage dans une jonction Fe/MgO/Fe	23
2.3.1.1 Structure électronique des électrodes	23
2.3.1.2 Rôle de filtrage dans le MgO	24
2.3.1.3 Transmission des états électroniques	25

2.4	Conclusion	26
3	Procédé de fabrication des échantillons	27
3.1	Réalisation des échantillons	27
3.2	Croissance épitaxiale	27
3.2.1	Développement d'une technique de structuration	29
3.2.2	Lithographie optique	30
3.2.3	Gravure ionique	31
3.2.3.1	Spectroscopie Auger	33
3.2.3.2	Définition des jonctions	34
3.2.3.3	Définition des électrodes inférieures	35
3.2.3.4	Isolation par SiO_2	36
3.2.3.5	Métallisation des électrodes supérieurs	38
3.3	Validation du processus	39
3.3.1	Vérification des contacts métalliques	40
3.4	Caractéristiques courant-tension	41
3.4.1	Jonction Fe/MgO/Fe	41
3.4.2	Jonction Pd/MgO-Cr-MgO/Fe	42
3.5	Circuit électrique et micro-soudure	44
4	Résultats expérimentaux	45
4.1	But des mesures	45
4.2	Échantillon (A) à deux électrodes de fer $Fe/MgO : Cr/Fe/MgO$	45
4.2.1	Structure des amas d'oxyde de chrome Cr_2O_3	46
4.2.1.1	Résultats de spectroscopie XAS et XMCD obtenus sur des amas d'oxyde de chrome Cr_2O_3	46
4.2.1.2	Nanoparticules Cr_2O_3 épitaxiées et direction cris- tallographiques	48
4.2.1.3	Contraintes épitaxiales	49
4.3	Mesures magnéto-électriques	50
4.3.1	Magnétorésistance tunnel	50
4.3.2	Modèle de transport tunnel séquentiel	51
4.3.3	Variation du moment magnétique du Cr_2O_3 sous champ électrique	53
4.3.4	Coefficient magnéto-électrique effectif	55
4.3.5	Variation de μ en fonction de la température	56
4.3.6	Nanoparticules Cr_2O_3 super-paraélectriques	57
4.3.7	Mesure de $\mu(t_{Cr})$	60
4.3.8	Conclusion	62
4.4	Echantillon (B) Non-magnétique/$MgO - Cr - MgO/Fe$	63
4.4.1	Mesures électriques avec et sans champ magnétique	63

TABLE DES MATIÈRES

4.4.2	Mesures de $R(H)$	64
4.4.3	Changement de signe en tension de la TMR	67
4.4.4	Variation du moment magnétique du Cr_2O_3 sous champ électrique	68
4.4.5	mesures de $\mu(t_{Cr})$	70
4.4.6	Variation de μ en fonction de la température	71
4.4.7	Mesure de la TMR(V)	71
4.4.8	Conclusion	72
4.5	Échantillon $Ti/MgO/Cr/MgO/Fe$ sur une surface vicinale de MgO	73
4.5.1	Caractéristiques I(V)	73
 II Optique non linéaire (SHG)		75
 5 La génération de la seconde harmonique (SHG)		77
5.1	Généralités de la SHG	77
5.2	Principe de la SHG	77
5.2.1	Matériaux Linéaires	77
5.2.2	Matériaux non-linéaires	78
5.2.2.1	Doublage de fréquence	79
5.2.3	Contribution de la SHG dans le Cr_2O_3	80
 6 Résultat expérimental de la SHG		83
6.1	But des mesures	83
6.2	Préparation des échantillons pour l'optique(N.L)	83
6.2.1	Mesures électriques	85
6.2.1.1	Champ électrique perpendiculaire	85
6.2.1.2	Champ électrique parallèle	87
6.3	Dispositif expérimental	88
6.3.1	Paramétrage du dispositif expérimental	89
6.3.2	Détection du signal	89
6.3.2.1	Rôle de la polarisation incidente	90
6.3.3	Effet d'interfaces sur la SHG	91
6.3.4	Extraction du doublage de fréquence	92
6.4	Variation de la SHG sous champ électrique appliqué perpendiculaire au plan	94
6.4.1	Hystérèse dans la variation de la SHG	96
6.4.2	Variation liée à la présence d'amas	97
6.4.2.1	Effet capacitif	98
6.4.2.2	Création plasmon dans le Cr_2O_3	99

6.4.3	Détermination de la polarisation spontanée	101
6.5	Variation de la SHG sous champ électrique appliqué dans le plan . .	102
6.5.1	Instabilité dans la variation de la SHG	103
6.5.2	Conclusion	104
III	Conclusion et perspectives	105
6.6	Conclusion générale	107
6.7	Perspective	108
6.8	Annexe A	109
6.8.1	Transport avec blocage de coulomb dans une double barrière	109
6.8.2	Coulomb blockade in the chromium oxide clusters [1]	111
6.9	Annexe B	113
6.9.1	Diode Schottky	113
6.9.2	Barrière Schottky	114
6.9.3	Cas de Fe/MgO/Si	115
6.9.3.1	Fabrication de la diode	115
6.9.3.2	Caractéristique I(V)	117
6.9.3.3	Etude magnétique	117
6.9.4	Cas de Fe/Au/MgO/SiC	118
6.9.4.1	Caractéristique I(V) de la diode	118
6.9.4.2	Etude magnétique	120
6.9.5	Cas de Au/Py/MgO/SiC	121
6.9.5.1	Caractéristique I(V) de la diode	121
6.9.5.2	Etude magnétique	122
6.9.5.3	Hauteur de la barrière Schottky	122

Introduction

0.1 Introduction

Le contrôle de l'aimantation d'un matériau par un champ électrique rendrait possible la réalisation de nouveaux dispositifs électroniques. Ce contrôle peut exister dans certains matériaux appelés multiferroïques magnéto-électriques. Ces matériaux multifonctionnels présentent un couplage magnéto-électrique, qui permet de contrôler les propriétés magnétiques des matériaux en appliquant une tension électrique.

Le concept magnéto-électrique remonte à Pierre Curie en 1894 [2]. Il a été ensuite décrit théoriquement par *Landau et Lifshitz* en 1959 dans l'oxyde de chrome Cr_2O_3 [3], comme un couplage linéaire entre les champs électrique et magnétique (par exemple une aimantation apparaît proportionnellement au champ électrique appliqué). En 1960, *Astrov* a observé cet effet dans les cristaux de Cr_2O_3 [4, 5, 6]. Par la suite il a été observé dans d'autres matériaux possédant des groupes de symétrie permettant cet effet.

Dans les matériaux magnéto-électriques l'application d'un champ électrique induit un moment magnétique et réciproquement l'application d'un champ magnétique induit un moment électrique, ce que nous appelons effet magnéto-électrique. Ces matériaux suscitent actuellement un intérêt considérable car ils ouvrent de nouvelles perspectives en termes de dispositifs de mémoire magnéto-électrique (ME-RAM). À l'heure actuelle, le développement des ME-RAM semble être limité par la rareté des matériaux magnéto-électriques et plus encore par la rareté des matériaux magnéto-électriques présentant un ordre magnétique à température ambiante.

Un matériau multiferroïque est un matériau qui est à la fois ferroélectrique (polarisation spontanée) et ferromagnétique (aimantation spontanée) ou ferroélastique (présentent une déformation sous une contrainte mécanique). Il peut être construit en combinant un matériau ferroélectrique avec un matériau ferromagnétique dans un même dispositif [7]. Ils sont peut fréquents à cause de la difficulté

de combiner ces différentes propriétés physique. Ces matériaux multiferroïques sont magnéto-électriques s'ils possèdent un couplage entre la ferromagnétisme et la ferroélectricité. Ce couplage magnéto-électrique peut se faire via les contraintes comme dans les petites structures épitaxiales, qui joues un rôle crucial dans l'augmentation des coefficients magnéto-électriques [8, 9].

Certains travaux récents sur les multiferroïques (ferromagnétique -ferroélectrique, mais sans couplage magnéto-électrique) comme le $BiLaMnO_3$ (voir Fig.1) ont ouvert la voie à la nouvelle technologie des mémoires qui permet l'étude de l'effet magnéto-électrique mais aussi d'élaborer des nouveaux dispositifs d'une mémoire magnéto-électrique (ME-RAM). Cependant, le désavantage de ce systèmes reste sa température de Curie ferromagnétique trop basse $T_c = 100K$. Par ailleurs, certain matériaux sont magnéto-électriques (M.E) mais pas multiferroïques (ni ferromagnétique, ni ferroélectrique), comme l'oxide de chrome anti-ferromagnétique (M.E) en dessous de sa température de Néel, $T_N = 307K$ proche de la température ambiante (voir fig.1).

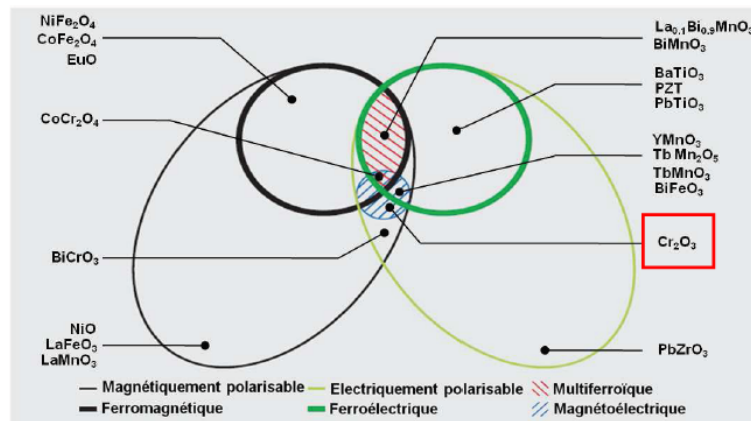


FIGURE 1 – La correspondance entre les différents types de matériaux magnétiques et électrique, d'après [10]

Dans cette thèse, nous avons montré que la formation d'amas nanométriques d'oxyde de chrome immergés dans une barrière tunnel de MgO, permettait d'améliorer d'une façon spectaculaire leurs propriétés magnéto-électriques via la contrainte. Nous fournissons des preuves de la présence de l'aimantation spontanée et de la polarisation électrique dans ces particules, qui se comportent comme un super-paramagnétique et super-paraélectrique. Nous montrons donc que la diminution de la taille d'amas de chrome contraints conduit à l'apparition d'une phase multi-

0.2 État de l'art

ferroïques Cr_2O_3 avec un moment magnétique et une polarisation électrique spontanée. Le moment magnétique peut être contrôlé par un champ électrique par un effet magnéto-électrique géant dans ces amas avec des coefficients ME qui dépassent les termes linéaires dans Cr_2O_3 massif. Cela illustre que des contraintes épitaxiales dans des amas manométriques de taille réduite, crée un nouveau matériau magnéto-électrique ouvrant la possibilité d'utiliser un champ électrique pour orienter l'aimantation du matériau.

0.2 État de l'art

Jusqu'à nos jours, la possibilité de contrôler la norme de l'aimantation par un champ électrique externe n'est pas encore démontrée expérimentalement. Il a été proposé un dispositif de stockage d'information qui envisage le fonctionnement d'une mémoire magnéto-électrique (ME-RAM) comme sur la figure (2) : Écrire une information électriquement en utilisant le couplage magnéto-électrique pour faciliter l'écriture, et la lire par la mesure de la magnéto-résistance tunnel en utilisant un stockage binaire magnétique (par les deux états d'aimantation).

Dans la figure (2), l'application d'un champs magnétique sur le système permet de maintenir l'aimantation de la couche ferromagnétique FM_1 suivant la direction de ce champ en permanence. L'application d'une tension électrique entre la couche FM_2 et l'électrode métallique (M) permet de polariser la couche magnéto-électrique anti-ferromagnétique d'oxyde de chrome.

Le couplage existant entre les propriétés électrique et magnétique dans la couche d'insertion Cr_2O_3 permet un contrôle de l'aimantation par un champ électrique. Ceci autorise une combinaison des avantages RAM ferroélectrique ($FeRAM$: Ferroelectric Random Access Memories) et RAM magnétique ($MRAM$: Magnetic Random Access Memories) et détermine une nouvelle mémoire magnéto-électrique (ME-RAM)[11].

Ce type de mémoire n'est pas encore produit mais un travail récent par Xi Chen et Andreas Hochstrat en 2006 a observé un contrôle de l'aimantation par un champ électrique d'une fine couche ferromagnétique de Cobalt via l'effet magnéto-électrique linéaire dans l'oxyde de chrome anti-ferromagnétique Cr_2O_3 [12][13].

Dans le cas où les paramètres d'ordre magnétique et électrique sont indépendants, on pourrait envisager de stocker l'information sur des bits à 4 états : deux états de polarisation électrique plus deux états d'aimantation [14].

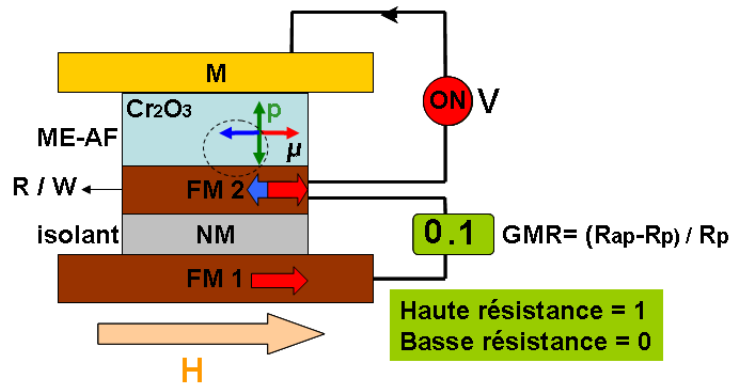


FIGURE 2 – Principe d'une MERAM. Le champ magnétique et l'aimantation de la couche ferromagnétique épaisse (FM_1) restent parallèles en permanence. Pour écrire, une tension électrique est appliquée entre (R/W) et l'électrode métallique (M). L'information ('0' ou '1') est stockée dans la structure de domaine anti-ferromagnétique de la couche ME-AF de Cr_2O_3 qui joue le rôle de mémoire, et qui contrôle l'aimantation de la multicouche ferromagnétique (FM_2) parallèle ou antiparallèle à celle de (FM_1). Les données sont lues, tout comme dans une RAM magnétique, en mesurant la magnétorésistance géante de valeur basse ('0') ou élevée ('1') respectivement entre la couche (R/W), une couche non magnétique isolante (NM) et l'électrode (FM_1) [12, 13, 11].

Le Cr_2O_3 dans le dispositif montré sur la figure (2) joue le rôle de mémoire et contrôle l'aimantation de la multicouche ferromagnétique FM_2 (parallèle ou antiparallèle) à celle du FM_1 . Ce type de mémoire a été baptisé MERAM (Magnetoelectric random access memory) et permettrait d'allier les avantages des MRAM et Fe-RAM [7].

0.3 Les apports de ce travail

Dans la première partie de cette thèse nous présentons une introduction aux matériaux multiferroïques avec leurs propriétés physiques puis nous expliquons l'effet magnéto-électrique et le cas particulier de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Le deuxième chapitre porte sur la physique des jonctions tunnels magnétiques (JTMs) et la magnétorésistance tunnel dans le système Fe/MgO/Fe.

Dans le troisième chapitre nous décrivons le processus de la structuration expérimental des JTMs par la lithographie optique et la gravure ionique. Les résultats

0.3 *Les apports de ce travail*

expérimentaux sont expliqués dans le quatrième chapitre de cette partie.

La deuxième partie rend compte des mesures d'optique non linéaire (génération de la seconde harmonique SHG). Nous expliquons la méthode de la SHG pour étudier la polarisation dans l'oxyde de chrome à la température ambiante. Puis nous présentons les mesures obtenues pour la variation de la SHG en fonction du champ électrique appliqué sur les amas de Cr_2O_3 .

TABLE DES MATIÈRES

Première partie

Propriétés des matériaux
multiferroïques et
magnétoélectriques

Chapitre 1

Propriétés des matériaux multiferroïques et magnétoélectriques

1.1 Ferromagnétisme et ferroélectricité

La caractéristique des matériaux ferroélectriques est la présence d'une polarisation électrique rémanente qu'il est possible de renverser par application d'un champ électrique. Ces matériaux sont également piézoélectriques (apparition de charges de surface sous contrainte mécanique) [15, 16]. Ces propriétés trouvent de nombreuses applications comme les capteurs et les mémoires non volatiles. D'autres part les matériaux ferromagnétiques, qui présentent une aimantation rémanente que l'on peut contrôler par un champ magnétique, sont largement utilisés pour le stockage de données et sont à la base d'une nouvelle électronique : l'électronique de spin qui est une thématique en plein développement.

1.2 Matériaux multiferroïques et magnéto-électriques

1.2.1 Généralités

Lorsqu'au moins deux des ordres ferroélectriques (FE), ferromagnétique (FM) ou ferroélastique coexistent dans la même phase d'un matériau, on parle d'un matériau multiferroïque. La classification des états ferroïques est basée sur la brisure des symétries suivantes : l'inversion spatiale et le renversement du temps.

1.2.1.1 Conditions d'existence

Peu de groupes de symétrie autorisent la coexistence des ordres ferromagnétiques et ferroélectriques dans un même matériau. Certaines structures comme les perovskites ne restent pas inchangées sous une opération de symétrie d'inversion spatiale. La polarisation électrique qui caractérise la ferroélectricité montrée dans le tableau ci-dessous [17] change de signe sous une opération de symétrie spatiale tandis que pour la ferromagnétisme, l'aimantation reste inchangée. Cependant l'existence de ces deux propriétés dans les multiferroïques implique que le produit de la polarisation électrique et l'aimantation change sous une opération de symétrie. Comme par exemple dans une structure de rhomboèdre, les états anti-ferromagnétique des ions sont disposés d'une façon qui brise la symétrie d'inversion, cette brisure autorise l'existence des multiferroïques [18].

	symétrie d'inversion	Spatiale (S)	Temporelle (T)
Ferromagnétique		OUI	NON
Ferroélectrique		NON	OUI
Multiferroïques(ME)		NON	NON

La recherche de nouveaux matériaux multiferroïques dans lesquels ces phénomènes non seulement coexistent, mais sont également liés par le couplage magnéto-électrique (voir Fig.1.1) est d'une grande importance technologique et fondamentale.

La figure (1.1) montre le couplage magnéto-électrique qui relie la polarisation électrique et l'aimantation. Le couplage piézoélectrique qui couple la polarisation électrique et le tenseur des déformations. L'effet magnétostrictif relie l'aimantation et le tenseur des déformations.

1.2 Matériaux multiferroïques et magnéto-électriques

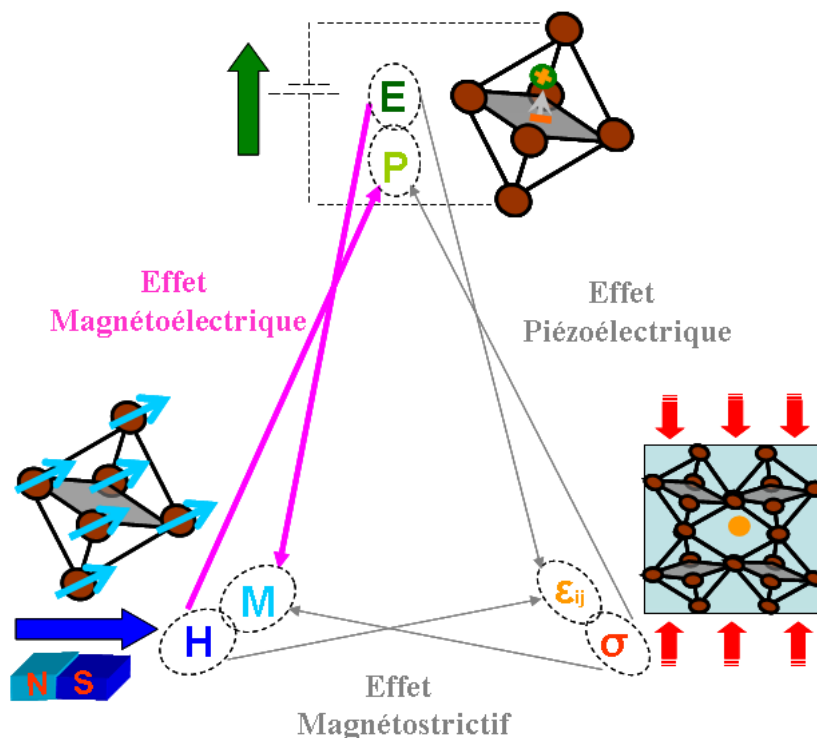


FIGURE 1.1 – Relation entre les différentes propriétés et les grandeurs physiques associées. La polarisation P (contrôlée par un champ électrique E) est liée à l'aimantation M (contrôlée par un champ magnétique H) par le couplage magnéto-électrique. La contrainte σ contrôle la déformation ϵ_{ij} . Cette dernière est liée à l'aimantation via la magnétostriction et est liée à la polarisation via l'interaction piézoélectrique.

Ces matériaux sont appelés multiferroïques magnéto-électriques. Ils possèdent non seulement les propriétés inhérentes à chacun des ordres mais grâce au couplage, il devient aussi possible d'imaginer de contrôler une aimantation par un champ électrique ou inversement de renverser une polarisation par un champ magnétique. Durant ces cinq dernières années, l'intérêt pour ces matériaux multifonctionnels s'est accru afin d'obtenir un matériau présentant des propriétés couplées à température ambiante.

1.3 Origine de l'effet magnéto-électrique (M.E)

1.3.1 Définition

Le couplage magnéto-électrique traduit l'influence d'un champ électrique sur l'aimantation et celle d'un champ magnétique sur la polarisation d'un matériau. Il peut exister dans certains matériaux indiqués précédemment dans la figures (1). Ce couplage est décrit dans l'expression de l'énergie libre F du système sous l'action d'un champ magnétique et électrique [19, 3][20] soit :

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{\beta_{ijk}}{2} E_i H_j H_k - \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_j E_j E_k \quad (1.1)$$

Où \vec{E} et \vec{H} sont le champ électrique et magnétique respectivement, P_i^S et M_i^S la polarisation et l'aimantation spontanées, ϵ et μ les susceptibilités électrique et magnétique. α est le tenseur magnéto-électrique linéaire. β et γ correspondent au coefficient magnéto-électrique d'ordre plus élevé. De cette équation, on peut obtenir l'expression de la polarisation $P_i(H_j)$ et de l'aimantation $M_j(E_i)$, Soit :

$$P_i(H_j) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots \quad (1.2)$$

$$\mu_0 M_i(E_i) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \quad (1.3)$$

Le tenseur magnéto-électrique linéaire α est défini d'après [3] par :

$$P_i = \alpha_{ij} H_j \quad (1.4)$$

$$M_j = \alpha_{ij} E_j \quad (1.5)$$

1.3 Origine de l'effet magnéto-électrique (M.E)

Ce tenseur α_{ij} de susceptibilité M.E décrit l'effet magnéto-électrique linéaire d'un cristal donné. Il est de rang deux et invariant selon les opération de symétrie de groupe magnétique auquel appartient le cristal. De plus, la réponse magnéto-électrique linéaire du matériaux est limitée par le produit des valeurs des susceptibilités magnétique et électrique d'après [21] :

$$\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_{ij} \mu_{ij} \quad (1.6)$$

Ainsi un fort couplage M.E linéaire est attendu dans des composés avec une forte susceptibilité, c'est-à-dire, dans des composés simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques.

1.3.2 Couplage magnéto-électrique dans le Cr_2O_3

1.3.2.1 Structure cristallographique et magnétique du Cr_2O_3

L'oxyde de Chrome Cr_2O_3 est dans la structure corundon. Il cristallise dans une configuration centrosymétrique de groupe ponctuels $\bar{3}m$ (voir figure 1.2-B). Les quatres ions de chrome Cr^{3+} sont disposés sur l'axe ternaire du rhomboèdre (carré étiré suivant la diagonale "c" [111]) montré sur la figure (1.2-C). Les axes (a_1, a_2, a_3) et les angles montrés sur la figure sont tirés de la référence [22], l'axe "c" est définie par $c = a_1 + a_2 + a_3$. La cellule élémentaire rhomboédrique du $\alpha - Cr_2O_3$ est définie par les paramètres de maille $a = 5.35\text{Å}$ et $\alpha = 55.12^\circ$ [23], ainsi que $C = 13.5\text{Å}$ d'après [24].

Les sites B_1, A_1, B_2 et A_2 des ions Cr^{3+} possèdent un spin *down*, *up*, *down* et *up* respectivement entourés par des octaèdre d'oxygène distordus. La symétrie d'espace magnétique pour cette configuration est de groupe $\bar{3}m$. Dans cette configuration le Cr_2O_3 est non centrosymétrique et anti-ferromagnétique au dessous de la température de Néel, $T_N=307\text{K}$. Au-delà de cette température la configuration devient para-magnétique [25].

Une contrainte mécanique ou thermique provoque une déformation de la structure cristallographique du composé et donc modifie ses propriétés physiques. Dans le cas du Cr_2O_3 , cette deformation provoque la rotation des octaèdres, l'angle de la liaison Cr-O-Cr est alors modifié et varie en fonction du sens de la contrainte. Cet effet peut induire une polarisation électrique qui peut être contrôlée par un champ externe.

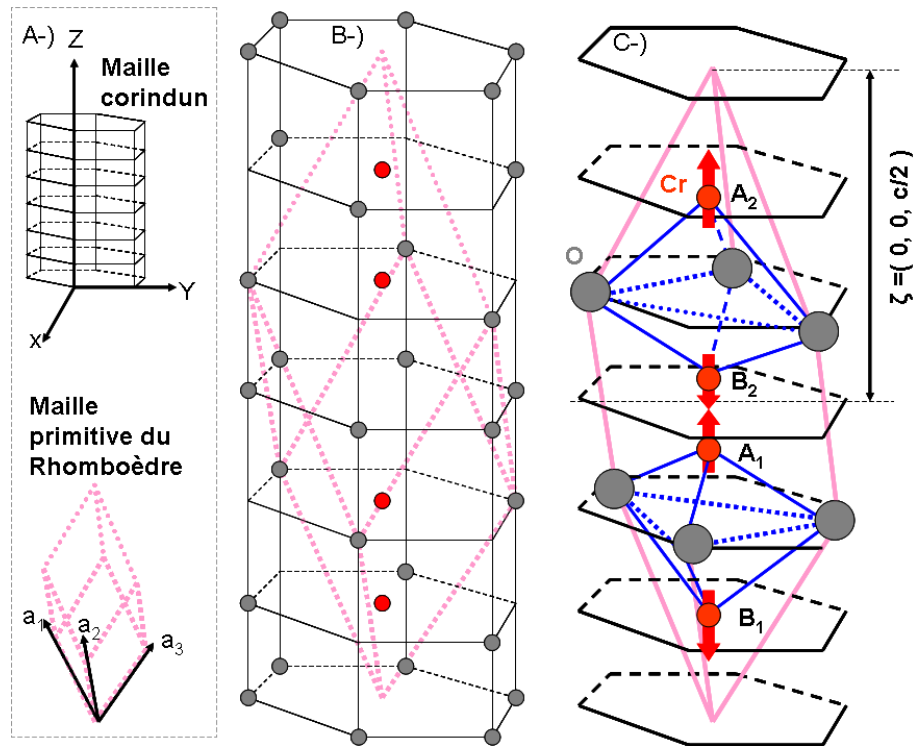


FIGURE 1.2 – A-) Structure cristallographique du Cr_2O_3 . B-) Les atomes d'oxygène sont représentés en gris, la maille élémentaire du rhomboèdre est montrée en rose. C-) Structure magnétique au dessous de la température de Néel : En rouge les ions Cr^{3+} suivant l'axe ternaire du rhomboèdre. Le plan (YZ) correspond au plan miroir. L'origine entre A_1 et B_2 est le centre d'inversion. Les flèches rouges indiquent les direction des spin des ions Cr^{3+} dans l'ordre anti ferromagnétique.

1.3.2.2 Susceptibilité M.E dans le Cr_2O_3

Depuis que Pierre Curie a mentionné la possibilité d'existance d'un couplage magnéto-électrique dans un matériau, le nombre des matériaux M.E est resté limité et le contrôle de l'aimantation sous champ électrique reste à démontrer. Cet effet prédit dans le Cr_2O_3 par Dzyaloshinski est linéaire [26]. Les premières mesures expérimentales de ce couplage sont dues à Astrov [4] et Franken [27]. La figure (1.3) présente la dépendance en température du couplage magnéto-électrique linéaire mesuré sous l'application d'un champ électrique le long de l'axe ternaire "c" du Cr_2O_3 .

La valeur de la susceptibilité magnéto-électrique dans l'oxyde de chrome anti-ferromagnétique et para-électrique reste faible. Même sous l'application d'un fort

1.3 Origine de l'effet magnéto-électrique (M.E)

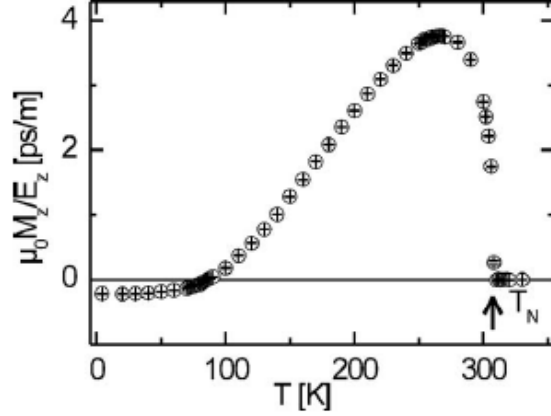


FIGURE 1.3 – Mesure de la composante du tenseur magnéto-électrique linéaire α_{\parallel} sous un champ électrique appliqué le long de l'axe ternaire "c" du Cr_2O_3 en présence d'un champ magnétique ($\mu_0 H = 0,6T$) et d'un champ électrique de $E = 33kV/m$ d'après [4].

champ électrique, le changement de l'aimantation ne dépasse pas les $10^{-3} \mu_B$ par atome du chrome. Ce coefficient linéaire a été évalué par Folen [28, 19, 4] et possède une valeur de ($\alpha \sim 10^{-12} s/m$). α est défini comme :

$$\alpha_{ij} = \frac{\delta M_i}{\delta E_j} \quad (1.7)$$

1.3.2.3 Effet M.E dans le Cr_2O_3 sous champ externe

Sans champ magnétique externe les spins des quatres ions Cr^{3+} sont alignés le long de l'axe du rhomboèdre (Z) dans des direction opposé. Dans cette configuration l'ordre anti-ferromagnétique rend l'oxyde de chrome non-centrosymétrique magnétiquement [29](montré dans la figure 1.4). La symétrie magnétique de Cr_2O_3 est telle que le tenseur de l'effet magnétoélectrique linéaire a des composantes exclusivement diagonales.

Le groupe d'espace magnétique change en fonction du champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe c du Cr_2O_3 . Sous champ magnétique appliqué $H < H_{C_2} = 5.8T$, le tenseur de l'effet magnéto-électrique linéaire est diagonal. Les composantes diagonales de ce tenseur de Cr_2O_3 en poudre sont décrites par Shtrikman [26] en appliquant un champ électrique et magnétique parallèle à (Z). Dans ce cas ($H_x = H_y = E_x = E_y = 0$) et le tenseur magnéto-électrique est alors :

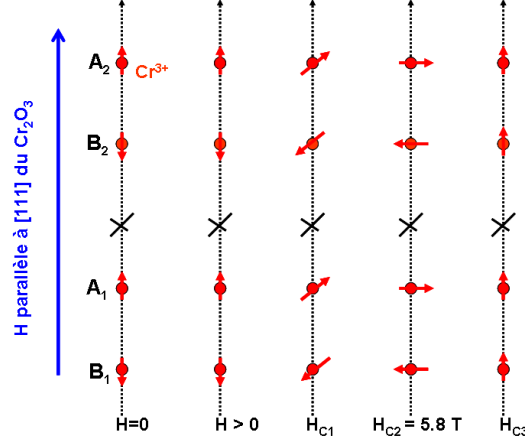


FIGURE 1.4 – *Changement de la symétrie d'espace pour l'ordre magnétique du Cr_2O_3 sous fort champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe c . H_{C_1} , H_{C_2} et H_{C_3} sont les champs coercitifs pour le retournement des moment de spin des ions Cr^{3+} d'après [29].*

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Pour un fort champ magnétique de valeur $H_{C_2} = 5.8T$ (voir la fig 1.4), les spins de Cr^{3+} basculent (*spin flop*) de l'axe du rhomboèdre (Z) vers le plan (XY), soit dans la direction de (X) ou celle de (Y), mais aussi suivant ρ entre ces deux derniers axes. Dans chaqu'un de ces cas la symétrie magnétique est différente [30]. Le coefficient magnéto-électrique suivant l'axe binaire (X) est alors :

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & 0 & 0 \\ \alpha_{31} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Cependant cet effet s'écrit suivant (Y) dans le plan :

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ 0 & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

Lorsque le champ magnétique appliqué dépasse la valeur du H_{C_2} les spins reviennent suivant l'axe du rhomboèdre (Z). Un couplage magnéto-électrique linéaire est alors permis, caractérisé par un tenseur magnéto-électrique diagonal.

1.3 Origine de l'effet magnéto-électrique (M.E)

Sous l'effet du champ électrique certains ions Cr^{3+} (noté $A_{1,2}$ sur la figure 1.5) se rapprochent des triangles formés par les atomes d'oxygène dans la structure alors que d'autres (noté $B_{1,2}$ sur la figure 1.5) s'en éloignent. Ces déplacements brisent la compensation des deux sous réseaux ferromagnétiques, introduisant une aimantation macroscopique.

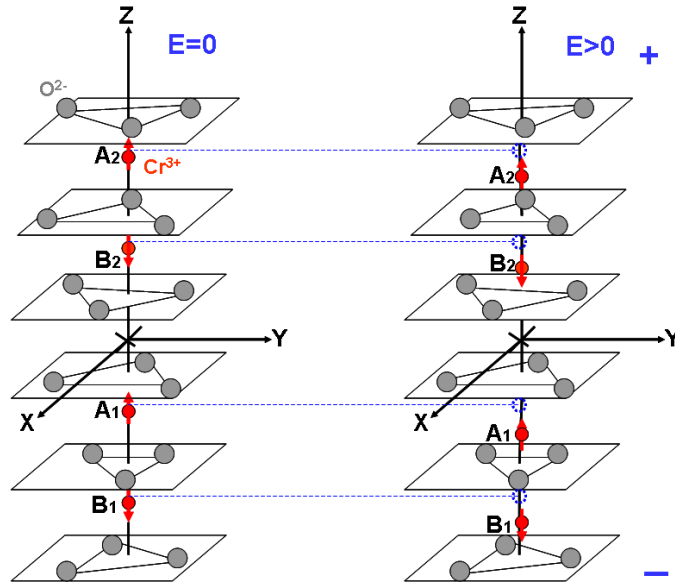


FIGURE 1.5 – Le déplacement des ions Cr^{3+} sous champ électrique montre que les ions $A_{1,2}$ se rapprochent de petit triangle d'oxygène O^{2-} , tandis que les ions $B_{1,2}$ s'en éloignent. Cela brise l'équivalence anti-ferromagnétique des sous réseaux Cr^{3+} et introduit une aimantation.

Ce déplacement d'ions induit alors une déformation de la structure rhomboédrique de Cr_2O_3 et les octaèdres d'oxygène sont alors modifiés. Ainsi les barycentres des charges positives et négatives ne sont plus confondus et une polarisation spontanée P_s peut apparaître dans la direction de "c".

CHAPITRE 1 : *Propriétés des matériaux multiferroïques et magnétoélectriques*

Chapitre 2

Transport tunnel et magnétorésistance

2.1 Physique des jonctions tunnels

Une jonction tunnel magnétique est constituée de deux couches ferromagnétiques d'aimantation (M_1, M_2) et de champ coercitif différent séparées par une fine couche isolante non magnétique telle que le courant peut la traverser par effet tunnel.

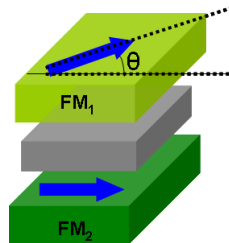


FIGURE 2.1 – Représentation schématique d'une jonction tunnel magnétique.

Selon l'orientation de l'aimantation des deux couches (M_1, M_2), le courant tunnel est élevé ou faible. Cette dépendance de la transmission du courant est due au changement de la résistance qui est directement liée à l'orientation relative de l'aimantation des deux couches ferromagnétique :

$$R = R_0 + \Delta R \cos \theta \quad \theta = (\vec{M}_1, \vec{M}_2) = f(H) \quad (2.1)$$

Où $R_0 = (R_P + R_{AP})/2$ est la résistance moyenne de la JTM, θ représente l'angle des aimantations qui varie en fonction du champ magnétique appliqué et

$\Delta R = (R_P - R_{AP})$ indique la variation de la résistance entre deux configurations parallèle et antiparallèle.

2.2 Magnétorésistance tunnel

2.2.1 Origine de la magnétorésistance tunnel

La figure (2.2) montre les densités d'état $\rho^{\uparrow\downarrow}$ pour les populations de spin *up* et *down* de deux couches ferromagnétiques MF_1 et MF_2 . Sous l'application d'une tension électrique entre les électrodes ferromagnétiques un décalage d'énergie eV du niveau de Fermi se produit entre les structures de bande. Les électrons autour du niveau de Fermi avec une densité $E_F < \rho^{\uparrow\downarrow} < E_F - eV$ vont passer la barrière par effet tunnel et occuper les états disponibles de la couche FM_2 .

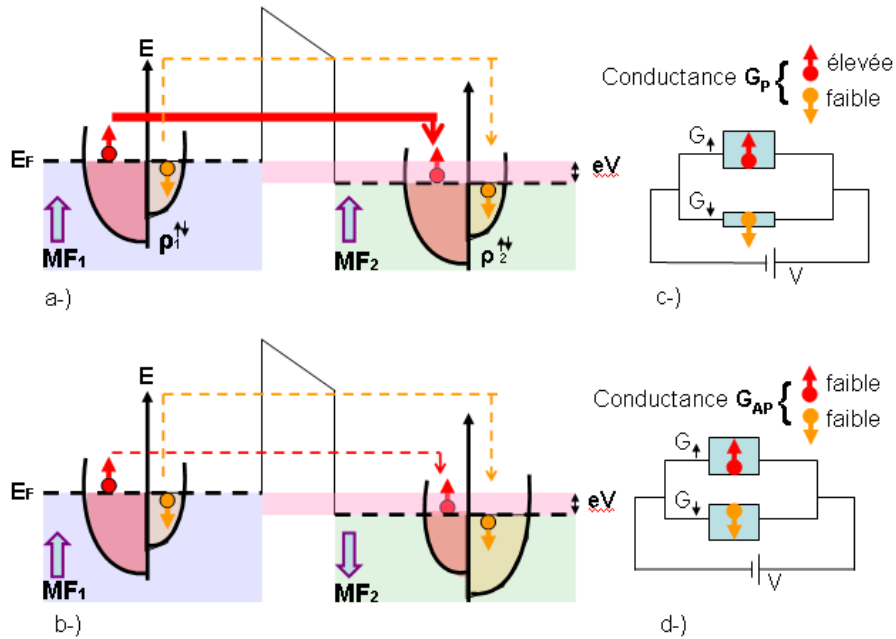


FIGURE 2.2 – $\rho_1^{\uparrow\downarrow}, \rho_2^{\uparrow\downarrow}$ représentent les densités d'états (rouge et jaune) des spin *up* et *down* de deux couches ferromagnétique MF_1 et MF_2 respectivement. La somme en parallèle de deux conductance G_P et G_{AP} donne la conductance G_{Tot} totale de la jonction tunnel magnétique.

Dans une configuration d'aimantation parallèle de MF_1 et MF_2 la conductance G_P est dominée par les spins *up* majoritaires des densités d'états ρ^{\uparrow} . D'où

2.2 Magnéto-résistance tunnel

une faible résistance R_P avec un fort courant tunnel porté majoritairement par les spins up.

Dans une configuration antiparallèle des aimantation FM_1-FM_2 la conductance G_{AP} est équivalente pour les spins up et down des densités d'états $\rho^{\uparrow\downarrow}$ avec un faible courant tunnel et une forte résistance R_{AP} .

La magnéto-résistance tunnel est donnée par :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} \quad (2.2)$$

Cette TMR peut être reliée à la polarisation en spin des deux couches ferromagnétique de chaque côté de l'isolant par le modèle de Jullière.

2.2.2 Modèle de Jullière

En 1975 Jullière a considéré que la TMR pourrait être définie en fonction de la polarisation en spin des deux couches ferromagnétique. La conductance à faible tension est calculée en supposant que le spin des électrons est conservé dans le transport par effet tunnel. Il existe pour chacune des deux directions de spin *up* et *down* une certaine densité d'états ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} et la conductance tunnel se fait selon deux canaux de spin *up* et *down*.

La conductance du système dans un état d'aimantation donné est proportionnelle au produit des densités d'états participant au transport tunnel dans chacune des électrodes :

$$\begin{aligned} G_P &= \rho_1^{\uparrow} * \rho_2^{\uparrow} + \rho_1^{\downarrow} * \rho_2^{\downarrow} \\ G_{AP} &= \rho_1^{\uparrow} * \rho_2^{\downarrow} + \rho_1^{\downarrow} * \rho_2^{\uparrow} \end{aligned} \quad (2.3)$$

En reprenant la définition de la polarisation en spin d'un métal ferromagnétique :

$$P_i = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} \quad i = 1, 2 \quad (2.4)$$

La magnéto-résistance tunnel est alors :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (2.5)$$

Ce modèle simple relie directement l'amplitude de la TMR mesurée, à la polarisation en spin des électrodes ferromagnétiques. Le spin de l'électron est conservé

lors du transport tunnel et pour une orientation de spin, la conductance est proportionnelle aux densités d'états de chaque électrode ferromagnétique.

