



**HAL**  
open science

**Analyse du transport dans les jonctions tunnel magnétiques épitaxiées à barrière de MgO(001) par manipulation des interfaces, de la barrière et des électrodes**

Frédéric Bonell

► **To cite this version:**

Frédéric Bonell. Analyse du transport dans les jonctions tunnel magnétiques épitaxiées à barrière de MgO(001) par manipulation des interfaces, de la barrière et des électrodes. Matière Condensée [cond-mat]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2009. Français. NNT : 2009NAN10098 . tel-01748291v2

**HAL Id: tel-01748291**

**<https://theses.hal.science/tel-01748291v2>**

Submitted on 15 Feb 2010

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

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

## Thèse

présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré  
Nancy-Université

en Physique

par Frédéric BONELL

Analyse du transport dans les jonctions tunnel magnétiques  
épitaxiées à barrière de MgO(001) par manipulation des  
interfaces, de la barrière et des électrodes.

Soutenue publiquement le 23 novembre 2009 devant le jury composé de :

Président :	Mr Albert Fert	Professeur
Rapporteurs :	Mr Dafiné Ravelosona	Directeur de recherche CNRS
	Mr Alain Marty	Chercheur CEA
Examineurs :	Mr François Bertran	Chargé de recherche CNRS
	Mr Farkhad Aliev	Professeur
Directeur de thèse :	Mr Stéphane Andrieu	Professeur

Thèse préparée à l'Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Nancy Université, France

Mr Albert Fert	Professeur des Universités Université Paris-Sud 11 – UMP CNRS/THALES Palaiseau
Mr Dafiné Ravelosona	Directeur de recherche CNRS Insitut d'Electronique Fondamentale – Université Paris-Sud Orsay
Mr Alain Marty	Ingénieur de recherche et de formation Habilité à diriger des recherches Commissariat à l'Energie Atomique – INAC Grenoble
Mr François Bertran	Chargé de recherche CNRS Synchrotron SOLEIL Gif-sur-Yvette
Mr Farkhad Aliev	Professeur des Universités Universidad Autónoma de Madrid Madrid
Mr Stéphane Andrieu	Professeur des Universités Institut Jean Lamour – UMR CNRS/Nancy Université Vandœuvre-lès-Nancy

# TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	v
INTRODUCTION.....	1
<b>I – JONCTIONS TUNNEL MAGNETIQUES ET SYSTEMES EPITAXIES.....</b>	<b>3</b>
<b>I - 1. INTRODUCTION .....</b>	<b>3</b>
<b>I - 2. UNE BREVE HISTOIRE DE LA MAGNETORESISTANCE TUNNEL .....</b>	<b>3</b>
I - 2.1. RESULTATS ET MODELE DE JULLIERE .....	3
I - 2.2. LE MODELE DES ELECTRONS LIBRES .....	4
I - 2.2.1. La polarisation de Stearns.....	4
I - 2.2.2. La polarisation de Slonczewski .....	5
I - 2.2.3. Généralisation du modèle .....	6
I - 2.3. DES RESULTATS EXPERIMENTAUX STIMULANTS.....	7
I - 2.4. DES MODELES PLUS DETAILLES.....	9
I - 2.4.1. Processus inélastiques.....	9
I - 2.4.2. Structures électroniques réalistes.....	10
<b>I - 3. JONCTIONS TUNNEL MAGNETIQUES EPITAXIEES FE/MGO/FE(001) .....</b>	<b>13</b>
I - 3.1. PROPRIETES DE FE ET MGO .....	13
I - 3.1.1. Structure, relation d'épitaxie .....	13
I - 3.1.2. Propriétés électroniques.....	14
I - 3.2. APPROCHE THEORIQUE DU TRANSPORT DANS FE/MGO/FE .....	15
I - 3.2.1. Conductances résolues en $k_{//}$ .....	15
I - 3.2.2. Symétries électroniques.....	17
I - 3.2.3. Bandes $\Delta$ du <i>bcc</i> Fe : demi-métallicité des états $\Delta_1$ .....	18
I - 3.2.4. Bandes complexes du MgO : filtrage en symétrie.....	19
I - 3.2.5. Transmission dans la direction $\Delta$ .....	22
I - 3.2.6. Jonctions contenant du <i>bcc</i> Co(001) – Rôle des IRS.....	23
I - 3.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	25
I - 3.3.1. Magnétorésistance .....	25
I - 3.3.2. Comportement en tension.....	26
I - 3.3.3. Couplage magnétique par effet tunnel.....	28
I - 3.4. CONTEXTE DE LA THESE.....	29
<b>II – EFFETS DE L'OXYGENE A L'INTERFACE FE/MGO SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT DES JONCTIONS TUNNEL.....</b>	<b>33</b>
<b>II - 1. INTRODUCTION .....</b>	<b>33</b>
<b>II - 2. ELABORATION ET CARACTERISATION DE LA COUCHE FE-O DE SURFACE .....</b>	<b>33</b>
II - 2.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L' ADSORPTION D'O <sub>2</sub> SUR FE(001) .....	33
II - 2.1.1. Cinétique d'adsorption .....	33
II - 2.1.2. Composition chimique en surface .....	34
II - 2.1.3. Un système modèle aux fortes épaisseurs d'oxyde .....	35
II - 2.1.4. Stades initiaux de la réaction : hypothèse d'un précurseur mobile .....	36
II - 2.1.5. Transition désordre/ordre induite par recuit.....	36
II - 2.1.6. Questions en suspens et cadre de notre étude.....	38