2.3 Jonction tunnel à base de Fe/MgO/Fe

La jonction tunnel magnétique Fe/MgO/Fe est utilisée dans notre travail comme base pour l'étude du transport électrique. Il est indispensable de comprendre les différents mécanismes qui expliquent ce transport polarisé en spin. Comme vu dans le modèle de Jullière, la TMR est liée directement à la densité d'état des électrodes ferromagnétique dans une jonction tunnel [31, 32]. Cependant, MacLaren [33] soulignent la nécessité de prendre en compte les structures électroniques des électrodes de fer et de la barrière MgO résolues suivant l'orientation cristallographique du système.

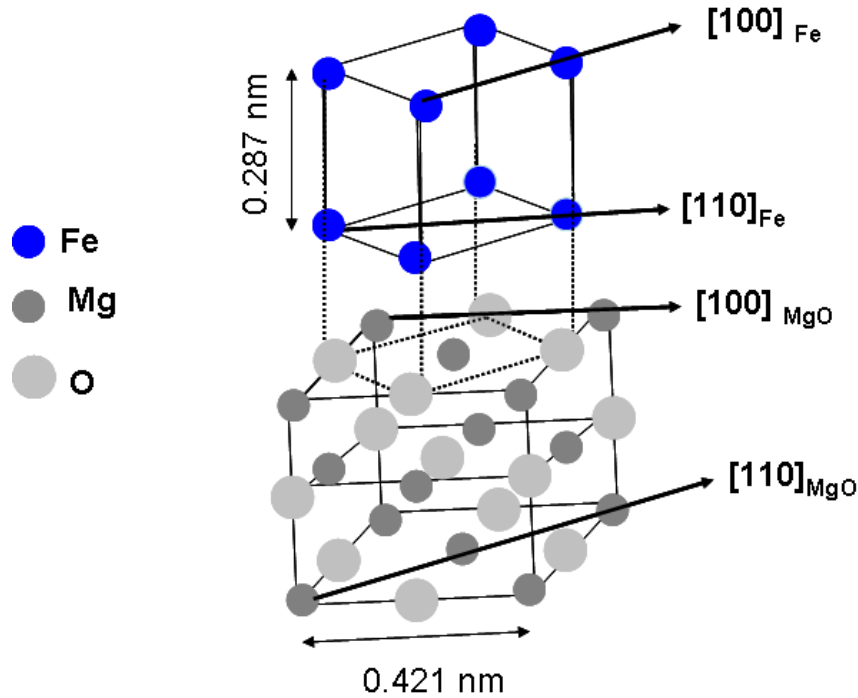


FIGURE 2.3 – *Structure d'épitaxie de l'empilement avec la relation $Fe(001)[110]||MgO(001)[100]$.*

Le fer s'épitaxie sur le MgO suivant la relation $Fe(001)||MgO(001)$ et cristallise dans une structure cubique centré (bcc) (voir Fig.2.3) : Les deux axes $[100]_{Fe}$ de

2.3 Jonction tunnel à base de Fe/MgO/Fe

fer et $[100]_{MgO}$ de MgO forment un angle de 45° . Dans cette structure le Fe favorise un transport perpendiculaire au plan (001) de la maille cubique avec un vecteur d'onde transverse $k_{\perp} = 0$, cette direction nommée Δ correspond à la ligne de haute symétrie $\Gamma - H$ dans la structure de bandes du Fe (bcc)[34].

2.3.1 Effet de filtrage dans une jonction Fe/MgO/Fe

2.3.1.1 Structure électronique des électrodes

Dans une électrode de Fer, des états électroniques de différentes symétries coexistent au niveau de Fermi. Ceci provient de l'hybridation d'orbitales atomiques de différents types ($s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$).

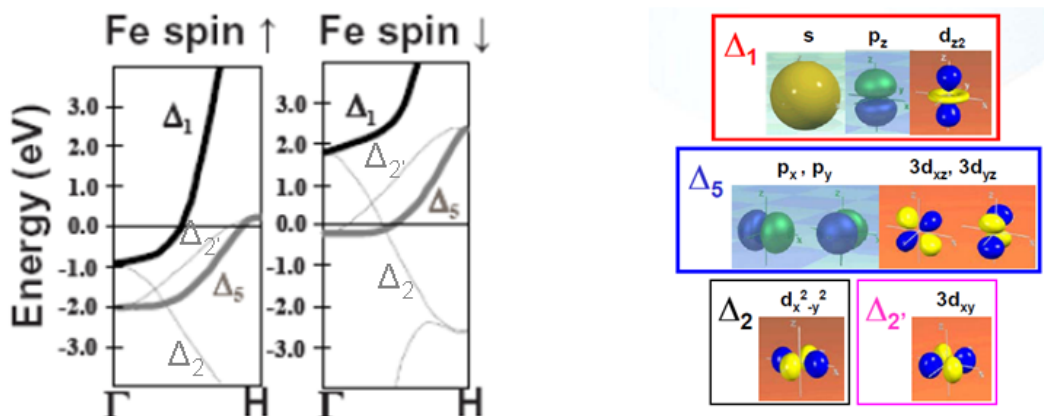


FIGURE 2.4 – À gauche, structure de bandes des électrons du fer de spin up et down au niveau de Fermi, d'après [35]. À droite, représentation des états de symétrie, d'après [33].

Les notations Δ_i montrés dans la figure(2.4) caractérisent la symétrie des bandes électroniques de Fer et sont issues de la théorie des groupes. Chaque représentation Δ_i est une combinaison linéaire d'orbitales qui reste invariante sous toutes opérations de symétries Δ_i . Dans une électrode de Fe orientée (100), au niveau de Fermi les états électroniques des porteurs majoritaires de spin *up* suivant la direction [001] sont de type $\Delta_1(s, p_z, d_{z^2})$, $\Delta_2'(d_{xy})$ ou $\Delta_5(p_x, p_y, d_{xy}, d_{yz})$. Les porteurs minoritaires de spin *down* sont de type $\Delta_2(d_{x^2-y^2})$, $\Delta_2'(d_{xy})$ ou $\Delta_5(p_x, p_y, d_{xy}, d_{yz})$ [33, 35, 36, 37].

2.3.1.2 Rôle de filtrage dans le MgO

La figure (2.5) montre l'évolution de la TMR dans une jonction tunnel épitaxiée pour les deux barrières isolante MgO et Al_2O_3 au cours de ces dernières années. Des travaux effectués récemment montrent une valeur très importante de la TMR à la température ambiante dans ces système [38, 39]. En 2007 Ikeda a pu obtenir 472% de la TMR sur une jonction contenant des électrodes de CoFeB [40].

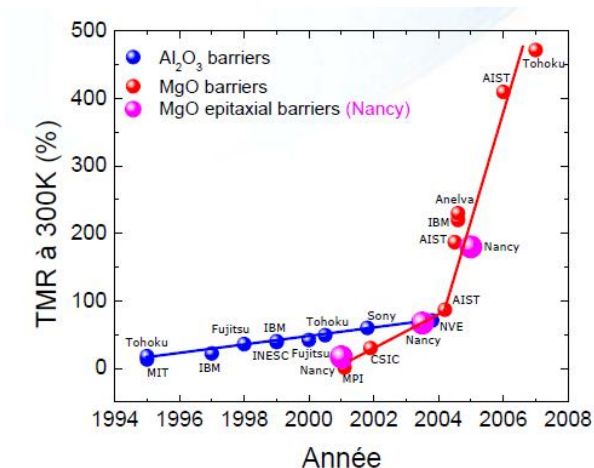


FIGURE 2.5 – *Evolution de la TMR au cours de ces dernières années. D'après [33].*

La probabilité de passage par effet tunnel des symétries fonction de Bloch à travers la barrière MgO dépend du vecteur d'onde k_{\parallel} dans la barrière et de l'épaisseur d du MgO :

$$T \sim \exp(-2kd) \quad (2.6)$$

Les vecteurs d'onde des états de différentes symétries sont modulés par le nombre de noeuds de la fonction d'onde dans le plan (x,y), et l'analyse de la structure de bande du MgO en $k_{\parallel}=0$ correspondant au plus faible taux d'atténuation. Notons que les états (s) qui ne présentent pas de noeuds (voir Fig.2.4) dans le plan (x,y) auront le taux d'atténuation le plus faible, suivront les états p puis d ($k^{\Delta_1} < k^{\Delta_5} \ll k^{\Delta_2, \Delta_2'}$). Dans ce type des jonctions, le transport est régi par la propagation des états de symétrie Δ_1 présents au niveau de Fermi dans la structure de bandes des spins majoritaires et absents dans celle des spins minoritaires. Pour une forte épaisseur du MgO, c'est la symétrie Δ_1 qui domine le transport dans la barrière tunnel MgO [41].

2.3 Jonction tunnel à base de Fe/MgO/Fe

2.3.1.3 Transmission des états électroniques

La probabilité de transmission de chaque état électronique à travers les tranches Fe/MgO/Fe est donnée dans la figure la figure(2.6). Ces calculs montrent que le taux d'atténuation de Δ_1 est le plus faible suivie de Δ_5 , Δ_2 , Δ_2' , successivement.

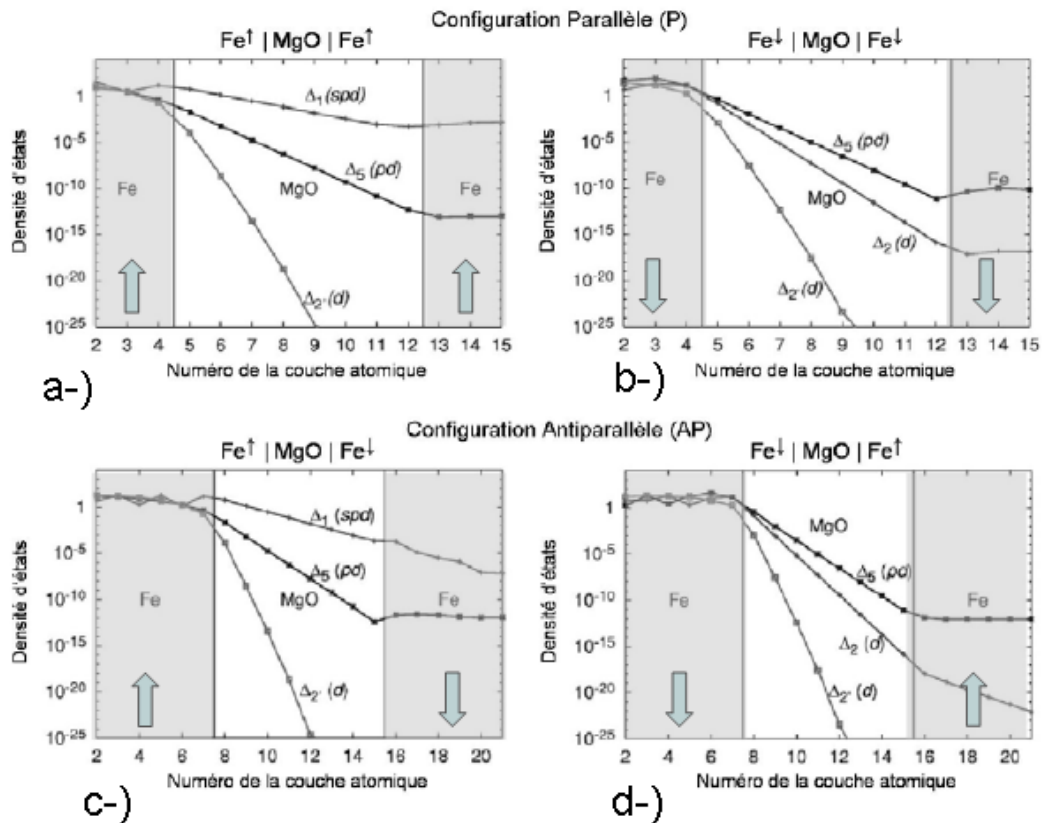


FIGURE 2.6 – Densité d'état tunnel pour chaque symétrie Δ_i des états de Bloch pour le système Fe/MgO/Fe en deux configuration parallèle (2.6-a,b) et antiparallèle (2.6-c,d) pour les spins majoritaires et minoritaires [38].

Les états de symétrie Δ_1 au niveau de Fermi de fer existent seulement pour les spins majoritaires comme montré dans la figure (2.6-a et c). Il domine ainsi le transport tunnel avec un faible taux d'atténuation. Ces états polarisés en spin sont à l'origine de la forte TMR dans les jonctions Fe/MgO/Fe. Par ailleurs, les autres états de symétries sont atténués en traversant la barrière tunnel et le

courant de spin majoritaire Δ_1 transmis est bien supérieur au courant minoritaire montré dans la figure (2.6-b et d).

2.4 Conclusion

Dans une jonction tunnel Fe/MgO/Fe, le transport tunnel s'effectue par un modèle multi-canal dans la barrière MgO. Chaque canal de conduction est associé à un spin, une symétrie de la fonction de Bloch. Les mécanismes de transport dépendent non seulement du spin porté par les électrons mais également de la symétrie des orbitales Δ_i auxquelles ils appartiennent. Les états Δ_1 pour les populations majoritaires portent le courant à travers la barrière tunnel MgO pendant la transmission avec un faible taux d'atténuation. Ces états polarisés en spin sont à l'origine de la forte TMR dans les jonctions *Fe/MgO/Fe*.

Chapitre 3

Procédé de fabrication des échantillons

3.1 Réalisation des échantillons

Un échantillon Fe/MgO/Fe est pris comme référence pour la compréhension du processus de fabrication des jonctions tunnels magnétiques et de leurs caractérisations structurales. Cet exemple nous permet de décrire toutes les étapes qui sont par la suite appliquées sur des différents échantillons étudiés. Nous montrons brièvement le principe de croissance ainsi que les techniques de structuration en jonctions tunnels. Cette technique est réalisée à l'IPCMS par David HALLEY pour la croissance des multi-couches et moi même pour la structuration en jonctions tunnels magnétiques de dimensions comprises entre $30\mu\text{m}$ et $4\mu\text{m}$.

Dans un premier temps, nous décrivons la croissance épitaxiale des multicouches ainsi que la formation des amas d'oxyde de chrome Cr_2O_3 dans une barrière isolante de MgO. Ensuite, nous expliquons les résultats antérieurs à mon travail présenter nos nouveaux résultats sur la jonction Pd/MgO-Cr-MgO/Fe obtenus durant cette thèse.

3.2 Croissance épitaxiale

La croissance épitaxiale des multicouches est effectuée dans une enceinte à ultra-vide MBE (Molecular beam epitaxy) où le vide atteint les 10^{-9}mbar . Le substrat de MgO(001) transféré dans l'enceinte est monocristallin avec une structure cubique de type NaCl et un paramètre de maille $a_{\text{MgO}} = 0.42\text{nm}$. Le MgO est constitué de deux sous-réseaux face centrée de magnésium et d'oxygène.

On chauffe le substrat à $720K$ pendant 1 heure pour dégazer les impuretés sur la surface, puis nous déposons $10nm$ du MgO à la même température pour piéger le carbone restant (Fig.3.1-a). La température est ensuite baissée à $470K$ pour l'épitaxie de la couche de Fe (001)(Fig.3.1-b), suivi d'un recuit à $720K$ pendant 2 heures afin d'obtenir une faible rugosité observée par RHEED (Reflection high-energy electron diffraction). Le Fer croît selon la relation suivante : $Fe(001)[110] \parallel MgO(001)[100]$ avec une rotation de 45° de la maille de MgO(001) dont l'axe [100] se superpose avec l'axe [110] de Fe(001) comme noté dans le deuxième chapitre.

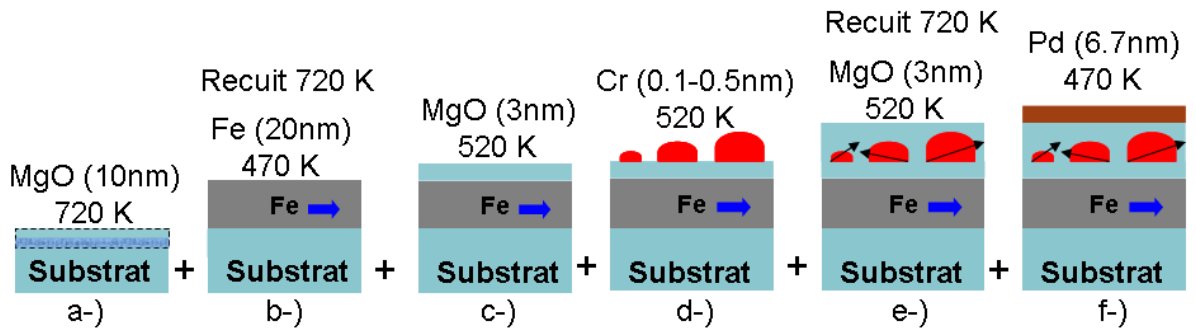


FIGURE 3.1 – Croissance épitaxial des multicouches sous vide.

Dans un second temps, nous déposons $2.9nm$ de MgO sur le Fer (Fig.3.1-c). La croissance épitaxial du MgO/Fe respecte la même relation d'épitaxie que Fe/MgO. Le réseau du MgO de structure cubique avec un paramètre de maille $a = 0.421nm$ se raccorde à celui de Fer de structure cubique centrée ($a = 0.287nm$) avec une rotation de 45° de l'axe diagonal [110] de la maille Fe.

A ce stade, on dépose un gradient de chrome d'épaisseur variant de $0,1nm$ jusqu'à $0,5nm$ (Fig.3.1-d). Ce gradient est obtenu en déplaçant un cache en face de l'échantillon pendant la croissance du chrome. Le chrome cristallise tout comme le Fe dans une structure cubique avec un paramètre de maille $a_{Cr} = 0.291nm$ et l'épitaxis de Cr(001) sur le MgO(001) se fait suivant la relation $Cr100 \parallel MgO[110](100)$ montré dans la figure (3.2). Elle se fait en mode de Volmer-Weber [42] qui implique la formation d'amas de chrome nanométrique. Ce mécanisme permet la formation des nanoparticules de chrome dans une matrice isolante de MgO.

3.2 Croissance épitaxiale

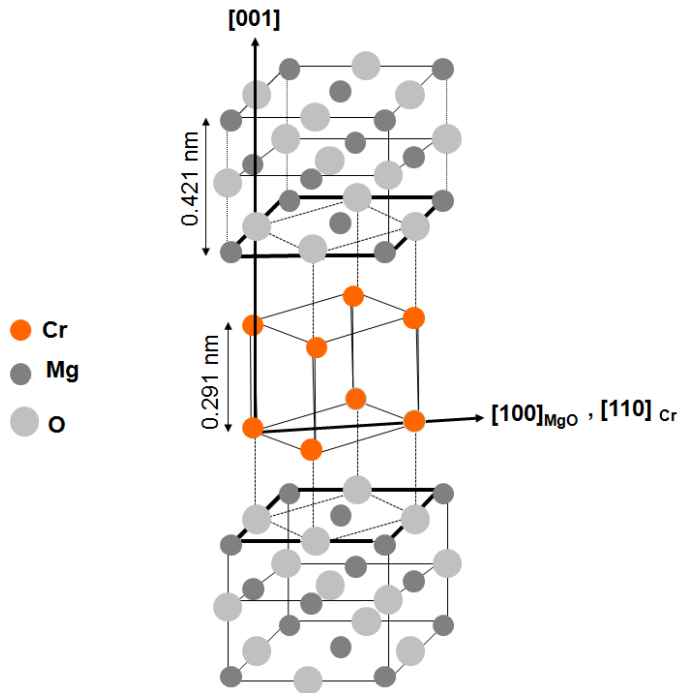


FIGURE 3.2 – Structure cristallographique de chrome épitaxié dans le MgO.

On dépose 2.9nm de MgO qui couvrent le chrome, étape suivie d'un recuit à 720K . L'épaisseur totale de MgO/Cr/MgO est de 6.5nm . Nous terminons soit par le dépôt de 6.7nm de Palladium (Fig.3.1-e,f) (dans notre travail), soit par Fe/Co permettant de durcir magnétiquement l'électrode supérieure (dans le travail antérieur à cette thèse).

Les mesures de rayon-X montré dans la figure (3.3) confirme l'épitaxie des différentes couches sur le substrat de MgO(002). Le spectre de diffraction montre la formation des différentes multicouches MgO,Fe,Pd avec une orientation préférentielle des plans (002) des cristallites sur le substrat de MgO (002).

3.2.1 Développement d'une technique de structuration

Cette étape consiste à passer d'un échantillon dont la croissance a été réalisée sur la surface totale d'un substrat, à la définition de structures micrométriques, permettant de prendre les quatre contacts électriques sur les électrodes pour les mesures de transport. Les méthodes de structuration utilisées au laboratoire com-

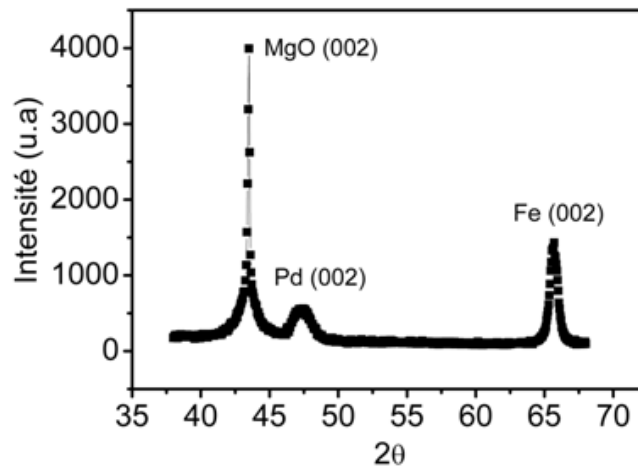


FIGURE 3.3 – Spectre de diffraction du rayon-X sur l'échantillon Pd/MgO – Cr – MgO/Fe.

prennent des étapes de lithographie optique, des gravures ionique des couches déposées, d'isolation et de métallisation. Ces étapes de structuration d'échantillons ont représenté une grande partie de cette thèse.

3.2.2 Lithographie optique

La lithographie optique est un procédé qui permet de reproduire un motif ou dessin tiré d'un support, sur l'échantillon. Nous utilisons au laboratoire une source ultraviolette (de longueur d'onde $365nm$). Cette source de lumière est utilisée pour insoler une résine photosensible via un masque opaque qui a pour forme le motif voulu.

Quatre étapes sont nécessaires sur notre échantillon pour structurer des jonctions tunnels magnétiques :

- La première étape consiste en une lithographie optique suivie d'une gravure ionique pour définir les piliers (jonctions) en utilisant un masque et une résine positive $S - 1805$ (définie par la suite).
- La deuxième étape se déroule de la même façon que la première mais avec un autre masque pour définir les électrodes inférieures de Fer.
- La troisième étape est une isolation par un dépôt du $150nm$ de SiO_2 entre les électrodes supérieures et inférieures. Pour cela nous utilisons une résine négative

3.2 Croissance épitaxiale

AZ – 5214E et un masque inversé par rapport au deux premier masques.

→ La dernière étape est une métallisation Aluminium/Or [Al(110nm)/Au(35nm)] des électrodes supérieures dans l'évaporateur *Plasis* à 10^{-8} mbar. Un autre masque inversé est utilisé ici avec la même résine négative AZ – 5214E.

3.2.3 Gravure ionique

Le dispositif permettant de graver l'échantillon est un canon ionique, dont la source d'ions est un plasma excité par micro-ondes. Un système de plusieurs grilles permet d'extraire et d'accélérer les ions en choisissant leurs énergie et intensité. L'échantillon est disposé sur un support vertical à l'intérieur d'une enceinte sous vide ($p=9.10^{-8}$ mbar).

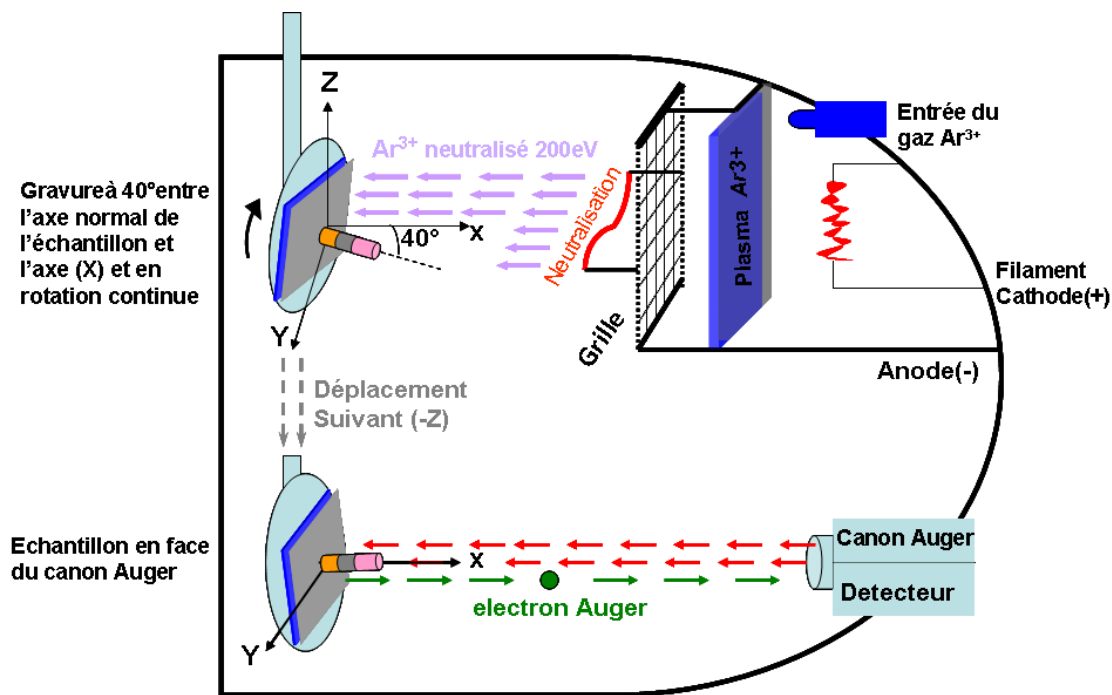


FIGURE 3.4 – Schéma du bâti de la gravure ionique.

Après l'introduction du gaz d'argon la pression change ($p=1,45.10^{-4}$ mbar). Des électrons émis et accélérés par une différence de potentiel entre l'anode et la cathode entrent en collision avec le gaz d'argon et conduisent à la formation d'un plasma comme le montre la figure (3.4). Des grilles situées à la sortie du canon

maintenues à une tension de 200V, permettent d'extraire et d'accélérer les ions vers la cible. Un filament de tungsten en face de la grille est chauffé par un courant d'intensité égale à $I = 12A$. Les électrons émis du filament sont attirés par les ions positifs du gaz et permettent la formation d'un flux d'atomes neutres. Cette neutralisation du faisceau ionique limite l'apport de charges électriques à la surface de l'échantillon et permet une meilleure focalisation. Les ions émis atteignent la cible avec une énergie de 200eV (voir fig. 3.4).

Le porte substrat est mis en rotation lors de la gravure, afin d'avoir une attaque homogène sur toute la surface de l'échantillon. L'angle d'incidence du flux d'Argon par rapport à la normal de l'échantillon est de 40° . Cette valeur est déterminée pour diminuer le redépôt causé par la gravure qui peut former des collerettes au bord de la jonction et entraîne un court circuit à travers la jonction. Nous avons étalonné la vitesse de gravure sur plusieurs échantillons de MgO/Fe(20nm)/MgO(3nm)/Fe(5nm)/Co(15nm)/Pd(2nm) jusqu'au substrat MgO. Cette vitesse est donnée par l'ajustement linéaire de l'épaisseur gravée en fonction du temps montré dans la figure (3.5) et vaut $2.5nm/min$.

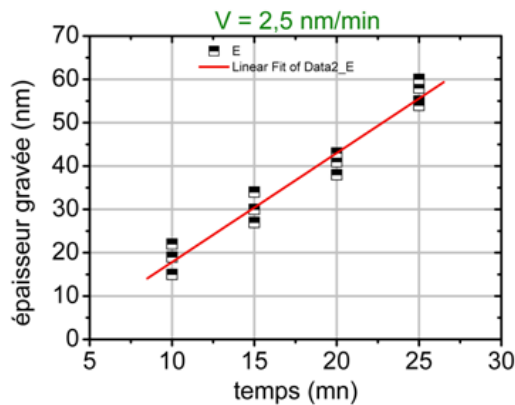


FIGURE 3.5 – Étalonnage de la vitesse de gravure pour des multi-couches métalliques jusqu'au substrat du MgO.

La principale difficulté rencontrée lors d'une étape de gravure est le contrôle de l'arrêt de la gravure. Il est nécessaire de graver jusqu'à l'électrode inférieure de Fer mais, nous préférons garder quelques mono-couches du MgO pour éviter la possibilité d'un court-circuit par les canaux du redépôt. Nous utilisons la spectroscopie des électrons Auger pour contrôler la gravure.

3.2 Croissance épitaxiale

3.2.3.1 Spectroscopie Auger

Cette technique permet d'identifier quelques mono-couches de la surface de l'échantillon. Pour une énergie incidente de 3KeV, le faisceau provenant du canon d'électrons sur la surface peut pénétrer 4nm environ et des électrons Auger émises seront détectés. L'échappement des électrons Auger de cette profondeur (4nm) nécessite un contrôle très attentif au niveau des interfaces gravées dû au faible épaisseur de la barrière MgO. Pour cela nous diminuons entre temps l'énergie incidente à 2KeV qui permet de diminuer la profondeur d'échappement et de détecter les électrons Augers aux interfaces. Par contre cette diminution affaiblit l'intensité du signal obtenu, il est préférable de garder l'énergie à 3KeV pendant les mesures.

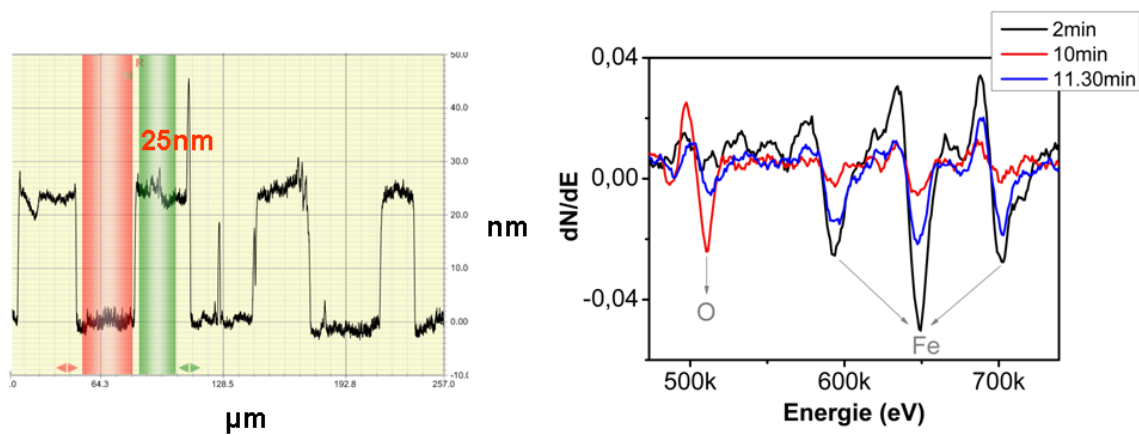


FIGURE 3.6 – a-) Mesure au profilomètre des jonctions de différentes tailles gravées pour une épaisseur moyenne de 25 nm sur l'échantillon Fe/MgO/Fe. b-) Spectroscopie Auger suivie pendant la gravure.

La dérivé du nombre d'électrons par rapport à leur énergie associé permet d'obtenir des spectres. Pour notre référence Fe/MgO/Fe, les spectres sont donnés sur la figure(3.6-b). Les pics en noir correspondent au Fer de la première couche ferromagnétique après 2 minutes de gravure, les pics en rouge correspondent à l'apparition de l'oxygène présent dans le MgO.

On remarque ainsi une diminution pour les pics de la première couches de Fer après 10 minutes de gravure. Les pics en bleu indiquent la réaugmentation du Fer qui correspond à la deuxième couche ferromagnétique et la diminution de l'oxygène dans la barrière tunnel MgO après 11 minutes et 30 secondes de gravure. Le profil de plusieurs jonctions de différents diamètres après la première étape de

lithographie et gravure est montré sur la figure (3.6-a).

3.2.3.2 Définition des jonctions

Première étape du processus :

Après une étape de nettoyage de la surface pendant 10 minutes à l'acétone puis éthanol aux ultra-sons, l'échantillon est préalablement enduit d'un film de la résine (*S - 1805*) d'épaisseur $500nm$ en utilisant le *spincoating* à une vitesse de rotation de $4000tr/min$ pendant 30 secondes. Ensuite, on recuit la résine à 120° pendant 2 minutes pour évaporer tout solvant et transformer la résine liquide en un film solide (fig.3.7-a).

Lors d'une insolation par la lumière UV à une puissance de $15mW/cm^2$ pendant 2.7 seconde (fig.3.7-b), les chaînes de polymères de résine sont en effet brisées, permettant à la résine de devenir soluble dans un développeur spécifique (MF-319) pendant 25 secondes. Les parties non soluble de la résine sont protégées par un masque permettant d'avoir des motifs circulaires de différentes tailles variant de $30\mu m$ à $4\mu m$ (fig.3.7-c).

L'étape suivante consiste en une gravure pour l'obtention des jonctions correspondante au motifs définis. Pour cela, nous utilisons la gravure ionique a flux d'Argon.

L'échantillon est introduit dans un bâti dédié où il est exposé à un bombardement ionique, qui va l'éroder et l'amincir peu à peu (voir fig. 3.4-d). Toute la surface de l'échantillon est attaquée sauf les motifs protégés par la résine, l'épaisseur gravée étant généralement de l'ordre de quelques dizaines de manomètre, les zones recouvertes de résine ne sont pas affectées.

Cette gravure est contrôlée par spectroscopie Auger. La figure(3.6-b) montre l'évolution des pics du fer et d'oxygène due à la gravure de la première couche ferromagnétique de Fe/Co et de la barrière tunnel MgO.

Pour 11 minutes et 30 secondes de gravure, nous avons un petit pic d'oxygène accompagné de trois pics Fe (en bleu). Ceci vise à garder quelques mono-couches du MgO sur le fer pour éviter l'oxydation de ce dernier pendant le processus. L'échantillon est ensuite sorti de la chambre de gravure pour enlever la résine dans un bain d'acétone.

3.2 Croissance épitaxiale

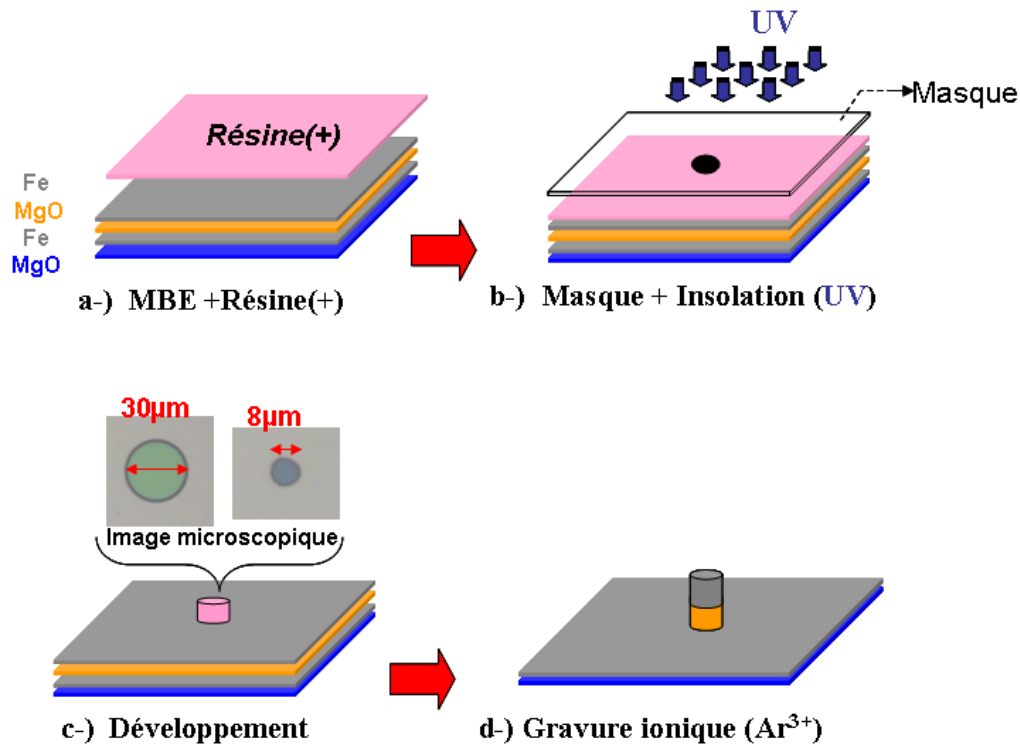


FIGURE 3.7 – a-) Multicouche protégée par la résine positive *S-1805* après l'étape du nettoyage. b-) Échantillon avec un masque comprenant le motif de la jonction insolé par la lumière UV. c-) Motif après développement (développeur *MF-319*). Les images de microscopie optique montrent les deux différentes tailles de motif enresiné. d-) Jonction obtenue après la gravure.

3.2.3.3 Définition des électrodes inférieures

Deuxième étape du processus :

La seconde étape structure les électrode inférieures du fer, dont le rôle est de permettre le contact électrique. De la même manière qu'à la première étape, la forme des électrodes inférieures est définie par la lithographie optique avec un nouveau masque (Fig 3.8-b). Après l'étape du développement de la résine *S-1805* utilisée (Fig 3.8-c), les parties inutiles de l'échantillon qui ne sont pas recouvertes par la résine sont gravées jusqu'au substrat de MgO.

Après avoir diluer la résine dans l'acétone, nous obtenons les électrodes métalliques inférieures de fer sur le substrat de MgO. Il est important de bien nettoyer

tous résidus de la résine sur le fer qui pourra empêcher un bon contact métallique dans la suite du processus.

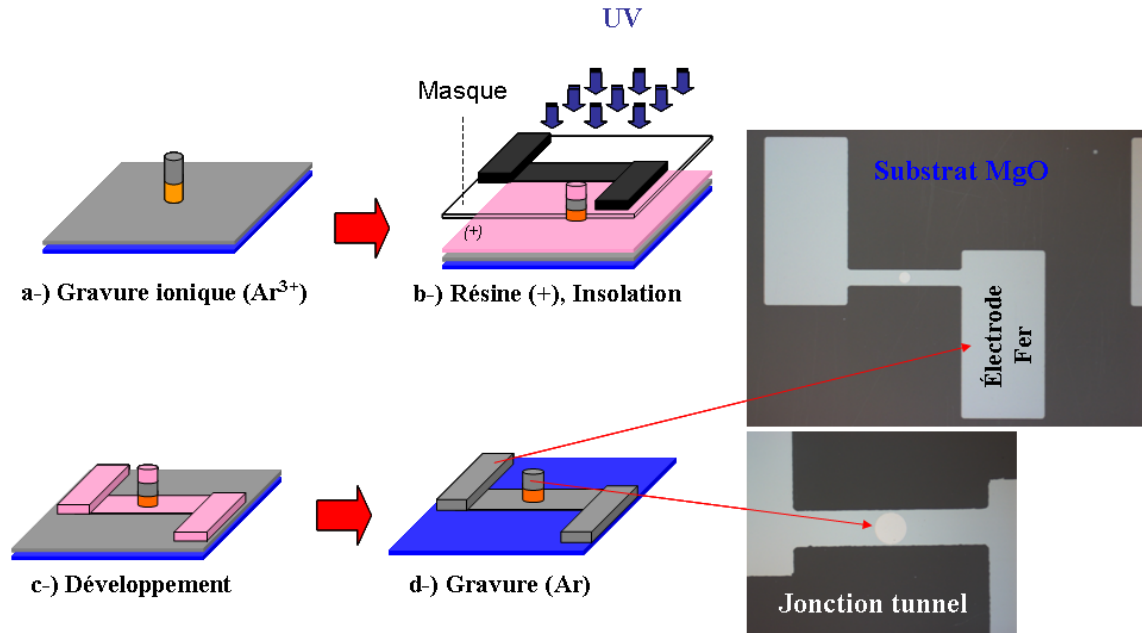


FIGURE 3.8 – b,c,d-) Différents processus pour l'obtention des électrodes inférieures du Fer. L'image à droite montre une piste obtenue comprenant la jonction tunnel de $30\mu m$ de diamètre centrée sur l'électrode de fer gravée jusqu'au substrat MgO.

Sur une surface de $1cm^2$, nous avons 121 jonctions de diamètre $30\mu m$ jusqu'à $4\mu m$ centrées sur les électrodes inférieures comme le montre la figure (3.9 à droite).

3.2.3.4 Isolation par SiO_2

Troisième étape du processus :

Les électrodes métalliques inférieures et supérieures, les piliers et la piste entière de la structure, sont isolés à l'aide d'un dépôt de SiO_2 . Cette étape est délicate car elle produit des motifs de petite taille et nécessite un alignement parfait d'un troisième masque inversé (par rapport au deux premiers masques) avec un échantillon déjà partiellement structuré (voir Fig 3.10-b).