II - 2.2. RESULTATS .....	39
II - 2.2.1. Elaboration des surfaces oxydées.....	39
II - 2.2.2. Cinétique d'adsorption – Etude XPS/RHEED .....	40
II - 2.2.3. Composition chimique en surface .....	42
II - 2.2.4. Morphologie de la couche Fe-O – Etude RHEED/STM.....	43
II - 2.2.5. De l'existence d'un précurseur.....	48
II - 2.2.6. Ordonnement de la surface par recuit .....	50
II - 2.3. RESUME.....	51
<b>II - 3. LA BARRIERE ET L'ELECTRODE SUPERIEURE .....</b>	<b>51</b>
II - 3.1. SYSTEME DE REFERENCE Fe/MGO/Fe(001).....	51
II - 3.1.1. Les interfaces : étude EELS .....	51
II - 3.1.2. Croissance de MgO sur Fe(001) : étude STM.....	53
II - 3.2. MGO SUR FE(001)/O.....	57
II - 3.2.1. Influence du Fe-O sur la couche de MgO .....	57
II - 3.2.2. Influence du MgO sur la couche de Fe-O .....	57
II - 3.2.3. L'électrode supérieure.....	59
<b>II - 4. INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LE TRANSPORT TUNNEL.....</b>	<b>60</b>
II - 4.1. ETUDES THEORIQUES .....	60
II - 4.1.1. Raccordement des fonctions d'ondes à l'interface en présence d'oxygène .....	60
II - 4.1.2. Rôle des états résonnants d'interface .....	62
II - 4.2. EFFET DE L'OXYGENE DANS LE REGIME TUNNEL ASYMPTOTIQUE .....	63
II - 4.2.1. Conductances et TMR en fonction de la quantité d'oxygène à l'interface .....	63
II - 4.2.2. Jonctions avec la couche $p(1\times 1)$ -O interfaciale – Effet des liaisons Fe-O.....	65
II - 4.2.3. Jonctions avec 2 MC d'oxygène interfacial – Effet du désordre.....	66
II - 4.2.4. De l'importance relative des liaisons et du désordre.....	67
II - 4.3. ETUDE EN FONCTION DE L'EPAISSEUR DE MGO .....	69
II - 4.4. CONCLUSIONS .....	70
<b>III – AMELIORATION STRUCTURALE DE LA BARRIERE TUNNEL ET RENFORCEMENT DE LA TMR PAR L'EMPLOI DES ALLIAGES FE-V .....</b>	<b>71</b>
<b>III - 1. INTRODUCTION.....</b>	<b>71</b>
<b>III - 2. ALLIAGES FE-V .....</b>	<b>72</b>
III - 2.1. ELABORATION ET CONTROLE DE LA STÆCHIOMETRIE .....	72
III - 2.1.1. Conditions expérimentales et calibration des flux .....	72
III - 2.1.2. Détermination de la composition par XPS.....	74
III - 2.2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE .....	76
III - 2.2.1. Le volume : diffraction des rayons X.....	76
III - 2.2.2. La surface : diffraction d'électrons .....	79
III - 2.2.3. Ordre chimique : diffraction de neutrons .....	80
III - 2.3. MAGNETISME.....	83
III - 2.3.1. Aimantation à saturation .....	83
III - 2.3.2. Anisotropie magnéto-cristalline.....	84
III - 2.3.3. Coercivité.....	86
III - 2.3.4. Moments du Fe et du V sondés par XMCD.....	86
III - 2.3.5. Polarisation en spin .....	88
III - 2.4. RESUME .....	89
<b>III - 3. CROISSANCE DU MGO.....</b>	<b>90</b>
III - 3.1. MODE DE CROISSANCE ET RUGOSITE.....	90
III - 3.2. RELAXATION PLASTIQUE .....	90
III - 3.2.1. Le système Fe/MgO(001) .....	90
III - 3.2.2. Mesure de l'épaisseur critique .....	93
III - 3.2.3. Déformation de la surface .....	97
III - 3.2.4. Densité de dislocations .....	101

<b>III - 4. MAGNETO-TRANSPORT .....</b>	<b>106</b>
III - 4.1. ELABORATION DES ECHANTILLONS .....	106
III - 4.2. MAGNETORESISTANCE TUNNEL .....	108
III - 4.2.1. Jonctions Fe/MgO/Fe-V .....	108
III - 4.2.2. Jonctions Fe-V/MgO/Fe.....	110
III - 4.2.3. Jonctions Fe-V/MgO/Fe-V .....	111
III - 4.3. DISCUSSION DES MECANISMES MICROSCOPIQUES.....	112
III - 4.3.1. Fluctuations d'épaisseur.....	113
III - 4.3.2. Désorientation des plans (001).....	113
III - 4.3.3. Centres diffuseurs .....	115
III - 4.3.4. Longueur de cohérence .....	115
III - 4.3.5. Quelques conséquences et perspectives.....	117
<b>IV – ALLIAGES FE-V ET FE-CO : STRUCTURE ELECTRONIQUE ET SPECTROSCOPIE PAR EFFET TUNNEL.....</b>	<b>119</b>
<b>IV - 1. INTRODUCTION .....</b>	<b>119</b>
<b>IV - 2. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ALLIAGES FERROMAGNETIQUES.....</b>	<b>120</b>
IV - 2.1. HYBRIDATION.....	120
IV - 2.1.1. Alliages <i>bcc</i> Fe-Co .....	120
IV - 2.1.2. Alliages <i>bcc</i> Fe-V .....	122
IV - 2.2. QUELQUES CONSEQUENCES SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES .....	124
IV - 2.2.1. Moments magnétiques et courbe de Slater-Pauling.....	124
IV - 2.2.2. Diffusion dépendant du spin.....	125
<b>IV - 3. MODELISATION DES ALLIAGES ET METHODES DE CALCUL .....</b>	<b>127</b>
IV - 3.1. MODELES DES BANDES RIGIDES ET DU CRISTAL VIRTUEL.....	127
IV - 3.2. APPROXIMATIONS ATA ET CPA .....	128
IV - 3.3. SPECIAL QUASI-RANDOM STRUCTURES (SQS) .....	129
IV - 3.3.1. Présentation de la méthode .....	129
IV - 3.3.2. Illustration du SQS pour Fe <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> .....	131
<b>IV - 4. SPECTROSCOPIE TUNNEL .....</b>	<b>133</b>
IV - 4.1. JONCTIONS FE-CO/MGO/FE-CO.....	133
IV - 4.1.1. Magnétorésistance .....	133
IV - 4.1.2. Comportement en tension.....	135
IV - 4.2. JONCTIONS FE-V/MGO/FE-V .....	136
IV - 4.2.1. Faible tension.....	136
IV - 4.2.2. Forte tension .....	137
IV - 4.3. CONCLUSIONS, PERSPECTIVES.....	139
<b>V – ALLIAGES FE-V ET FE-CO, LEUR INTERFACE AVEC MGO : ETUDE PAR PHOTOEMISSION RESOLUE EN SPIN.....</b>	<b>141</b>
<b>V - 1. INTRODUCTION.....</b>	<b>141</b>
<b>V - 2. PRINCIPE DE LA PHOTOEMISSION .....</b>	<b>141</b>
V - 2.1. L'INTERACTION RAYONNEMENT-MATIERE.....	141
V - 2.2. LE MODELE A TROIS ETAPES .....	144
V - 2.2.1. Transition optique .....	144
V - 2.2.2. Transport .....	145
V - 2.2.3. Emission.....	145
V - 2.3. ETATS DE SURFACE.....	146
V - 2.4. QUELLES INFORMATIONS DONNE UN SPECTRE DE PHOTOEMISSION ? .....	147
V - 2.4.1. Travail de sortie .....	147
V - 2.4.2. Relations de dispersion .....	147

V - 2.4.3. Largeur des pics d'émission.....	148
V - 2.5. REGLES DE SELECTION ET SYMETRIES ELECTRONIQUES .....	150
<b>V - 3. MESURE DE LA POLARISATION EN SPIN .....</b>	<b>155</b>
V - 3.1. POLARIMETRIE DE MOTT .....	155
V - 3.2. INCERTITUDE STATISTIQUE.....	157
V - 3.3. CORRECTION DE L'ASYMETRIE INSTRUMENTALE.....	157
<b>V - 4. RESULTATS .....</b>	<b>160</b>
V - 4.1. DETAILS EXPERIMENTAUX .....	160
V - 4.2. FE(001) .....	162
V - 4.2.1. Observations .....	162
V - 4.2.2. Transitions de volume $\Delta_{1,5} \rightarrow \Delta_1$ .....	164
V - 4.2.3. Emission hors-normale .....	166
V - 4.2.4. Polarisation en spin .....	168
V - 4.3. FE-Co(001) .....	169
V - 4.3.1. L'alliage $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}(001)$ .....	169
V - 4.3.2. L'alliage $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(001)$ .....	171
V - 4.4. INTERFACE AVEC MGO.....	175
V - 4.5. FE-V(001)/MGO .....	181
V - 4.6. CONCLUSIONS, PERSPECTIVES.....	183
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>185</b>
<b>ANNEXE A – EFFET DE L'OXYGENE INTERFACIAL SUR LE COUPLAGE D'ECHANGE PAR EFFET TUNNEL.....</b>	<b>189</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>195</b>

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Institut Jean Lamour de Nancy. Je tiens à remercier son directeur Monsieur Jean-Marie Dubois pour son accueil ; également Monsieur Michel Vergnat, directeur du département de Physique de la Matière et des Matériaux ainsi que de l'ex-Laboratoire de Physique des Matériaux au sein duquel cette thèse a débuté.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Albert Fert, Professeur émérite de l'Université Paris-Sud 11, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie Monsieur Alain Marty, chercheur au CEA Grenoble (INAC), et Monsieur Dafiné Ravelosona, Directeur de recherches CNRS à l'IEF, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse.