Un défaut créé par cette étape de lithographie à proximité d'un des plots entraîne une ouverture supplémentaire non voulue de la couche isolante, ce qui amène un

3.2 Croissance épitaxiale

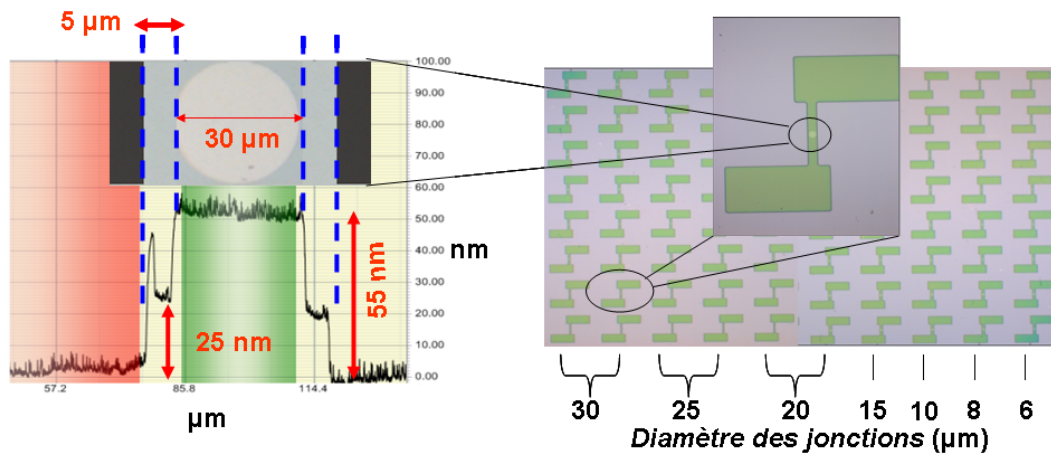


FIGURE 3.9 – A gauche : Profil d'une jonction de diamètre 30µm sur une électrode inférieure. La jonction est centrée à 5µm des deux bords de l'électrode métallique. A droite : Image de l'échantillon avec toutes les jonctions et les pistes.

court circuit de la jonction considérée.

La résine utilisée pour cette étape est la *AZ – 5214E* négative. Un recuit à 115° pendant 2 minutes est effectué après l'étalement de la résine sur l'échantillon. Lors d'une insolation par la lumière UV pendant 3.6 secondes sous le masque inversé, les chaînes de polymères contenues dans la résine sont brisées, permettant à la résine de devenir soluble.

Un deuxième recuit est effectué pendant 1 minute et 30 secondes suivit d'une deuxième insolation pendant 30 secondes. La deuxième insolation (Flood) est faite sans masque de protection sur l'échantillon. Ce mécanisme permet cette fois d'inverser la dissolution de la résine dans le développeur spécifique *MIF – 726*. Il permet aux parties insolées de rester et les parties non insolées de disparaître après développement. A ce stade, les électrodes inférieures du Fer sont recouvertes par la résine négative et les piliers aussi de sorte que la résine couvre le centre de chaque jonction et ne touche pas les bords pour éviter tout contact de la matière redéposée (voir Fig 3.10-c).

Ouverture dans SiO_2 : Une couche isolante de SiO_2 de 130nm est déposée par pulvérisation cathodique réactive d'une cible d'oxyde de silicium sur toute la surface de l'échantillon. L'échantillon est ensuite immergé dans l'acétone pour le lift-off pour obtenir des ouvertures dans le SiO_2 . Il faut donc laisser laisser 24

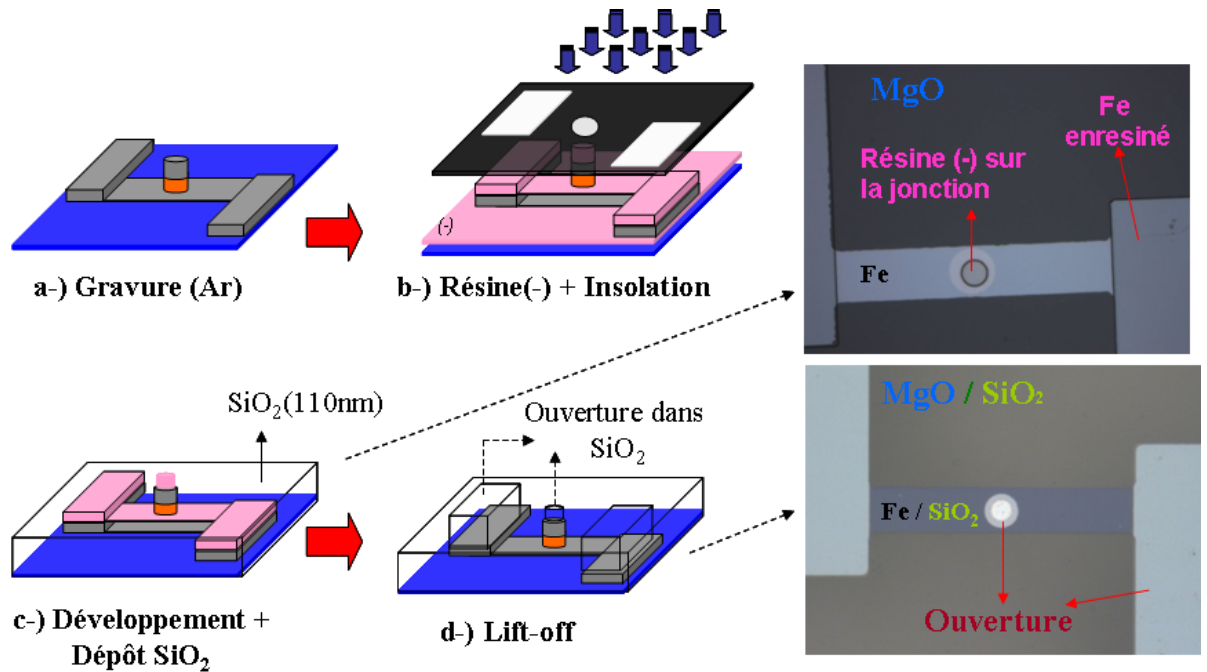


FIGURE 3.10 – b,c-) Définition des régions d'isolations. d-) Ouverture dans le SiO₂ après lift-off

heures dans un bain d'acétone et appliquer ensuite des ultra-sons pendant 10 minutes. La figure (3.10-d) montre l'état de la jonction et des électrodes métalliques après lift-off.

3.2.3.5 Métallisation des électrodes supérieurs

Quatrième étape du processus :

La dernière étape de lithographie définit sur l'échantillon les motifs correspondant aux connexions de pistes métalliques des JTMs (Fig 3.11-b). Cette étape utilise elle aussi la résine inversible AZ-5214E et un masque inversé. Les pistes métalliques sont créées en déposant successivement sur tout l'échantillon une couche d'accrochage d'aluminium de 110 nm puis une couche d'or de 35 nm. La résine est ensuite dissoute dans un bain d'acétone, ce qui a pour effet de ne laisser de contacts d'or qu'au niveau des ouvertures définies par la lithographie .

Au final, nous obtenons quatre contacts électriques pour chaque jonction :

3.3 Validation du processus

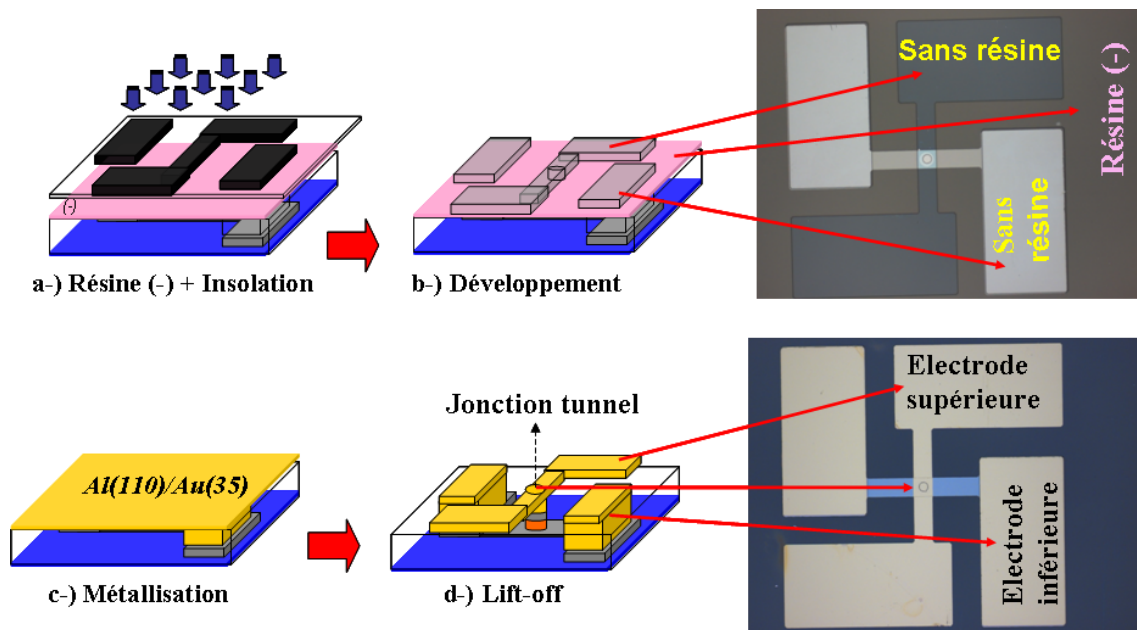


FIGURE 3.11 – a,b-) Définition des électrode supérieur. c,d-) Métallisation $Al(110nm)/Au(35nm)$

deux au niveau de l'électrode supérieure, et deux contacts arrière au niveau de la couche de MgO (Fig 3.11-d). Les mesures électriques peuvent ainsi être réalisées par des mesures à quatre pointes (deux contacts pour la tension, deux pour l'intensité). Une micro-soudeuse à ultra-sons (HYBOND) est alors placée permettant de connecter les jonctions pour l'application d'une tension. La structure de l'échantillon à la fin de toutes les étapes de structuration est montrée dans la figure (3.12). On note que nous avons obtenu 80% des pistes. Cela est dû à la perte des petits piliers (diamètre inférieur à $8\mu m$) pendant le développement de la première étape de lithographie et de quelques pistes pendant le lift-off de SiO_2 .

3.3 Validation du processus

Le fonctionnement des jonctions tunnels magnétiques est vérifié par des mesures électriques de différents éléments (résistance des électrodes inférieures, supérieures et celle de la jonction tunnel). Il est nécessaire de vérifier la reproductibilité des caractéristiques courant/tension par des mesures électriques à quatre pointes et le changement de la résistance en fonction de la taille de différentes jonctions. Cette

étape permet aussi de déterminer la fiabilité des mesures et de connaître la tension maximale applicable sur des jonctions de différentes tailles.

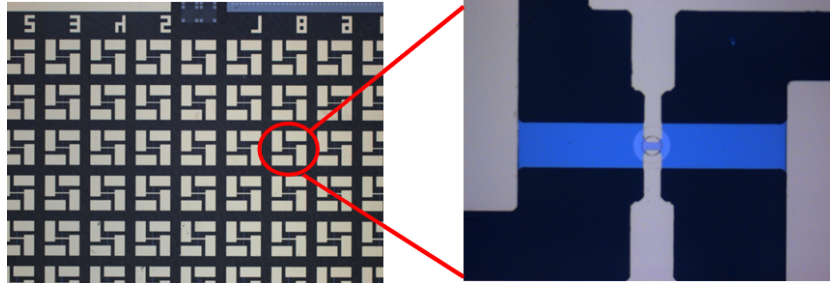


FIGURE 3.12 – Image microscopique de la structure de l'échantillon à la fin du processus : Plusieurs pistes sur la même surface métallisées d'or. A droite : Image d'une jonction entourée par quatre électrodes métalliques.

3.3.1 Vérification des contacts métalliques

La réussite de la gravure ionique et du dépôt métallique sur les électrodes inférieures et supérieures est indiquée par un comportement Ohmique de la résistance des pistes et du courant en fonction de la tension.

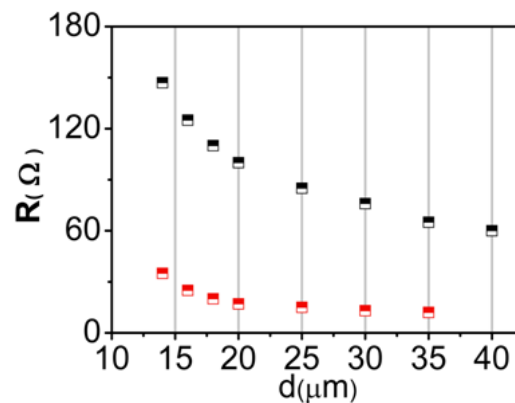


FIGURE 3.13 – Résistance des électrodes supérieures (rouge) et inférieures (noir) de différente taille sur l'échantillon de référence Fe/MgO/Fe.

3.4 Caractéristiques courant-tension

Cette résistance mesurée à 5mV est Ohmique varie suivant la taille du connecteur entre les deux pads formant chaque électrode (fig 3.13). Les mesures de la résistance et les caractéristique courant/tension sur différentes électrodes assure une bonne conductivité de la couche métallique $Al(110nm) / Au(45nm)$ pour l'électrode supérieure et pour l'électrode inférieure $Al(110nm) / Au(45nm) / Fe(20nm)$ pour tous les échantillons.

3.4 Caractéristiques courant-tension

3.4.1 Jonction Fe/MgO/Fe

Le système utilisé est le *prober karl Suss PM8* équipé d'un multimètre digital *Keithley 2100* et d'un sourcemètre *Keithley 2400*. Les mesures sont effectuées à température ambiante.

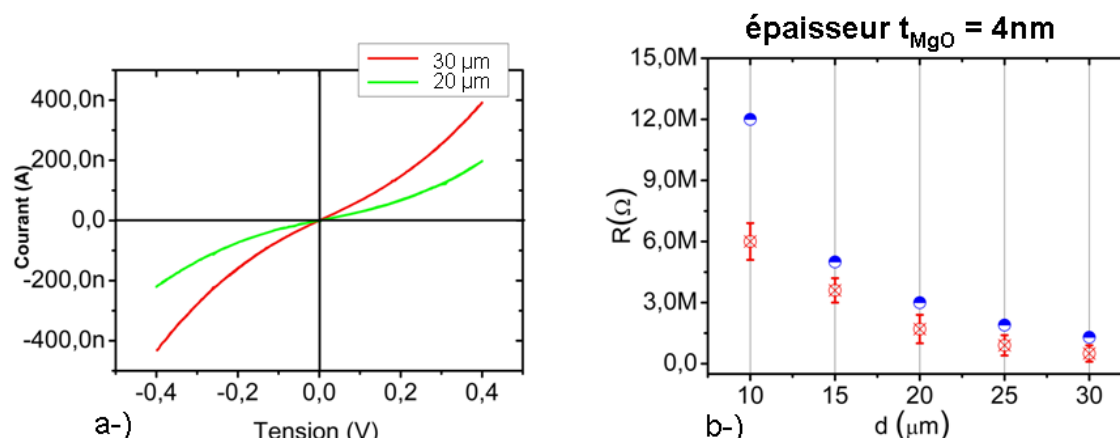


FIGURE 3.14 – a-) Cycles des caractéristiques $I(V)$ entre $[-400mV, +400mV]$ pour deux jonctions $Fe(5nm)/MgO(4nm)/Fe(20nm)$ de diamètre 30 et $20\mu m$. b-) Variation de la résistance en fonction de diamètre des jonctions mesuré à $V=5mV$ pour une épaisseur de MgO (4nm) en rouge. Valeurs calculées d'après [43] en bleu pour la même épaisseur de MgO .

On connecte les électrodes métalliques de la jonction étudiée par quatre pointes conductrices. Deux pointes sur les électrodes supérieures avec une polarité positive (+V,+I) et les deux autres sur les électrodes inférieures avec une polarité négative (-V,-I). Avec cette méthode nous éliminons la résistance des électrodes qui peut se

rajouter en série sur celle de la jonction. Les mesures du courant en fonction de la tension sont montrés dans la figure (3.14-a).

L'évolution de la résistance avec les tailles de jonctions qui varie de $10\mu m$ à $30\mu m$ est montrée sur la figure (3.14-b) en rouge. Une décroissance de la résistance de la jonction se manifeste lorsqu'on augmente le diamètre des jonctions. Ces mesures électriques sont bien reproductibles sur tout type de jonction tunnel.

Les valeurs de la résistance obtenues sont comparé à un travail de Matsumoto en 2007 [43] visant le produit de la résistance par l'aire de la jonction Fe/MgO/Fe pour différentes épaisseur du MgO. Nous avons déterminé la relation attendue entre le produit RA et l'épaisseur du MgO donnée par :

$$\langle R.A \rangle = (0,0095361) + \exp^{(6,31424)t_{MgO}} \quad (3.1)$$

De cette expression, nous avons retiré les résistances obtenue par Matsumoto sur une épaisseur de 4nm de MgO pour différent diamètre de jonction (voir 3.14-b) en bleu. Elle est de même ordre de grandeur des valeurs obtenues sur notre échantillon Fe/MgO/Fe.

3.4.2 Jonction Pd/MgO-Cr-MgO/Fe

Les mesures des caractéristiques I(V) retirées sur l'échantillon *Pd/MgO-Cr-MgO/Fe* à température ambiante sont montré dans la figure (3.15). On note que ces mesures été observés dans les travaux de Najjari [44] sur un échantillon *Fe/MgO-Cr-MgO/Fe*. Il est observé que la présence de chrome dans la jonction induit des instabilités dans les caractéristique I(V) à température ambiante.

Cette observation est reproduite sur notre échantillon, et les cycles I(V) montrent une instabilité. Cependant, sur des fortes épaisseurs de chrome, l'instabilité des I(V) se produit pour une tension $|V| > 0,4V$. Ces caractéristique semblent être quasi stable pour $-400mV < V < +400mV$ (fig 3.15-a). Par ailleurs, sur des faibles épaisseur de chrome, ces caractéristiques sont instable même pour $|V| < 400mV$ et dérivent vers des courants plus élevée (Fig.3.15-b).

Nous avons aussi mesuré résistance sur différentes tailles des jonctions en fonction de l'épaisseurs de chrome. Pour cela, nous présentons le produit RA (résistance \times aire) mesuré en mode quatre pointes à $5mV$ à température ambiante. Comme le montre la figure(3.16), on observe une augmentation lorsque le diamètre des jonctions diminue. Cependant, ce produit diminue en fonction de l'épaisseur

3.4 Caractéristiques courant-tension

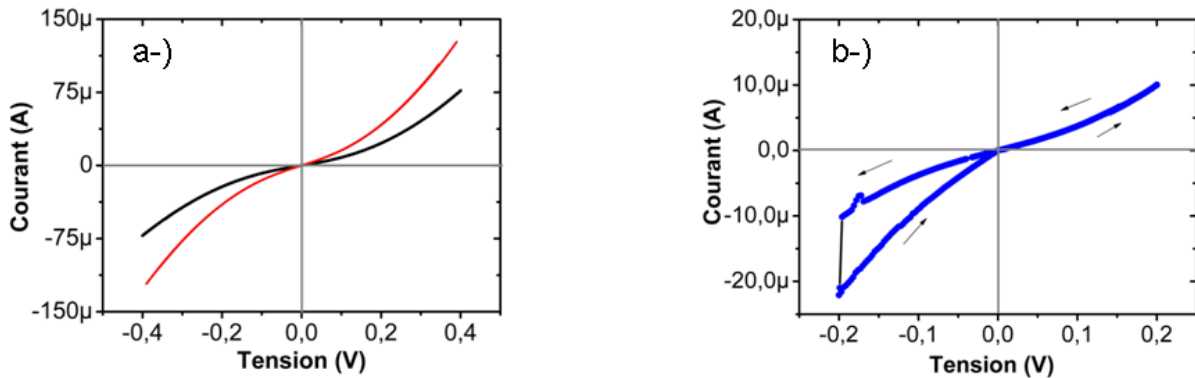


FIGURE 3.15 – a-) Caractéristiques $I(V)$ à température ambiante sur deux jonctions de $30\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$ de diamètre (rouge et noir respectivement) sur une épaisseur du chrome égale à $0,5\text{nm}$. b-) Instabilité du courant-tension pour $V < -400\text{mV}$ sur une faible épaisseur de chrome $0,2\text{nm}$.

de chrome. Il décroît pour des épaisseurs du chrome plus élevés dans la jonction $\text{Pd}/\text{MgO} - \text{Cr}(0.1 \rightarrow 0.5\text{nm}) - \text{MgO}/\text{Fe}$ (Fig.3.16).

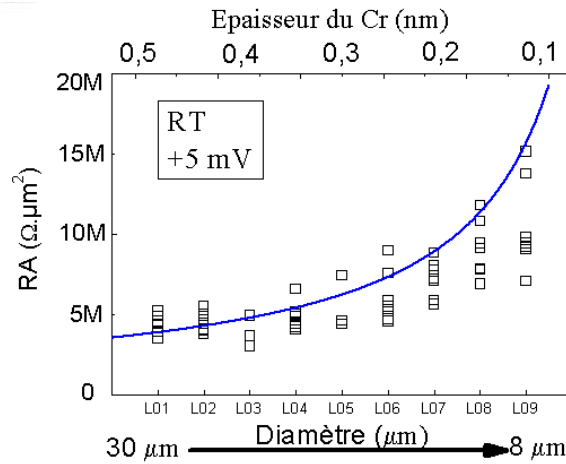


FIGURE 3.16 – Produit RA en fonction d'épaisseur du chrome sur des jonction de différente taille pour $\text{Pd}/\text{MgO} - \text{Cr} - \text{MgO}/\text{Fe}$.

Ces mesures électrique à température ambiante prouve la réussite de la fabrica-

tion de ces jonctions tunnels. D'où, nous pourrions faire des mesures du magnéto-transport à basse température sur notre échantillon contenant du chrome dans la barrière du MgO. Ceci nécessite une étape de micro-soudure à ultra song pour contacter les jonctions à un circuit électrique.

3.5 Circuit électrique et micro-soudure

L'échantillon qui fait 1cm^2 , est protégé par une résine pour qu'il soit découpé à l'aide d'une scie à fil de diamant (*ESCILW3242*). Ensuite il est monté sur un support faisant 0.7cm^2 après avoir été nettoyé. Les zones découpées sont les bords de l'échantillon et les deux derniers colonnes contenant les jonctions de $4\mu\text{m}$ de diamètre qui sont perdues dans le processus.

L'échantillon est maintenant posé sur un support en céramique et entouré par 16 plots de connexions. Ce dispositif permet de contacter les électrodes supérieures et inférieures pour 4 jonctions. On utilise la micro-soudeuse à ultra-sons (*HYBOND*) avec une aiguille sensible au ultra-sons qui chauffe pour souder un filament d'argent entre les pads se situant sur le chip et les électrodes des jonctions. On note que les impulsions du courant pour le déclenchement des ultra-sons peuvent accumuler des charges électriques qui atteignent la jonction et par conséquent la claquer. Pour éviter cela nous avons connecté tous les pads du chip à la masse afin d'évacuer ces charges électriques.

Chapitre 4

Résultats expérimentaux

4.1 But des mesures

Dans ce chapitre, nous étudions des amas nanométriques d'oxydes de chrome Cr_2O_3 dans une barrière isolante de MgO. Ces amas épitaxiés fortement contraints ont déjà été partiellement étudiés à l'IPCMS avant cette thèse sur des échantillons à deux électrodes magnétiques de fer du type Fe/MgO-Cr-MgO/Fe [1, 45].

Il a déjà été montré au moyen de mesures de magnéto-résistance tunnel à basse température que ces amas étaient magnéto-électriques et probablement multiferroïques. Dans cette thèse nous avons poursuivi l'étude de ces amas sur des échantillons sans électrode supérieure de fer, afin de confirmer ces résultats et de comprendre le transport tunnel dans une seule jonction magnétique, donc dans un système plus simple à modéliser.

Dans ce chapitre, nous rappelons d'abord les résultats obtenus sur les échantillons du type Fe/MgO-Cr-MgO/Fe, puis nous présentons les nouveaux résultats de magnéto-transport obtenus lors de cette thèse sur des échantillons Pd/MgO-Cr-MgO/Fe, avec une seule électrode de fer.

4.2 Échantillon (A) à deux électrodes de fer $Fe/MgO : Cr/Fe/MgO$

Nous expliquerons dans cette partie les résultats obtenus sur les jonctions de type (A) formé d'une double jonction tunnel $Fe/MgO : Cr/Fe/MgO$. Ces résultats permettent dans un premier temps d'analyser la structure cristallographique

des amas de chrome oxydé et dans un second temps d'interpréter les résultats de magnéto-transport obtenus en injectant un courant au travers de ces très petits amas, la magnéto-résistance géante étant exploitée comme une sonde de leur aimantation. Il est en effet extrêmement difficile de mesurer en laboratoire l'aimantation portée par ces amas (de l'ordre de $200 \mu_B$ au maximum), la seule technique alternative étant une mesure de dichroïsme sur synchrotron.

4.2.1 Structure des amas d'oxyde de chrome Cr_2O_3

Les résultats obtenus par RHEED lors de la croissance de ces échantillons nous indiquent (voir chapitre 3) que le chrome déposé sur MgO est épitaxié, et croît selon la direction [100]. Il a en outre été démontré que le Cr croissait selon un mode Wolmer-Weber, ce qui se traduit par la formation d'amas de chrome de taille nanométrique. Le dépôt de la couche supérieure de MgO suivi d'un recuit à $500^\circ C$ modifie probablement la structure de ces amas et conduit à l'oxydation de ceux-ci, ce que nous analysons plus en détail par la suite.

Les mesures TEM réalisées à l'IPCMS (voir plus bas) montrent que ces amas se présentent au final comme des terrasses facettées, dont le diamètre latéral moyen varie en fonction de l'épaisseur nominale de chrome déposé, dans une gamme de 4 à 8 nm pour les épaisseurs qui nous intéressent (de 0,1 à 0,8 nm d'épaisseur nominale de chrome). Il est important de remarquer que pour toutes les épaisseurs nominales de chrome les amas présentent une hauteur proche de 2 nm, ce qui signifie que, ce paramètre étant fixe, la surface des amas varie proportionnellement à leur volume. Nous exploiterons cela par la suite.

Avant de présenter plus en détail les analyses cristallographique obtenues par TEM sur ces amas, nous donnons dans la section suivante les informations spectroscopiques obtenues au synchrotron Soleil concernant la composition chimique de ces amas, ainsi que leur éventuel moment magnétique.

4.2.1.1 Résultats de spectroscopie XAS et XMCD obtenus sur des amas d'oxyde de chrome Cr_2O_3

Les mesures XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) sur nos amas sont basées sur la mesure de l'absorption au seuil $L_{2,3}$ du chrome. Un échantillon dédié a été étudié, dont la croissance, identique à ce qui a été montré au chapitre 3, est interrompue après le dépôt de la seconde barrière de MgO afin de permettre la pénétration du faisceau sans absorption dans la couche supérieure de fer. La profondeur d'échantillon sondée lors de ces mesures est de quelques nanomètres ce qui exclut une éventuelle contribution au signal mesuré des impuretés de chrome

4.2 Échantillon (A) à deux électrodes de fer $Fe/MgO : Cr/Fe/MgO$

présentes dans le substrat de MgO (rappelons que l'électrode inférieure de fer est épaisse de 20 nm). Ces mesures (Fig.4.1) ont été réalisées à basse température (1K,10K) en utilisant le faisceau de lumière de la ligne Deimos à Soleil.

Avant même de détailler l'ajustement effectué sur le spectre obtenu, il est possible d'affirmer que tout le chrome est oxydé. En effet la présence de chrome métallique devrait se traduire par un large pic [46] absent sur nos mesures. L'ajustement XAS montré sur la figure (4.1-gauche) est obtenu en supposant 93% (en vert) d'ions Cr^{3+} dans la structure corundon de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , et 7% (en bleu) d'ions dans une structure plus riche en oxygène, qui peut être proche de CrO_2 tetragonal [47, 48]. On peut donc affirmer que les amas de chrome se sont totalement oxydés sous la forme Cr_2O_3 qui est l'oxyde de chrome le plus stable. La faible fraction d'oxyde plus riche en oxygène est probablement liée à l'interface entre l'amas et le MgO , même si nous n'avons aucune preuve expérimentale pour le confirmer.

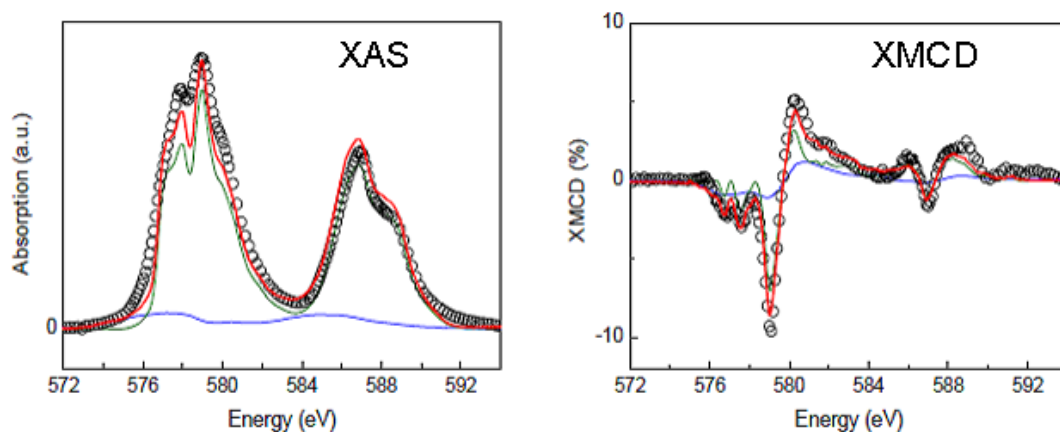


FIGURE 4.1 – A gauche : spectre XAS au seuil $L_{2,3}$ du chrome sur un échantillon ($Fe/MgO : Cr$) à basse température (2 K) pour une épaisseur nominale $t_{Cr} = 0.4nm$: Expérience (cercles ouverts), ajustement total (ligne rouge), contribution du Cr_2O_3 à l'ajustement (ligne verte), contribution du CrO_2 (ligne bleue). A droite : Signal XMCD obtenu à 2K sur le même échantillon.

Les mesures XMCD ont été réalisées sur le même échantillon, également sur la ligne DEIMOS. La spectroscopie XMCD (X-Ray Magnetic Circular Dichroism)

exploite la différence d'absorption de la lumière présentant une polarisation circulaire droite, ou gauche dans un échantillon possédant une aimantation. Cet effet est dû à la différence de densité d'états électroniques vides selon les spins majoritaires/minoritaires. Il en résulte une différence de transitions autorisées entre les niveaux. Un fort champ magnétique (+6T et -6T) est appliqué afin d'orienter les moments magnétiques dans l'échantillon dans deux directions opposées. La différence $\frac{1}{2}(\nu^+ - \nu^-)$ entre les deux polarisations circulaires gauche et droite est appelée signal dichroïque [47].

Le signal XMCD est montré sur la figure (4.1-droite). Une partie importante du signal (en vert, environ 80%) peut être reproduite en utilisant la référence [23] sur $\alpha - Al_2O_3 : Cr^{3+} : Al_2O_3$ possède en effet la même structure corundon que Cr_2O_3 , ce qui nous autorise à supposer un environnement similaire pour l'ions Cr^{3+} . Le reste du signal (en bleu, de l'ordre de 20%) est attribué à une structure plus riche en oxygène du type CrO_2 .

CrO_2 étant un matériau ferro-magnétique, il est normal de mesurer une telle contribution au dichroïsme. Par contre Cr_2O_3 est un matériau anti-ferro-magnétique dans sa phase volumique : on ne devrait pas mesurer de signal associé à cette structure, puisque la moyenne des contributions sur les deux sous-réseaux anti-ferro-magnétiques devrait être nulle. La présence d'un moment magnétique dans le Cr_2O_3 ne peut se comprendre que dans le cas d'un anti-ferro-magnétique imparfait : on peut notamment supposer que l'angle entre les moments des deux sous-réseaux n'est pas exactement de 180° ce qui entraîne l'apparition d'un moment résultant [49, 50]. Les faibles valeurs de moment magnétique par amas que nous indiquerons plus loin confirment cette hypothèse.

4.2.1.2 Nanoparticules Cr_2O_3 épitaxiées et direction cristallographiques

Une section transverse STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) montre la formation des nanoparticules d'épaisseur $2nm$ avec une taille latérale moyenne de $6nm$ (voir fig 4.2). Nous remarquons que les plans cristallins sont continus entre le MgO et ces nanoparticules, ce qui signifie que ces amas sont épitaxiés.

Les plans atomiques parallèles au vecteur normal \hat{n} et à la direction [010] du MgO possèdent une périodicité de 0.218 ± 0.002 nm qui est proche de la distance entre les plans (006) dans le Cr_2O_3 massif, $d_{(006)}^{Cr_2O_3} = 0.227$ nm. Par ailleurs, la distance entre les plans atomiques perpendiculaires à \hat{n} est (0.145 ± 0.004) correspondent à celle des plans (300) dans l'oxyde de chrome massif, $d_{(300)}^{Cr_2O_3} = 0.143nm$. On déduit ainsi que l'axe c dans la structure corundon est dans le

4.2 Échantillon (A) à deux électrodes de fer $Fe/MgO : Cr/Fe/MgO$

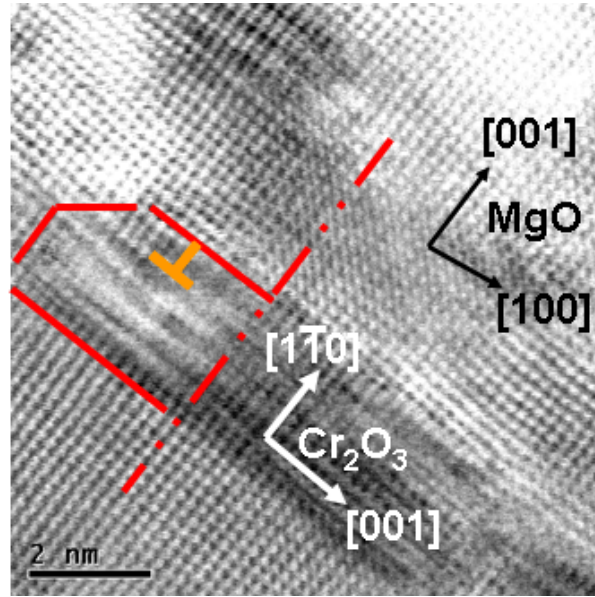


FIGURE 4.2 – Image STEM d’une section transverse d’une nanoparticule de Cr_2O_3 pour une épaisseur de chrome $t_{cr} = 0,5\text{nm}$.

plan de la couche parallèle à la direction $[100]$ du MgO avec la relation d’épitaxie $Cr_2O_3[001]||MgO[100]$ et $Cr_2O_3[1\bar{1}0]||MgO[001]$. Deux variants doivent donc exister avec deux directions possibles, dans le plan, pour l’axe c de la structure corundum.

4.2.1.3 Contraintes épitaxiales

D’après les relations d’épitaxie données plus haut, nous déduisons le pourcentage de désaccord paramétrique $\frac{\Delta a}{a}$ entre mailles pour la matrice de MgO et l’amas d’oxyde de chrome. Ce désaccord des mailles est défini comme :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{MgO} - a_{Cr_2O_3}}{a_{Cr_2O_3}} \quad (4.1)$$

Le désaccord en compression entre la maille de l’oxyde de chrome et celle du MgO vaut 7% suivant l’axe c et 18% le long de l’axe perpendiculaire à c dans le plan. La présence de quelques dislocations dans les amas comme montré sur la figure (4.2-orange) traduit une relaxation partielle de ces contraintes biaxiales.

4.3 Mesures magnéto-électriques

4.3.1 Magnétorésistance tunnel

Les jonctions tunnels, structurées comme il a été montré au troisième chapitre, sont étudiées à basse température ($6.4K$), les courbes de résistance en fonction du champ magnétique (courbes $R(H)$) étant obtenues pour une tension variant de $10mV$ à $1,5V$.

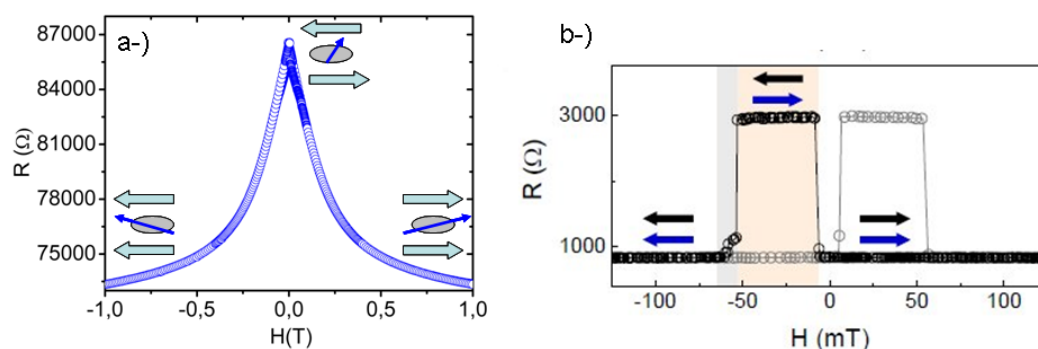


FIGURE 4.3 – a-) Courbe $R(H)$ sur une double jonction tunnel $Fe/MgO - Cr - MgO/Fe$ à $6.4K$ et à $V = -80mV$. b-) $R(H)$ sur une jonction tunnel magnétique $Fe/MgO/Fe$ d'après [1].

La figure (4.3-a) montre la magnétorésistance tunnel (TMR) mesurée sur la double jonction tunnel $Fe/MgO-Cr-MgO/Fe$ obtenue lors d'un travail antérieur. Cette courbe est différente en forme par rapport aux résultats obtenus sur une jonction tunnel magnétique $Fe/MgO/Fe$ (voir fig 4.3-b) sans chrome : la variation de résistance est continue avec deux sauts associés aux retournements des aimantations des couches de fer, possédant deux champs coercitifs différents. Nous montrerons plus loin que cette évolution continue de la valeur $R(H)$ peut être attribuée à un renversement progressive de l'aimantation des amas d'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

Ces caractéristiques $R(H)$ peuvent en effet être expliquées par un transport tunnel à travers des nanoparticules super-paramagnétique qui s'orientent sous l'effet du champ magnétique appliqué. Citons entre autres un exemple de magnétorésistance mesurée par Jianbiao en 2001 [51] sur des nanoparticules CrO_2 qui illustre ce type de mécanismes. L'amplitude totale de la variation de résistance sous champ

4.3 Mesures magnéto-électriques

magnétique (jusqu'à 1 Tesla) peut atteindre 20% à 6,4K pour des épaisseurs nominales de chrome de 0,8nm, ou quelques pourcents dans la plupart des cas.

4.3.2 Modèle de transport tunnel séquentiel

La forme de la courbe $R(H)$, obtenue sur la double jonction tunnel contenant les amas d'oxyde de chrome, peut être expliquée par un modèle de transport tunnel entre les électrodes ferromagnétiques de fer via des nanoparticules superparamagnétique (Fig.4.4).

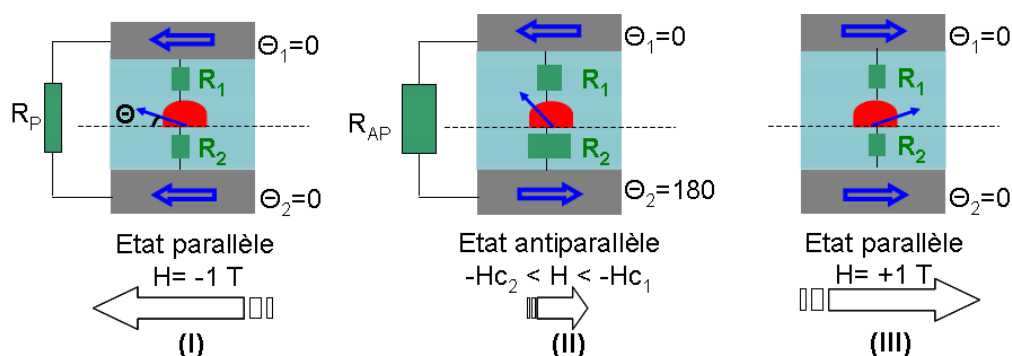


FIGURE 4.4 – *Transport tunnel séquentiel à travers une nanoparticule de Cr_2O_3 entre deux électrodes magnétiques de fer.*

Rappelons que la résistance total d'une JTM "classique" avec deux électrodes magnétiques s'écrit : $R = R_0 - \Delta R \cos(\theta)$ où $\theta = 0$ est l'angle entre les deux aimantations : $\theta = 0$ pour un état de basse résistance et $\theta = 180^\circ$ pour un état de haute résistance.

Dans notre système le transport tunnel s'effectue via les amas au centre de la barrière, car la probabilité de passage direct d'un électron par effet tunnel au travers de la double barrière de MgO (6nm d'épaisseur) est extrêmement faible et ne serait pas compatible avec les valeurs de résistance mesurées sur nos jonctions, de l'ordre de quelques $k\Omega$ à 0,1 V. Notre système n'est donc pas une jonction tunnel unique, mais deux jonctions tunnels de résistance R_1 et R_2 en série, décrites par un transport tunnel séquentiel via des amas magnétiques. La figure (4.4) montre la configuration magnétique des couches ferromagnétique de fer ainsi que des nanoparticules d'oxyde de chrome, dans l'hypothèse où celles-ci sont superparamagnétiques. Les schémas (I) et (III) correspondent aux configurations paral-

lèles des électrodes pour une champ magnétique à $+1T$ et $-1T$ respectivement. Le schéma (II) correspond à la configuration antiparallèle vers $80Oe$.