Je remercie également Monsieur François Bertran, Chargé de recherches CNRS au synchrotron SOLEIL, et Monsieur Farkhad Aliev, Professeur à l'Universidad Autónoma de Madrid, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse et relu attentivement ce manuscrit.

Ce travail a été supervisé par Stéphane Andrieu, auprès de qui j'ai eu la chance de travailler au quotidien et de découvrir la croissance épitaxiale, les caractérisations magnétiques, structurales et chimiques des couches minces et des surfaces, ainsi que les mesures sur synchrotron. Un immense merci à toi, Stéphane, pour ton accueil, ta disponibilité et ton investissement, pour ton optimisme et ton enthousiasme à toute épreuve qui sont de précieux soutiens dans les périodes délicates de la thèse. Ces qualités font de toi un encadrant hors pair et s'ajoutent à tes talents de gastronome et de musicien que j'ai tout autant appréciés !

Merci également à l'équipe de l'EEIGM avec qui j'ai fait mes premières armes d'enseignant en qualité de moniteur, pour leurs conseils et encadrement : Christian Daul, Thierry Boileau, Christian Duclou, Jacques Besson et Dominique Collet.

J'exprime ma gratitude à l'égard de tous ceux qui ont contribué à ce travail à travers des collaborations toujours fructueuses. Merci à l'équipe CASSIOPEE de SOLEIL, François Bertran, Patrick Lefèvre, Amina Taleb, Antonio Tejada, Daniel Ragonnet et Julien Pinon, pour leur bonne humeur et leur aide apportée avec une efficacité remarquable. Muchas gracias a Farkhad Aliev y a David Herranz por la introducción a las medidas del ruido y tambien por la muy agradable estancia en Madrid que pasé con ellos. Merci à Gilles Gaudin et Pierre-Jean Zermatten de SPINTEC, dont les mesures de transport ont été décisives pour comprendre l'influence de l'oxygène interfacial. Merci à Jamal Ben Youssef et David Dekadjevi du Laboratoire de Magnétisme de Bretagne pour les mesures magnétiques très complètes sur les alliages Fe-V. Je remercie également Vincent Cros de l'UMP THALES/CNRS d'avoir initié cette collaboration qui j'en suis certain, a un bel avenir devant elle. Un grand merci à Etienne Snoeck du CEMES, dont je salue la grande efficacité, mais aussi la patience qu'il a dû falloir pour compter quelques deux-cents cinquante dislocations sur ces superbes clichés de microscopie ! Du CEMES, je remercie également Virginie Serin pour l'étude EELS des jonctions, ainsi que Lionel Calmels pour son appui théorique. Merci enfin à Alexandre Bataille du Laboratoire Léon Brillouin qui a réalisé les mesures de diffraction de neutrons sur Fe-V.

Ce travail de thèse a évidemment bénéficié de l'aide et de l'expérience de nombreux membres du laboratoire. Merci tout d'abord à Alex d'avoir accompagné mes premiers pas de

padawan sur la MBE, Coriolan Tiusan pour l'intérêt porté à mon travail et pour ces discussions toujours très enrichissantes. Les résultats de transport doivent énormément au savoir-faire dans la structuration des jonctions. Je remercie tous ceux qui participent à l'organisation et à la maintenance de la salle blanche, et tout particulièrement François Montaigne pour son investissement constant en la matière, ainsi que Gwladys Lengaigne dont les mains expertes ont effectué avec brio les étapes de lithographie sur mes échantillons. Merci à François, à Daniel Lacour et Michel Hehn, toujours très disponibles, et auxquels je dois des bancs de mesure de transport hauts en couleurs et sans un bug : merci à Monique et Thérèse, qui donnent toujours le meilleur d'elles-mêmes malgré quelques coups de fatigue passagers ! J'ai par ailleurs bénéficié de l'aide précieuse de Sylvie Robert et Catherine Dufour pour les mesures de diffraction des rayons X. Merci à Bertrand Kierren et Clément Didiot pour leurs interventions et leurs conseils avisés concernant les mesures de STM et la préparation des pointes. Pour leur assistance technique indispensable, notamment lorsque les alimentations s'autorisent à fumer dans la salle blanche ou pour des interventions éclaircies lorsque la MBE est quelque peu débridée, je tiens à remercier Pierre Schmitt et Jean-Georges Mussot. Un grand merci également à Christian Senet, qui gère le parc informatique, résout les problèmes en un tour de doigt avec toujours un mot pour rire. Mon séjour dans l'équipe Nanomagnétisme et Electronique de Spin aura été un réel plaisir grâce à l'accueil chaleureux de tous ses membres que je remercie sincèrement, ceux cités plus haut mais également Marc Alnot, Christine Bellouard, Karine Dumesnil, Hélène Fisher, Thomas Hauet, Olivier Lenoble, Yuan Lu, Stéphane Mangin, Hamid M'Jahed, Danielle Pierre, Stéphane Suire... Je salue également Valérie Madeline, Luc Moreau, François Mouginet, et Damien Engeldinger.

Je n'oublie pas les forces vives de l'équipe, doctorants et post-doctorants côtoyés au laboratoire et souvent en dehors : en premier lieu Béatrice Negulescu qui a partagé mon bureau durant ces trois ans et un grand nombre de sorties, toujours partante pour arpenter les sentiers vosgiens, mulțumesc frumos Béa ! Fanny Greullet, l'indispensable Pitchounette, en particulier pour les plaisirs culinaires du dimanche ! Amandine, pour les agréables moments partagés ces derniers mois. A Béa et Fanny, à Cucchi, au « Ministre », à Nico, Weiwei, Mathias, Stéphanie, Amandine et Sandra, je vous souhaite beaucoup de réussite et de courage pour la suite !

Un merci tout particulier à ceux qui ont agréablement animé ma vie nancéenne, me permettant de lever le pied et souvent le coude : Dan pour ton grain de folie contagieux, tout le bonheur avec Meg et ta petite famille ! Fanny, François et Emilie pour votre frite inépuisable, Alex, Steph A., Béa, Tom, le scandaleux Pier'co, Lakshmi, Steph P., Yannou et Amara, Manu, Caps, Arnaldo, les Colocs, Bobo, le Fabe, Emma, Christophe... Merci Luisa de m'avoir régulièrement changé les idées, et pour tes bons petits plats !