Les courbes $R(H)$ dépendent de l'orientation des aimantations des deux couches ferromagnétiques de fer et des amas d'oxyde de chrome. Dans l'hypothèse d'un transport tunnel séquentiel, la résistance totale d'une double jonction tunnel est donnée par $R = R_1 + R_2$ où :

$$R_i = \overline{R}_i - \Delta R_i \cos(\theta - \theta_i) \quad (i = 1, 2) \quad (4.2)$$

où les angles sont repérés par rapport au champ magnétique H appliqué : θ est l'angle du moment magnétique μ d'un amas, $\theta_i = (\theta_1, \theta_2)$ est l'angle de l'aimantation de la couche de fer $FM_i = (FM_1, FM_2)$ et $\overline{R}_i = \frac{R_i^P + R_i^{AP}}{2}$ est la résistance moyenne de la jonction.

$\Delta R_i = R_i^P - R_i^{AP}$ est la variation de la résistance entre l'état parallèle ($\theta - \theta_i = 0$) et antiparallèle ($\theta - \theta_i = \pi$).

L'équation de la résistance obtenue pour ce modèle de transport séquentiel avec deux résistances en série est, à fort champ magnétique, donc pour la configuration parallèle :

$$R_P = \overline{R}_1 + \overline{R}_2 - \left(\frac{\Delta R_1 + \Delta R_2}{2} \right) \cos(\theta) \quad (4.3)$$

Cette résistance à faible champ magnétique (inférieur au champ coercitif de la couche supérieure de fer) donc pour une configuration antiparallèle est :

$$R_{AP} = \overline{R}_1 + \overline{R}_2 + \left(\frac{\Delta R_1 - \Delta R_2}{2} \right) \cos(\theta) \quad (4.4)$$

Si les amas ont un comportement super-paramagnétique, la valeur moyenne de $\cos(\theta)$ doit suivre une loi de Langevin en fonction du champ magnétique appliqué :

$\langle \cos \theta \rangle = L(x)$, où $L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$ avec $x = \frac{(\mu_0 \mu H)}{k_B T}$. μ_0 est la perméabilité du vide, k_B est le constante de Boltzmann, T est la température et H le champ magnétique. Dans cette hypothèse l'allure des courbes $R(H)$ doit donc également suivre une loi de Langevin. La figure (4.5) montre en effet un comportement qui peut-être ajusté par une telle loi. Plus précisément, deux différents régimes apparaissent en fonction du champ magnétique appliqué selon que les couches de fer ont leurs aimantations (FM_1 et FM_2) parallèles ou antiparallèles.

Dans les deux régimes, $R(H)$ suit une loi de Langevin avec deux séries de paramètre compatibles avec un modèle de transport tunnel séquentiel, comme expliqué

4.3 Mesures magnéto-électriques

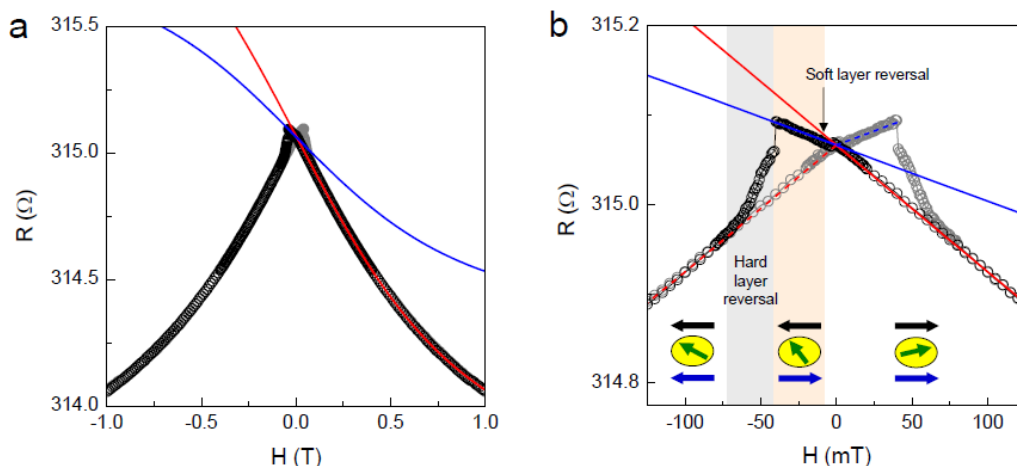


FIGURE 4.5 – a-) Magnéto-résistance tunnel sur une double jonction tunnel $Fe/MgO-Cr-MgO/Fe$ de $30\mu m$ de diamètre avec une épaisseur de chrome de $0,3\text{ nm}$ pour une tension $-1.5V$ appliquée. b-) Zoom sur $R(H)$ entre $[-120mT, +120mT]$, avec les différentes configurations magnétiques en fonction du champ magnétique. Les fits de deux régimes de résistance en bleu et rouge donnent : $\overline{R_1} + \overline{R_2} = 315.06\Omega$, $\Delta R_1 = 1.12\Omega$, $\Delta R_2 = 0.43\Omega$ et $\mu = 25.7\mu_B$ d'après [1].

plus haut.

L'ajustement de la courbe $R(H)$ par la fonction de Langevin permet de déterminer le moment magnétique μ moyen d'un amas d'oxyde de chrome : en effet c'est le seul paramètre libre dans l'ajustement de la forme des courbes $R(H)$. On obtient par exemple $\mu = 127\mu_B$ à $20mV$ pour une épaisseur de chrome de $0.3nm$. Compte tenu de la taille moyenne des amas pour cette épaisseur nominale, on en déduit une aimantation par atome de chrome égale à environ $0.077\mu_B$. Ce moment magnétique est bien plus faible que le moment porté par un ion Cr^{3+} [24] égal à $2,48\mu_B$. Ceci confirme que l'on a affaire à un matériau anti-ferromagnétique avec une compensation imparfaite des deux sous-réseaux. Ces mesures ont donc confirmé les résultats XMCD exposés plus haut : les amas de Cr_2O_3 portent une aimantation, ils sont donc dans une phase de type ferro-magnétique faible.

4.3.3 Variation du moment magnétique du Cr_2O_3 sous champ électrique

Les courbes $R(H)$ dont nous extrayons la valeur du paramètre μ sont mesurées à une tension donnée : si l'on modifie la tension électrique appliquée, la courbe $R(H)$

change de forme, comme le montre la figure (4.6-a) pour différentes TMR(H) normalisées en fonction de la tension électrique. Ces courbes sont bien reproductibles d'une jonction à l'autre, et d'une mesure à l'autre, mais montrent un changement systématique de forme en fonction de la tension. Il est possible d'extraire le moment magnétique moyen μ des amas de Cr_2O_3 à chaque tension appliquée, en reproduisant l'ajustement par la loi de Langevin comme montré dans la figure (4.6-b).

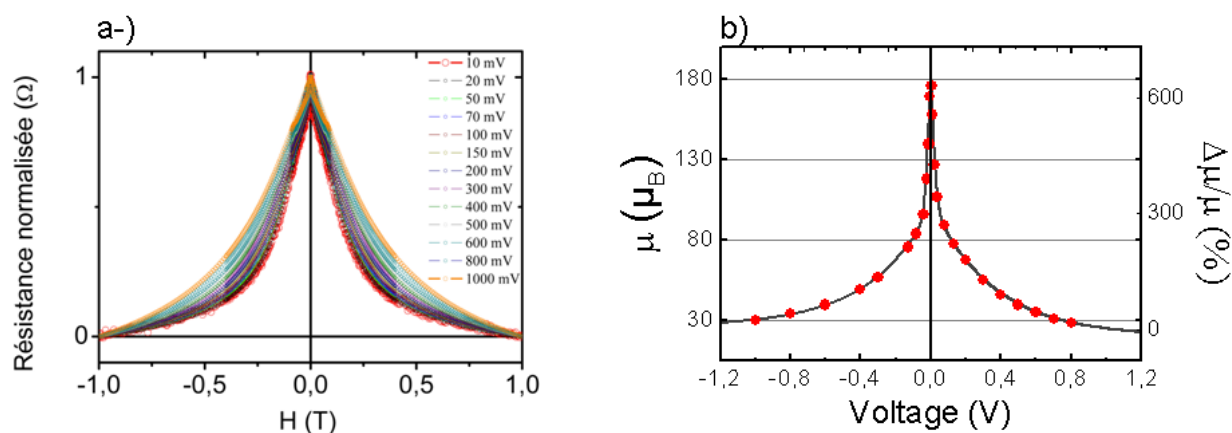


FIGURE 4.6 – a-) Courbe de magnétorésistance sous différentes tensions appliquées entre [10mV, 1000mV] à basse température de 6 K. b-) 600% de variation du moment magnétique μ moyen des amas de Cr_2O_3 en fonction de la tension électrique entre 5mV et 1V

On remarque une forte décroissance de la valeur de μ lorsque le champ électrique appliqué augmente. Cette variation reproductible atteint 600% entre 5mV et 1V (voir fig 4.6-b). Cette courbe est par ailleurs presque paire en fonction de la tension : le signe du champ électrique ne semble pas modifier l'influence de la tension sur la valeur de μ . En outre la décroissance n'est pas linéaire mais est beaucoup plus rapide à basse tension, bien que l'effet de diminution de μ soit encore sensible jusqu'à 0,5V et au-delà.

Cette très forte sensibilité du moment magnétique au champ électrique appliqué suggère un effet magnéto-électrique géant dans les amas de Cr_2O_3 : ce matériau, connu pour ses propriétés magnéto-électriques, verrait celles-ci exaltées dans les petits amas que nous étudions. La non linéarité et la parité de l'effet observé en fonction de la valeur de tension suggèrent qu'il s'agit d'effets quadratiques

4.3 Mesures magnéto-électriques

en champ électrique (notons cependant que les courbes $\mu(V)$ ne peuvent pas être simplement ajustées par une parabole). Avant de conclure qu'il s'agit d'un effet magnéto-électrique, il nous faut écarter un possible artefact de mesure : ces amas doivent donner lieu à un phénomène de blocage de Coulomb (expliqué dans l'annexe), or la tension de blocage d'un amas dépend de la taille de celui-ci. Il serait possible que l'on ne mesure à basse tension que les amas "débloqués", c'est à dire de grande taille. En augmentant la tension, le transport se ferait en moyenne à travers des amas de plus en plus petit. Les courbes $R(H)$ refléteraient alors cette évolution de taille moyenne et expliqueraient l'effet observé [52, 42, 53].

Nous renvoyons le lecteur à l'analyse détaillée donnée dans la référence [1] que nous reproduisons en annexe. Il est montré que la dispersion en taille des amas est relativement faible (comme il a été observé par MEB) : de façon qualitative, il est donc presque impossible d'expliquer l'effet observé ici par du blocage de Coulomb au-delà de 0,1V. En effet tous les amas devraient être débloqués au-delà de cette tension, compte tenu de leur taille. On ne pourrait donc pas expliquer que la valeur de μ décroisse encore de 50% au-delà de 0,1 V jusqu'à 1V.

De façon quantitative, une simulation réalisée par Yves Henry (voir fig.6.26-d,e,f dans l'annexe), prenant en compte la distribution expérimentale de taille d'amas reproduit les effets de blocage de Coulomb dans nos systèmes et permet d'évaluer les courbes $I(V)$ et d^2I/dV^2 attendues (voir fig.6.26-d,e). Cette simulation semble proche de l'expérience (elle reproduit notamment des pics de conductivité dans les dérivées secondes du courant, qui sont dus au blocage de Coulomb). A partir de ce modèle, il a été possible de simuler la valeur d'un μ effectif qui serait mesuré par magnéto-transport si le blocage de Coulomb sélectionnait effectivement les amas qui contribuent au transport : on calcule ainsi un μ moyen pondéré par le courant qui traverse chaque amas (voir fig.6.26-f). Il apparaît en prenant des paramètres réalistes qu'on ne devrait pas observer d'effet notable de variation de μ avec la tension, et surtout pas à des tensions supérieures à 0,15V. De plus, comme nous le verrons par la suite cette effet devrait en réalité se traduire par une légère augmentation de la valeur de μ sous tension, pas par une diminution.

Il nous est donc possible d'écarter une explication en terme de blocage de Coulomb : nous pouvons bien attribuer l'effet observé à un effet magnéto-électrique.

4.3.4 Coefficient magnéto-électrique effectif

La variation du moment magnétique en fonction de la tension n'est pas linéaire. Nous définissons un coefficient effectif α_{eff} qui est proportionnel à la dérivée de l'aimantation en fonction du champ électrique. Le coefficient magnéto-électrique effectif est alors :

$$\alpha_{eff} = \frac{\mu_0}{V_{amas}} \frac{d\mu}{dE} = \frac{\mu_0}{S_{amas}} \frac{d\mu}{dV} \quad (4.5)$$

où nous avons introduit la perméabilité du vide $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} H \cdot m^{-1}$ et la surface d'amas $S = \pi r^2$ avec $r = 3nm$. Nous trouvons un coefficient effectif $\alpha_{eff} = 6.7ns/m$ à $10mV$ sur la double jonction tunnel $Fe/MgO - Cr - MgO/Fe$. Cette valeur du coefficient magnéto-électrique est plus élevée de trois ordres de grandeurs que dans l'oxyde de chrome massif $4.17ps/m$ [19, 28] à 260K. L'effet magnéto-électrique est donc gigantesque pour ce matériau.

4.3.5 Variation de μ en fonction de la température

La figure (4.7-a) montre un changement de forme de la TMR(H) en fonction de la température sur la double jonction tunnel $Fe/MgO - Cr - MgO/Fe$, ce qui est attendu, puisque la fonction de Langevin dépend de T et que l'amplitude de la TMR n'a a priori pas de raison de rester constante en fonction de T. Cependant, on note que μ varie également avec T : la variation du moment magnétique déduit de ces courbes est linéaire jusqu'à une valeur critique T_c (voir Fig.4.7-b). Au-delà, μ décroît très légèrement puis reste stable.

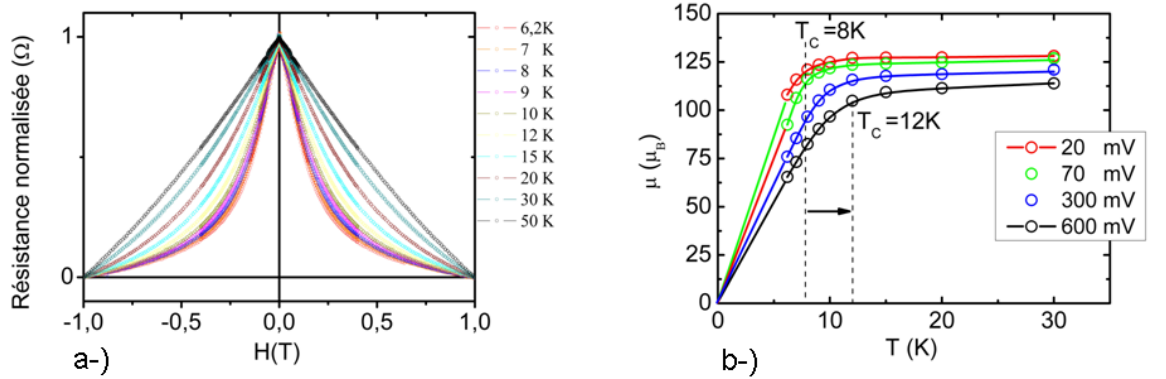


FIGURE 4.7 – a-) Changement de forme de la TMR(H) en fonction de la température sur l'échantillon $Fe/MgO : Cr/Fe$. b-) Variation de $\mu(T)$ entre 6K et 30K. Augmentation de $T_c = 8K$ à $20mV$ jusqu'à $T_c = 12K$ à $600mV$.

L'interprétation de la croissance linéaire de μ pour des température inférieures à T_c est délicate : on pourrait songer à un gel de l'aimantation des plus gros

4.3 Mesures magnéto-électriques

amas à basse température, qui transiteraient d'un état super-paramagnétique à ferro-magnétique (faible). Là encore, la valeur moyenne de μ évaluée par magnéto-transport serait alors plus faible, ne prenant en compte à basse température que les plus petits amas.

Nous verrons plus loin, qu'en faisant varier la taille typique des amas, on ne modifie guère la valeur de T_c ce qui ne plaide pas en faveur d'un gel de l'aimantation des plus gros amas à basse température, c'est à dire sous T_c . Par ailleurs, il est remarquable que la température T_c dépende de la tension électrique appliquée : la valeur de la température critique croît avec le champ électrique, ce qui suggère plutôt que l'on observe une conséquence indirecte de l'effet magnéto-électrique : on peut avancer l'hypothèse que les amas évoluent d'un état parfaitement anti-ferromagnétique à 0 K vers un état anti-ferromagnétique avec un angle de "canting" entre les deux sous réseaux qui croît avec T. Le moment résultant μ augmenterait donc d'une valeur nulle à 0K jusqu'à sa valeur maximale à T_c . Le champ électrique pourrait influencer l'angle entre les deux sous-réseaux, favorisant une orientation anti-parallèle. Ceci reste du domaine de l'hypothèse.

Notons au passage que la variation de T_c avec le champ électrique est une confirmation supplémentaire du fait que la variation de μ avec le champ électrique n'est pas due au blocage de Coulomb : dans l'hypothèse où celui-ci aurait expliqué la variation apparente de μ sous tension, le transport se serait fait, à forte tension, via des amas de plus petite taille qu'à basse tension. La température à laquelle l'aimantation de ces amas aurait été gelée aurait donc été plus faible, à l'inverse de ce que l'on observe.

4.3.6 Nanoparticules Cr_2O_3 super-paraélectriques

Nous nous intéressons ici à la variation de la valeur de la TMR en fonction de la tension appliquée. La TMR est évaluée à partir de la différence entre des courbes $I(V)$ mesurées sous $1T$ et $0,008T$. La variation de la TMR(V) en fonction du champ électrique pour la double jonction tunnel $Fe/MgO - Cr - MgO/Fe$ est montrée sur figure (4.8-a). On observe l'apparition d'une anomalie à basse tension électrique contrairement au cas d'une jonction tunnel magnétique $Fe/MgO/Fe$ (4.8-b) [54, 32].

Un effet semblable a été rapporté dans un travail fait par Yang et al. en 2007 [55] sur un système assez proche : des mesures de magnéto-transport ont été effectuées via des nanoparticules ferromagnétiques de $CoFe$ enterrées dans une barrière de MgO, entre deux électrodes de $CoFe$. Ce groupe a observé la présence d'une anomalie dans la TMR(V) à une faible tension électrique, anomalie attribuée à la

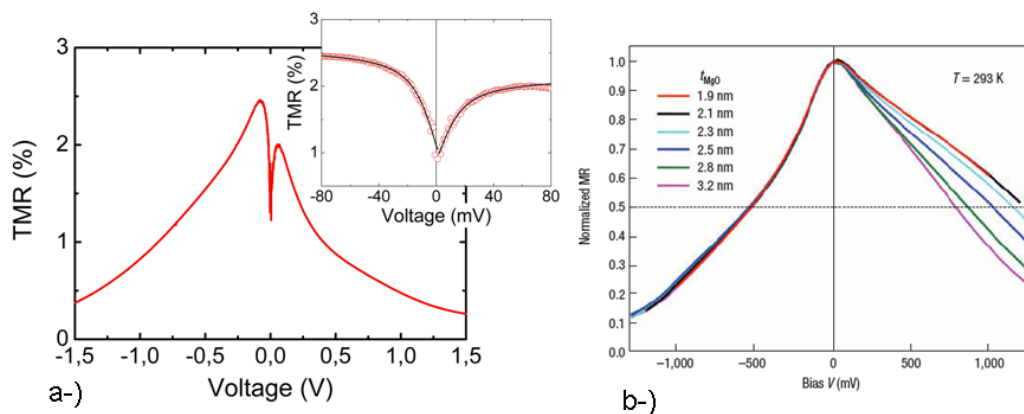


FIGURE 4.8 – a-) $TMR(V)$ donnée par la différence entre la résistance mesurée à $1T$ et celle mesurée à $0,008T$ sur $Fe/MgO - Cr - MgO/Fe$ à $6,2K$. On note l'apparition d'une anomalie proche de zero volt. L'insert montre le zoom sur cette anomalie $[-80mV, 80mV]$. b-) $TMR(V)$ d'après [32] sur une jonction tunnel $Fe/MgO/Fe$ pour différentes épaisseurs de MgO .

création à basse tension d'un canal de conduction indépendant du spin par effet Kondo : ce "court-circuit" en terme de spin se traduirait par cette décroissance de TMR observée à basse tension. Notons d'une part que l'observation d'un effet Kondo dans des amas comportant des milliers d'atomes magnétiques n'est pas encore avérée.

D'autre part cette explication est éliminée dans notre cas : nous n'avons pas une augmentation de la conductance proche de zero volt entre les deux configuration parallèle et antiparallèle pour les deux jonctions $Pd/MgO : Cr/Fe$ (Fig.4.9-a) et $Fe/MgO : Cr/Fe$ (Fig.4.9-b).

Nous avons par contre remarqué que l'anomalie observée sur la courbe $TMR(V)$ à basse tension pouvait s'ajuster par une fonction de Langevin. Une fonction de Langevin en fonction du champ électrique peut s'interpréter par analogie avec le cas magnétique expliqué plus haut s'il existe dans notre système un moment dipolaire électrique p . Nos courbes vérifient l'équation suivante :

$$TMR = TMR_0 + TMR_1 \times |L(\gamma E)| \quad (4.6)$$

où les deux termes TMR_0 et TMR_1 sont des constantes. Le paramètre γ retiré du fit est proportionnel à la polarisation spontanée (p) des amas tel que

4.3 Mesures magnéto-électriques

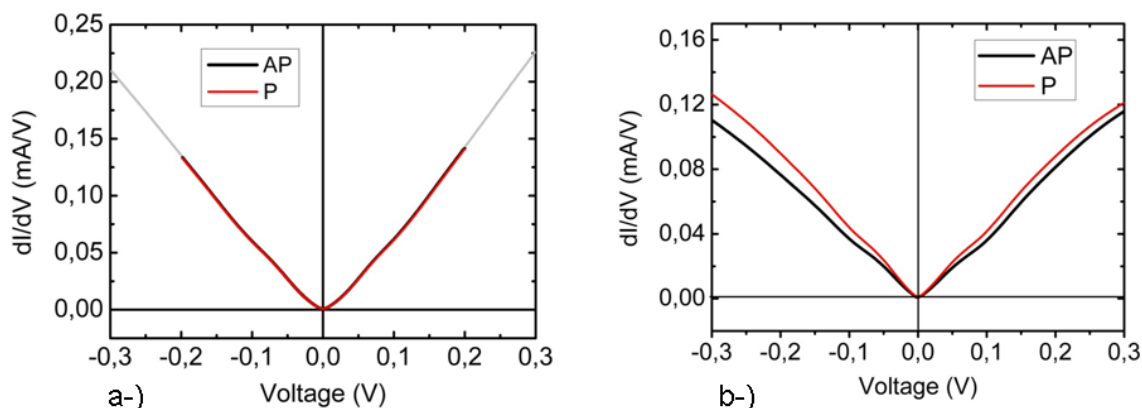


FIGURE 4.9 – Conductance à faible champ magnétique (configuration antiparallèle en noir) et à fort champ magnétique (configuration parallèle en rouge) dans la jonction Pd/MgO : Cr/Fe (a) et Fe/MgO : Cr/Fe (b).

$\gamma = \frac{p}{k_B T d}$. Le champ électrique appliqué sur la jonction à travers la double barrière du MgO/Cr/MgO d'une épaisseur total $d = 6nm$ est $E = \frac{V}{d}$. Par conséquent, la valeur du moment dipolaire électrique peut être donnée par la relation :

$$\frac{pE}{k_B T} = (\gamma V) \Rightarrow p = \frac{k_B T V \gamma}{E} = k_B T \cdot d \cdot \gamma \quad (4.7)$$

L'influence d'une polarisation électrique dans la barrière tunnel sur la valeur de TMR a été expliquée théoriquement par Tsymbal [56] et observée par Garcia [57, 58] dans des barrières tunnel de $BaTiO_3$. Le retournement de la polarisation électrique se traduit par une variation de la résistance de la jonction, mais aussi de sa magnéto-résistance. Tsymbal explique ce phénomène de la façon suivante : la polarisation électrique induit par effet Coulomb une modification de la densité d'états à l'interface entre la barrière et l'électrode. Ceci peut se traduire dans des métaux ferro-magnétiques par une modification de l'asymétrie entre spins majoritaires et minoritaires [59, 60]. Il en découle une variation de la polarisation en spin et donc de la TMR. Dans notre cas, le renversement de polarisation se ferait continument, selon une loi de Langevin que l'on retrouve dans la forme de TMR(V).

Pour une épaisseur de $0.3nm$ de chrome, la polarisation électrique spontanée déduite de cet ajustement est de l'ordre $0.22\mu Ccm^{-2}$. Ceci est une indication que l'assemblé d'amas d'oxyde de chrome est non seulement super-paramagnétique

mais aussi super-paraélectrique : chaque amas possède un moment dipolaire de valeur moyenne p . Ce moment est soumis aux fluctuations thermiques mais aussi au champ électrique qui peut l'aligner selon la normale à l'échantillon. Ceci suppose que la polarisation électrique de chaque amas n'est pas fixe : sa très faible valeur pourrait expliquer que l'énergie d'anisotropie soit faible et ne maintienne pas cette direction fixe.

A titre de comparaison, Mostovoy et al. [22] ont évalué par calculs *ab initio* la valeur de la polarisation attendue dans du Cr_2O_3 qui serait dans une hypothétique phase ferro-magnétique faible. Pour cela ils ont supposé un ordre antiferromagnétique non pas ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$) sur les atomes de chrome Cr du Cr_2O_3 mais ($\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$) et calculé une composante de la polarisation électrique liée à :

$$P^Z = \lambda(S_1.S_3 - S_2.S_4) = P^Z(\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow) = 2\lambda S^2 \quad (4.8)$$

où S_i représente les spins des sites de Cr, λ est le coefficient de couplage. Cette polarisation électrique théorique apparaît le long de l'axe c du rhomboèdre et a une valeur de $p = 0.585\mu Ccm^{-2}$. Elle est donc d'un ordre de grandeur comparable à celle obtenue dans notre cas ($0.22\mu Ccm^{-2}$).

4.3.7 Mesure de $\mu(t_{Cr})$

Dans cette partie, nous étudions la variation du moment magnétique μ en fonction de l'épaisseur nominale de chrome.

Pour cela, on réalise sur un même échantillon un gradient de l'épaisseur de chrome au sein de la barrière isolante de MgO. Ce gradient est obtenu en déplaçant un masque en face de l'échantillon pendant la croissance du chrome sur le MgO. La densité d'amas étant, d'après les observations de Koda et al. [42], constante pour ces épaisseurs de chrome, le volume d'amas V_{amas} est proportionnel à l'épaisseur nominale de chrome t_{Cr} . Il en résulte que le moment magnétique μ_{eff} divisé par l'épaisseur du chrome $\frac{\mu_{eff}}{t_{Cr}}$ est proportionnel à $\frac{\mu_{eff}}{V_{amas}}$. Cette fraction est la valeur de l'aimantation dans les amas.

La variation du moment magnétique μ_{eff} en fonction de l'épaisseur de chrome est montrée (en vert) sur la figure (4.10-a) : il s'agit d'une variation en cloche, qui étrangement présente un maximum avant de décroître avec l'épaisseur nominale de chrome. La valeur de l'aimantation, proportionnelle à μ_{eff}/t_{Cr} présente quant à elle une décroissance exponentielle : L'ajustement de l'exponentielle permet de déterminer la constante de décroissance $\lambda_M = 0.35nm \pm 0.01nm$ telle que :

4.3 Mesures magnéto-électriques

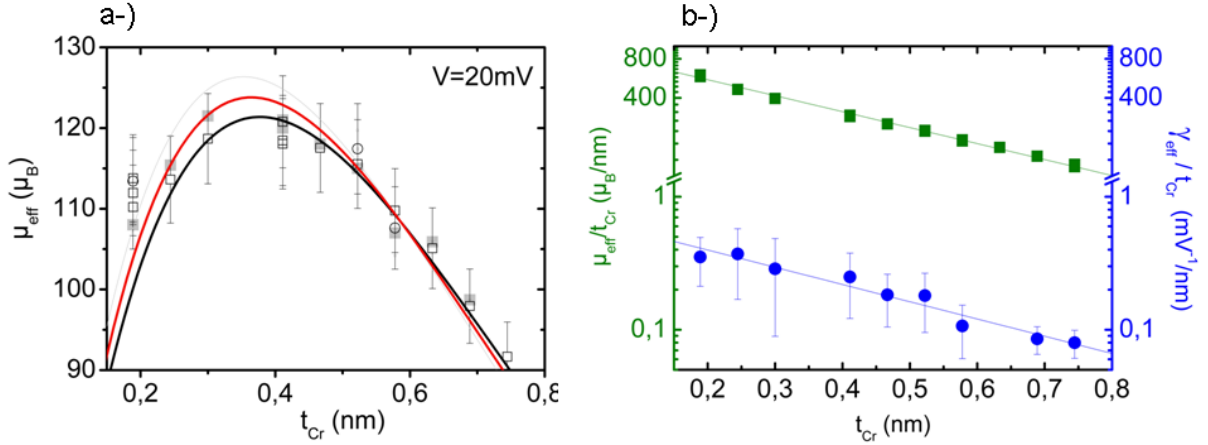


FIGURE 4.10 – a-) Variation du moment magnétique μ_{eff} en fonction de l'épaisseur nominale de chrome. b-) décroissance exponentielle de $\frac{\mu_{eff}}{t_{Cr}}$ et $\frac{\gamma_{eff}}{t_{Cr}}$ en fonction de l'épaisseur du chrome.

$$\mu(t_{Cr}) = \mu_0 \exp\left(-\frac{t_{Cr}}{\lambda_M}\right) \quad (4.9)$$

Il nous est également possible de suivre l'évolution de la polarisation électrique des amas en fonction de leur taille moyenne, en reportant $\gamma = \frac{\gamma_{eff}}{t_{Cr}}$ de la même manière que $\mu = \frac{\mu_{eff}}{t_{Cr}}$. Nous remarquons ainsi que $\frac{\gamma_{eff}}{t_{Cr}}$ décroît exponentiellement avec une constante $\lambda_E = 0.34nm \pm 0.08nm$ comme montré dans la figure (4.10-b) en bleu.

Nous remarquons que $\frac{\mu_{eff}}{V_{amas}}$ et $\frac{\gamma_{eff}}{V_{amas}}$ suivent la même loi de décroissance exponentielle avec des constante presque égales. Ce type de loi de relaxation exponentielle a été souvent rapporté concernant la relaxation des contraintes dans des systèmes épitaxiés [61, 62]. On peut donc faire l'hypothèse que la variation observée de l'aimantation et de la polarisation électrique est liée à la relaxation des contraintes épitaxiales. Celles-ci seraient donc à l'origine de l'apparition de cette phase multiferroïque dans Cr_2O_3 . On peut se reporter aux nombreux travaux de Glinchuk [8, 63, 62] qui prédisent en effet, la possible apparition d'une phase ferromagnétique et ferro-électrique dans des nano-cylindres très contraints de matériaux magnéto-électriques. Leurs travaux prédisent également l'exaltation des coefficients de couplage magnéto-électriques bi-quadratiques du fait des contraintes.

4.3.8 Conclusion

L'insertion d'une fine couche de chrome dans une barrière tunnel de MgO permet la formation de nanoparticules oxydées en Cr_2O_3 fortement contraintes. Les mesures de magnéto-transport montrent que ces amas d'oxyde de chrome possèdent un faible moment magnétique et une polarisation électrique spontanée : le Cr_2O_3 apparaît donc ici dans une phase multiferroïque différente de la phase volumique. De plus nous observons un coefficient magnéto-électrique trois ordres de grandeurs plus élevés que dans la phase volumique. L'origine de cet effet est attribuée aux fortes contraintes épitaxiales présentes dans ces amas.

4.4 Echantillon (B) Non-magnétique/ $MgO - Cr - MgO/Fe$

Nous présentons ici les résultats obtenus sur des échantillons $Pd/MgO - Cr - MgO/Fe$ et $Ti/MgO - Cr - MgO/Fe$ élaborés et structurés durant cette thèse. Ces échantillons contiennent une couche supérieure non magnétique de palladium ou de titane à la place de la couche magnétique. Nous présenterons dans un premier temps les résultats obtenus sur un échantillon avec électrode de palladium, sur lequel un gradient de chrome a été déposé, selon la même technique que ce que nous avons décrit plus haut. Le gradient de chrome étant ($0.1nm \rightarrow 0.5nm$) il nous permet d'étudier des amas de taille moyenne plus faible que celles étudiées jusque là.

4.4.1 Mesures électriques avec et sans champ magnétique

La figure (4.11-a) montre les caractéristiques courant-tension sur l'échantillon (B) à 6K avec ou sans champ magnétique sur une jonction de $20\mu m$ de diamètre et pour une épaisseur de chrome de $0,5nm$. Le comportement non linéaire des courbes $I(V)$ confirme un mécanisme de transport tunnel. Il est intéressant de noter que, malgré un empilement non symétrique (une électrode de fer et une électrode de palladium), les courbes $I(V)$ sont quasiment symétriques.

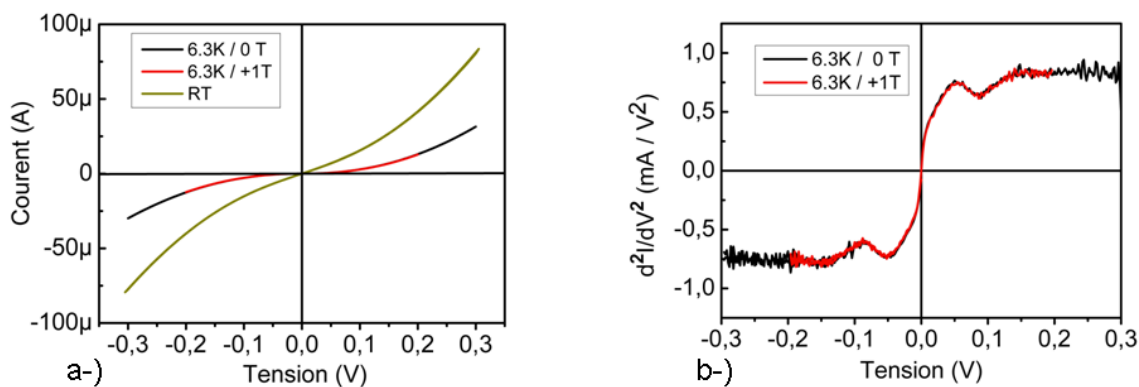


FIGURE 4.11 – a-) Caractéristique $I(V)$ à température ambiante en vert et à basse température (6.3K) en rouge et noir. b-) Dérivées seconde des $I(V)$ à basse température de 6.3 K pour +1T et 100 Oe.

La dérivée seconde des $I(V)$ sur la figure (4.11-b) montre à nouveau deux pics pour des tensions de l'ordre de 0,05V et 0,13V en positif et en négatif. Nous attribuons comme plus haut ces pics à l'effet du blocage de Coulomb combiné à la distribution de tailles d'amas[1, 52].

4.4.2 Mesures de $R(H)$

Les courbes $R(H)$ obtenues à basse température (6.4K) pour une tension appliquée de 80mV sur l'échantillon (B) sont montrées sur la figure (4.12-a). Nous remarquons que le comportement global de la magnétorésistance est similaire à celui de l'échantillon (A) mais avec un signe inversé. On observe en effet un comportement décrit par une loi de Langevin, ce qui montre que l'assemblée d'amas est toujours superparamagnétique. La valeur de la TMR mesurée à 6.4K est de 2,5%.

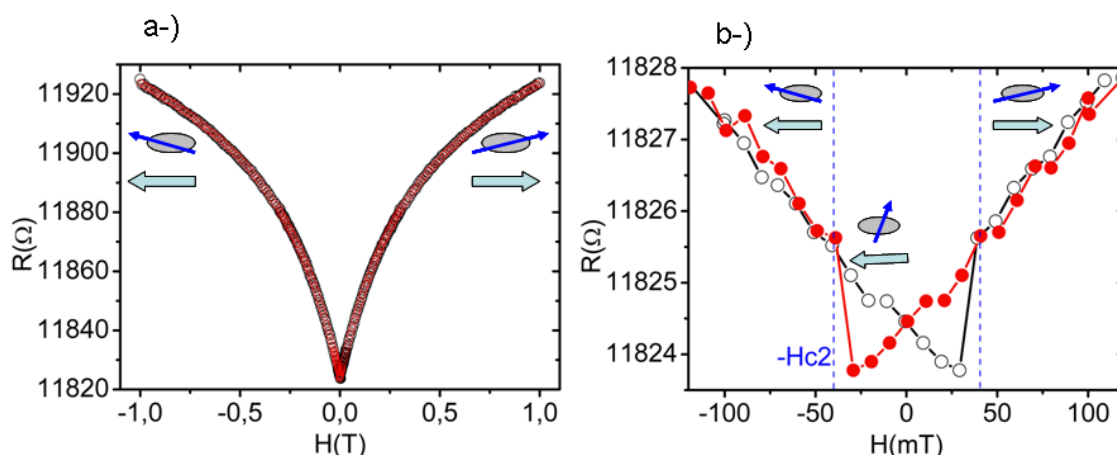


FIGURE 4.12 – *Transport tunnel dans l'échantillon Pd/MgO :Cr/Fe à 6.4K pour $V=80mV$. La configuration magnétique des amas et de l'électrode de fer est donnée schématiquement.*

La figure(4.12-b) montre le cycle $R(H)$ à bas champ : on observe cette fois-ci uniquement le retournement abrupt de la couche de fer inférieure au champ H_{c2} , l'électrode supérieure étant non-magnétique. La résistance R_1 de la première barrière du MgO étant considérée comme constante sous champ magnétique appliqué, seule la résistance R_2 de la deuxième barrière du MgO possède une variation ΔR_2 . La résistance totale de la jonction s'écrit donc :

4.4 Echantillon (B) Non-magnétique/MgO – Cr – MgO/Fe

$$\begin{aligned}
 R_P &= R_c + \overline{R_2} - \left(\frac{\Delta R_2}{2}\right) \cos(\theta) \\
 R_{AP} &= R_c + \overline{R_2} + \left(\frac{\Delta R_2}{2}\right) \cos(\theta)
 \end{aligned}
 \tag{4.10}$$

où θ est l'angle de l'aimantation des amas de Cr_2O_3 et θ_2 celle du Fe relativement à H. $\Delta R_2 = R_2^P - R_2^{AP}$ est le changement de la résistance entre la configuration magnétique parallèle et antiparallèle.

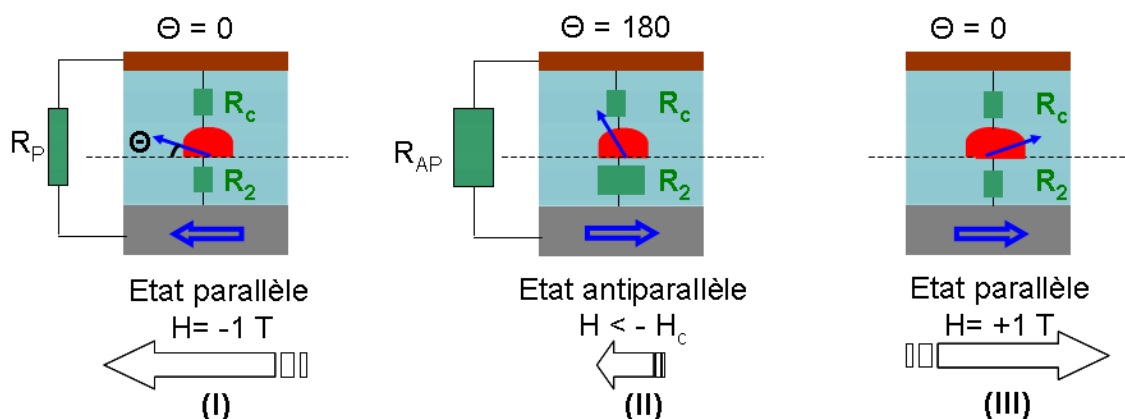


FIGURE 4.13 – Transport séquentiel dans l'échantillon Pd/MgO :Cr/Fe. Les deux résistances parallèle et antiparallèle correspondent à la somme en série de $R_1 = R_c$ et R_2 .

La forme des courbes $R(H)$, avec un seul saut abrupt à H_{c2} , confirme que c'est bien un transport tunnel séquentiel de ce type que nous observons.

L'inversion du signe de la TMR par rapport aux mesures effectuées sur les échantillons de type A pourrait être due à différents mécanismes :

- Il est possible que cette inversion ne soit pas liée à la présence d'une électrode de Pd, mais que l'on ait simplement ici une non reproductibilité des conditions de croissance sur cet échantillon, avec une densité de défauts plus grande dans la barrière de MgO ou à l'interface avec les amas. Ceci expliquerait qu'un mécanisme de transport tunnel assisté par des impuretés soit prédominant dans ces échantillons : d'après Tsymbal et al [56], un mécanisme tunnel (résonnant) assisté par les impuretés dans une jonction Ni/NiO/Co peut conduire à des inversions de TMR.