Sans oublier la bande des troglodytes expat' qui ont osé mettre les pieds dans le grand Est ou accueilli mes visites à Londres, Minorque, Lyon, Paris et mes retours dans la Ville Rose : Pierre, Karine et Maëlle, Antoine, Mica et Laïa, Arnaud et Julie, Fix et Deborah, Jean et Priscille, Luc et Gwen, Sim, Souing, Xav et Perrine, Sophie...

J'adresse enfin toute mon affection à ma petite famille, à ma sœur, à ses pitchous et de tout cœur à mes parents pour leur soutien inconditionnel.

## INTRODUCTION

En 1988, les progrès réalisés dans l'élaboration de couches minces et le concept fondamental de courant polarisé en spin convergent vers la découverte de la magnétorésistance géante (GMR<sup>1</sup>). Le prix Nobel de physique 2007, décerné à A. Fert et P. Grünberg pour cette découverte, récompense la naissance et l'essor d'une nouvelle branche des nanosciences : l'électronique de spin. Le succès de cette discipline et sa grande attractivité proviennent de ce qu'elle met en jeu une physique fondamentale très riche et autorise la réalisation de dispositifs aux applications multiples. L'exemple le plus répandu est présent de nos jours dans nos ordinateurs : il s'agit de la tête de lecture à effet GMR qui depuis 1997 équipe nos disques durs et a permis d'augmenter considérablement leur capacité de stockage.

Une des avancées majeures de l'électronique de spin a été la réalisation de jonctions tunnel magnétiques (JTM), des composants constitués de deux couches ferromagnétiques séparées par un film isolant d'épaisseur nanométrique : la barrière. Mis en évidence en 1975 par M. Jullière, l'effet de magnétorésistance tunnel (TMR<sup>2</sup>) n'a commencé à être étudié extensivement que vingt ans plus tard, lorsque des TMR ont été obtenues de façon reproductible à température ambiante. Depuis, les progrès constants dans l'élaboration de barrières de qualité et dans la compréhension des processus tunnel permettent d'envisager nombre d'applications. Les JTM sont ainsi les briques élémentaires d'une nouvelle génération de composants spintroniques, les MRAM<sup>3</sup>, qui devraient équiper l'électronique nomade dans un proche avenir. A plus long terme, les JTM devraient permettre de marier la spintronique avec la technologie des matériaux semi-conducteurs, ce qui pourrait bien être la prochaine révolution de la microélectronique.

Au-delà de ces visions pratiques, les JTM sont le siège de phénomènes quantiques complexes, rendant leur comportement magnéto-électrique extrêmement sensible à la nature des électrodes, à celle de la barrière ainsi qu'à la qualité des interfaces. Ainsi, le signe et l'amplitude de la TMR, l'effet d'une tension et celui de la température varient selon les matériaux et le procédé d'élaboration utilisés. Si la compréhension d'un système physique se mesure à la précision de la théorie le décrivant et à la justesse de ses prédictions, alors notre compréhension de l'effet tunnel dépendant du spin est encore incomplète. L'enjeu des recherches actuelles dans ce domaine est donc avant tout fondamental.

La principale difficulté dans la modélisation des systèmes réels est qu'ils sont pour la plupart composés de matériaux amorphes ou polycristallins : leur complexité s'ajoute à celle du transport mésoscopique. La nécessité de synthétiser des structures modèles est donc apparue très tôt, et a conduit au début de la décennie à la réalisation de JTM monocristallines. Si l'arrangement périodique des atomes confère une certaine simplicité à ces jonctions, la physique du transport cohérent les gouvernant n'est pas plus simple, mais autorise en revanche une analyse beaucoup plus précise. Par ailleurs, une comparaison détaillée des résultats théoriques et expérimentaux est dorénavant permise. Avec les systèmes ordonnés, la physique de l'effet tunnel dépendant du spin s'est enrichie d'un concept très fondamental : la symétrie. C'est-à-dire que l'ordre cristallin confère des propriétés de symétrie aux lois

---

<sup>1</sup> GMR : *giant magnetoresistance*.

<sup>2</sup> TMR : *tunnel magnetoresistance*.

<sup>3</sup> MRAM : *magnetic random access memory*. Mémoire magnétique non volatile combinant une grande rapidité de lecture/écriture, une durée de vie élevée et une très faible consommation électrique.

physiques régissant le mouvement des électrons (l'équation de Schrödinger) et partant, aux états électroniques eux-mêmes. Le transport tunnel fait ainsi intervenir des notions nouvelles dont la réalité expérimentale est démontrée, comme le filtrage en symétrie par la barrière et la polarisation en spin des bandes électroniques.

Le Laboratoire de Physique des Matériaux (intégré depuis 2009 à l'Institut Jean Lamour) a été parmi les premiers laboratoires à étudier l'effet tunnel dépendant du spin dans le système modèle Fe/MgO/Fe(001) élaboré par épitaxie par jets moléculaires (MBE<sup>1</sup>). Trois thèses se sont succédé depuis 2001 : celle de J. Faure-Vincent, qui présente une étude détaillée de la croissance, de la structuration, du transport et du magnétisme dans ces jonctions, et notamment la démonstration des premiers résultats positifs ; celle de M. Sicot, centrée sur l'étude des interfaces métal/isolant sondées par le rayonnement synchrotron, et aboutissant à l'élaboration de JTM dont la qualité constitue actuellement l'état de l'art ; enfin celle de F. Greullet, une étude fine du transport dans les régimes statique et dynamique proposant une démonstration claire de l'effet de filtrage en symétrie.

Si la croissance des jonctions est maintenant bien maîtrisée, leurs caractéristiques dévient fortement des attentes théoriques. Les défauts inévitablement présents dans les empilements réels sont pour cette raison le sujet de nombreux travaux. Actuellement, la nature et l'importance relative des mécanismes de transport associés ne sont pas connues avec précision. Comme les quelques groupes qui possèdent le savoir-faire dans la réalisation de JTM épitaxiées rapportent des résultats similaires, les défauts semblent être intrinsèques aux multicouches contenant une barrière de MgO(001). En ce qui concerne leur localisation, ils peuvent se situer dans la barrière, aux interfaces ou dans les électrodes. Leur nature peut être chimique (défauts de stœchiométrie et désordre de substitution) ou topologique (défauts d'empilement et déformation du réseau cristallin). Enfin, l'influence supposée de ces imperfections est multiple. Premièrement, ils peuvent modifier la répartition électronique dans l'empilement ; c'est en l'occurrence l'effet d'une éventuelle oxydation du fer à l'interface Fe/MgO. Deuxièmement, ils sont susceptibles de briser l'ordre cristallin, favorisant alors des processus tunnel incohérents dans lesquels la symétrie ou le spin des états électroniques ne sont plus conservés.

L'objectif principal de cette thèse est de tester les interprétations actuelles des phénomènes de transport dans les jonctions épitaxiées et d'apporter autant que possible des éléments de compréhension nouveaux. Une part importante de notre travail est consacrée au rôle des défauts. Il est question d'identifier ces imperfections, de les créer ou de les contrôler, enfin de mettre en évidence et de quantifier leurs effets sur la TMR et la conductance des JTM. La méthode mise en œuvre consiste à élaborer des systèmes modèles épitaxiés dans lesquels la densité des défauts est volontairement augmentée ou réduite. Chaque système est caractérisé par plusieurs techniques complémentaires, autorisant une discussion détaillée des résultats de transport. Le chapitre I détaille tout d'abord les phénomènes à l'œuvre dans les JTM et précise le contexte de la thèse. Le chapitre II concerne l'influence des défauts aux *interfaces*, principalement l'oxydation du fer, mais également la rugosité et le désordre. Le chapitre III s'intéresse au rôle des dislocations présentes dans la *barrière*. Une dernière étude concerne les *électrodes*, en particulier les effets liés à la modification de la densité d'états du fer par ajout de vanadium ou de cobalt. Le chapitre IV met en relation les résultats de transport avec la structure électronique des alliages Fe-V et Fe-Co, tandis que le chapitre V présente leur étude par photoémission résolue en spin et en symétrie.

---

<sup>1</sup> MBE : *molecular beam epitaxy*.

# I – JONCTIONS TUNNEL MAGNETIQUES ET SYSTEMES EPITAXIES

## I - 1. INTRODUCTION

Une jonction tunnel magnétique est constituée de deux électrodes ferromagnétiques séparées par une région isolante d'épaisseur nanométrique : la barrière. A ce jour, les JTM les plus étudiées sont des empilements multicouches, donc tout solide et à géométrie planaire. C'est de ce type de jonctions dont il sera question tout au long de ce tapuscrit. D'autres géométries de plus basse dimensionnalité peuvent être imaginées, certaines faisant actuellement leur apparition. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée sur ses électrodes, il s'établit un courant à travers la structure, donc à travers l'isolant. Cet effet surprenant, l'effet tunnel, est l'une des manifestations de la nature ondulatoire des électrons. Pour qu'il soit observé, il est nécessaire que l'épaisseur de la barrière soit de l'ordre du nanomètre car lorsque celle-ci augmente, l'intensité du courant tunnel décroît exponentiellement.

La particularité des JTM est qu'elles présentent un effet magnétorésistif : leur résistance varie avec l'orientation relative des aimantations des électrodes. Généralement, la résistance  $R$  est minimale lorsque les aimantations sont parallèles (P), et maximale lorsqu'elles sont antiparallèles (AP). La magnétorésistance tunnel (TMR pour *tunnel magnetoresistance*) est la grandeur qui permet de quantifier cet effet :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (I-1)$$



Fig. I-1 – Jonction tunnel magnétique constituée de deux électrodes ferromagnétiques séparées par une couche isolante. La direction des aimantations est représentée par les flèches blanches. La TMR est positive lorsque la résistance est plus élevée en configuration parallèle ( $R_P$ ) qu'en configuration antiparallèle ( $R_{AP}$ ).

## I - 2. UNE BREVE HISTOIRE DE LA MAGNETORESISTANCE TUNNEL

### I - 2.1. Résultats et modèle de Jullière

L'effet tunnel dépendant du spin est mis en évidence dans les années 1970, et exploité notamment par Tedrow et Meservey dans des hétérostructures ferromagnétique/isolant/supraconducteur [1]. Des expériences de spectroscopie tunnel, consistant à mesurer les caractéristiques courant-tension de telles jonctions, leur permettent de déterminer la *polarisation* de matériaux ferromagnétiques. Selon la définition des auteurs, qu'ils considèrent eux-mêmes avec précaution, cette polarisation représente le contraste entre les populations de spins majoritaires ( $n^{\uparrow}$ ) et minoritaires ( $n^{\downarrow}$ ) à l'énergie de Fermi  $E_F$  (les tensions appliquées sont très faibles, de l'ordre du millivolt) :

$$P = \frac{n^\uparrow - n^\downarrow}{n^\uparrow + n^\downarrow} \quad (I-2)$$

En 1975, Jullière rapporte la première mesure de TMR, obtenue avec une jonction planaire Fe/Ge/Co (14% à 4.2 K) [2]. L'effet disparaît par application d'une faible tension ou par élévation de la température. S'inspirant du travail de ses prédécesseurs, il suppose la conservation du spin lors du processus tunnel et utilise la notion de polarisation pour établir l'expression suivante de la TMR :

$$TMR = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{(n_1^\uparrow n_2^\uparrow + n_1^\downarrow n_2^\downarrow) - (n_1^\uparrow n_2^\downarrow + n_1^\downarrow n_2^\uparrow)}{n_1^\uparrow n_2^\downarrow + n_1^\downarrow n_2^\uparrow} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \quad (I-3)$$

$G$  désigne la conductance, tandis que les deux électrodes sont indexées 1 et 2. Ce modèle est schématisé par la figure Fig. I-2.

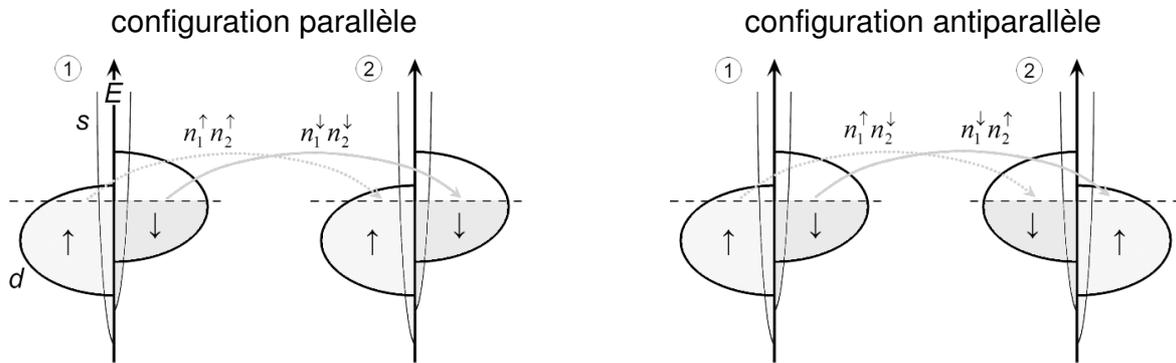


Fig. I-2 – Illustration du modèle de Jullière. Dans les électrodes ferromagnétiques, les bandes sont décalées par l'échange magnétique : certains spins sont majoritaires ( $\uparrow$ ), les autres minoritaires ( $\downarrow$ ). Le modèle de Jullière suppose que les électrons traversent la barrière en conservant leur spin. La conductance associée à chaque canal est le produit des densités d'états des deux électrodes au niveau de Fermi.

Cette formulation implique que la TMR dépend exclusivement de la nature des électrodes, plus précisément de leurs densités d'états au niveau de Fermi, et néglige en particulier les propriétés de la barrière comme sa nature ou son épaisseur. En reprenant les valeurs de polarisation du Fe (44%) et du Co (34%) mesurées par Tedrow et Meservey, Jullière obtient une TMR de 26% en accord relativement correct avec ses résultats.

Il s'avère cependant que pour les métaux de transition Fe, Co et Ni, les polarisations déterminées par transport tunnel sont systématiquement positives, alors que le Co et le Ni sont connus pour être des ferromagnétiques forts dont la polarisation au niveau de Fermi est négative. Pour justifier cette inconstance, Stearns propose que le transport soit dominé par un nombre restreint d'électrons, non pas ceux de plus forte densité (états à caractère  $d$ ) mais ceux de plus grande vélocité (états à caractère  $s$ ) [3]. Cette remarque donnera naissance aux modèles d'électrons libres de la magnétorésistance tunnel.