En effet, la présence d'état impurités dans la barrière piège les porteurs un certain temps sur cet état. Ce temps de séjour conduit à un élargissement du niveau Γ qui dépend de la densité d'états de l'électrode (ρ^+ pour les spins majoritaires et ρ^- pour les minoritaires). Il dépend ainsi de la position de l'impureté spatiale ξ dans la barrière (asymétrie spatiale de l'impureté : $\xi = 0$ pour une position droite de l'interface métal/barrière ou $\xi = 1$ pour une position gauche). Cet élargissement modifie la conductance $G_{\sigma\sigma'}$ [64] définie par la densité du courant $J_{\sigma\sigma'}$ comme :

$$J_{\sigma\sigma'} \propto \int_{\varepsilon_f - \xi eV}^{\varepsilon_f - (1-\xi)eV} G_{\sigma\sigma'}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.11)$$

σ et σ' sont les indices de spin (± 1) des électrons des électrode du Palladium et Fer respectivement (+ pour le spin majoritaire et - pour les minoritaire dans le fer). ε_i est la position en énergie du niveau résonnant proche de l'énergie de Fermi ε_F . La modification de la conductance change l'amplitude de la TMR qui dépend fortement de la position spatiale du niveau résonnant à travers (Γ). Cette TMR en terme de polarisation d'après [57] s'écrit :

$$TMR = \frac{4\Gamma_L\Gamma_R}{[\Gamma_L + \Gamma_R]^2} \times \frac{p^2}{1 - p^2} \quad (4.12)$$

Γ_L et Γ_R sont les élargissements de l'état localisé à l'échappement de l'électron à gauche (L) ou à droite (R), qui dépendent de la densité d'état de l'électrode [65] et de la position de l'impureté. La TMR reste positive si le niveau résonnant reste au centre de la barrière MgO ($\xi = 0.5$). Dans le cas où le niveau résonnant est écarté du centre de la barrière ($\xi \neq 0.5$), la TMR peut devenir négative [56, 57]. Ceci conduit à un changement de signe de la TMR.

- Une autre hypothèse reposerait sur la présence d'une électrode supérieure de palladium(001) : La structure électronique du Pd montre que sa densité d'états diminue rapidement au dessus du niveau de Fermi [66] : en injectant les électrons vers l'électrode de Pd, on aurait une sorte de coupure : les électrons contribuant au transport ne seraient pas les mêmes en termes de symétrie qu'en injectant dans une électrode de fer. Cependant nous observons une inversion de TMR pour les deux polarités de tension, ce qui semble exclure cette hypothèse.

- On peut enfin s'intéresser à la symétrie des électrons dans le Pd : Rappelons que dans les structures Fe/MgO/Fe une grande partie du transport

4.4 Echantillon (B) Non-magnétique/MgO – Cr – MgO/Fe

tunnel est assuré dans l'état parallèle par les électrons de symétrie $\Delta_1(s, p, d_{z^2})$. L'état de type d_{z^2} dans le Fe ne trouve pas de caractère orbital similaire dans le Pd comme le montre la figure (4.14). Ceci conduit à un effet de filtrage supplémentaire entre le Fe et le Pd et pourrait faire décroître la conductance G_P par rapport à G_{AP} et mener à l'inversion de TMR.

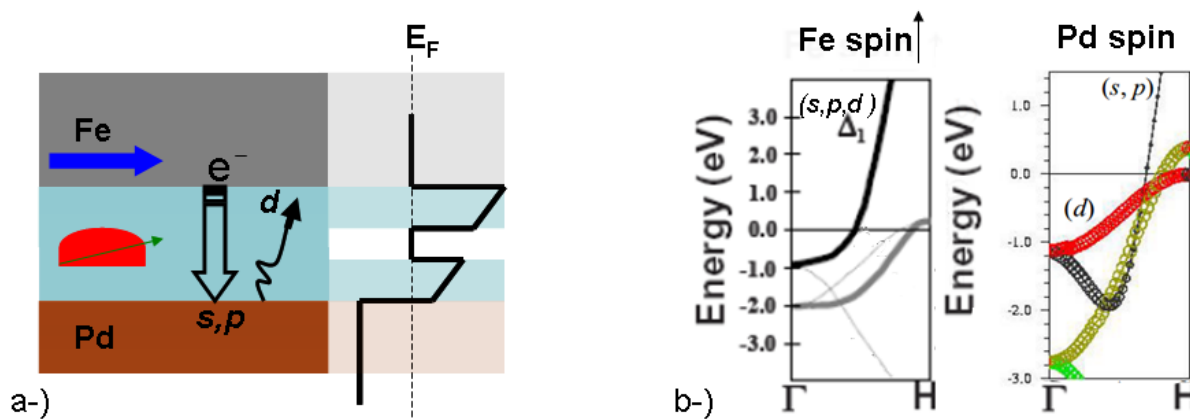


FIGURE 4.14 – a-) Schéma illustrant la correspondance des niveaux d'énergie. b-) Représentation des états de symétrie Δ_1 D'après [66] pour le Fe et le Pd.

4.4.3 Changement de signe en tension de la TMR

Nous analysons plus en détails l'évolution de la forme des courbes $R(H)$ avec la tension :

Sous une tension positive, la courbe $TMR(H)$ change de signe vers $V = 500mV$ et prend une valeur positive comme le montre la figure (4.15-a). Aux tensions intermédiaires (vers 500-600 mV) deux contributions sont observées dans les courbes $R(H)$: une TMR positive à bas champ puis négative à haut champ (au-delà de 0,5T). Ce changement de signe se produit à plus hautes valeurs pour l'application d'une tension négative (fig.4.15-b).

Le changement de signe de la TMR en fonction de la tension appliquée a déjà été observé sur les échantillons de type A à haute tension positive (au-delà de 1V). Ces mesures montraient également deux contributions de magnéto-résistance positive et négative dans deux régimes de champ magnétique H . Nous supposons que cet effet du champ électrique est dû à un changement de la polarisation en spin du fait

d'une variation de la densité d'états électroniques au-dessus du niveau de Fermi effet du type de ce qui a été montré plus haut). La présence de deux contributions dans les courbes $R(H)$, à une tension intermédiaire, pourrait s'expliquer si l'on prend en compte cet effet ainsi que la dispersion en taille des amas : il nous faudrait supposer que des états électroniques situés au-dessus du niveau de Fermi sont à l'origine de l'inversion de TMR à forte tension, et que leur énergie dépend de la taille des amas. A bas champ magnétique (en-dessous de 0,5 T) ce serait d'abord les amas les plus importants qui s'orienteraient selon le champ : si leur structure électronique est telle que la TMR est positive à cette tension, on observerait alors une décroissance de la résistance avec H . A plus fort champ, ce serait les plus petits amas qui s'orienteraient, qui donneraient lieu à une TMR (encore) négative, et donc une croissance de R avec H . Ceci reste au stade de l'hypothèse.

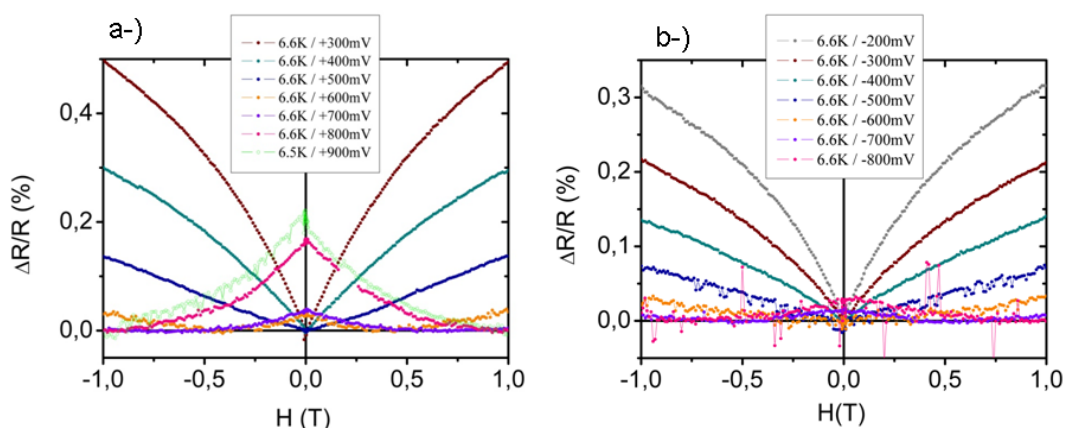


FIGURE 4.15 – a-) *Changement de signe de la magnétorésistance pour une tension électrique supérieure à 500mV.* b-) *pas d'inversion de signe sous tension négative.*

4.4.4 Variation du moment magnétique du Cr_2O_3 sous champ électrique

De même que pour les échantillons A, nous observons un changement de forme des courbes $R(H)$ montrées dans la figure (4.16-a) en fonction de la tension. L'ajustement par une loi de Langevin est possible à basse tension ($<400mV$) mais serait hasardeux au-delà, puisque nous avons alors deux contributions dans les courbes $R(H)$ et donc un comportement plus complexe qu'une simple loi de Langevin. Nous extrayons donc, comme il a été fait sur les échantillons A, les valeurs de μ uniquement jusqu'à 400mV.

4.4 Echantillon (B) Non-magnétique/MgO – Cr – MgO/Fe

La figure (4.16-b) montre une décroissance du moment magnétique d'amas Cr_2O_3 lorsque le champ électrique augmente. Cette variation se montre reproductible sur plusieurs jonctions de différente taille et semble presque linéaire entre $[-400mV, +400mV]$. Ceci confirme donc (bien que la TMR soit négative sur cet échantillon) l'effet magnéto-électrique déjà observé sur plusieurs échantillons de type A

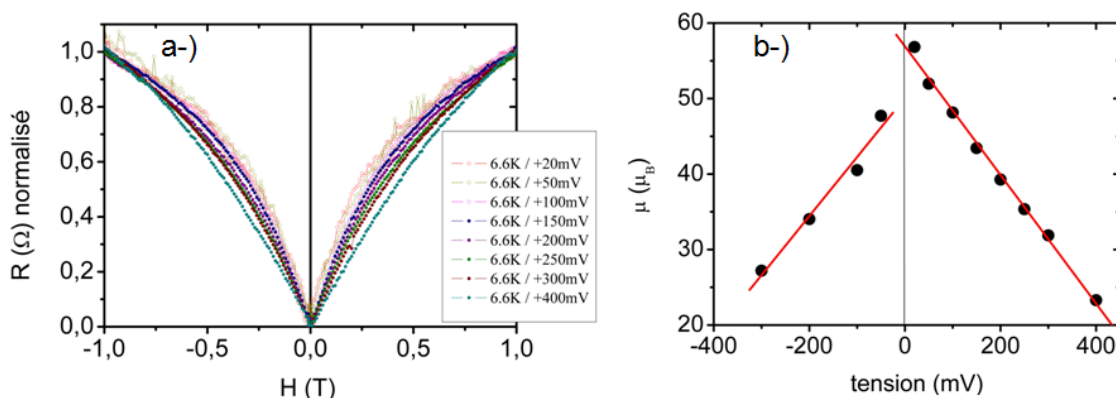


FIGURE 4.16 – a-) *Changement de forme de la magnéto-résistance en fonction du champ magnétique $[-1T, 1T]$ sous l'effet de la tension électrique appliquée $[20mV, 400mV]$. b-) *Variation du moment magnétique μ d'amas Cr_2O_3 en fonction de la tension électrique, sur la jonction $Pd/MgO : Cr/Fe$. Fit linéaire de $\mu(V)$ donne une valeur de $\frac{d\mu}{dV} = 85\mu_B \cdot V^{-1}$.**

Le coefficient magnéto-électrique linéaire est donné par la pente $\frac{d\mu}{dV}$:

$$\alpha = \frac{\mu_0}{S_{amas}} \frac{d\mu}{dV} = 0.15 ns/m \quad (4.13)$$

Cette valeur du coefficient magnéto-électrique $\alpha = 0.15 ns/m$ reste plus élevée que celui obtenu dans l'oxyde de chrome massif $4.17 ps/m$ [19, 28] à 260K, qui correspond à la valeur maximal de α . Au delà et au dessous de 260K, l'effet magnéto-électrique dans l'oxyde de chrome (massif ou en poudre) diminue d'après [67, 26]. On constate que notre valeur obtenu à basse température pour les amas dépasse largement la valeur sur l'oxyde de chrome massif. Cependant cette valeur est plus faible par rapport à celle obtenue sur l'échantillon (A), qui peut être attribué à la non reproductibilité des contraintes épitaxiales entre l'échantillon (A) et (B). Dans la partie suivante nous allons avoir une différence des relaxations des

contraints entre ces deux échantillons qui prouve l'origine de la différence entre les coefficients magnétoélectriques.

4.4.5 mesures de $\mu(t_{Cr})$

Nous avons mesuré les valeurs du moment magnétique obtenues par l'ajustement des courbes $R(H)$ en fonction de l'épaisseur du chrome. Ces mesures sont réalisées le long du gradient de chrome (présentant des épaisseurs de chrome plus faibles (jusqu'à 0,1nm) par rapport à l'échantillon (A)). Les nouvelles valeurs obtenues, reportées sur la figure (6.12) avec les valeurs déjà mesurées sur l'échantillon (A) le long d'un gradient de chrome, confirment la loi exponentielle que nous avons obtenue pour l'aimantation.

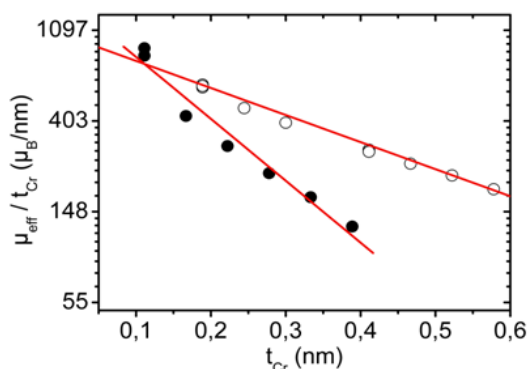


FIGURE 4.17 – Variation du moment magnétique μ en fonction de l'épaisseur nominale de chrome sur les deux échantillons $Pd/MgO - Cr - MgO/Fe$ (cercles fermés) et $Fe/MgO - Cr - MgO/Fe$ (cercle ouverts). En rouge les fit linéaire de $\ln(\mu/t_{cr})$ donne $\lambda_m = 0.14nm$ pour l'échantillon (B) et $0.35nm$ pour (A).

La différence obtenue sur les constantes de décroissance exponentielle λ_m entre les deux échantillon (A) et (B) confirme une différence des contraintes épitaxiales entre ces deux échantillons. La faible valeur de $\lambda_m = 0.14nm$ sur l'échantillon (B) par rapport à l'échantillon (A), où $\lambda_m = 0.35nm$ justifie que les contraintes sur les amas dans cet échantillon sont plus faibles. Cette observation peut aussi expliquer la faible valeur de l'aimantation obtenu sur l'échantillon (B) d'ordre ($60\mu_B$ à 20mV) en comparant à l'aimantation dans l'échantillon (A) d'ordre ($125\mu_B$ à 20mV).

4.4 Echantillon (B) Non-magnétique/MgO – Cr – MgO/Fe

4.4.6 Variation de μ en fonction de la température

La figure (4.18-a) montre le changement de la forme de la TMR(H) en fonction de la température sur la jonction Pd/MgO : Cr/Fe.

La variation de $\mu(T)$ (4.18-b) est semblable à ce que l'on avait déjà observé : μ

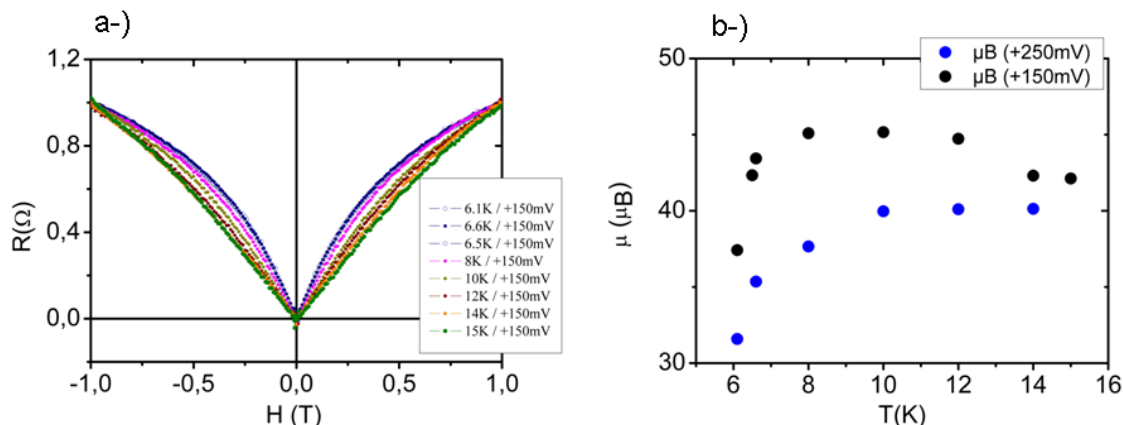


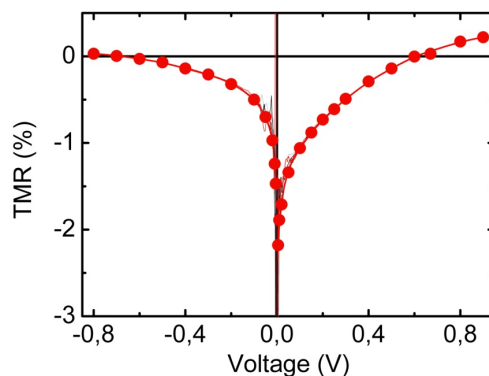
FIGURE 4.18 – a-) Variation de la TMR(H) en fonction de la température sur la jonction Pd/MgO : Cr/Fe avec une épaisseur de chrome $t_{Cr} = 0.3\text{nm}$. b-) Variation de $\mu(T)$ pour une tension de 150mV et 250mV.

croît avec T jusqu'à une valeur T_c puis décroît légèrement. T_c croît avec la tension appliquée, passant d'environ 9K à 12K de 150mV à 250mV. Ceci est cohérent avec ce que nous avons déjà montré au sujet des échantillons de type A.

4.4.7 Mesure de la TMR(V)

La variation de la TMR en fonction du champ électrique pour la jonction Pd/MgO – Cr – MgO/Fe est montrée sur la figure (4.19). L'asymétrie de la TMR en fonction de la polarité a déjà été signalée.

Par contre on observe également une forte décroissance asymétrique de la TMR à basse tension. Cette "anomalie" se traduit par un pic et non plus un creux dans la courbe totale, puisque la TMR est cette fois-ci globalement négative. Ce comportement de la TMR en fonction de la tension est reproductible d'une jonction à l'autre. Ce comportement n'est pas incompatible avec l'explication que nous avons déjà avancée au sujet des échantillons de type A, et la présence d'une polarisation électrique dans les amas. Il est cependant difficile de réaliser un ajustement sur ces

FIGURE 4.19 – 2.5% de $TMR(V)$ sur $Pd/MgO : Cr/Fe$ à $6,2K$.

courbes, les anomalies étant plus larges et asymétriques : nous ne donnons donc pas de valeurs pour la polarisation électrique dans ces échantillons.

4.4.8 Conclusion

Les mesures du magnéto-transport sur l'échantillon de type (B) confirment l'existence d'un moment dipolaire même sur des amas correspondant à des petites épaisseurs nominales de chrome. Sa valeur est cohérente avec la relaxation exponentielle avec l'épaisseur nominale de chrome qui avait été montrée sur (A). Ces mesures confirment également l'existence d'un coefficient magnéto-électrique de même ordre de grandeur que sur les échantillons déjà étudiés. Par contre, la valeur de la TMR, plus précisément son signe, diffère et l'anomalie dans $TMR(V)$, quoique présente, semble plus large et plus asymétrique que sur les échantillons (A). Ceci nous a empêché d'évaluer une polarisation électrique. Il n'est pas possible pour l'instant d'affirmer si la différence provient de l'absence d'électrode supérieure de fer ou de défauts éventuels dans la barrière de MgO.

4.5 Échantillon $Ti/MgO/Cr/MgO/Fe$ sur une surface vicinale de MgO

4.5 Échantillon $Ti/MgO/Cr/MgO/Fe$ sur une surface vicinale de MgO

Dans cette partie, nous avons étudié un échantillon de même structure que les échantillons précédents mais sur un substrat de MgO présentant une surface vicinale par rapport à l'orientation (001) : les marches atomiques de surface selon les directions [110] du MgO sont distantes de 8 à 10 nm. L'idée était d'induire une anisotropie des amas, et même éventuellement une structure en fils parallèles. Nous espérons ainsi conserver une forte contrainte dans une seule des deux directions [110] et ainsi faire apparaître une anisotropie de l'aimantation et de la polarisation électrique, avec d'éventuels champs coercitifs.

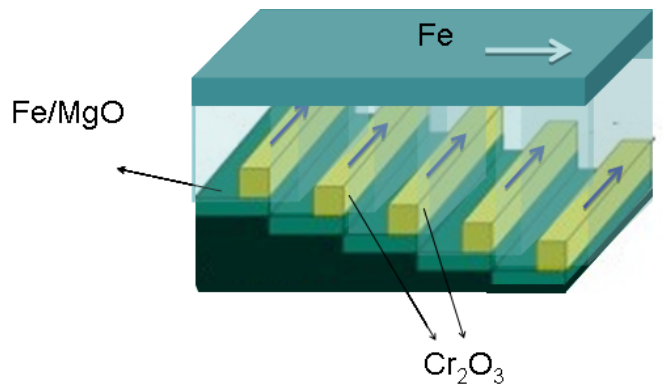


FIGURE 4.20 – Filament de chrome épitaxiés dans une matrice isolante sur une surface vicinale de substrat MgO .

Sur cette échantillon, l'épaisseur nominale de chrome dans la barrière de MgO est de 0,6nm. Pour des raisons techniques, la couche supérieure métallique n'est pas du palladium mais du titane d'épaisseur 8nm.

4.5.1 Caractéristiques $I(V)$

La non linéarité dans les caractéristique $I(V)$ mesurées à basse température (6K) montre un transport tunnel à travers la jonction. Nous observons une instabilité reproductible pour une tension supérieure à 300mV (voir fig.4.21-a), cependant pour une tension inférieure à 300mV, ces caractéristique sont bien stables (fig.4.21-b). Cette instabilité peut être due à des effets d'électro-migration [44, 45]

ou de charges piégées dans la barrière de MgO.

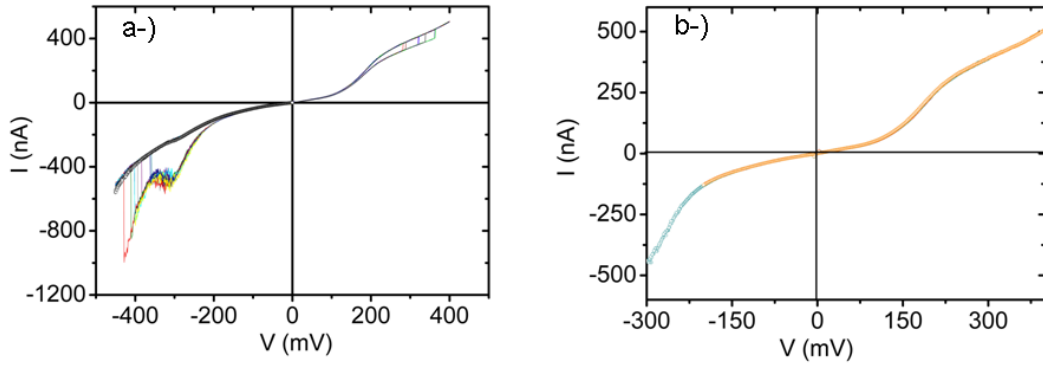


FIGURE 4.21 – a-) Instabilité dans les caractéristique $I(V)$ pour $V > 300$ mV. b-) Caractéristique pour -300 mV $< V < +300$ mV

Nous remarquons en outre une asymétrie dans les cycles $I(V)$. Elle peut être liée à une différence de résistance des deux barrières de MgO ou des interfaces Fe/MgO et MgO/Ti.

Sur cet échantillon, nous n'avons pas observé de magnéto-résistance. Deux hypothèses sont envisagées pour l'expliquer : des difficultés rencontrées lors de la nanostructuration (il n'a pas été possible d'arrêter la gravure avec précision dans la couche d'oxyde de chrome) pourraient avoir abouti à un redépôt formant des courts-circuits sur les flancs des jonctions. Cela n'est cependant pas compatible avec les courbes $I(V)$ qui montrent des jonctions tunnel qui ne sont pas court-circuitées. L'autre hypothèse serait que les amas, certainement plus gros et moins contraints ne possèdent plus d'aimantation.

Deuxième partie

Optique non linéaire (SHG)

Chapitre 5

La génération de la seconde harmonique (SHG)

5.1 Généralités de la SHG

Dans cette partie de la thèse, nous avons tenté d'observer la polarisation électrique dans l'oxyde de chrome à température ambiante. Les mesures de magnéto-transport à température ambiante ne permettent pas d'étudier l'état de la polarisation électrique dans le Cr_2O_3 , puisque la magnétorésistance tunnel mesurée à RT est nulle. Nous avons cherché une autre méthode qui offre la possibilité de cette étude. La génération de la seconde harmonique est une méthode qui peut donner des informations sur l'état de la polarisation électrique dans un matériau non centrosymétrique. Cette méthode d'optique non linéaire est utilisée dans notre cas pour tenter de déterminer la polarisation d'amas d'oxyde de chrome Cr_2O_3 à température ambiante.

5.2 Principe de la SHG

5.2.1 Matériaux Linéaires

Une onde électromagnétique se propageant dans un matériau est caractérisée par un champ électrique \vec{E} , un vecteur déplacement électrique $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ (où \vec{P} est la polarisation induite dans le matériau). Dans les matériaux linéaires, la relation entre le champ électrique \vec{E} et la polarisation \vec{P} du rayonnement incident est linéaire :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) \quad (5.1)$$

où $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité linéaire

5.2.2 Matériaux non-linéaires

Dans les matériaux non linéaires, qui ne possèdent pas un centre d'inversion (non-centrosymétriques) comme le Cr_2O_3 [68], la polarisation induite par un champ électrique incident de fréquence ω est décrite par le développement de Taylor de la polarisation multiplié par le champ incident de l'onde. En effet, le champ électrique incident \vec{E} est très inférieur au champ électrique caractéristique du système E_{at} (par exemple le champ liant l'électron au noyau atomique).

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0(\chi^{(1)}\vec{E}(\omega) + \chi^{(2)}\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) + \chi^{(3)}\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) + \dots) \quad (5.2)$$

La susceptibilité $\chi^{(n)}$ est un tenseur de rang $n + 1$, le premier terme \vec{P}_0 est la polarisation permanente du matériau. Le deuxième terme rend compte des propriétés linéaires qui peuvent déterminer l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ dans le matériau, qui sont proportionnels aux parties réelles et imaginaires de la susceptibilité $\chi^{(1)}$ respectivement.

$$n(\omega) = (1 + \frac{1}{2}Re\chi(\omega)) \quad \alpha(\omega) = \frac{\omega}{c}Im\chi(\omega) \quad (5.3)$$

Le troisième terme est la partie qui nous intéresse : On parle ici d'une polarisation non linéaire. Ce processus non-linéaire du second ordre résulte de la polarisation d'ordre deux induite dans le matériau qui s'écrit :

$$P^{(NL)} = \epsilon_0 \sum \chi_{(ijk)}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (5.4)$$

Celle-ci n'apparaît que pour un champ suffisamment intense et dans les milieux non-centrosymétrique. Dans ce cas les charges n'oscillent plus à la fréquence du champ incident et des nouvelles fréquences sont générées, par exemple :

$\chi^{(2)}(2\omega)$	Doublage de fréquence
$\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)$	Somme de fréquences
$\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)$	Différence de fréquences

ω_1 et ω_2 sont les fréquences de deux photons incident excitant les charges dans le matériau. Si le matériau est centrosymétrique (admet un centre d'inversion), les vecteurs sont transformés en leurs opposés pour une transformation $\vec{r} \mapsto -\vec{r}$, soit $\vec{E} \mapsto -\vec{E}$ et $\vec{P} \mapsto -\vec{P}$. On peut donc en déduire que $\chi^{(2)} \mapsto -\chi^{(2)}$ lors d'une telle transformation. En conséquence, la polarisation non linéaire $P^{(NL)}$ induite par le champ \vec{E} de la lumière monochromatique devra être opposée à celle induite par $-\vec{E}$ ce qui abouti à une annulation de l'intensité SHG.

$$P^{(NL)}(\vec{E}) = -P^{(NL)}(-\vec{E}) \Rightarrow \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} = -\chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} \mapsto \chi^{(2)} = 0 \quad (5.5)$$

5.2 Principe de la SHG

5.2.2.1 Doublage de fréquence

Le processus de la SHG correspond à l'absorption de deux photons incidents de l'état fondamental vers l'état excité et à la création simultanée d'un photon de fréquence doublée pour revenir à l'état fondamental. Cette émission peut être accompagnée de la fluorescence (Fig 5.1). On s'intéresse ici au cas où un faisceau

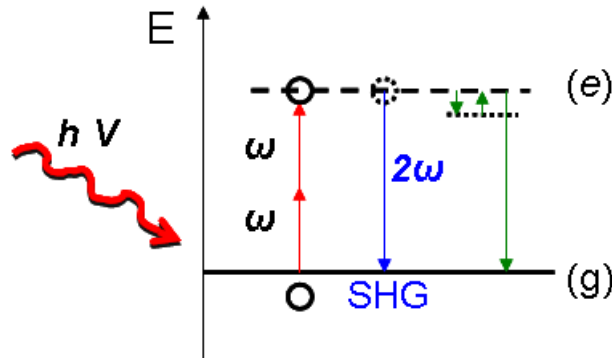


FIGURE 5.1 – *Processus de génération de la seconde harmonique dans les milieux non-centrosymétrique accompagné de fluorescence.*

monochromatique de fréquence ω se propage dans un cristal non-linéaire. Le doublage de fréquence de la lumière du laser incidente à travers l'échantillon peut être expliqué en introduisant le champ harmonique dans la polarisation non linéaire $P^{(NL)}$.

$$\begin{aligned} E_i &= \varepsilon_i \exp(-i\omega t) + C \\ E_j &= \varepsilon_j \exp(-i\omega t) + C \end{aligned} \quad (5.6)$$

On obtient au second ordre pour la polarisation :

$$P^{(NL)} = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} [\{\varepsilon_j \varepsilon_k \exp(2\omega t) + \varepsilon_j^* \varepsilon_k^* \exp(-2\omega t) + \varepsilon_j \varepsilon_k^* + \varepsilon_j^* \varepsilon_k\}] \quad (5.7)$$

Dans cette expression, la polarisation non linéaire contient une composante qui rayonne deux fois la fréquence de la lumière monochromatique d'entrée. La susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ conduit donc au doublage de fréquence après la génération. L'équation de la polarisation après doublage de la fréquence se met sous la forme :

$$\vec{P}(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (5.8)$$

L'intensité du doublage de fréquence dans le processus de la génération de la seconde harmonique est proportionnel au carré de la susceptibilité non linéaire tel que $I(2\omega) \propto |E|^2 \propto |\varepsilon|^4$, d'où :

$$I(2\omega) = \frac{\omega_2^2 \chi_{(2)}^2}{(4n_2c)^2} |\varepsilon|^4 \quad (5.9)$$

Le changement d'un dipole électrique sous l'application d'une contrainte externe (tension, effet mécanique, température) dans le matériau entraîne une variation de la susceptibilité non linéaire qui engendre une variation dans l'intensité de doublage de fréquence. Nous utilisons cette méthode optique afin de regarder le comportement de l'intensité de la seconde harmonique en fonction de la tension électrique externe sur les amas d'oxyde de chrome Cr_2O_3 à température ambiante.

5.2.3 Contribution de la SHG dans le Cr_2O_3

La susceptibilité non linéaire pour les matériaux magnétique peut être décomposée en deux termes : $\chi_{cr}^{(2)}$ attribué à la structure cristallographique (non-magnétique) du matériau et $\chi_{mag}^{(2)}$ due à la configuration magnétique ou à la ferro-électricité [29].

L'oxyde de chrome Cr_2O_3 possède une structure cristallographique centrosymétrique [18], d'où $\chi_{Cr}^{(2)} = 0$. Cependant la configuration magnétique expliquée dans le premier chapitre est non centrosymétrique. Les quatres ions de Cr^{3+} sont anti-ferromagnétique de long le l'axe c du rhomboèdre, ceci mène à une brisure de symétrie d'inversion spacial et temporelle et par conséquent $\chi_{mag}^{(2)} \neq 0$.

La susceptibilité non linéaire $\chi_{mag}^{(2)}$ varie en fonction d'un champ électrique externe. Comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre pour l'effet du champ électrique sur le déplacement d'ions Cr^{3+} le long de l'axe (z) du rhomboèdre, la symétrie magnétique change. Donc $\chi_{mag}^{(2)}$ varie ce qui entraîne une évolution dans l'intensité du doublage de fréquence.

D'après les références [69, 70, 71, 72], la génération de la seconde harmonique dans l'oxyde de chrome provient de deux sources de lumière d'un champ électrique et magnétique successivement. Ceci permet de définir une susceptibilité χ_{mag} provenant d'un dipole magnétique et χ_e d'un dipole électrique. Le terme de la susceptibilité non linéaire due à un dipole électrique se rajoute à la source seulement dans le cas où la température ne dépasse pas celle du Néel pour l'oxyde de chrome [69, 70]. Dans les systèmes où il existe plusieurs interfaces (comme dans notre cas),

5.2 Principe de la SHG

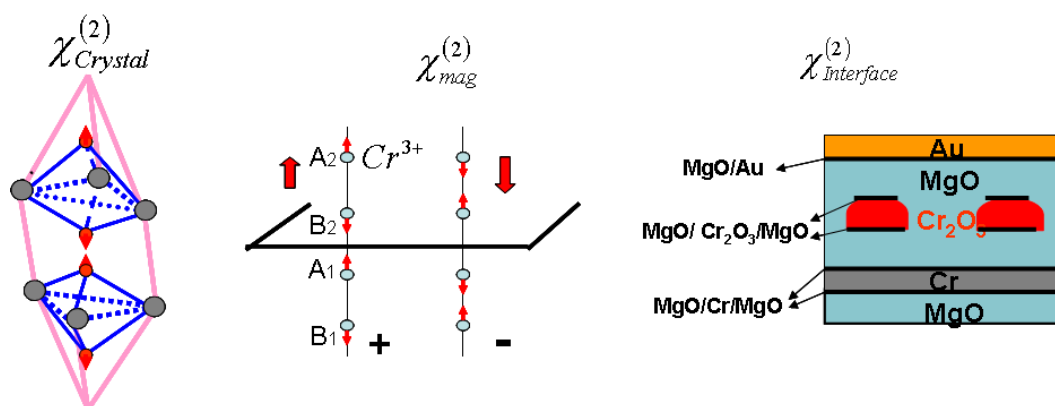


FIGURE 5.2 – Effet de doublage de fréquence par la génération de la seconde harmonique dans l'oxyde de chrome. $\chi_{mag}^{(2)}$ et $\chi_{Interface}^{(2)}$ deux termes de la susceptibilité non linéaire à l'origine du doublage de fréquence. $\chi_{Crystal}^{(2)}=0$, structure cristallographique centrosymétrique pour Cr_2O_3 .

un tenseur de susceptibilité $\chi_{interface}^{(2)}$ provenant des différentes interfaces contribue à la SHG. Ce terme ne varie pas sous l'application d'un champ magnétique ou électrique. La polarisation non linéaire à une fréquence doublée dans le Cr_2O_3 s'écrit alors :

$$P(2\omega) = \epsilon_0[\chi_{interface}^{(2)} + (\chi_m + \chi_e)^{(2)}]\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega) \quad (5.10)$$

Comme $\chi_{interface}$ est constante, l'intensité de la SHG générée par l'oxyde de chrome s'écrit en fonction des susceptibilités non linéaires (χ_m, χ_e) du deuxième ordre et du champ électrique induit par la polarisation incidente de la lumière. Dans l'écriture complexe de ces deux tenseurs nous avons une différence de phase $\alpha_0 = \theta_m - \theta_e$ entre la seconde harmonique générée par la susceptibilité d'un dipôle magnétique et celle d'un dipôle électrique [71, 72].

$$\begin{aligned} \chi_m &= \chi'_m + i\chi''_m = |\chi_m| \exp(i\theta_m) \\ \chi_e &= \chi'_e + i\chi''_e = |\chi_e| \exp(i\theta_e) \end{aligned} \quad (5.11)$$

L'intensité totale du doublage de fréquence donnée par :

$$I(2\omega) \propto |\chi_m|^2 + |\chi_e|^2 + 2|\chi_m||\chi_e|\sin\alpha_0 \quad (5.12)$$

Cette expression de l'intensité du doublage de fréquence $I(2\omega)$ peut aussi être écrite en fonction de l'intensité de la polarisation optique incidente $I(\omega)$ [18] tel que :

$$I(2\omega) \propto (|\chi_m|^2 + |\chi_e|^2 + 2|\chi_m||\chi_e|\cos\alpha_0)I^2(\omega) \quad (5.13)$$

La différence de phase créant l'interférence entre les deux sources provenant des tenseurs χ_m et χ_e définie comme :

$$|\chi_m||\chi_e|\cos\alpha_0 = \chi'_m\chi''_e - \chi''_m\chi'_e \quad (5.14)$$

Rappelons que les amas d'oxyde de chrome ont une structure magnétique non-centrosymétrique permettant la génération de la seconde harmonique. Cependant, le changement dans la configuration magnétique du Cr_2O_3 , change sa symétrie magnétique (plus précisément si l'aimantation d'amas d'oxyde de chrome est modifiée, cela est dû au retournement des moments magnétiques d'ions Cr^{3+} . Ce retournement change la symétrie magnétique du Cr_2O_3 comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre pour l'effet magnéto-électrique sous champ externe). Ce changement fait évoluer le tenseur magnétique χ_m qui modifie la différence de phase donnée par $|\chi_m||\chi_e|$ et fait à son tour évoluer l'intensité de la SHG $I(2\omega)$.

En effet nous allons appliqué une tension électrique sur les amas Cr_2O_3 et non pas un champ magnétique, nous suggérons alors qu'une évolution de la SHG sous l'effet de la tension fait tourner l'aimantation via l'effet magnéto-électrique linéaire. Ceci prouve l'effet d'une polarisation électrique spontanée couplé à l'aimantation dans l'oxyde de chrome.

Chapitre 6

Résultat expérimental de la SHG

6.1 But des mesures

D'après les mesures de la magnéto-résistance tunnel, nous avons mis en évidence la polarisation électrique dans les amas d'oxyde de chrome à basse température, en faisant un ajustement de la TMR(V) par une fonction de Langevin. Cependant, qu'en est-il à la température ambiante (RT). On a tenté d'obtenir une réponse en utilisant la génération de la seconde harmonique (SHG) à RT.

6.2 Préparation des échantillons pour l'optique(N.L)

Nous avons réalisé par épitaxie plusieurs échantillons pour l'optique non-linéaire contenant un empilement d'amas d'oxyde de chrome dans une matrice isolante de MgO. Cet empilement permet d'obtenir une somme macroscopique des moments dipolaires électriques dans tous les amas, qui peut être contrôlée par un champ électrique externe perpendiculaire ou parallèle au plan de l'échantillon. Nous avons également épitaxié un échantillon $Au/MgO(35nm)/Fe$ sans inclure de chrome dans la barrière, qui sera pris comme référence dans les mesures de la SHG.

Le premier type d'échantillon obtenu par épitaxie sur un substrat de MgO comme nous l'avons expliqué pour la jonction tunnel $Pd/MgO - Cr - MgO/Fe$. Une couche de $15nm$ de chrome remplace celle du Fer comme contact inférieure. Nous avons ensuite déposé du $MgO(2.9nm)/Cr(0.5nm)$ de façon à obtenir dix empilements verticaux d'amas de Cr_2O_3 espacés par du MgO de $2.9nm$ et terminé par un recuit à $720K$. L'échantillon est ensuite structuré par gravure ionique et lithographie optique en jonctions circulaires (piliers) de différents diamètres (voir le troisième chapitre sur la structuration des jonctions tunnels) avec un dépôt d'électrodes d'or. Le but de faire des petites jonctions est de minimiser les défauts

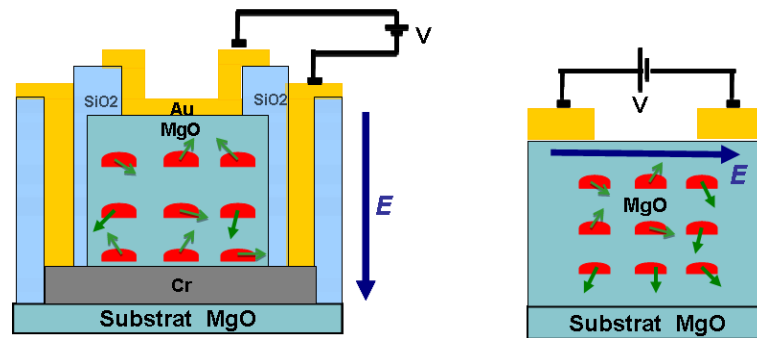


FIGURE 6.1 – A gauche, une jonction avec l'empilement des amas de Cr_2O_3 pour l'application d'un électrique perpendiculaire au plan de l'échantillon. L'épaisseurs de Cr(15nm), SiO_2 (150nm), Al/Au(135nm) et $(Cr/MgO) \times 10 = 35nm$. A droite dispositif pour une tension dans le plan de l'échantillon, dans ce cas l'épaisseur Al/Au(35nm).

structuraux dans la barrière isolante ce qui pourrait diminuer le champ électrique appliqué perpendiculairement à la jonction. A la fin du processus, l'échantillon a la forme suivante : $Au/(Cr/MgO) \times 10/Cr/MgO$ (voir Fig.6.1-gauche).