## I - 2.2. Le modèle des électrons libres

### I - 2.2.1. La polarisation de Stearns

La densité d'états  $n(E)$  d'un électron quasi-libre dans un espace à trois dimensions est proportionnelle au module de son vecteur d'onde  $k$ . Cette propriété conduit Stearns à reformuler la polarisation de la manière suivante :

$$P = \frac{k^\uparrow - k^\downarrow}{k^\uparrow + k^\downarrow} \quad (I-4)$$

Par une estimation des vecteurs d'onde de Fermi, elle obtient une polarisation de 45% pour le Fe et de 10% pour le Ni, en excellent accord avec les polarisations mesurées par spectroscopie tunnel, respectivement de 44% et 11%. Cet accord demeure étonnant, car les caractéristiques de la barrière sont ici encore négligées.

### I - 2.2.2. La polarisation de Slonczewski

Slonczewski le premier élabore un modèle qui prend en compte la barrière tunnel de façon explicite [4]. L'empilement ferromagnétique/isolant/ferromagnétique est modélisé par trois régions dans lesquelles règnent des potentiels différents, respectivement  $V_1 < E_F$ ,  $V_B > E_F$  et  $V_2 < E_F$  (Fig. I-3). Ce type de modèle avait été utilisé antérieurement, mais Slonczewski l'adapte pour traiter l'effet tunnel dépendant du spin en attribuant aux états dans les électrodes une dispersion parabolique (électrons libres) décalée en énergie pour les deux directions de spin. Dans ce cas, les potentiels  $V_1$  et  $V_2$  dépendent du spin des électrons.

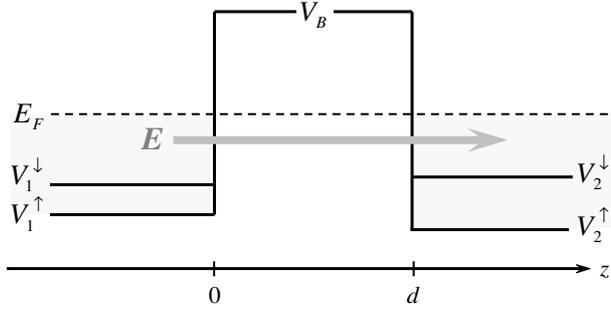


Fig. I-3 – Profil de potentiel perçu par un électron dans une JTM.

Les approximations consistent à supposer une température nulle, une faible tension (seuls les états à  $E_F$  contribuent), et une barrière d'épaisseur  $d$  suffisamment grande pour que  $\kappa d \gg 1$  [cf. Eq. (I-6)]. Ce modèle permet de déterminer analytiquement la fonction d'onde qui satisfait à l'équation de Schrödinger stationnaire dans chaque région et qui respecte les conditions de continuité aux interfaces. On obtient de cette manière la *probabilité de transmission* d'un électron de spin  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  à travers la barrière :

$$T_B^\sigma = \frac{16\kappa^2 k_1^\sigma k_2^\sigma}{[\kappa(k_1^\sigma + k_2^\sigma)]^2 + (\kappa^2 - k_1^\sigma k_2^\sigma)^2} \exp(-2\kappa d) \quad (I-5)$$

$k_1$ ,  $i\kappa$  et  $k_2$  sont les composantes perpendiculaires aux interfaces des vecteurs d'onde dans la première électrode, la barrière et la seconde électrode respectivement ( $m$  est la masse de l'électron,  $\hbar = h/2\pi$  la constante de Planck réduite) :

$$k_{1(2)}^\sigma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_F - V_{1(2)}^\sigma)} \quad \text{et} \quad i\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_F - V_B)} \quad (I-6)$$

Cette notion de transmission tient une place centrale dans les phénomènes de transport. En effet, la conductance  $G$  d'un système mésoscopique peut être déduite de ses propriétés de réflexion et de transmission. Dans le cas particulier d'une jonction tunnel, où la transmission est toujours faible devant la réflexion ( $e$  est la charge de l'électron) :

$$G = \frac{e^2}{h} \sum_i T_i \quad (I-7)$$

La conductance est la somme de tous les canaux de conduction indépendants, par exemple le canal de spins majoritaires et celui de spins minoritaires. Dans un formalisme équivalent, Slonczewski parvient à une expression de la TMR identique à celle de Jullière, à condition de définir pour chaque électrode une *polarisation effective du couple électrode/barrière* :

$$P = \frac{k^\uparrow - k^\downarrow}{k^\uparrow + k^\downarrow} \times \frac{\kappa^2 - k^\uparrow k^\downarrow}{\kappa^2 + k^\uparrow k^\downarrow} \quad (I-8)$$

Il est important de noter que cette polarisation diffère de celle de Stearns par un facteur qui tient compte de  $\kappa$ , donc de la hauteur de la barrière (mais pas de son épaisseur). Elle contient par ailleurs les notions de *transmission aux interfaces* et d'*atténuation par la barrière*. On peut en effet exprimer la polarisation de Slonczewski de la manière suivante [5] :

$$P = \frac{T_I^\uparrow - T_I^\downarrow}{T_I^\uparrow + T_I^\downarrow} \text{ avec } T_I^\sigma = \frac{4\kappa k^\sigma}{\kappa^2 + k^{\sigma 2}} \quad (I-9)$$

$T_I^\sigma$  est le coefficient de transmission d'une marche de potentiel, et représente donc la transmission à travers une interface. La probabilité de transmission à travers la barrière est simplement le produit des transmissions à travers chaque interface et du facteur  $\exp(-2\kappa d)$ , qui traduit l'atténuation exponentielle de la fonction d'onde dans l'isolant :

$$T_B^\sigma = T_{I1}^\sigma \exp(-2\kappa d) T_{I2}^\sigma \quad (I-10)$$

Cette formulation n'est valable que dans l'approximation  $\kappa d \gg 1$ , c'est-à-dire lorsque le recouvrement des fonctions d'onde dans la barrière est peu important. Les principaux éléments d'une JTM sont cependant définis dans cette expression, et la TMR apparaît désormais comme la conséquence de processus complexes dans lesquels la barrière tunnel joue un rôle déterminant.

### I - 2.2.3. Généralisation du modèle

Le modèle des électrons libres est alors généralisé [6-9]. Les trois approximations de Slonczewski sont relaxées : la température est prise en compte par la distribution de Fermi-Dirac dans l'expression de la conductance, tandis que la tension et l'épaisseur de la barrière sont libres de varier.

L'effet d'une tension  $U$  appliquée aux bornes d'une jonction est de modifier le profil de potentiel de la barrière, qui devient alors trapézoïdale, voire triangulaire si la tension est élevée (régime de Fowler-Nordheim). Les niveaux de Fermi dans chaque électrode sont par ailleurs décalés d'une quantité  $-eU$ , de sorte qu'en première approximation, les états occupés d'une électrode sondent les états vacants de la seconde (Fig. I-4). Des modèles analytiques prenant en compte la tension ont été développés dans le cadre de l'effet tunnel entre métaux non magnétiques, et sont encore utilisés de nos jours. Les plus répandus sont ceux de Simmons [10] et de Brinkman [11], qui permettent d'estimer la hauteur et l'épaisseur de barrière par ajustement des caractéristiques courant-tension expérimentales. Appliquées à l'effet tunnel dépendant du spin, ces considérations permettent d'étudier les variations de la magnétorésistance. Le modèle prévoit que celle-ci doit systématiquement diminuer lorsque la tension augmente. De manière générale, la TMR est extrêmement sensible au profil de

potentiel, ce qui traduit pour certains le manque de réalisme de ce modèle [12], et pour d'autres la possibilité de modéliser des structures plus réalistes !

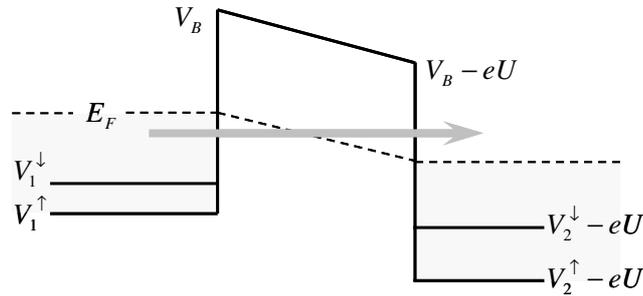


Fig. I-4 – Effet d'une tension  $U$  appliquée aux bornes d'une JTM sur le profil de potentiel.

Le modèle des électrons libres généralisé considère d'autre part une barrière d'épaisseur  $d$  quelconque. Dans l'approche de Slonczewski, seuls sont pris en compte les électrons se propageant perpendiculairement aux interfaces, c'est-à-dire ceux dont la composante du vecteur d'onde dans le plan des interfaces est nulle ( $k_{//} = 0$ ). Cette approximation n'est valable qu'aux fortes épaisseurs de barrière, car dans le cas général :

$$k_{1(2)}^{\sigma} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_F - V_{1(2)}^{\sigma}) - k_{//}^2} \quad \text{et} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_B - E) + k_{//}^2} \quad (I-11)$$

$$T_B^{\sigma} = \frac{16\kappa^2 k_1^{\sigma} k_2^{\sigma} \exp(2\kappa d)}{\{\kappa(k_1^{\sigma} + k_2^{\sigma})[1 + \exp(2\kappa d)]\}^2 + \{\kappa^2 - k_1^{\sigma} k_2^{\sigma}\}[1 - \exp(-2\kappa d)]^2} \quad (I-12)$$

Le taux d'atténuation  $\kappa$  dans la barrière est effectivement plus élevé pour les états dont  $k_{//}$  est non nul, mais ces états ne peuvent plus être négligés lorsque la barrière est fine. Il s'ensuit que la TMR dépend de l'épaisseur  $d$  de la barrière. Cette dépendance n'apparaît pas explicitement dans les relations précédentes, mais le calcul numérique montre que la TMR doit augmenter lorsque  $d$  diminue (elle est également renforcée lorsque la hauteur de barrière augmente) [9].

Un résultat non intuitif du modèle des électrons libres, qui du moins n'apparaît pas formellement, est que l'expression de Jullière demeure une approximation correcte de la TMR si des polarisations effectives sont définies [13]. Par exemple, la TMR d'une jonction A/isolant/A permet de calculer une polarisation  $P_A = \sqrt{TMR_A / (TMR_A + 2)}$ , tandis que la mesure de TMR d'une jonction B/isolant/B donne une polarisation  $P_B = \sqrt{TMR_B / (TMR_B + 2)}$ . Tant que la barrière est suffisamment résistive ( $R > 100 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ ), la TMR d'une jonction A/isolant/B est proche de la valeur donnée par le modèle de Jullière, soit  $2P_A P_B / (1 - P_A P_B)$ .

### I - 2.3. Des résultats expérimentaux stimulants

Peu de travaux concernant les JTM sont rapportés dans les années suivant la publication de Jullière. Il faut attendre le développement des techniques de dépôt de couches minces pour qu'apparaissent en 1995 les premières jonctions présentant une TMR de façon reproductible à température ambiante [14, 15]. Ces résultats ouvrent un nouveau champ d'investigations encore très fertile aujourd'hui. Moodera *et al.* obtiennent ainsi une TMR supérieure à 10% à température ambiante avec des jonctions CoFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co et CoFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe élaborées par évaporation sous vide secondaire ( $10^{-7}$  torr), la barrière étant formée par oxydation plasma

d'une couche d'aluminium [14]. De telles JTM à barrière d'alumine sont alors étudiées intensivement. Réalisées par évaporation ou pulvérisation cathodique, elles sont constituées de matériaux amorphes ou polycristallins.

La mise en évidence de l'effet de magnétorésistance nécessite de pouvoir modifier l'orientation relative des aimantations comme dans les structures GMR de type vanne de spin. En d'autres termes, il faut que dans une gamme de champs magnétiques appliqués, seule une des deux aimantations soit libre de tourner. Plusieurs solutions existent, comme l'utilisation de matériaux aux champs coercitifs différents ou le durcissement magnétique d'une électrode par couplage. Il peut s'agir de couplage direct entre deux matériaux ferromagnétiques (p. ex. une bicouche Fe/Co dont la couche de Fe est suffisamment fine possède un champ coercitif unique, supérieur à celui du Fe) ; il peut s'agir de couplage par interaction RKKY entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche métallique non magnétique (p. ex. Fe/Cr/Fe), de couplage d'échange entre une couche ferromagnétique et une couche antiferromagnétique (p. ex. Fe/IrMn), voire de couplage par effet tunnel (p. ex. Fe/MgO/Fe [16]). Nous reviendrons plus loin sur ce dernier type de couplage. Pour les structures de taille latérale nanométrique, le couplage entre électrodes par champ de fuite (dipolaire) est également utilisé.

Plusieurs prédictions sont confirmées, notamment celle Slonczewski selon laquelle la conductance doit varier linéairement en fonction du cosinus de l'angle entre les aimantations [17]. Comme le prévoit le modèle des électrons libres, la TMR chute lorsque la tension augmente. Une tendance identique est observée lorsque l'épaisseur de barrière augmente et lorsque la hauteur de barrière diminue [14, 17, 18]. Enfin, la formule proposée par Jullière s'applique correctement aux résultats expérimentaux [19] : les polarisations effectives obtenues s'accordent avec les polarisations mesurées par la technique de Tedrow et Meservey, qui emploie généralement des jonctions supraconductrices à barrière d'alumine.

En revanche, plusieurs caractéristiques systématiques des JTM ne peuvent pas s'expliquer par le modèle des électrons libres. En particulier, la TMR chute fortement lorsque la température augmente [19]. Les JTM exhibent d'autre part une anomalie à tension nulle (ZBA pour *zero bias anomaly*), c'est-à-dire qu'une faible tension diminue considérablement la résistance des jonctions (Fig. I-5). Cette ZBA, très prononcée à basse température et en configuration antiparallèle [14], produit une dépendance en tension de la TMR très piquée autour d'un maximum à tension nulle et conditionne les valeurs de TMR injectées dans le modèle de Jullière. Enfin, la TMR présente une grande sensibilité à la qualité des interfaces, variable selon les conditions d'élaboration de la barrière [20]. LeClair *et al.* en donnent une démonstration claire [21] : dans une jonction Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co, il suffit d'intercaler une couche de Cr non magnétique épaisse de 0.3 nm entre une électrode et la barrière pour que la TMR soit réduite de 90% (Fig. I-6). Réinsérer 1 nm de Co à l'interface permet de restaurer 80% de la TMR initiale. Par ces observations, les auteurs démontrent plus précisément l'importance de la densité d'états interfaciale.