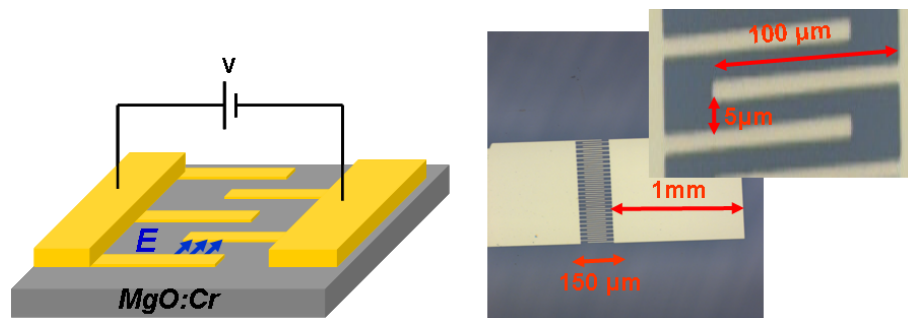


FIGURE 6.2 – A gauche, champ électrique appliqué dans le plan de l'échantillon entre les peignes espacés de $5\mu m$. A droite, images microscopiques des peignes.

Le deuxième type d'échantillons consiste à structurer les mêmes empilements sans la couche inférieure de chrome (voir Fig 6.1-droite). Cet échantillon est destiné à l'application d'une tension électrique avec le champ externe parallèle au plan de l'échantillon. Des peignes métalliques $Al(40nm)/Au(35nm)$ espacés de $5\mu m$ sont déposés sur la surface par la lithographie optique avec des électrodes permettant de connecter ces derniers à une source de tension électrique. Les dimensions des peignes d'or sont montrées sur la figure (6.2).

6.2 Préparation des échantillons pour l'optique(N.L)

Pour éviter la diffusion du faisceau de lumière dans l'échantillon, les deux échantillons avec celui de la référence sont passés à une étape de polissage en face arrière du substrat. Nous utilisons des papier avec des grains de diamant micrométrique. L'épaisseur du substrat de MgO fait $500\mu m$ à l'origine et est réduite à $400\mu m$ après polissage.

6.2.1 Mesures électriques

Dans cette partie, nous mesurons les caractéristiques courant-tension à la température ambiante pour vérifier qu'il n'existe pas un courant de fuite lors de l'application d'un champ électrique externe. Chaque échantillon est collé sur une lame de verre et mesuré en modes deux pointes en utilisant le *prober Karl Suss PM8*. Les circuits électriques de deux modèles vertical et horizontal sont montrés sur la figure (6.3).

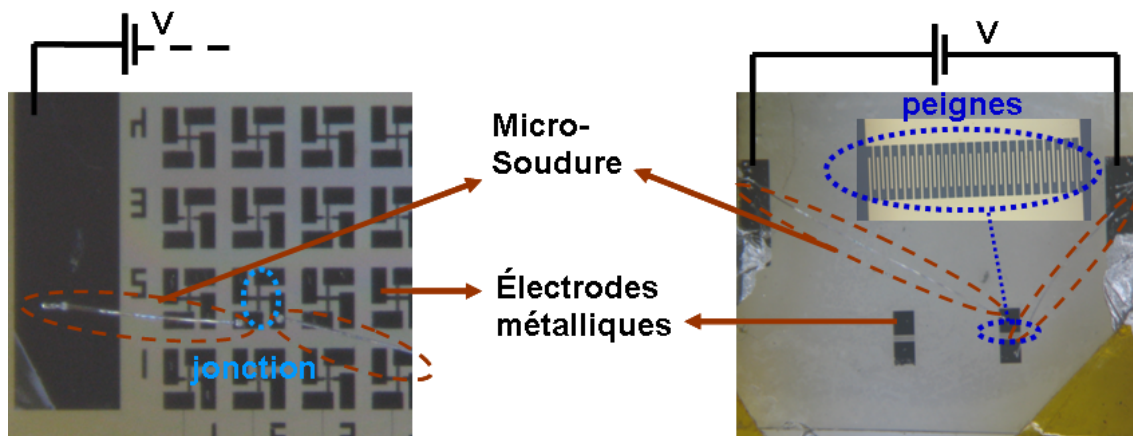


FIGURE 6.3 – A gauche : Échantillon structuré en jonction circulaire pour l'application d'un champ électrique perpendiculaire. A droite : Peignes pour l'application d'un champ électrique dans le plan.

6.2.1.1 Champ électrique perpendiculaire

Dans un premier temps, nous présentons les mesures obtenues sous un champ électrique perpendiculaire sur la jonction. La figure(6.4) montre les caractéristiques $I(V)$ sur l'échantillon de référence Au/MgO(35nm)/Fe. Un hystérèse se produit dans le cycle $I(V)$ avec une très faible densité de courant traversant la couche de

MgO de 35nm d'épaisseur. Ce courant est de l'ordre $100pA$ à $5V$ où la résistance $R = 40G\Omega$. Le module du champ électrique appliqué à $5V$ entre les électrodes est de l'ordre $140MV.m^{-1}$. Sur cette échantillon la tension maximale appliquée peut atteindre $30V$ avant que la jonction montre un claquage électrique (court-circuit).

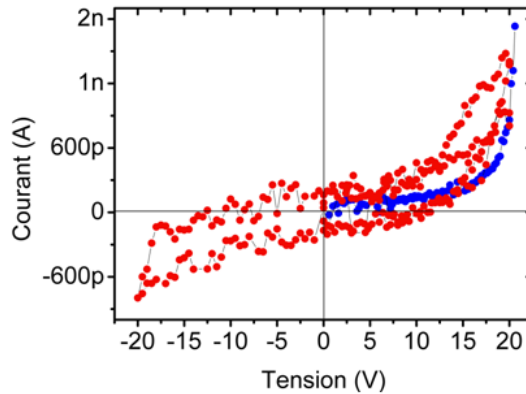


FIGURE 6.4 – *Cycle d'hystérèse dans les caractéristique $I(V)$ sur la jonction de référence Au/MgO/Fe entre $[-20V, +20V]$ en rouge. Les caractéristique en bleu pour une tension positive.*

Sur l'échantillon comprenant les amas d'oxyde de chrome en mode vertical, la densité de courant traversant la jonction est aussi faible, $I = 125nA$ à $5V$ ($R = 57M\Omega$) montré sur la figure (6.5-a). Ces caractéristiques sont stables en tension positives et montre une instabilité en tension négative. La figure (6.5-b) montre une diminution du courant lorsque le cycle passe en tension négative.

L'instabilité en tension négative est observée sur toute les jonctions, elle permet de diminuer le courant en appliquant la tension pendant long temps jusqu'à des valeurs très faible. En effet l'application de la tension au cours du temps se fait en suivant successivement plusieurs cycles des $I(V)$, nous remarquons que la valeur du courant maximal diminue durant les mesures comme le montre la flèche sur la figure (6.5-b) et peut atteindre quelques dizaines de pA. On note que sur cet échantillon la jonction montre un claquage pour une tension supérieure à $7V$.

6.2 Préparation des échantillons pour l'optique(N.L)

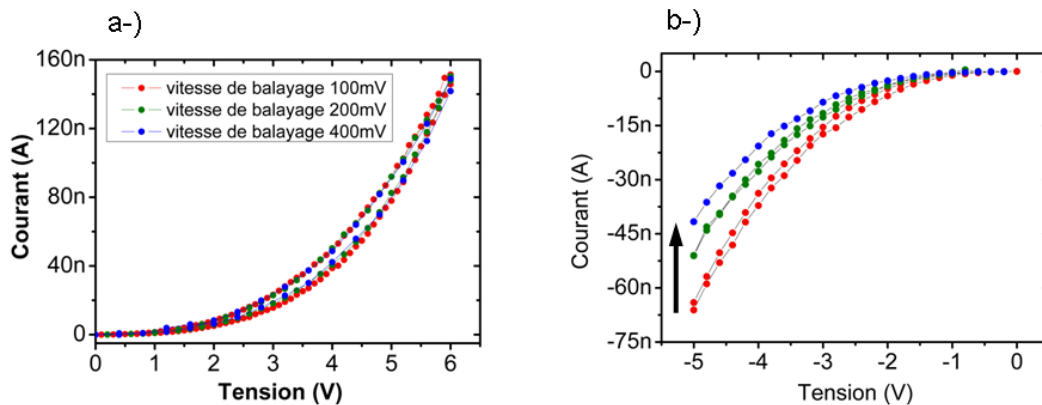


FIGURE 6.5 – a-) Caractéristique $I(V)$ en tension positive pour différentes vitesses de balayage. b-) Cycles $I(V)$ entre $[0V, -5V]$ montre une instabilité.

6.2.1.2 Champ électrique parallèle

Les mesures obtenues sur l'échantillon possédant des peignes sont montrées dans la figure (6.6). La densité du courant entre les peignes vaut $750nA$ à $5V$ et la résistance $R = 6.3M\Omega$. Sur cet échantillon la tension électrique est limitée à $60V$. Le champ électrique appliqué est de l'ordre $1MV.m^{-1}$ à $5V$, et peut atteindre $20MV.m^{-1}$ pour une tension de $40V$.

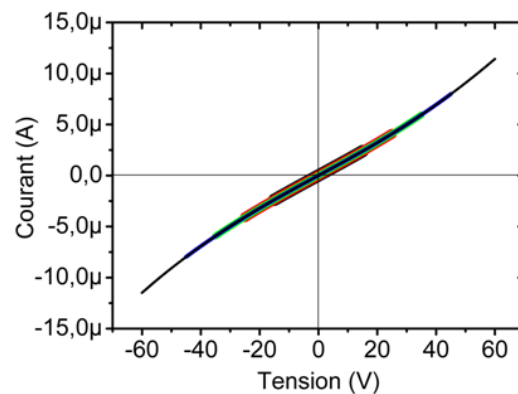


FIGURE 6.6 – Caractéristique $I(V)$ pour l'échantillon $Au/(Cr : MgO) * 10/MgO$ avec un champ électrique appliqué dans le plan.

Ces caractéristiques courant-tension permettent d'appliquer un fort champ électrique pour contrôler la polarisation spontanée du Cr_2O_3 . Cependant, le mo-

dule du champ appliqué dans le plan entre les peignes reste plus faible par rapport au module du champ appliqué perpendiculairement dans la jonction.

6.3 Dispositif expérimental

Le montage du chemin optique a été réalisé par l'équipe de K.D. Dorkenoo. L'excitation est assurée par un laser Titane-Saphirs qui produit des impulsions femtoseconde. La longueur d'onde est accordable entre $700nm$ et $1060nm$ grâce à deux jeux de miroirs adaptés. Ce laser est pompé par un laser continu de puissance pouvant atteindre 10.5 Watts. La puissance moyenne à la sortie du laser pulsé dépend de la longueur d'onde mais peut atteindre $800mW$.

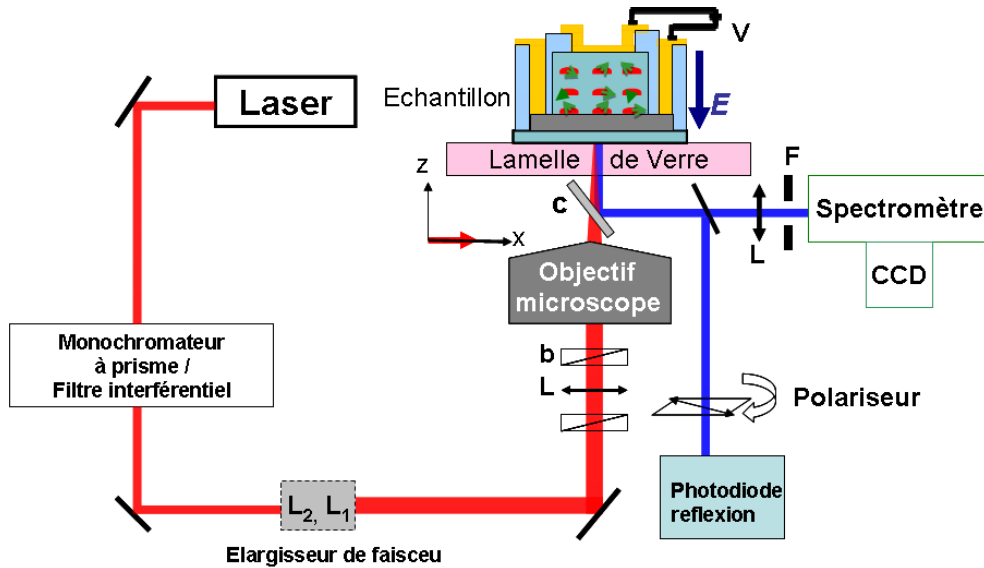


FIGURE 6.7 – Schéma du montage expérimental. (L_1, L_2) lentilles convergentes, (L) lame demi onde, (b) polariseur, (c) miroir dichroïque, (F) diaphragme de confocalité, polariseur (tourne de 360°).

Le faisceau laser qui fait un diamètre de $0.5\mu m$ peut être focalisé sur l'échantillon comme le montre la figure (6.7). Dans un premier temps, il a fallu régler le trajet optique du faisceau ainsi la position du fibre optique du spectromètre et l'objectif du microscope. Pour cela, le faisceau est focalisé sur un cristal de KDP, permettant ainsi de doubler la fréquence. Nous avons utilisé une longueur d'onde incidente de $\lambda = 800nm$ avec une puissance moyenne de $80mW$. Cette puissance est choisie afin ne pas endommager l'échantillon pendant les mesures. En ajustant

6.3 Dispositif expérimental

les paramètres de positions (X,Y,Z) de l'objectif du microscope (focalisation du laser), nous avons maximisé l'intensité du doublage de fréquence générée par le cristal KDP, détectée en mode de transmission et réflexion.

6.3.1 Paramétrage du dispositif expérimental

La lumière obtenue suite au doublage de fréquence est envoyée sur un spectromètre à réseau (Fig 6.7) dont le détecteur est une caméra CCD refroidie à -120°C . Le temps d'intégration du spectromètre est variable de la microseconde à quelques minutes. Dans le cas du KDP, nous avons utilisé un temps d'intégration entre 1 seconde et 30 secondes.

Après l'obtention d'un signal de doublage de fréquence de longueur d'onde $\lambda = 400\text{nm}$, nous avons remplacé le crystal KDP par l'échantillon collé à une lame de verre. Il a fallu focaliser le faisceau en (X,Y) et la hauteur (Z) afin d'obtenir le signal SHG par l'échantillon.

6.3.2 Détection du signal

Les premiers résultats sur l'échantillon sont montrés sur une jonction de $20\mu\text{m}$ de diamètre avec une électrode inférieure de chrome $\text{Au}/(\text{Cr} : \text{MgO}) * 10 / \text{Cr} / \text{MgO}$ (cas perpendiculaire). La figure (6.8-gauche) montre l'obtention d'une lumière bleue au centre de la jonction observée par la caméra CCD.

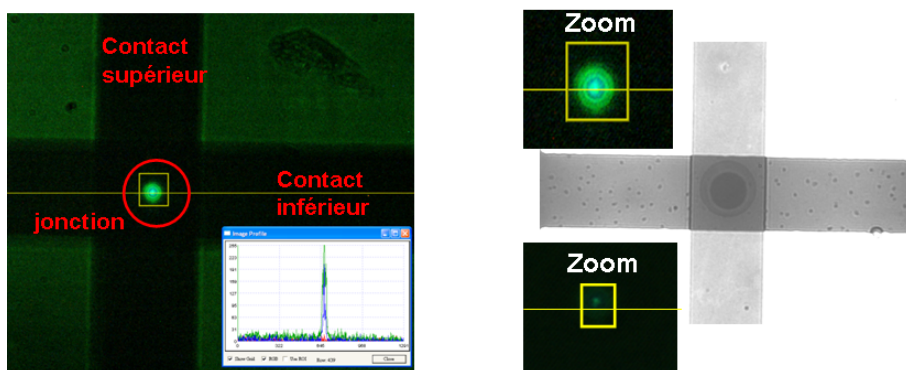


FIGURE 6.8 – *Obtention de la lumière bleue sur l'échantillon $\text{Au}/(\text{Cr} : \text{MgO}) * 10 / \text{Cr} / \text{MgO}$. Le zoom montre le changement de l'intensité de la lumière en tournant la polarisation incidente de 90° .*

Par ailleurs, nous remarquons que la lumière détectée change d'intensité (fig.6.8-droite) en fonction de l'orientation de la polarisation incidente du laser. La polari-

sation incidente du laser joue donc un rôle sur l'intensité de la lumière bleu généré par notre échantillon. Nous avons regardé le rôle de la polarisation incidente afin de définir le maximum d'intensité détecté par l'échantillon.

6.3.2.1 Rôle de la polarisation incidente

On note que la polarisation incidente du champ électrique du laser est dans le plan (X,Y) perpendiculaire au vecteur normal de l'échantillon (Z) (voir Fig 6.9). L'axe $c = a_1 + a_2 + a_3$ d'amas d'oxyde de chrome montré sur la figure est parallèle à la polarisation de la lumière incidente.

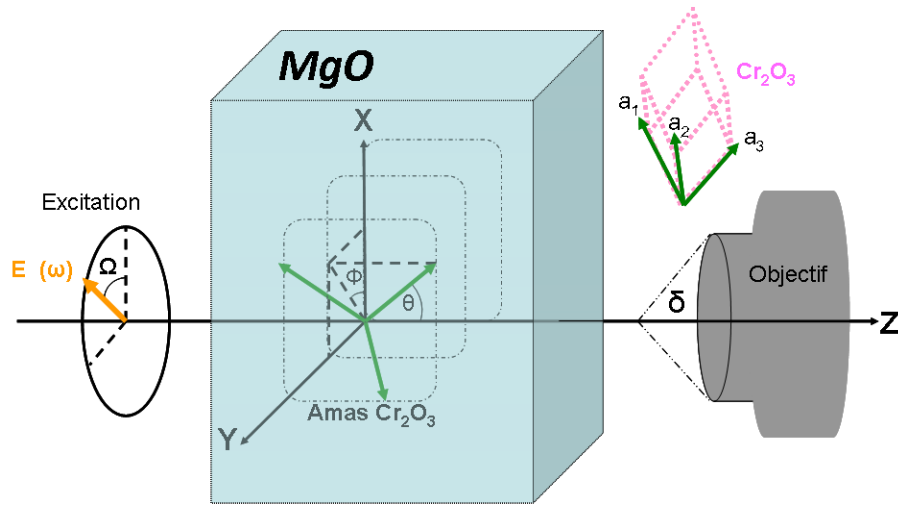


FIGURE 6.9 – Vecteur d'onde incident le long de l'axe Z , la polarisation incidente du laser dans le plan de l'échantillon (XY) parallèle à l'axe c du Cr_2O_3 et perpendiculaire à Z . L'ouverture optique δ correspond à la hauteur (Z) de l'objectif déterminée pendant le paramétrage.

La polarisation de l'onde incidente a un effet sur l'intensité de la SHG, il est donc crucial de pouvoir la contrôler au plan focal de l'objectif, et pour cela d'identifier les composants optiques du microscope susceptibles de dégrader cette polarisation. Nous allons donc dans un premier temps, décrire la réponse de la SHG dans différente orientation de la polarisation incidente du laser sur les amas d'oxyde de chrome. Ensuite, nous comparerons ces mesures avec la référence $Au/MgO/Fe$. La traversée du microscope et notamment la réflexion sur le dichroïque est limitée par un polariseur tournant de 360° permettant de déduire la polarisation après détection.

Lors de la rotation de la polarisation incidente rectiligne dans son plan de polarisation $(X,Y)=(\Omega = 0^\circ, \Omega = 90^\circ)$, celle-ci est susceptible d'être dégradée lors de

6.3 Dispositif expérimental

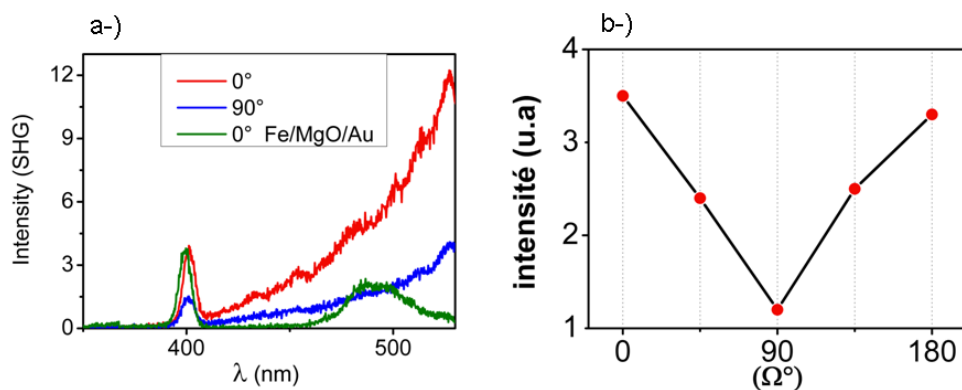


FIGURE 6.10 – Signal SHG généré par la jonction contenant les amas de Cr_2O_3 avec une couche inférieure du chrome (rouge et bleu correspond à $\Omega = 0^\circ$ et $\Omega = 90^\circ$ respectivement). Le signal en vert correspond à la référence $Au/MgO/Fe$. b-) Intensité de la SHG en fonction de $\Omega = (0^\circ, 180^\circ)$.

la réflexion du miroir dichroïque. En effet, ce milieu diélectrique peut déphaser une composante de la projection suivant X ou Y par rapport à l'autre. Nous avons ainsi étudié cette dégradation en tournant la polarisation incidente dans le plan (X,Y) tout en respectant la même position de l'échantillon sur la lame du verre. Les mesures au spectromètre dans la figure (6.10-a) montrent un pic de 400nm accompagné de la fluorescence. Ce pic représente le doublage de fréquence avec $\frac{\lambda}{2} = 400nm$ et correspond à la lumière bleu observé par la camera CCD. Nous observons un maximum d'intensité obtenue en rouge pour une polarisation incidente à 0° , elle est plus faible à 90° comme montré en bleue.

Le signal obtenu sur tous nos échantillons montre une dégradation pour une polarisation incidente $\Omega = 90^\circ$ suivant l'axe Y comme montré dans la figure(6.10-b). En effet, une rotation de l'échantillon n'a pas d'influence sur cette dégradation, ce qui valide l'effet du réflexion par le miroir dichroïque pour le faisceau détecté.

6.3.3 Effet d'interfaces sur la SHG

La polarisation incidente est prise suivant l'axe X ($\Omega = 0^\circ$) lors de toutes nos mesures, ce qui permet d'avoir un maximum d'intensité de la SHG. Comme montré dans la figure (6.11-bleue), nous avons de la SHG et de la fluorescence sur la zone avec des amas d'oxyde de chrome nommé (zone A). Nous remarquons aussi les même caractéristiques obtenus sur les zone (B,C) où il n'existe pas d'amas Cr_2O_3 ,

mais avec une intensité plus faible de la SHG montré dans la figure (6.11) en noir et vert.

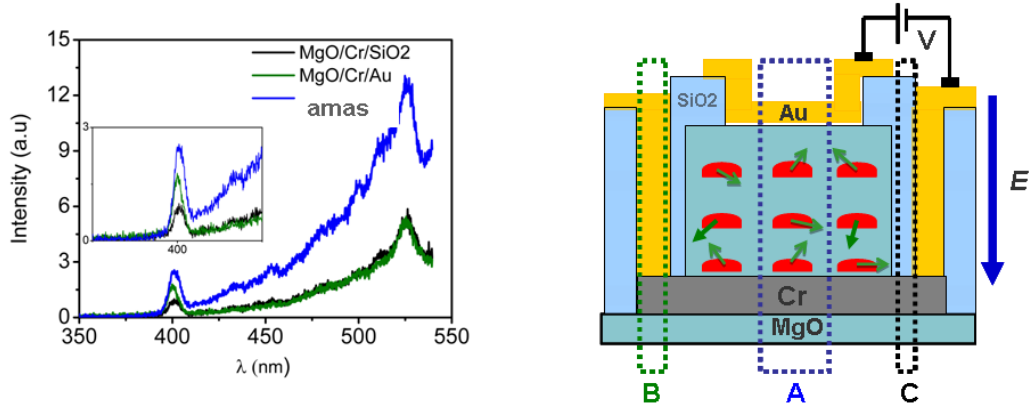


FIGURE 6.11 – Zone (A) doublage de fréquence par la jonction contenant les amas du Cr_2O_3 (bleu). Zone (B) doublage de fréquence aux interfaces $\text{MgO}/\text{Cr}/\text{Au}$ (vert). Zone (C) Doublage de fréquence aux interfaces $\text{MgO}/\text{Cr}/\text{SiO}_2$ (noir).

L'intensité de la SHG obtenue sur les différentes zones de la jonction est dominée par la présence de plusieurs interfaces données par les multicouches et les amas épitaxiés. La figure (6.12) montre que l'intensité de la SHG obtenus sur les amas est reproductible d'une jonction à l'autre.

Nous constatons que la fluorescence est plus élevée sur la zone où il existe les amas d'oxyde de chrome. Cette luminescence générée par les amas Cr_2O_3 est aussi vérifiée en regardant le signal SHG sur la référence $\text{Au}/\text{MgO}/\text{Fe}$ (Fig 6.12). Dans ce cas, la luminescence correspond à une valeur définie de la longueur d'onde $\lambda = 480\text{nm}$ (Fig 6.12-gris) qui n'a pas la même forme que celle obtenue sur les amas, elle prend la forme d'un pic. Nous constatons que la fluorescence diffère selon que l'on a des amas ou pas et est reproductible sur plusieurs jonctions.

6.3.4 Extraction du doublage de fréquence

La luminescence générée par des nanoparticules est une fonction quadratique avec l'énergie du spectre E et la distribution de particules de taille (d) donnée [73, 74, 75]. Par conséquent, nous pouvons soustraire la fluorescence en faisant un fit quadratique qui permet d'obtenir une intensité propre du doublage de fréquence $\lambda = 400\text{nm}$.

6.3 Dispositif expérimental

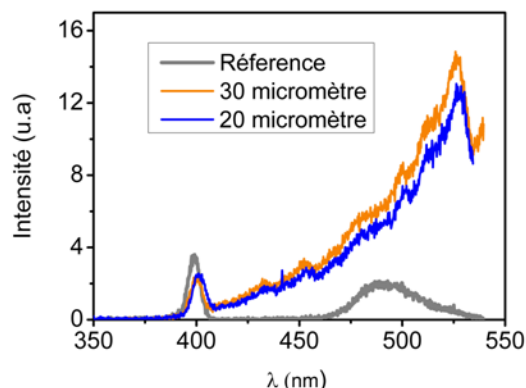


FIGURE 6.12 – Intensité de la SHG sur les amas d'oxyde de chrome : Jonction de diamètre 20 μm (bleu) et 30 μm (orange) et sur la référence en gris.

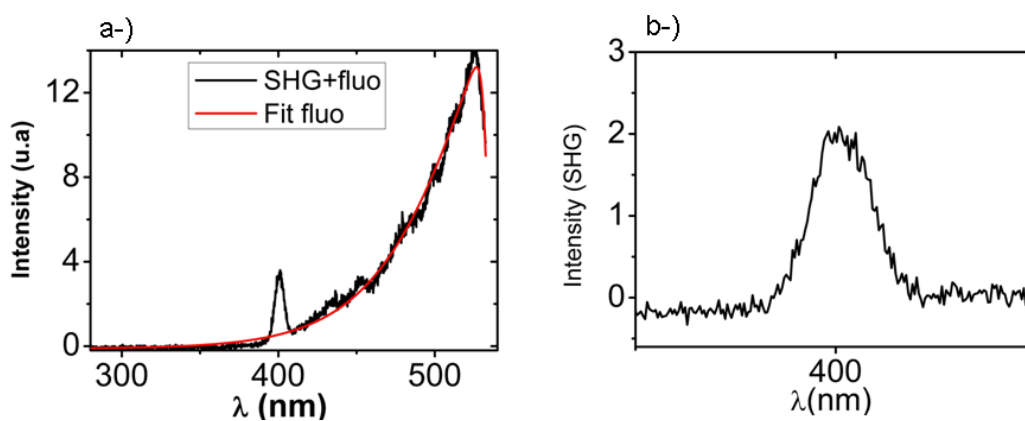


FIGURE 6.13 – a-) Fit de la fluorescence qui permet d'obtenir l'intensité propre du doublage de fréquence. b-) Intensité du doublage de fréquence propre pour $\frac{\lambda_i}{2} = 400\text{nm}$.

Le signal de la SHG obtenu avec la luminescence reste en accord en forme au travail de Aiping [74] et [76, 77] sur des nanoparticules d'argent de 20 nm de diamètre. Si nous considérons le signal obtenu par la référence Au/MgO/Fe et la ressemblance du signal obtenu sur la jonction avec Aiping [74], nous pourrions valider que l'existence des nanoparticules de chrome est à l'origine de la forme quadratique de la luminescence observée. La figure (6.13-a) montre l'ajustement de l'intensité SHG qui permet avoir le doublage de fréquence et donc l'obtention du pic $\frac{\lambda}{2}$ (6.13-b).

6.4 Variation de la SHG sous champ électrique appliqué perpendiculaire au plan

Le doublage de fréquence propre obtenu n'est pas dû seulement à la présence d'amas d'oxyde de chrome Cr_2O_3 , mais aussi la présence de plusieurs interfaces dans l'empilement donné. C'est la variation de ce doublage sous une tension électrique appliquée qui prouverait un effet provenant d'amas d'oxyde de chrome.

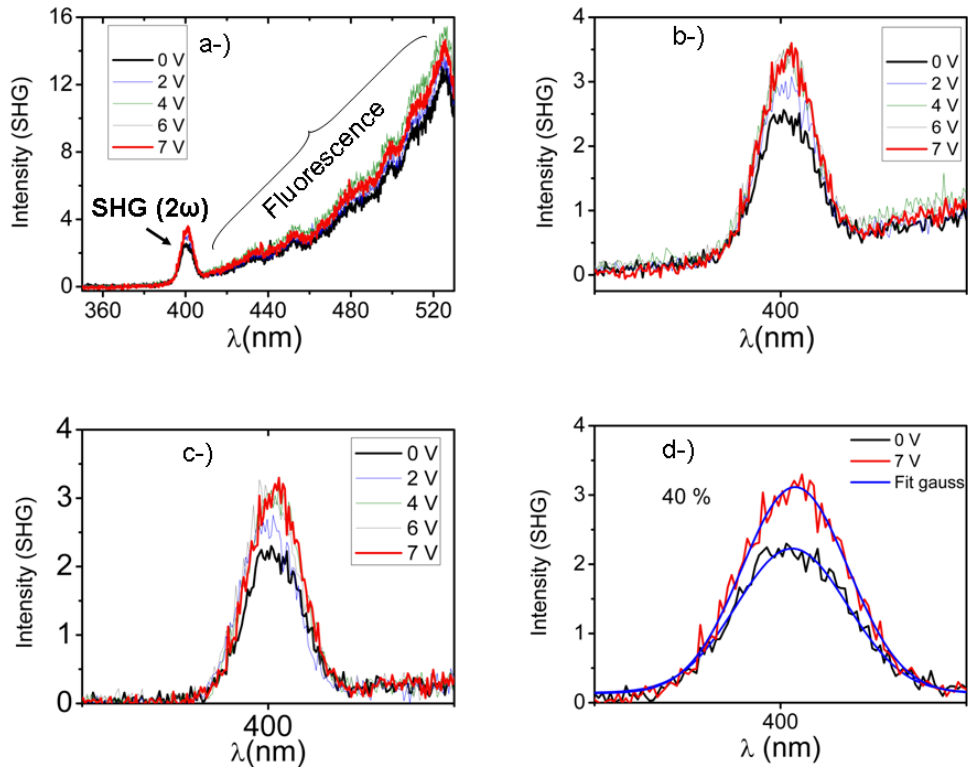


FIGURE 6.14 – a-) Intensité de la SHG et de la fluorescence sur la zone (A) . b-) Variation de l'intensité du doublage de fréquence sous tension. c-) Pics du doublage de fréquence après le fit quadratique. d-) variation de 42% montrée par le fit Gaussien.

Nous avons appliqué une tension électrique sur la jonction (Zone A) de sorte que le champ électrique induit par la tension soit perpendiculaire à la surface. Chaque amas d'oxyde de chrome est soumis à un champ électrique $E = \frac{V}{d} \approx 10^8 V/m$. La variation de la SHG est montrée sur la figure (6.14). Sous application d'une ten-

6.4 Variation de la SHG sous champ électrique appliqué perpendiculaire au plan

sion électrique positive entre $0V$ et $7V$, l'intensité de la SHG évolue et commence à saturer à partir de $4V$. Le fit gaussien de ces intensités indique une variation du doublage de fréquence de 42% entre $0V$ et $7V$.

L'application d'une tension négative fait aussi varier le doublage de fréquence, mais malheureusement, un circuit ouvert se produit dans la jonction à partir de ($-4V$) et la variation obtenue tend à s'annuler. Ceci peut être liée à l'instabilité obtenue dans les caractéristiques $I(V)$ en tension négative mesurées à la température ambiante. En effet, une tension négative produit des instabilités comme étant montré dans les cycle $I(V)$ qui peut être dû à une électromigration d'ions O^{2-} entre la barrière MgO et la couche inférieure du chrome, permettra l'oxydation de l'interface MgO/Cr [44]. Cette oxydation crée une nouvelle barrière isolante et par conséquent, il se produit un saut d'une faible résistance en tension positive vers une forte résistance en tension négative. Cette observation est obtenue sur toutes les jonctions mesurées.

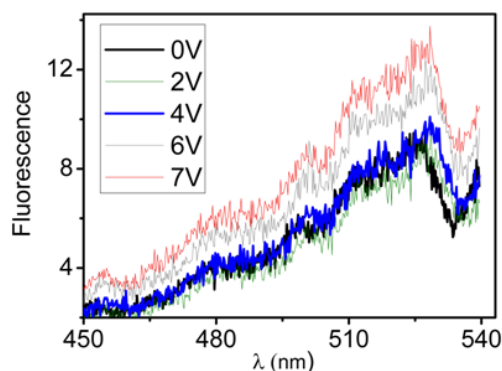


FIGURE 6.15 – Evolution de la fluorescence à partir de $4V$.

Par ailleurs, le comportement de la fluorescence sous tension n'est pas le même par rapport à la variation du doublage de fréquence 2ω (fig.6.15). Elle n'évolue qu'à partir de $4V$. Ces comportements différents de la fluorescence et du doublage de fréquence ($400nm$) indiquent que la variation de $I(2\omega)$ en fonction de la tension n'est pas couplée à l'évolution de la fluorescence. $I(2\omega)$ varie par l'effet de la tension appliquée.

Nous avons augmenté le temps d'intégration du spectromètre de 5 minutes jusqu'à 60 minutes. Ceci permet de minimiser le bruit de fond incluant dans le signal

détecté. Les mesures sont obtenues pour 0 V et 7 V dans la figure (6.16-a). Pour un temps d'intégration d'une heure, nous avons une variation plus faible du pic 400nm par rapport à un temps d'intégration de 5 minutes.

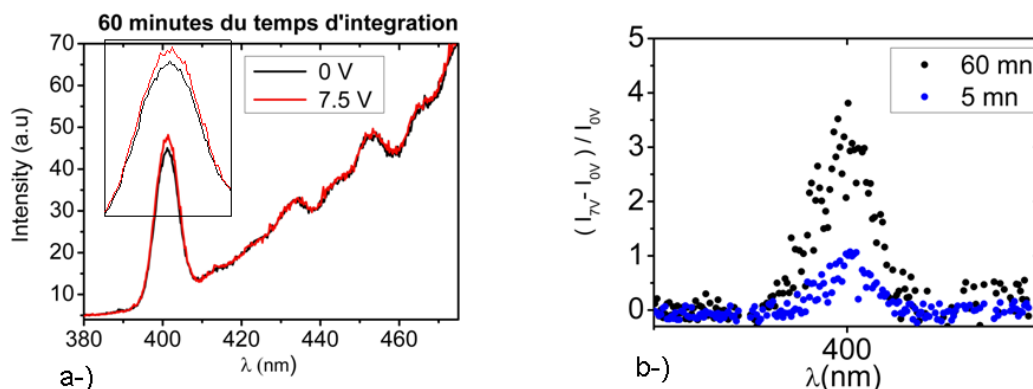


FIGURE 6.16 – a-) Doublage de fréquence pour 1 heure de temps d'intégration à 0V et 7V. b-) Différence $(\frac{I_{7V}-I_{0V}}{I_{0V}})$ pour un temps d'intégration de 5 minutes et 60 minutes.

L'augmentation du temps d'intégration a pour effet non seulement de diminuer les bruits de fonds, mais aussi la détection d'un grand nombre de photons permet de saturer notre signal. D'où la variation de la SHG en fonction de la tension peut être limitée par la saturation de détection des photons. La différence entre l'intensité de la SHG à 7V et à 0V pour un temps d'acquisition de 5 minutes et 1 heure sont montrées sur la figure (6.16-b). Malgré la saturation du spectromètre, nous observons une variation de la SHG sous l'effet de la tension appliquée.

6.4.1 Hystérèse dans la variation de la SHG

Si on suit la variation de $I(2\omega)$ en fonction de la tension comme montré dans la figure (6.17), on fait apparaître de l'hystérèse. L'intensité de la SHG reste à "rémanence" pour un long temps. Même l'application d'une tension négative ne permet pas de débloquer le système.

La variation de la SHG en fonction du champ électrique est non linéaire, elle croît avec la tension et se sature pour 7V. Lorsque le champ électrique est annulé, l'intensité reste bloquée pendant 12 heures avant de revenir à l'état initial. Cette variation est observée sur toutes les jonctions mesurées de différentes tailles.

6.4 Variation de la SHG sous champ électrique appliqué perpendiculaire au plan

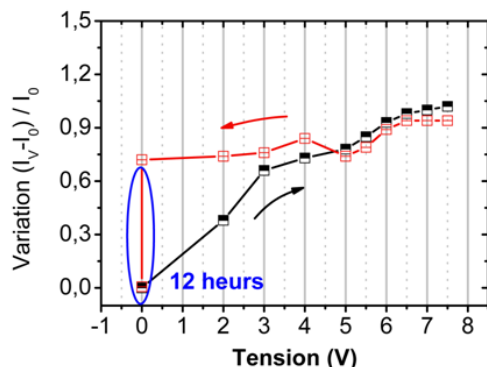


FIGURE 6.17 – Intensité SHG sur les amas d'oxyde de chrome avec l'hystérèse.

Dans un premier temps, nous devrions prouver que cette variation provient de la présence d'amas d'oxyde de chrome dans la jonction étudiée. Pour cela, nous avons élaboré l'échantillon de référence $Fe/MgO/Au$ qui ne contient pas d'amas Cr_2O_3 . Cet échantillon épitaxié fait en moyenne une épaisseur de la barrière MgO égale à celle dans l'échantillon possédant les amas. Il est structuré de la même manière et sous les mêmes conditions de processus de lithographie optique et gravure ionique.

6.4.2 Variation liée à la présence d'amas

Le comportement de la SHG en fonction de la tension sur la jonction de référence $Au/MgO/Fe$ qui ne contient pas d'amas Cr_2O_3 est comparé avec les résultats obtenus sur l'échantillon contenant les amas montrée sur la figure (6.18).

Les mesures obtenues sur plusieurs jonctions ne montrent aucune variation de la SHG sur la référence, même pour une forte tension électrique jusqu'à 18V. Tandis ce que cette variation est obtenue sur plusieurs jonctions contenant les amas et suit le même comportement en fonction de la tension.

Cette observation prouve que la variation de la SHG en fonction de la tension est liée à la présence d'amas d'oxyde de chrome dans la barrière du MgO. Cependant on doit d'abord vérifier si cette variation ne provient d'un effet capacitif lié aux amas Cr_2O_3 dans la barrière isolante MgO. L'hystérèse dans la figure (6.17) pourrait-elle être due à un effet de charge-décharge des capacités que sont les amas ?

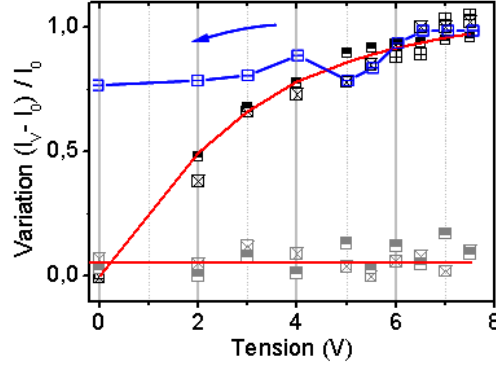


FIGURE 6.18 – Comparaison entre les deux jonctions $Au/MgO/Fe$ et $MgO/(Cr : MgO) * 10/Cr$.

6.4.2.1 Effet capacitif

Rappelons que notre échantillon possède un empilement dix fois d'amas d'oxyde de chrome (Fig 6.19), la couche du MgO sera composée en 11 sous couches de résistance en série $R_i = RA/A_i$, ($i = 1, 2 \dots, 11$). Le produit $RA = 200M\Omega \cdot \mu m^2$ à 0V d'après les caractéristiques I(V) à la température ambiante, correspond à la résistance fois l'aire de la jonction étudiée ($20\mu m$ de diamètre). $A_i = S = \Pi r^2$ est l'aire de chaque îlot considéré cylindrique de rayon $3nm$ et d'épaisseur $2nm$. a capacité est définie comme $C_i = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{S}{d_i}$ où ε_0 est la permittivités électrique du vide, $\varepsilon = 10$ est la constante diélectrique du MgO.

La valeur calculée pour chaque îlot est de l'ordre $C_i = 1.3aF$, cette valeur permet de déduire la capacité d'empilement de dix îlots en série :

$$\frac{1}{C_k} = \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{C_i} \Rightarrow C_k = 0.13aF \quad (6.1)$$

En effet, le volume total de la jonction cylindrique ($v = \Pi r^2 h = 11\mu m^3$) contient un nombre N de condensateur en dérivation $\approx 19 \cdot 10^6 C_k$, d'où la capacité totale dans la jonction est donnée par :

$$C_T = \Sigma_N C_k = N C_k \approx 2pF \quad (6.2)$$

La capacité total $C_T \approx 2pF$ obtenue sur la jonction contenant les amas d'oxyde de chrome permet de déduire le taux de décharge qui vaut $8ms$ à $6V$. Ce temps de décharge ne peut pas expliquer l'hystérèse dans la variation de la SHG en fonction de la tension électrique qui possède un temps de relaxation largement plus long.

6.4 Variation de la SHG sous champ électrique appliqué perpendiculaire au plan

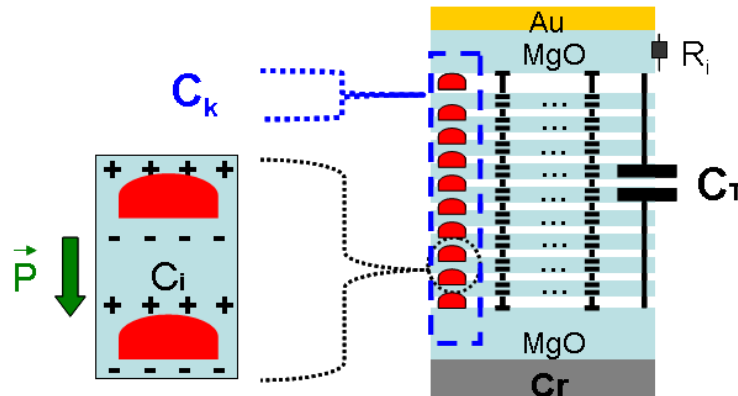


FIGURE 6.19 – Schéma de la capacitance totale de la jonction étudiée avec les amas d'oxyde de chrome.

6.4.2.2 Création plasmon dans le Cr_2O_3

Sous application d'une tension électrique sur les amas d'oxyde de chrome, il peut y avoir création de charges qui induit l'apparition d'une polarisation excitable par un champ électrique appliqué (plasmon).

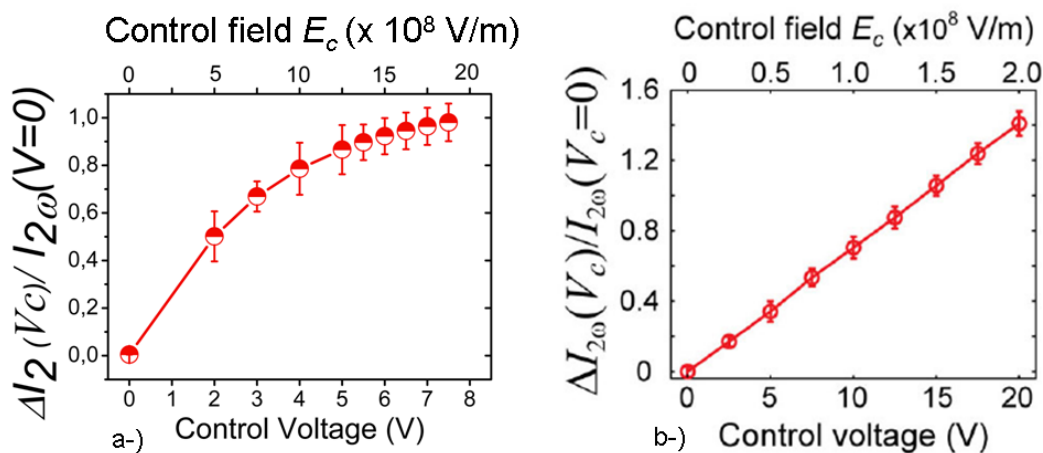


FIGURE 6.20 – a-) Contrôle électrique du doublage de fréquence sur les amas Cr_2O_3 . b-) contrôle électrique de la SHG sur des nanostructures dans un système plasmonique d'après [78].

Nous citons un travail récent en 2012 fait par Wenshan Cai [78] sur des nano-

structures plasmoniques. Il démontre que l'intensité de la SHG augmente linéairement dans la cavité plasmonique en fonction de la tension électrique appliquée (voir fig.6.20-b) et ne possède pas un hystérèse.

La variation de l'intensité du doublage de fréquence sur nos jonctions suit une augmentation non linéaire sous l'application d'un champ électrique contrairement à la référence [78, 79]. Cette variation suit une fonction de Langevin comme montré dans la figure (6.20-a).

Un autre travail fait par Slablab [80] et Romero [81] sur des nanoparticules d'Or contenant un plasmon de charge montre qu'un décalage en longueur d'onde de pic SHG détecté se produit sous l'application d'une tension. Cette distribution de charges fait osciller les dipôles à des nouvelle fréquence qui produit un décalage dans l'intensité de la SHG. Par contre, sur nos jonctions nous n'avons pas observé un décalage en longueur d'onde lors de l'application de la tension. D'où nous suggérons que l'évolution du doublage de fréquence ne parvient pas d'une distribution de charges au niveau d'amas d'oxyde de chrome.

Conclusions :

1-) Nous avons prouvé que la variation de la SHG sous l'application d'un champ électrique provient de la présence d'amas d'oxyde de chrome.

2-) Cette variation ne peut pas être expliqué par un effet de charge et de décharge sous tension.

3-) Nous avons démontré qu'un effet plasmonique ne peut pas expliquer cette variation car :

- Il produit une variation de $I(2\omega)$ linéaire d'après [78], ce qui n'est pas le cas dans notre système.
- Il produit un décalage en longueur d'onde du pic $I(2\omega)$ d'après [80, 81, 78], ce qui n'est pas observé dans notre cas.
- Il ne montre pas d'hystérèse dans la variation de $I(2\omega)$ d'après [78], contrairement à nos mesures qui montre d'hystérèse avec des long temps de relaxation.

On suppose alors comme hypothèse qu'il s'agit d'une polarisation électrique qui existe à la température ambiante et mesurée à basse température inférieure à 30 K (déterminé dans le quatrième chapitre du magnéto-transport).

6.4.3 Détermination de la polarisation spontanée

Comme le montre la figure(6.21-a), la variation de la SHG en fonction de la tension est reproductible sur différentes jonctions. Les courbes obtenues pourraient être ajustées par une fonction de Langevin $L(\frac{pE}{k_B T})$. On considère que les amas d'oxyde de chrome possèdent à la température ambiante une polarisation électrique p excitée à un champ électrique externe.

Nous supposons que la variation de la SHG en fonction de la tension électrique est due au retournement des moments dipolaires électriques d'angle θ suivant le champ appliqué tel que $\langle \cos(\theta) \rangle = L(\frac{pE}{k_B T})$. D'après les équations (5.13 et 5.14) la variation de $I(2\omega)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta I_{2\omega}(V_i)}{I_{2\omega}(V=0)} &\propto 2 |\chi_m| |\chi_e| I_\omega \cos(\theta) \\ \frac{\Delta I}{I} &\propto I_0 + I_1 \cos(\theta) \end{aligned} \quad (6.3)$$

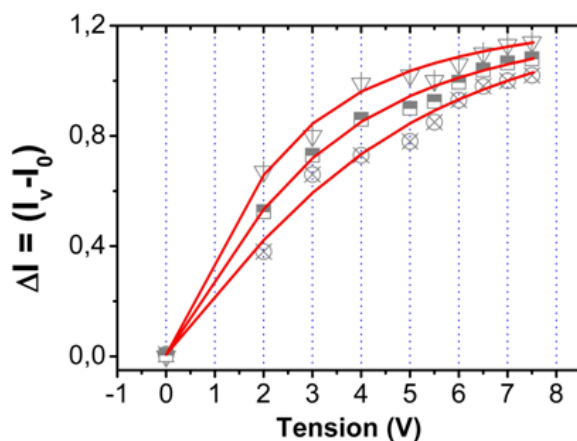


FIGURE 6.21 – a-) Fit de la variation du doublage de fréquence par une fonction de Langevin. Les points représentent les mesures des différentes jonctions étudiées à température ambiante. Les paramètres sont : $\langle a \rangle = 0.21$, $\langle I_0 \rangle = 0.343$ et $\langle I_1 \rangle = 137$.

et donc :

$$\frac{\Delta I}{I} \propto I_0 + I_1 L\left(\frac{pE}{k_B T}\right) = I_0 + I_1 \left| L\left(\frac{pV}{k_B T d}\right) \right| = I_0 + I_1 \left| L(aV) \right| \quad (6.4)$$

$$a = \frac{p}{k_B T d}$$

Cette variation suivant la loi de Langevin de $I_{2\omega}(V)$ à la température ambiante ressemble celle de TMR(V) dans les mesures de magnéto-transport à basse température. On déduit que le système est encore super-paraélectrique à température ambiante.

Considérons que le champ électrique appliqué par la tension est homogène à travers l'empilement obtenue après l'oxidation du chrome étant définie comme $MgO(2.9nm)/Cr_2O_3(2nm)/MgO(2.9nm)$ fois dix d'épaisseur total $d = 70nm$. Les fits par la fonction de Langevin donnent la valeur de a , d'où la valeur de la polarisation spontanée à température ambiante est donnée par :

$$\frac{pE}{k_B T} = (aV) \Rightarrow p = k_B T \cdot d \cdot a = \frac{k_B T V a}{E} \quad (6.5)$$

Nous déduisons que la valeur moyenne des coefficients est $a = 0.21V^{-1}$. Cette valeur permet de déterminer la polarisation électrique. Cependant nous divisons par le volume d'amas pour déterminer la valeur de la polarisation par un amas d'oxyde de chrome tel que $p = 0.1\mu Ccm^{-2}$. Ces mesures obtenues à RT se montrent en accord avec les mesures du magnéto-transport. Nous suggérons ici le même raisonnement pour les mesures de la SHG tel que les moments dipolaire électriques dans les amas existent à la température ambiante due aux contraintes épitaxiales.

6.5 Variation de la SHG sous champ électrique appliqué dans le plan

Dans cette partie, nous mesurons la variation de la SHG sur l'échantillon pour lequel le champ électrique appliqué est dans le plan de l'échantillon. Ce champ appliqué entre les peignes (d'ordre $8MV/m$ à $40V$) est plus faible que celui appliqué sur la jonction perpendiculairement.

Les mesures du doublage de fréquence en fonction de la tension électrique montrent une variation importante de pic $400nm$ jusqu'à 50%. L'intensité de la SHG se montre instable sous une tension de $40V$ comme montré sur la figure(6.22-b), elle baisse progressivement de la courbe verte vers la courbe rouge pendant 30

6.5 Variation de la SHG sous champ électrique appliqué dans le plan

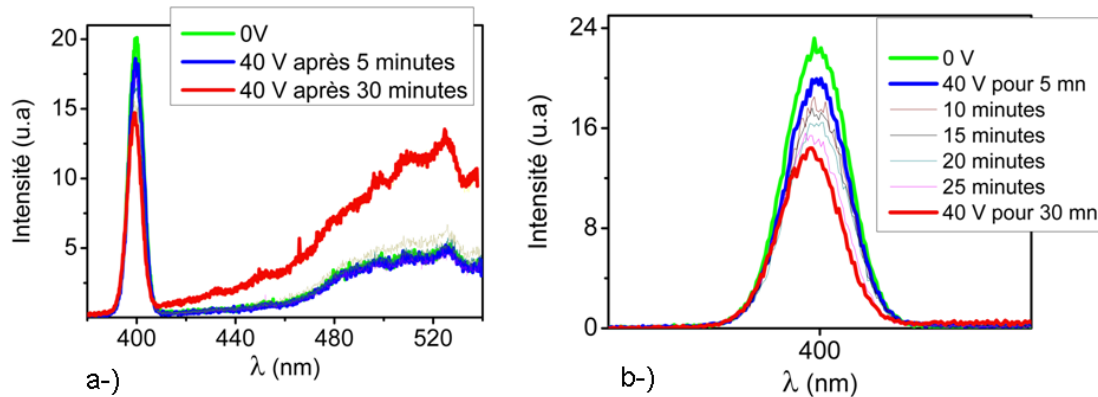


FIGURE 6.22 – a-) Variation instable de la SHG sous tension électrique appliquée dans le plan de l'échantillon. b-) Variation plus que 50% avec une instabilité pendant 30 minutes.

minutes. Lorsque le pic de la SHG se stabilise (courbe rouge), nous remarquons une forte augmentation (60 de la luminescence comme montré sur la figure(6.22-a). Cette instabilité dans la variation de la SHG est très forte, elle est apparue sur cette échantillon, tandis qu'elle n'existe pas sur la jonction où le champ électrique est appliqué perpendiculairement.

6.5.1 Instabilité dans la variation de la SHG

La figure(6.23-a) montre la variation de l'intensité du doublage de fréquence sous une tension électrique appliquée de 40V. La décroissance de l'intensité $I_{2\omega}$ se stabilise après 35 minutes.

Nous avons mesuré les caractéristique I(V) avant et après doublage de fréquence. La figure(6.23-b) montre une diminution du courant électrique après les mesures de la SHG (en rouge). L'évolutions obtenues dans les caractéristique I(V) et dans les mesures de la SHG indiquent que pour un champ appliqué dans le plan, l'échantillon est instable. Dans ce cas, nous ne aboutirons pas a une explication comme dans le cas d'une jonction sous un champ perpendiculaire.

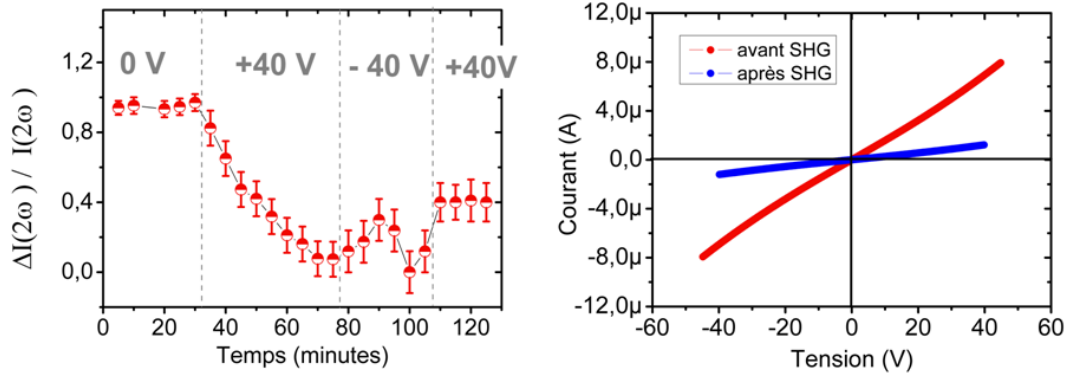


FIGURE 6.23 – a-) Instabilité dans la variation de la SHG sous l'application d'une tension de 40V. b-) Caractéristique $I(V)$ entre les peignes avant et après les mesure de la SHG sous tension électrique en rouge et bleu respectivement.

6.5.2 Conclusion

Nous avons obtenu un signal SHG généré par notre échantillon. Ce signal contient une contribution des interfaces Cr/MgO seul sans amas. Cependant cette intensité varie en fonction de la tension électrique et montre un hystérèse entre 0V et 7V. Nous avons écarté certains effet sur cette variation tel que l'excitation des charges capacitif où la création des charge plasmonique au niveau d'amas Cr_2O_3 . On suggère que cette variation provient d'un comportement super-paraélectrique d'assemblé d'amas d'oxyde de chrome.

Prudence : Ces mesures à température ambiante montre un faible signal de la SHG obtenue, il est peu reproductible et présente une évolution pour un champ appliqué dans le plan.

Troisième partie

Conclusion et perspectives

6.6 Conclusion générale

Ce travail de thèse a abouti à de nombreux résultats expérimentaux sur le couplage magnéto-électrique dans des nanoparticules d'oxyde de chrome immergés dans une barrière tunnel de MgO. Tout d'abord, nous avons utilisé la jonction tunnel magnétique à base de Fe/MgO/Fe comme système permettant d'étudier les caractéristiques du magnéto-transport à travers des amas d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Ces nanoparticules de chrome oxydées pendant la croissance sont super-paramagnétiques et super-paraélectriques. Les premières mesures ont consisté à étudier la magnétorésistance tunnel sous champ magnétique appliqué à basse température. Puis nous avons pu déformer l'allure de cette magnétorésistance en appliquant un champ électrique, ceci nous a permis de contrôler l'aimantation par la tension. Nous avons alors présenté ici une expérience de validation de principe montrant que des contraintes épitaxiales sur des nanoparticules d'oxyde de chrome de taille réduit, induisent une augmentation de l'effet magnéto-électrique et font apparaître une phase multiferroïque avec une aimantation et une polarisation électrique spontanée, par rapport à l'oxyde de chrome massif qui ne présente pas ces propriétés multiferroïque.

Dans un second temps, nous avons étudié la polarisation électrique à température ambiante. Pour cette étude nous utilisons la génération de la seconde harmonique (SHG). Nous avons obtenu une variation de la SHG générée par les amas d'oxyde de chrome en appliquant une tension électrique. Après avoir exclu plusieurs phénomènes, nous avons constaté que la polarisation spontanée existe même à température ambiante et suivant une loi de Langevin tout comme sont comportement à basse température, mais elle est de module plus faible.

L'apparition de ces propriétés multiferroïque dans l'oxyde de chrome nanométrique avec un couplage existant entre les propriétés électrique et magnétique, permet un contrôle de l'aimantation par un champ électrique. Ceci autorise une combinaison des avantages RAM ferroélectrique et RAM magnétique (avec quatre états : deux magnétique et deux électrique) et ouvre la voie pour une mémoire magnéto-électrique (ME-RAM) que nous l'avons définie dans l'introduction.

6.7 Perspective

Concernant les perspectives, plusieurs étapes sont envisageables pour améliorer la statistique sur les mesures du magnéto-transport :

→ Quelle est l'influence de la symétries d'état de Bloch pour la couche du Pd dans la jonction Pd/MgO-Cr-MgO/Fe sur le signe de la TMR obtenue?

→ Chercher à obtenir des amas de plus grande taille, mais encore suffisamment contraints pour avoir une aimantation et une polarisation électrique mesurable à température ambiante.

→ Sortir de la phase paraélectrique et paramagnétique des amas en espérant observer un champ coercitif. Pour cela il est intéressant de continuer les travaux sur l'échantillon $Au/Ti(8nm)/MgO - Cr(0.6nm) - MgO/Fe$ possédant une surface vicinale en ajustant les conditions de la température, épaisseur du chrome.

→ Sur les mesures de la SHG, il est important d'effectuer des mesures de la SHG en fonction de la température en espérant déterminer la température de Néel des amas d'oxyde de chrome.

6.8 Annexe A

La sensibilité du moment magnétique à la tension dans l'oxyde de chrome n'est pas due à un blocage de coulomb liée à la dispersion de la taille d'amas dans la barrière du MgO.

6.8.1 Transport avec blocage de coulomb dans une double barrière

Considérons un modèle simple d'amas de chrome dans une barrière de MgO dans le modèle transport tunnel séquentiel. Ces amas de forme cylindrique sont considérés de même épaisseur (2nm) avec des rayons variables. La jonction de diamètre $20\mu m$ possède une résistance R_i et une capacité C_i avec ($i = 1, 2$) liées à la première et la deuxième barrière de MgO. Comme le montre la figure (6.24), ce dispositif est constitué de deux jonctions tunnel en série soumis à une tension électrique V .

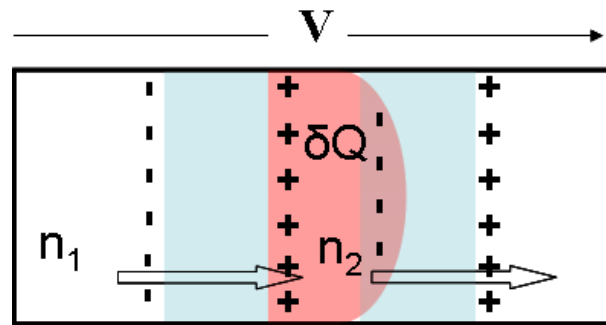


FIGURE 6.24 – Système à deux barrière tunnel en série soumis à une tension donnée V .

Cette tension V aux borne de l'ensemble se distribue entre les deux jonction en fonction de leurs capacités et une charge δQ injectée dans l'amas central tel que $V = V_1 + V_2$. En l'absence d'effet tunnel :

$$\begin{aligned}
 Q &= C_1 V_1 = C_2 V_2 \\
 V_1 &= \frac{C_2}{C_1 + C_2} V \\
 V_2 &= \frac{C_1}{C_1 + C_2} V
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

Sous l'application d'une tension électrique V , les électrons peuvent passer de l'électrode inférieure vers l'électrode supérieure (*pour* $V > 0$) par effet tunnel, à travers chaque jonction (1) et (2), avec un nombre d'électron n_1 et n_2 respectivement (représenté sur le diagramme énergétique fig.6.25-a). la variation de charge de l'amas central associée à ces transferts s'écrit $\delta Q = -e(n_1 - n_2)$ et la somme de $V_1 + V_2$ reste égale à V tel que :

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{C_2}{C_1 + C_2}V + \frac{\delta Q}{C_1 + C_2} = \frac{C_2}{C_1 + C_2}V - e \frac{n_1 - n_2}{C_1 + C_2} \\ V_2 &= \frac{C_1}{C_1 + C_2}V - \frac{\delta Q}{C_1 + C_2} = \frac{C_1}{C_1 + C_2}V + e \frac{n_1 - n_2}{C_1 + C_2} \end{aligned} \quad (6.7)$$

Un électron va tunneler la première barrière montré sur la figure (6.25-b) avec un nombre d'électrons $n_1 = 1$ et $n_2 = 0$, conduit à une diminution de V_1 et une augmentation de V_2 d'un facteur $e/(C_1 + C_2)$.

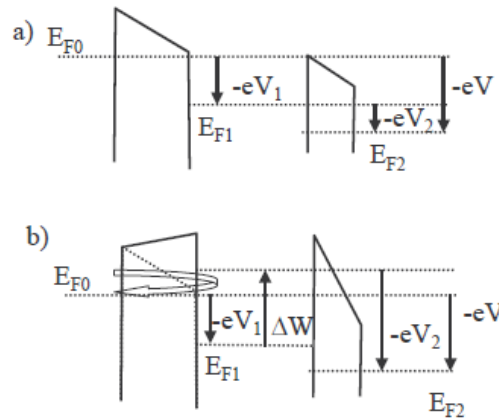


FIGURE 6.25 – a-) Distribution des tensions dans une structure à deux barrière. b-) blocage de Coulomb dans la même structure d'après [82]

Le niveau de Fermi de l'amas central remonte de $\Delta W = e^2/2(C_1 + C_2)$. Si la tension V_1 , avant le transfert est inférieure à $e/2(C_1 + C_2)$, le transfert de l'électron entraîne une remontée du niveau de Fermi de l'amas central E_{F1} au dessus de E_{F0} et l'électron repasse alors dans l'électrode inférieure (voir fig.6.25-b). L'effet tunnel est donc bloqué. Pour débloquent cet effet, il faut que $V_1 > e/2(C_1 + C_2)$ ce qui entraîne de dépasser un seuil $V_1 > e/2C_2$. L'injection du courant pour un processus réversible (de l'électrode supérieure vers l'électrode inférieure) se produit avec une

6.8 Annexe A

tension seuil égal à $e/2C_1$.

Dans la partie suivante, nous montrons un extrait de l'article [1] qui est soumis en 2013 par David halley. Il est montré que la décroissance de la valeur de μ au-delà de 0,1 V jusqu'à 1V dans la variation du moment magnétique du Cr_2O_3 sous champ électrique (quatrième chapitre), ne pourrait pas être expliqué par du blocage de Coulomb. Ce qui permet d'attribuer l'effet observé à un effet magnéto-électrique.

6.8.2 Coulomb blockade in the chromium oxide clusters [1]

Because of the small size of the Cr oxide clusters, we expect Coulomb blockade (CB) to take place in our double tunnel junctions and to influence electron transfer between the Fe electrodes. Yet, due to the very large number of clusters involved and to their finite size distribution, the current-voltage characteristics are rather smooth (Fig.6.26-a) and show no obvious signature of CB such as singularities, as seen for single island devices. Nevertheless, the second derivatives of the I(V) curves still contain very clear signatures of electrostatic effects in the form of well defined peaks in the $[-150mV, +150mV]$ voltage range (Fig.6.26-b), whose shapes and positions are independent of the applied magnetic field and relative alignment (parallel/antiparallel) of the magnetizations of the Fe electrodes. The voltage position of these features ($V_{peak} = 100 - 150mV$) is a measure of the charging energy of the clusters $E_C = e^2/C$, from which one can derive a rough estimate of their capacitance $C = e/V_{peak} = 1 - 2aF$.

In an attempt to reproduce these features, we have developed a simple model of parallel conduction by sequential tunneling through a large array of independent single electron transistor (SET)-like devices comprising single islands with distributed sizes. The model implicitly assumes that the islands are metallic. Each SET is equivalent to two tunnel junctions connected in series. These are characterized by a resistance R_i and a capacitance C_i ($i=1,2$). Current as a function of source-drain voltage V is calculated in a conventional manner : We use the orthodox theory of single electronics to derive the tunneling rates and we solve the master equation to obtain the probability of having a given number of excess electrons on the island.

The islands are supposed to have the shape of disks of varying radius r but equal height h , i.e., we consider no fluctuation in the thickness of the tunnel junctions ($t_1 = t_2 = 2,5nm$). Thus, the main input of the model is the statistical distribution of the radii of the islands. From r ($S = \Pi r^2$), we readily derive the capacitances using $C_i = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{S}{t_i}$, where ε and $\varepsilon = 9.8$ are respectively the electrical permittivity of vacuum and the dielectric constant of MgO, and the resistances using $R_i = RA/S$, with $RA = 700k\Omega\mu m^2$ a resistance-area product adjusted so

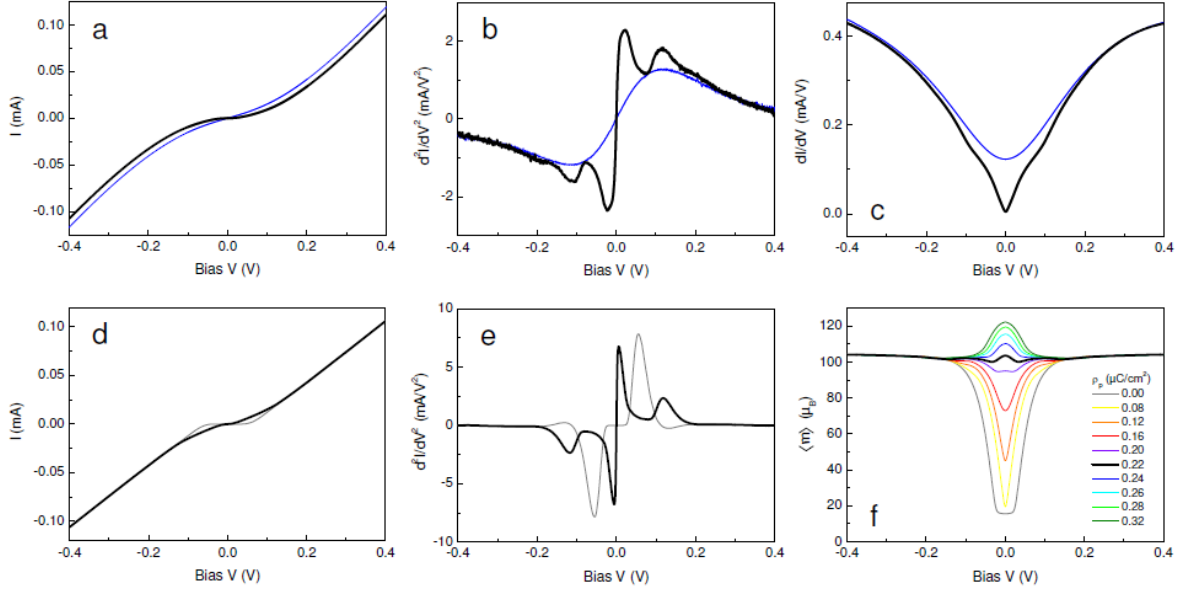


FIGURE 6.26 – *Electrostatic effects in Fe/MgO :Cr/Fe magnetic tunnel junctions. a-c, Experimental data : $I(V)$ (a), dI/dV (c) and d^2I/dV^2 (b) characteristics of a Fe/MgO :Cr/Fe magnetic tunnel junction with diameter $30\mu\text{m}$ and nominal Cr thickness $t_{Cr} = 0.5\text{nm}$, in zero applied magnetic field. Data are shown for both high (250 K, blue lines) and low (6 K, black lines) temperatures. d-f, Results of numerical simulations : Calculated $I(V)$ (d) and d^2I/dV^2 (e) characteristics for a device comprising 15×10^6 islands, with (black lines - $\rho_p = 0.2\mu\text{Ccm}^{-2}$) and without (grey lines - $\rho_p = 0$) background charges, and voltage dependence of the magnetic moment $\langle m \rangle$ for varying values of ρ_p (f). See text for details.*

that calculated currents match measured ones. Figures (Fig.6.26-d) and (Fig.6.26-e) show $I(V)$ and d^2I/dV^2 curves calculated for a realistic Gaussian distribution of radius, with mean value $\langle r \rangle = 3\text{nm}$ and standard deviation $\sigma_r = 0.6\text{nm}$. In the absence of background charges, a Coulomb gap is observed, unlike in experiments. Furthermore, the onset of current gives rise to a unique peak at $|V| \sim 60\text{mV}$ in the d^2I/dV^2 curve, instead of two peaks at $|V| \sim 20\text{mV}$ and $|V| \sim 120\text{mV}$ (Fig.6.26-a). Simulation and experimental data may be reconciled if we consider that background (or permanent excess) charges $Q_0 = \rho_p S$ are present. Remarkably, a good agreement is obtained with ρ_p of the order of $0.2\mu\text{Ccm}^{-2}$, that is, the surface charge density corresponding to our estimate of the permanent electric polarization of the Cr_2O_3 clusters. Note that with such a charge density, the average surface charge $\rho_p \Pi \langle r^2 \rangle$ approaches the particular value of $0.5e$ which leads to the

6.9 Annexe B

suppression of the Coulomb gap (charge degeneracy point).

Our interpretation of this is that the spontaneous electric polarization of the Cr_2O_3 islands generates surface charges that act, as far as electrons tunneling to and from the islands is concerned, in the same way as background charges or excess charges produced by a gate voltage. With the presented model, one can evaluate the average magnetic moment $\langle m(V) \rangle$ as would be probed through magnetotransport measurements in the absence of magnetoelectric effects (magnetization independent of applied voltage). In agreement with experimental findings (see Fig.(4.10-b) in chapter 4), we assume that the magnetization of the clusters decreases exponentially with increasing cluster surface area : $M(r) = M_0 \exp[-(r/r_m)^2]$ with $M_0 = 81emu\ cm^{-3}$ and $r_m = \sqrt{\frac{a\lambda_m}{\Pi}} = 2.53nm$ (where $a=56.6\ nm$ is the proportionality factor between t_{Cr} and the average cluster surface area, as determined experimentally). The contribution from a cluster with radius r , $m(r) = M(r)(\Pi r^2 h)$, is weighted by the current tunneling through it, $i(r,V)$, which depends on r and V . Thus $\langle m(V) \rangle$ writes

$$\langle m(V) \rangle = \frac{\int m(r)i(r,V)dr}{\int i(r,V)dr} \quad (6.8)$$

where the summation is performed over the whole statistical distribution of r . Figure (6.26-f) shows the variation of $\langle m \rangle$ with V calculated in this manner. With no background charge taken into account, Coulomb blockade results in a strong voltage dependence of $\langle m \rangle$. Yet, contrary to what is observed experimentally, the variation occurs only in a restricted V range [30,150 mV] and $\langle m \rangle$ increases with increasing $|V|$. The latter behavior is undoubtedly related to the non trivial variation of m with r . Upon introducing background/excess charges $Q_0 = \rho_p S$, with ρ_p in the range of $0,2 - 0,3\mu Ccm^{-2}$, Coulomb blockade tends to disappear (see Fig.6.26-e) and $\langle m \rangle$ becomes only weakly dependent on V . From these results, we conclude that the very strong decrease of the magnetic moment of the Cr_2O_3 clusters with applied electric field that we report cannot be accounted for by Coulomb blockade related effects. It is really the signature of a giant magnetoelectric effect.

6.9 Annexe B

6.9.1 Diode Schottky

Pendant cette thèse, nous avons élaboré des diodes Schottky permettant l'étude du transport d'électrons polarisés en spin. Ce travail est fait pour un autre sujet différent dans cette thèse destiné pour l'étude de precession de spin à travers une

couche magnétique.

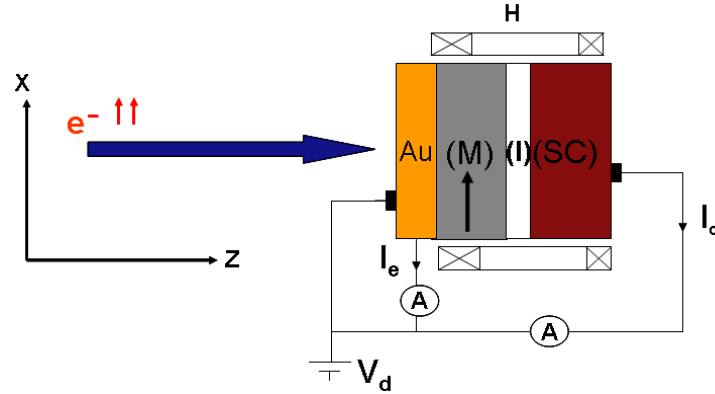


FIGURE 6.27 – Diode Schottky permettant de mesurer le magnéto-courant I_c .

Le but de ces diodes consiste à envoyer un faisceau d'électron polarisés en spin à travers la diode Schottky, et de mesurer le courant transmis I_c (voir fig.6.27). Ce courant porté par les électrons chauds seulement doit dépendre ainsi de l'aimantation de la couche magnétique utilisée et nommé magnéto-courant. Le courant I_e des électrons non énergétiques ne traverse pas la barrière Schottky, et le rapport de transfert définie par $\frac{I_c}{I_e}$ permet d'évaluer la performance de la diode.

Pour ces mesures, nous devrions respecter certains conditions dans l'élaboration de notre système :

→ Obtenir une aimantation définie dans la couche magnétique sans avoir augmenter son épaisseur, afin d'éviter l'atténuation des électrons du faisceau incident polarisé en spin dans la couche magnétique.

→ Obtenir une résistance Schottky élevée permettant de mesurer un courant polarisé en spin pour les électron chaud seulement.

→ Minimiser la résistance à la surface de l'échantillon produite par des charge non énergétique qui ne sont pas transmis à travers la diode Schottky. Ces électrons sont récoltés par une grille d'or déposée sur la surface comme électrode supérieure.

6.9.2 Barrière Schottky

Avant d'aborder la fabrication des diodes Schottky, il est nécessaire de définir la barrière potentielle appeler Schottky qui définie ces diodes. Lorsqu'on met un semi-conducteur (SC) en contact avec un métal (M) caractérisé par une énergie d'extraction $W_M = q\phi_M$ (où ϕ_M est le travail d'extraction d'un électron et q

6.9 Annexe B

sa charge) séparant son niveau de Fermi E_{FM} du vide. Des électrons vont passer du semi-conducteur au métal car le niveau de Fermi est plus proche du vide (et par conséquent l'énergie moyenne des électrons est plus grande dans le semi-conducteur) [83].

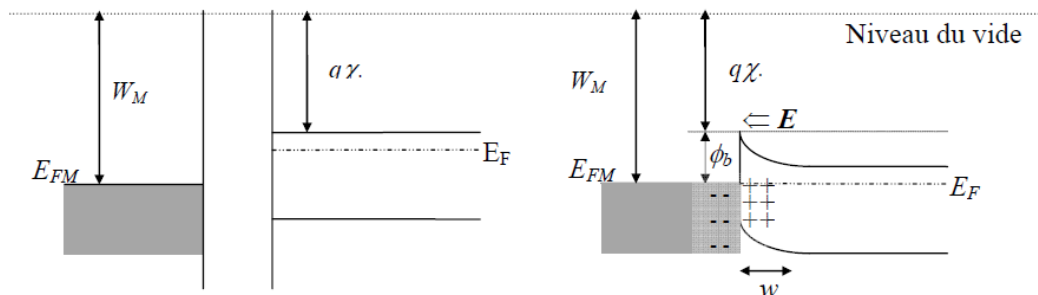


FIGURE 6.28 – Formation de la barrière Schottky entre un métal et un semi-conducteur.

Le transfert d'électrons s'arrête lorsque les deux niveaux de Fermi seront alignés. A ce moment, une charge négative $-Q$ est accumulée dans le métal et une charge positive $+Q$ dans le semi-conducteur. La charge est localisée à la surface du métal (à cause de la grande densité de porteur dans le métal). Par contre une zone de charge d'espace positive W va s'établir dans le semi-conducteur (zone de déplétion d'électron). Il y a ainsi une création d'un champ interne E et d'une barrière de potentiel de hauteur ϕ_b pour les électrons, les empêchant de se déplacer du M vers le SC. La hauteur de la barrière potentielle Schottky est définie par :

$$q\phi_b = W_M - q\chi \quad (6.9)$$

6.9.3 Cas de Fe/MgO/Si

6.9.3.1 Fabrication de la diode

Le système élaboré sous vide consiste à déposer une couche isolante de MgO(3nm) sur un semi-conducteur, ensuite une couche magnétique (M) est épitaxié sur le MgO. L'échantillon (M)/isolant/(SC) est structuré en piliers de taille $1mm^2$ par gravure ionique et lithographie optique. On commence par une gravure jusqu'au le semi-conducteur, puis on utilise une première étape de lithographie optique avec une résine positive pour définir les régions d'isolation. Nous déposons ensuite 100 nm du SiO_2 sur toute la surface de l'échantillon et on laisse l'échantillon lifter

pendant 24 heures. La deuxième étape se fait aussi par lithographie pour déposer une grille d'or sur toute la surface de l'échantillon. Rappelons que la grille est séparé du substrat Si par le SiO_2 et elle est en contact avec la piliers seulement pour l'application d'une tension électrique (voir fig 6.29).

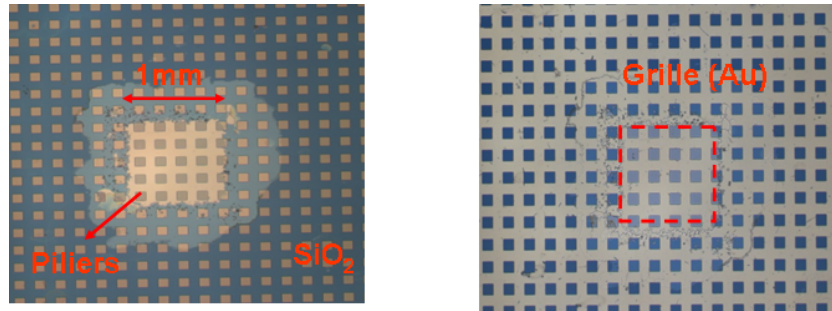


FIGURE 6.29 – A droite : Dépôt du SiO_2 sur toute la surface sans la piliers et définition des ouvertures dans la grille avant lift-off. A gauche : Obtention de la grille d'or après le Lift-off.

Le système obtenu Au/(M)/isolant/(SC) est porté sur une plaque de cuivre en utilisant l'Indium de Gallium (GaIn) qui est un bon conducteur électrique permettant d'appliquer une tension ente l'électrode supérieure d'or et la plaque en cuivre. La figure(6.30) illustre la forme finale obtenue de la diode Schottky et le circuit électrique qui lui correspond.

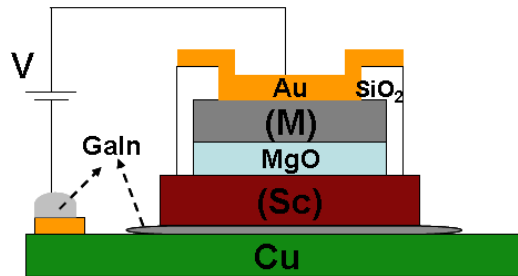


FIGURE 6.30 – Diode Schottky obtenue après structuration.

La capacité permet d'inclure, dans la description de l'échantillon, l'influence de la zone de charge d'espace sur la réponse du système à une excitation électrique. La résistance R_p parallèle à la diode rend compte du comportement non idéal de la jonction sous polarisation inverse (existante d'un courant de fuite). La résistance en série R_s inclut la résistance de contact métallique Or et GaIn.

6.9.3.2 Caractéristique I(V)

Nous avons commencé notre travail sur un substrat de silicium (Si). L'échantillon est donné par : $Fe(4nm)/MgO(5nm)/Si$.

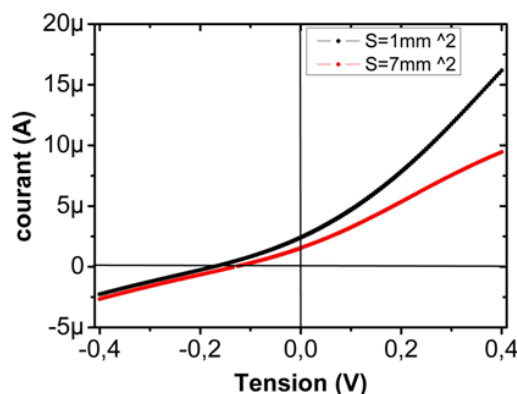


FIGURE 6.31 – Caractéristique $I(V)$ sur une surface de $1mm^2$ et $7mm^2$.

Les caractéristiques $I(V)$ montrées dans la figure (6.31-a) indiquent un faible blocage de courant en tension négative sur une surface de $1mm^2$ en noir et $7mm^2$ en rouge. Nous remarquons aussi un courant photo-électrique de $1.5\mu A$ à $0V$ sous l'effet de la lumière du microscope (microscope lié au *prober karl Suss PM8* pendant les mesures électriques à deux pointes). Ce courant peut être défini par un transfert d'électron entre le semi-conducteur et le métal dû à l'excitation d'un photon incident par la lumière du microscope (Nous n'observons pas ce courant lorsque la lumière est éteinte).

6.9.3.3 Etude magnétique

L'étude magnétique faite à température ambiante ne montre un cycle d'aimantation carré comme nous l'attendons, ce cycle isotrope est le même suivant l'axe facile (45°) et l'axe difficile (0°) de la couche de Fer, cela peut être dû à une mauvaise épitaxie sur le Silicium.

Nous avons travaillé à l'amélioration de notre système afin d'obtenir une couche magnétique bien épitaxiée donnant une aimantation dans une direction bien définie.

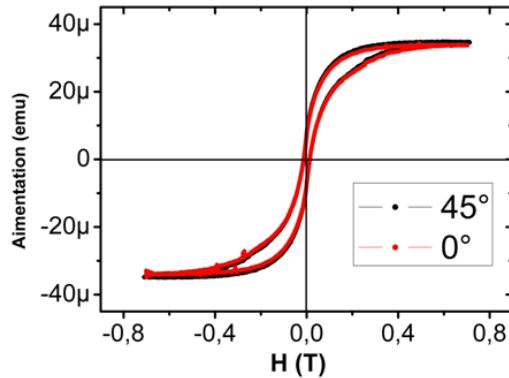


FIGURE 6.32 – Cycle d'aimantation sur l'échantillon $Fe/MgO/Si$.

6.9.4 Cas de $Fe/Au/MgO/SiC$

La résistance obtenue sur le substrat de Silicium n'est aussi pas élevé que nous le souhaitons. Nous avons remplacé par un substrat de carbure de Silicium SiC qui possède une forte résistivité. Dans un premier temps nous avons retiré les caractéristiques $I(V)$ pour le contact $GaIn$ avec le SiC afin de prouvé que le comportement Schottky ne provient pas des contact métallique $GaIn/SiC$.

Les caractéristiques $I(V)$ et $R(V)$ sur les multicouches $Au/MgO/SiC/GaIn$ et $Au/Ti/SiC/GaIn$ sont montré dans la figure (6.33). La résistance du contact avec le SiC vaut $10K\Omega$ à 0 V, cette résistance sera comparé dans la suite à celle obtenue sur la diode.

6.9.4.1 Caractéristique $I(V)$ de la diode

Dans cette diode, nous avons inséré une couche d'or d'épaisseur 6nm entre la couche du fer et le MgO . Ainsi que nous avons diminuer l'épaisseur du fer pour 1,5nm. En effet, l'or possède un long libre parcours moyen, même pour une épaisseur de 6nm, les électrons chaud vont pouvoir passer cette épaisseur sans être atténués.

Le but d'insertion de la couche d'or est d'éviter une la diffusion du fer (1.5nm) d'épaisseur avec le MgO . l'échantillon $Fe(1.6)/Au(6)/MgO(3)/SiC$ est structuré en jonction circulaire de diamètre 1mm (voir fig.6.34-a-insert).

Les caractéristique $I(V)$ et $R(V)$ dans la figure (6.34) montre un blocage du

6.9 Annexe B

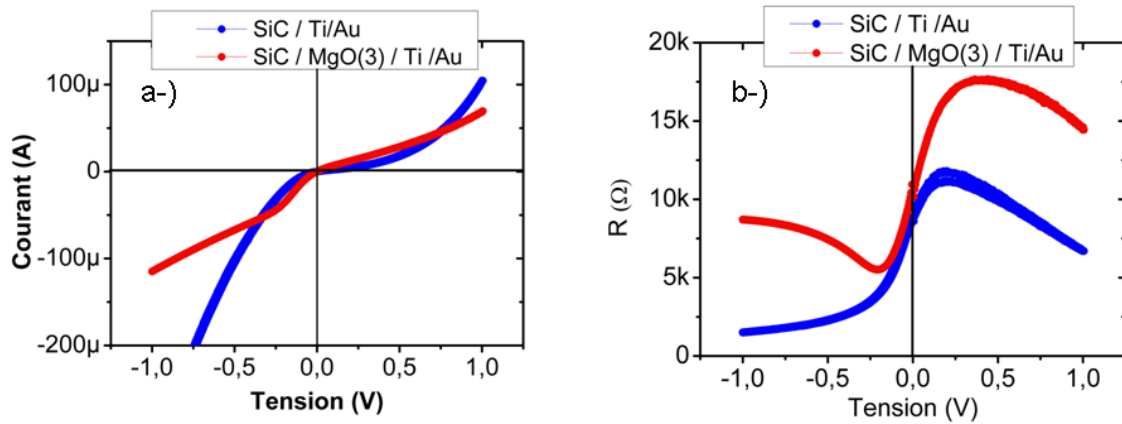


FIGURE 6.33 – Caractéristique $I(V)$ du contact $SiC/GaIn$. b-) Résistance des contacts métalliques.

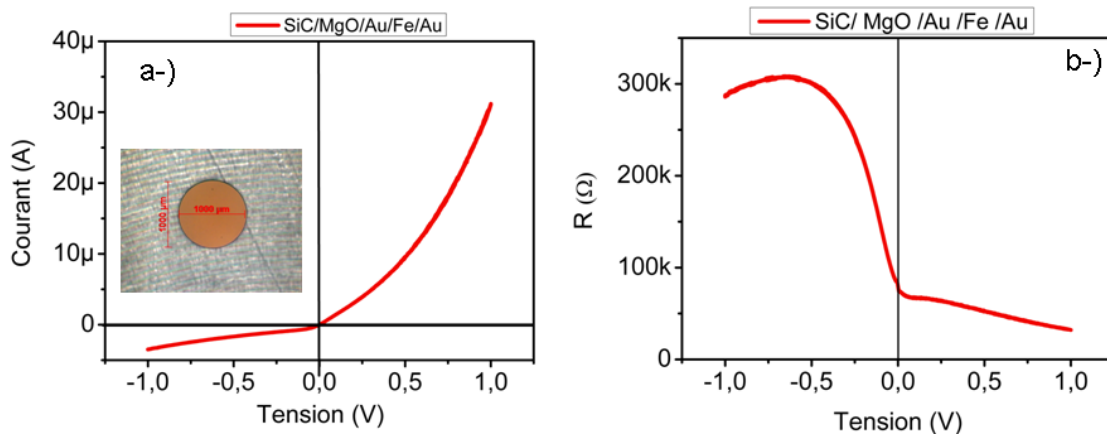


FIGURE 6.34 – Caractéristique $I(V)$ de la diode Schottky $Fe(1.6)/Au(6)/MgO(3)/SiC$. b-) Haute résistance en tension négative et basse résistance en tension positive. $R=100k\Omega$ à $0V$.

courant pour une tension négative et la résistance à $0V$ vaut $100k\Omega$. Ces caractéristiques indiquent un comportement d'une diode Schottky avec une résistance largement plus élevée de la résistance des contacts et meilleur que dans le cas de $Fe/MgO/Si$.

6.9.4.2 Etude magnétique

La figure (6.35-a) montre une topographie d'image AFM sur une surface de $5\mu\text{m}$ de l'échantillon Fe/Au/MgO/SiC. Cette image montre une rugosité sur la surface avec la formation des îlots d'épaisseur moyenne 2nm. Les mesures magnétique obtenue sur deux échantillon avec une épaisseur de Fer de 1.4nm et 0.6nm sont montrées dans la figure (6.35-b).

Le cycle obtenu est isotrope sur les deux échantillon, il est nécessaire d'améliorer l'épitaxie afin d'obtenir une aimantation bien définie. Ces mesures sont faites aussi suivant l'axe facile et difficile de Fer, mais les même cycles d'aimantation se reproduit pour les deux direction. Malgré que nous avons rajouté de l'or à chaud en espérant d'obtenir une couche continue de fer, cela n'est pas suffisant pour l'obtention d'une aimantation anisotrope.

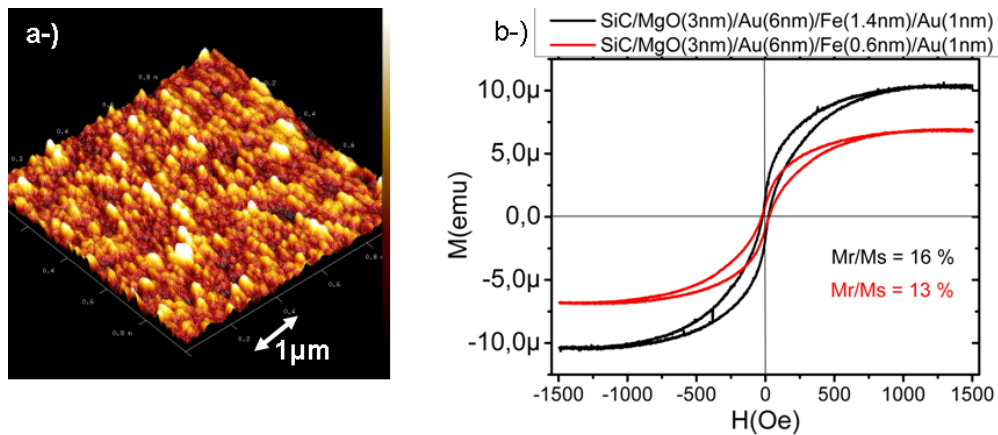


FIGURE 6.35 – a-) AFM sur l'échantillon Fe/Au/MgO/SiC. b-) Cycle d'aimantation sur deux épaisseur du Fer 1,4nm et 0,6nm.

Sur cet échantillon les caractéristique I(V) sont satisfaisante, mais nous aimons obtenir des conditions magnétique meilleurs dans notre travail. Il va falloir continuer les travaux pour améliorer aussi les condition sur les mesures magnétiques.

Nous avons remplacé la couche de Fer par une couche magnétique du Permalloy (Py). L'échantillon dans ce cas est Au(2nm)/Py(2.8nm)/MgO(3nm)/SiC. Il est structuré en piliers carré de différentes dimensions ($300\mu\text{m}$, $500\mu\text{m}$ et $700\mu\text{m}$).

6.9.5 Cas de Au/Py/MgO/SiC

6.9.5.1 Caractéristique I(V) de la diode

Les caractéristiques courant-tension montre une fort blocage de courant en tension négative. Ils sont reproductibles sur trois diodes de différentes dimensions. Ces mesures électriques sont faites de deux manière : La première est par l'application de la tension sur le pilier et de mesurer le courant en face arrière de l'échantillon comme étant expliqué auparavant. La figure (6.36-a) montre les courbe I(V) sur trois différent piliers associé au circuit (6.36-b) en haut.

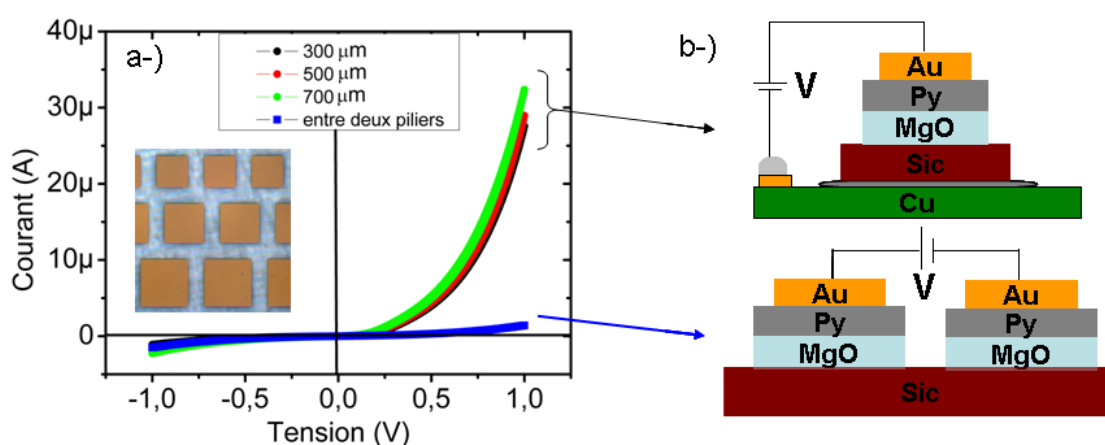


FIGURE 6.36 – a-) Caractéristique I(V) sur trois diodes Au/Py/MgO/SiC de différente tails. Les trois courbes identique correspond au circuit en haut du (b). la courbe en bleu correspond au circuit en bas du (b) pour deux diode en série.

Cependant la deuxième consiste à appliqué la tension entre deux piliers, dans ce cas le courant sera transmis a travers deux barrière Schottky en série. La première barrière à l'interface MgO/SiC et la deuxième barrière à l'interface SiC/MgO associé au circuit (6.36-b) en bas. Le cycle obtenue montre un blocage de courant symétriques en tension positive et négative. les piliers mesurés représentent deux diodes opposées qui bloque le courant dans les deux sens. Ces mesures rassures la présence d'une forte barrière potentiel Schottky dans cet échantillon.

La comparaison des caractéristiques I(V) entre les diodes Schottky Au/Py/MgO/SiC et Au/Fe/AU/MgO/SiC sont montré dans la figure (6.37). nous remarquons que la résistance sur la diode contenant du Permalloy est $R = 1.7M\Omega$ à 0V. Cette résistance est largement plus élevée que sur la diode contenant du fer $R = 100K\Omega$.

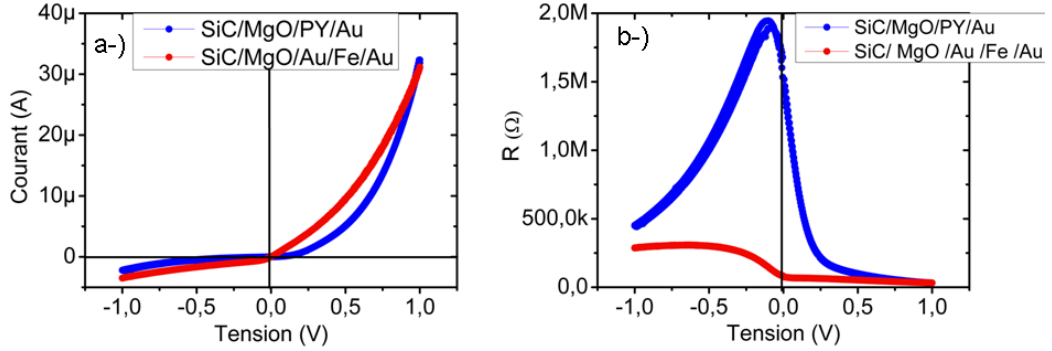


FIGURE 6.37 – a-) Comparaison entre les deux diodes $Au/Py/MgO/SiC$ et $Au/Fe/AU/MgO/SiC$. b-) Mesures des résistance associées.

Nous allons calculé la barrière potentielle Schottky dans cette diode, mais avant cela nous présentons les mesures magnétiques afin de réussire toutes les conditions demandées pour la fabrication de notre diode final.

6.9.5.2 Etude magnétique

Les mesures magnétiques obtenue sur cet échantillon montre des cycles d'aimantation carré (voir fig.6.38), ces mesures sont faites sur deux épaisseur du Permalloy. A gauche et droite de la figure correspond à une épaisseur du Py (1.9nm) et Py (2.4nm) respectivement.

On conclut que la diode $Au/Py/MgO/SiC$ répond à toutes les conditions demandées, elle possède une résistance bien élevé tout en respectant l'épaisseur de l'isolant MgO. La couche magnétique possède une aimantation bin définie qui permet d'avoir un magnéto-courant dans la diode.

6.9.5.3 Hauteur de la barrière Schottky

L'extraction de la hauteur de barrière Schottky grâce aux caractéristiques $I(V)$ est certainement la méthode la plus utilisée. Cependant, les courbes été analysées avec prudence car pour extraire une valeur de hauteur de barrière correcte, nous devrions éliminer l'effet du contact sur le courant. Une expression générale de caractéristique $I(V)$ pour une diode Schottky s'écrit :

$$I = I_s \left[\exp \frac{qV}{k_B T} - 1 \right] \quad (6.10)$$

$$I_s = AST \exp \frac{q\phi_b}{k_B T}$$

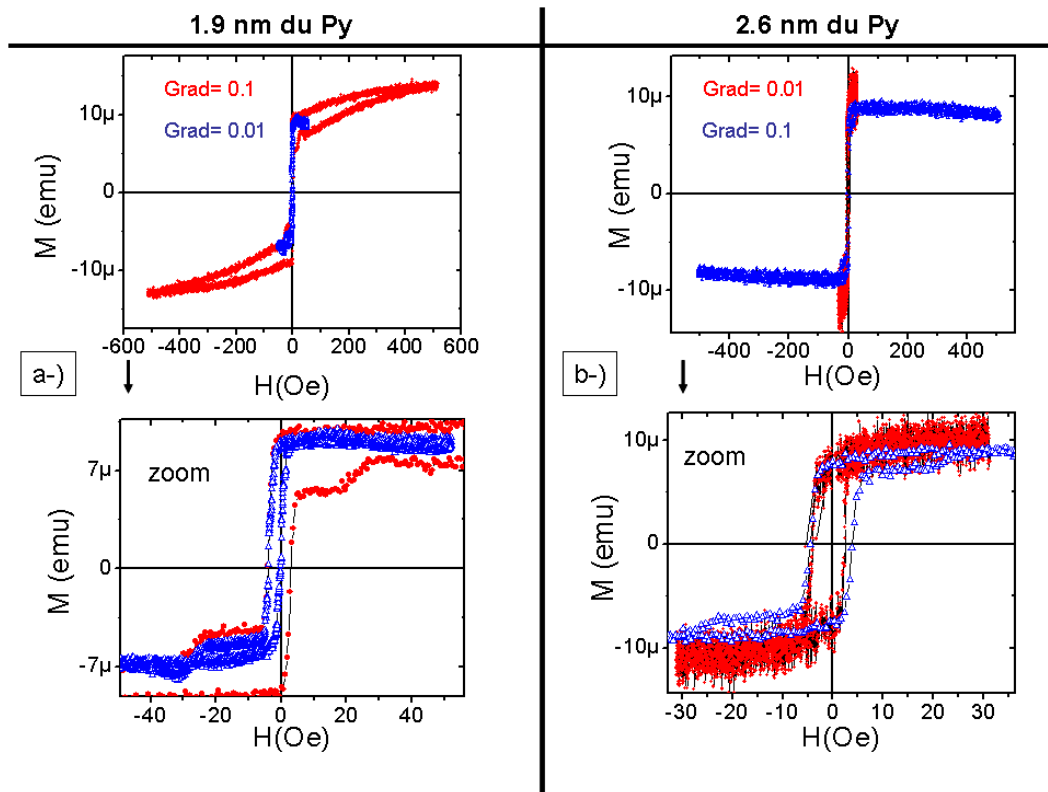


FIGURE 6.38 – a-) Cycle d'aimantation pour une épaisseur 1.9nm de Permalloy. b-) Cycle obtenue pour une épaisseur 2.6nm de Permalloy.

Avec : ϕ_b = hauteur de la barrière Schottky

K = Constante de Boltzmann

T = Température = 290K

S = Surface de la jonction (piliers) = 0.25 mm^2

A = Constante de Richardson = $112 \text{ A.cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$

n = facteur d'idéalité

On remarque que la courbe $I(V)$ mesuré pour l'échantillon s'écarte rapidement du comportement idéal (fig.6.39-a). Pour une tension inférieure à $-0.2V$, le comportement est quasi-idéal, (seul R_p et la diode interviennent) dans une gamme de tension très droite. En pratique pour mieux décrire le courant autour de $0V$ ($-0.2V < V < 0.2V$), on introduit un coefficient d'idéalité (noté n). Ce coefficient tient compte de la dépendance de la barrière avec la tension appliqué, de sorte que la relation qui relie le courant dans la jonction à la tension s'écrit :

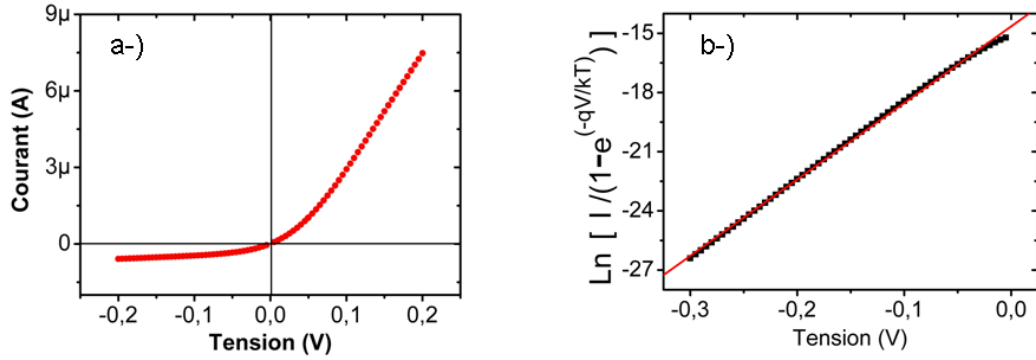


FIGURE 6.39 – a-) Comportement $I(V)$ dans la diode Schottky à basse tension électrique. b-) Fonction $F(V)$ permettant d'estimer le courant de saturation I_s et le coefficient d'idéalité (n).

$$I = I_s \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) [1 - \exp\left(-\frac{qV}{k_B T}\right)] \quad (6.11)$$

La surface de la diode S et A étant connus, l'extraction de la hauteur de la barrière Schottky dépend du coefficient d'idéalité n . S'il est proche de l'unité, le courant est un courant d'émission thermo-ionique. Lorsque (n) est supérieur à l'unité, l'émission thermo-ionique n'est plus forcément le mécanisme prépondérant, un courant par émission de champs n'est plus négligeable. La hauteur de la barrière Schottky sera déterminée par l'équation suivante :

$$F(V) = \ln\left[\frac{I}{1 - \exp\left(-\frac{qV}{k_B T}\right)}\right] = \ln(I_s) + \left(\frac{qV}{nk_B T}\right) [1 - \exp\left(-\frac{qV}{k_B T}\right)] \quad (6.12)$$

Le Fit linéaire de $F(V)$ dans la figure (6.39-b) permet de déduire le coefficient d'idéalité (n) ainsi le courant de saturation I_s ($n = 1.14$ et $I_s = 300nA$). L'extrapolation du courant pour un potentiel nul donne le courant de saturation I_s , d'où la hauteur de la barrière peut être déterminée par :

$$\phi_b = \frac{kT}{q} \ln\left[\frac{AST^2}{I_s}\right] \quad \phi_b = 0.82eV \quad (6.13)$$

Pour conclure : D'après ces différents travaux, la diode Schottky Au/Py/MgO/SiC structurée respecte toute les conditions demandées pour l'étude de precession de spin d'électrons chauds. Cette diode est mis en disposition pour l'équipe de Wolfgang Weber à l'IPCMS de Strasbourg afin de commencer les mesures.

Bibliographie

- [1] D. Halley, N.Najjari, H.Majjad, L. Ohresser, F.Scheurer, C. Ulhaq-Bouillet, B.Doudin, and Y. Henry. Stress-induced giant magnetoelectric effect and multiferroicity in chromium oxide nanoclusters. *Science physics*, , 2013.
- [2] P. Curie. symétrie dans les phénomènes physiques. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, **3** :393, 1894.
- [3] Landau and E. M. Lifshitz. Electrodynamics of continuous media. **119**, 1960.
- [4] D. N. Astrov. *Sov.Phys.JETP*, **11** :708, 1960.
- [5] I. E. Dzyaloshinskii. A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **4** :241, 1958.
- [6] Pavel Borisov, Andreas Hochstrat, Xi Chen, Wolfgang Kleemann, and Christian Binek. Magnetoelectric switching of exchange bias. *Phys. Rev. Lett.*, **94** :117203, Mars 2005.
- [7] Jens Kreisel, Wolfgang Kleemann, and Raphael Haumont. Le défi du couplage entre magnétisme et ferroélectricité. *Reflets de la physique*, **8**, 1958.
- [8] M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, and R. Blinc. Giant magnetoelectric effect induced by intrinsic surface stress in ferroic nanorods. *Phys. Rev. B*, **77** :024106, Jan 2008.
- [9] Craig J. Fennie and Karin M. Rabe. Magnetic and electric phase control in epitaxial EuTiO_3 from first principles. *Phys. Rev. Lett.*, **97** :267602, Dec 2006.
- [10] J. F. Scott. Application of magnetoelectrics. *J.Mater.Chem*, **22** :4567–4574, 2012.
- [11] J. F. Scott. Multiferroic memories. *Nature.Materials*, **6**, 2007.
- [12] Xi Chen, Andreas Hochstrat, Pavel Borisov, and Wolfgang Kleemann. Magnetoelectric exchange bias systems in spintronics. *Appl. Phys. Lett*, **89** :202508, 2006.
- [13] Amritendu Roy, Rajeev Gupta, and Ashish Garg. Multiferroic memory. *Advances in Condensed Matter Physics.*, **2012** :926290, 2011.
- [14] M. Bibes and A. Barthelemy. *Nature.Materials*, **7(6)** :425, 2008.

- [15] O. M. Stafsudda and M. Y. Pines. Characteristics of ktn pyroelectric detectors. *Journal of the optical society of America*, **62** :10, 1972.
- [16] Kaoru Eguchi, Yukito Tanabe, Tomoyuki Ogawa, and Masaaki Tanaka. Characteristics of ktn pyroelectric detectors. *Journal of the optical society of America*, **22** :1, 2005.
- [17] Morgan Trassin. Couches minces de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ par ablation laser pulsée :vers un matériau magnétoélectrique à temperature ambiante. *these doctorat*, 2009.
- [18] M. Fiebig, D. Frohlich, and V. Pisarev. Non linear spectroscopy of antiferromagnetic Cr_2O_3 . *J.Appl.Phys*, **81** :4875–4877, 1997.
- [19] W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott, and N. D. Mathur. Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures. *Nature Materials*, **6** :348–351, 2007.
- [20] Erenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric. *Nature.Materials*, **442** :759, 2006.
- [21] Manfred Fiebig. Revival of the magnetoelectric effect. *J.Phys.D :Appl.Phys*, **38** :R123–R152, 2005.
- [22] Maxim Mostovoy, Andrea Scaramucci, Nicola A. Spaldin, and Kris T. Delaney. Temperature-dependent magnetoelectric effect from first principles. *Phys. Rev. Lett.*, **105** :087202, Aug 2010.
- [23] E. Gaudry, Ph. Saintavit, F. Juillot, F. Bondioli, P. Ohresser, and I. Letard. From the green color of eskolaite to the red color of ruby :an x-ray absorption spectroscopy study. *Phys.chem.Minerals*, **32** :710–720, 2006.
- [24] Brown.P.J, Forsyth.J.B, Lelièvre.Berna.E, and Tasset.F. Determination of the magnetization distribution in Cr_2O_3 using spherical neutron polarimetry. *Journal.Phys :condens.Matter*, **14** :1957–1966, 2002.
- [25] S. Di Matteo and C. R. Natoli. Magnetochiral dichroism in Cr_2O_3 . *Phys. Rev. B*, **66** :212413, Dec 2002.
- [26] S. Shtrikman and D. Treves. Observation of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 powders. *Phys.Rev.Lett*, **130** :3, 1963.
- [27] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, **7** :118–119, Aug 1961.
- [28] V. J. Folen, G. T. Rado, and E. W. Stalder. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 . *Phys. Rev. Lett.*, **6** :607–608, Jun 1961.
- [29] M. Fiebig, D. Fröhlich, B. B. Krichevstov, and R. V. Pisarev. Second harmonic generation and magnetic-dipole-electric-dipole interference in antiferromagnetic Cr_2O_3 . *Phys. Rev. Lett.*, **73** :2127–2130, Oct 1994.

BIBLIOGRAPHIE

- [30] D. V. Belov, G. P. Vorob'ev, A. M. Kadomtseva, and Yu. F. Popov. Magnetolectric effect in the spin-flop phase of Cr_2O_3 and problem of determining the magnetic structure. *JETP.Lett*, **58** :8, 1993.
- [31] J. S. Moodera, Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong, and R. Meservey. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.*, **74** :3273–3276, Apr 1995.
- [32] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando. Giant room temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions. *Nature Materials*, **3** :868–871, 2004.
- [33] J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, W. H. Butler, and Xindong Wang. Layer kkr approach to bloch-wave transmission and reflection : Application to spin-dependent tunneling. *Phys. Rev. B*, **59** :5470–5478, Feb 1999.
- [34] W. H. Bulter and X. G. Zhang. Band structure, avanescent states, and transport in spin tunnel junctions. *Journal of Physics :Condensed Matter*, **15** :R1603, 2003.
- [35] F. Greullet, M. Hehn, D. Lacour, G. Lengaine an F. Montaigne, C. Tiu-san, D. Halley, J. Arabski, W. Weber, O. Bengone, and M. Bowen. Transport polarisé en spin dans des jonctions tunnel monocristallines Fe/Cr/Fe/MgO/Fe(001). *Phys. Rev. Lett*, 2007.
- [36] X.-G. Zhang and W. H. Butler. Large magnetoresistance in bcc Co/MgO/Co and FeCo/MgO/FeCo tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, **70** :172407, Nov 2004.
- [37] Matsumoto.R, Fukushima.A, Yakushiji.K, Nishioka.S, Nagahama.T, Katayama.T, Susuki.Y, Ando.K, and Yuasa.S. Spin-dependent tunneling in epitaxial Fe/Cr/MgO/Fe magnetic tunnel junctions with an ultrathin Cr(001) spacer layer. *Phys.Rev.B*, **79** :174436, 2009.
- [38] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren. Spin-dependent tunneling conductance of Fe/MgO/Fe sandwiches. *Phys. Rev. B*, **63** :054416, Jan 2001.
- [39] J. Mathon and A. Umerski. Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe(001) junction. *Phys. Rev. B*, **63** :220403, May 2001.
- [40] Shoji Ikeda, Jun Hayakawa, Young Min Lee, Fumihiro Matsukura, Yuzo Ohno, and Takahiro Hanyu. Magnetic tunnel junctions for spintronic memories and beyond. *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*,, **54** :5, 2007.
- [41] William.H.Bulter. Tunneling magnetoresistance from a symmetry filtering effect. *Sci.Technol.Adv.Mater*, **9** :014106, 2008.
- [42] Koda.T, Mitani.S, Mizogushi.M, and Takanashi.K. Surface morphology and transport properties of Cr nanoparticles in single electron tunneling regime. *Journal of physics :conference series*, **266** :012093, 2011.

- [43] Rie Matsumoto, Akio Fukushima, Taro Nagahama, Yoshishige Suzuki, Koji Ando, and Shinji Yuasa. Oscillation of giant tunneling magnetoresistance with respect to tunneling barrier thickness in fully epitaxial Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions. *Appl. Phys. Lett*, **90**(25) :252506, 2007.
- [44] D. Halley, H. Majjad, M. Bowen, N. Najjari, Y. Henry, C. Ulhaq-Bouillet, W. Weber, G. Bertoni, J. Verbeeck, , and G. Van Tendeloo. Electrical switching in Fe/Cr/MgO/Fe magnetic tunnel junctions. *Appl.Phys.Lett*, **92** :212115, 2008.
- [45] Nabil Najjari. Thèse :basculement électrique dans des jonctions tunnel magnétiques à base de MgO. *IPCMS-Strasbourg*, 2011.
- [46] G. I. Meijer, U. Staub, M. Janousch, S. L. Johnson, B. Delley, and T. Neisius. Valence states of cr and the insulator-to-metal transition in Cr-doped SrTiO₃. *Phys. Rev. B*, **72** :155102, Oct 2005.
- [47] E. Goering, A. Bayer, S. Gold, G. Schütz, M. Rabe, U. Rüdiger, and G. Güntherodt. Strong anisotropy of projected 3d moments in epitaxial CrO₂ films. *Phys.Rev.Lett*, **88** :207203, 2002.
- [48] J. M. D. Coey and M. Venkatesan. Half-metallic ferromagnetism : Example of CrO₂(invited). *Journal of Applied Physics*, **91**(10) :8345–8350, 2002.
- [49] Tôru Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Review*, **120** :91–98, Oct 1960.
- [50] P. W. Anderson. Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction. *Phys. Rev. Lett*, **79** :350–356, Jul 1950.
- [51] Jianbiao Dai and Jinke Tang. Low field intergranular tunneling effect in CrO₂ nanoparticles and characterization of the barriers. *Journal of Applied Physics*, **89**(11) :6763–6765, 2001.
- [52] S. Sankar, B. Dieny, and A. E. Berkowitz. Spin-polarized tunneling in discontinuous CoFe/HfO multilayers. *Journal of Applied Physics*, **81**(8) :5512–5514, 1997.
- [53] Sokolov.A, Yang.C.S, Ovtchenkov.E, Yuan.L, and Hwang.Liou.Sy. Bistable memory effect in chromium oxide junction. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc*, **746** :Q2.10.1, 2003.
- [54] Fanny Greullet. Les jonctions tunnel magnétique épitaxiées à base de MgO(001) : de l'étude statique et dynamique à l'injection de spin dépendant des symétries. *These doctorat,chapitre1*, 2009.
- [55] Yang.Hyunsoo, See-Hun.Yang, and Stuart.S.P.Parkin. Crossover from kondo-assisted suppression to co-tunneling enhancement of tunneling magnetoresistance via ferromagnetic nanodots in mgo tunnel barriers. *American Chemical society*, **8** :340, 2007.

BIBLIOGRAPHIE

- [56] E. Y. Tsymbal, A. Sokolov, I. F. Sabirianov, and B. Doudin. Resonant inversion of tunneling magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.*, **90** :186602, May 2003.
- [57] Vincent Garcia. Structures hybrides MnAS/GaAs :de la croissance aux propriétés de transport tunnel polarisé en spin. *these doctorat*, 27 novembre 2006.
- [58] V. Garcia, M. Bibes, L. Bocher, S. Valencia, F. Kronast, A. Crassous, X. Moya, S. Enouz-Vedrenne, A. Gloter, D. Imhoff, C. Deranlot, N. D. Mathur, S. Fusil, K. Bouzehouane, and A. Barthélémy. Ferroelectric control of spin polarization. *Science*, **327**(5969) :1106–1110, 2010.
- [59] M. Ye. Zhuravlev, S. Maekawa, and E. Y. Tsymbal. Effect of spin-dependent screening on tunneling electroresistance and tunneling magnetoresistance in multiferroic tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, **81** :104419, Mar 2010.
- [60] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev. B*, **71** :014113, Jan 2005.
- [61] Qiming Li, Belliappa Pattada, Steve R. Brueck, Stephen Hersee, and Sang M. Han. Morphological evolution and strain relaxation of ge islands grown on chemically oxidized Si(100) by molecular-beam epitaxy. *J.Appl.Phys.*, **98** :073504, 2005.
- [62] Alain Bourret, Christoph Adelman, Bruno Daudin, Jean-Luc Rouvière, Guy Feuillet, and Guido Mula. Strain relaxation in (0001) AlN/GaN heterostructures. *Phys. Rev. B*, **63** :245307, Jun 2001.
- [63] M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, and A. N. Morozovska. Superparaelectric phase in the ensemble of noninteracting ferroelectric nanoparticles. *Phys. Rev. B*, **78** :134107, Oct 2008.
- [64] M. Buttiker. Coherent and sequential tunneling in series barriers. *IBM J.Res.Dev.*, **32** :306, 1988.
- [65] T. Nagahama, S. Yuasa, E. Tamura, and Y. Suzuki. Spin-dependent tunneling in magnetic tunnel junctions with a layered antiferromagnetic Cr(001) spacer : Role of band structure and interface scattering. *Phys. Rev. Lett.*, **95** :086602, Aug 2005.
- [66] Jérôme Faure-Vincent. Transport tunnel polarisé en spin dans le système épitaxié Fe/MgO/Fe :interactions magnétiques et symétries électroniques. *these doctorat*, 29 octobre 2004.
- [67] M. Mercier. Etude d'un appareillage destiné à la mesure de l'effet m.e. *Revue de physique appliqué*, **2** :109, 1967.
- [68] Manfred Fiebig, Victor V. Pavlov, and Roman V. Pisarev. Second harmonic generation as tool for studying electronic and magnetic structures of crystals :review. *J.Opt.Soc.Am.*, **22** :1, 2005.

- [69] Shin ichi Ohkoshi, Jusuke Shimura, Katsuyoshi Ikeda, and Kazuhito Hashimoto. Magnetization induced second and third harmonic generation in transparent magnetic films. *J.Opt.Soc.Am*, **22** :1, 2005.
- [70] Kaoru Eguchi, Yukito Tanabe, Tomoyuki Ogawa, Masaaki Tanaka, Yutaka Kawabe, and Eiichi Hanamura. Second harmonique generation from pyroelectric and ferrimagnetic GaFeO₃. *J.Opt.Soc.Am*, **22** :1, 2005.
- [71] Y. Tanabe, M. Muto, M. Fiebig, and E. Hanamura. Interference of second harmonics due to electric and magnetic dipoles in antiferromagnetic Cr₂O₃. *Phys. Rev. B*, **58** :8654–8666, Oct 1998.
- [72] Oleg A. Aktsipetrov, Tatyana V. Murzina, Evgeniya M. Kim, Ruslan V. Kapra, Andrey A. fedyanin, Mitsuteru Inoue, Anatoliy F. Kravets, and Svetlana V. Kuznetsova. Magnetization induced second and third harmonic generation in magnetic thin films and nanoparticles. *J.Opt.Soc.Am.B*, **22** :1, 2005.
- [73] Varun.K.A.S.Sreenivasan and Andrei.V.Zvyagin end Ewa.M.Goldys. Luminescent nanopaticles and their application in the life sciences. *Journal Of Physics : condensed Matter*, **25** :194101, 2013.
- [74] Aiping.Zhang, Jinzhi.Zhang, and Yan.Fang. Photoluminescence from colloidal silver nanoparticles. *Journal of Luminescence*, **128** :1635–1640, 2008.
- [75] Gilles Ledoux. Luminescence dans les nano-objets. *these doctorat*, 4 juillet 2008.
- [76] Charles L. Cleveland, Uzi Landman, Thomas G. Schaaff, Marat N. Shafigullin, Peter W. Stephens, and Robert L. Whetten. Structural evolution of smaller gold nanocrystals : The truncated decahedral motif. *Phys. Rev. Lett.*, **79** :1873–1876, Sep 1997.
- [77] Robert L. Whetten, Marat N. Shafigullin, Joseph T. Khoury, T. Gregory Schaaff, Igor Vezmar, Marcos M. Alvarez, and Angus Wilkinson. Crystal structures of molecular gold nanocrystal arrays. *Acc. Chem. Res*, **32** :397, 1998.
- [78] Wenshan.Cai, Mark.L.Brongersma, and Young.Chul.Jun. Electrically controlled nonlinear generation of light with plasmonic. *Science*, **333** :1720, 2011.
- [79] O. A. Aktsipetrov, A. A. Fedyanin, E. D. Mishina, A. N. Rubtsov, C. W. van Hasselt, M. A. C. Devillers, and Th. Rasing. dc-electric-field-induced second-harmonic generation in Si(111)-SiO₂-Cr metal-oxide-semiconductor structures. *Phys. Rev. B*, **54** :1825–1832, Jul 1996.
- [80] Slablab.A, Xuan.Le.L, Zielinski.M, Wilde.de.Y, Jacques.V, Chauvat.D, and Roch.F.J. Second harmonic generation from coupled plasmon modes in a single dimer of gold nanopheres. *Optics express 220*, **20** :1, 2012.

BIBLIOGRAPHIE

- [81] Isabel.Romero, Javier.Aizpurua, Garnett.W.Bryant, and Javier.Garcia.de.Abajo. Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles :singular response in the limit of touching dimers. *Optics express* 9988, **14** :21, 2006.
- [82] Adrian IOVAN. Elaboration et caractérisation de jonctions tunnels a plusieurs barrières pour l'integration dans une nouvelle génération de mémoire magnétique. *these doctorat*, 10 septembre 2004.
- [83] Taro nagahama, Hidekazu saito, and Shinji yuasa. Hot electron transport in magnetic tunnel transistors with an epitaxial MgO tunnel barrier. *applied Physics Letters*, **96** :112509, 2010.

BIBLIOGRAPHIE