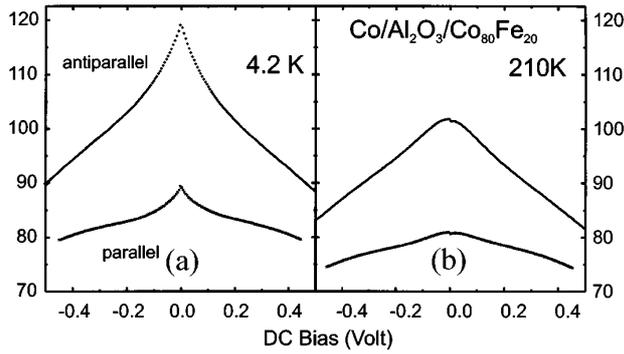


Fig. I-5 – Résistance d'une JTM en fonction de la tension illustrant l'anomalie à tension nulle. La résistance décroît fortement pour des tensions inférieures à 150 mV et lorsque la température augmente. (D'après [22]).

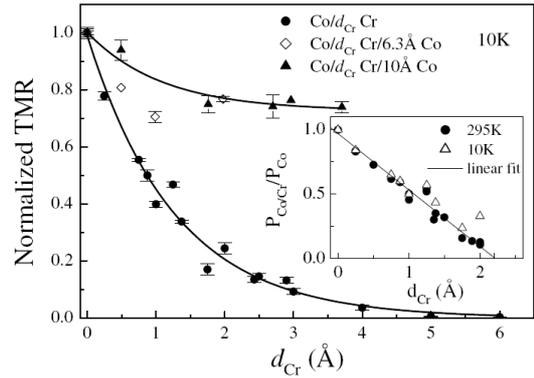


Fig. I-6 – TMR de jonctions  $Co/Cr(d_{Cr})/Al_2O_3/Co$  et  $Co/Cr(d_{Cr})/Co/Al_2O_3/Co$ . (D'après [21]).

Les limitations des premiers modèles de magnétorésistance sont donc pour la plupart identifiées. L'influence de la température dans les phénomènes de transport signale généralement la présence de processus inélastiques. Ceux-ci sont pris en compte de différentes manières, que nous allons brièvement passer en revue. Mais le succès relatif du modèle des électrons libres soulève également de nombreuses questions. Comment supposer la conservation de la composante  $k_{//}$  du vecteur d'onde (transport cohérent), alors que les barrières sont jusqu'alors constituées de matériaux amorphes, donc apériodiques à l'échelle atomique ? Existe-t-il une raison fondamentale qui justifie l'importance des électrons à caractère  $s$  ? Doivent-ils toujours dominer le transport tunnel ? Qu'observe-t-on si l'on introduit des structures électroniques réalistes dans les modèles ?

## I - 2.4. Des modèles plus détaillés

### I - 2.4.1. Processus inélastiques

La prise en compte des processus inélastiques (qui ne conservent ni l'énergie ni le vecteur d'onde des fonctions d'onde) revient à aborder le problème des interactions électron-électron, électron-phonon, électron-magnon, celui de l'interaction entre un électron et une impureté dans la barrière ou à une interface, enfin les effets du désordre cristallin. Ces nombreux phénomènes sont souvent traités indépendamment.

Les multiples origines de la ZBA sont ainsi mises en évidence. Celle-ci provient d'effets intrinsèques aux matériaux ferromagnétiques, notamment l'émission de magnons ou de phonons aux interfaces par les électrons chauds [22], mais également d'effets extrinsèques comme la diffusion sur des impuretés [23]. Les modèles les plus récents combinent ces processus et insistent sur leur interdépendance [24]. Le rôle des magnons explique notamment que la TMR et la conductance en configuration antiparallèle soient particulièrement sensibles aux variations de température. En effet, l'émission/absorption d'un magnon induit un retournement du spin des électrons (*spin-flip*), ouvrant ainsi un canal de conduction majoritaire-majoritaire en configuration antiparallèle, supposé inexistant dans le cadre du transport tunnel cohérent [Fig. I-7 (a)].

Pour ce qui est des interactions électron-électron, certaines études s'attachent à modéliser la diffusion entre états à caractères  $s$  et  $d$  en présence d'impuretés aux interfaces. Celles-ci sont caractérisées par un terme de couplage  $s - d$  qui autorise la conversion d'un état  $d$  en état  $s$  et vice versa. La densité d'états  $d$  minoritaires étant généralement importante à l'énergie de Fermi, les états  $d^{\downarrow}$ , lorsqu'ils sont diffusés, peuvent contribuer de façon importante à la

conductance antiparallèle, ce qui conduit à une réduction de la TMR [Fig. I-7 (b)]. Bagrets *et al.* [25] justifient de cette manière la sensibilité de la TMR aux interfaces<sup>1</sup>, les impuretés de leur modèle rendant compte selon eux de l'interdiffusion aux interfaces métal/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le cas général, et Co/Cr dans les expériences de LeClair *et al.*

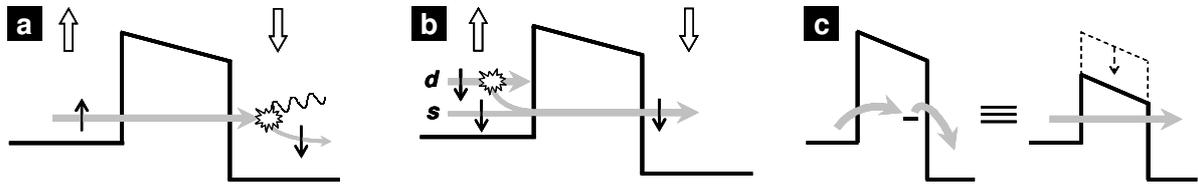


Fig. I-7 – Représentations schématiques (a) de la diffusion avec émission d'un magnon et retournement du spin ; (b) de la diffusion s-d à l'interface ; (c) du transport séquentiel, dont l'effet est similaire à l'abaissement de la hauteur de barrière (peut éventuellement représenter un point chaud dans une barrière désordonnée).

Concernant le caractère désordonné des JTM, Tsymbal *et al.* obtiennent un résultat intéressant en introduisant un paramètre de désordre dans un modèle de liaisons fortes (le potentiel sur les sites atomiques est libre de fluctuer autour d'une valeur moyenne) [26]. Ils montrent que le désordre génère localement des configurations très peu résistives, des points chauds de conductance, caractérisés par une très faible hauteur de barrière effective [Fig. I-7 (c)]. Comme dans le modèle des électrons libres, la diminution de la hauteur de barrière s'accompagne d'une réduction de la TMR. En outre, la formule de Jullière est ici encore adaptée, ce qui semble justifier son succès dans la description des résultats expérimentaux. Citons également le travail de Mathon et Umerski [27], qui montrent que l'expression de Jullière peut être obtenue et généralisée si l'on considère la non conservation de  $k_{//}$  dans le transport tunnel.

La présence d'impuretés peut enfin favoriser différents modes de transport à travers la barrière, notamment l'effet tunnel résonnant via un état localisé, processus élastique susceptible d'inverser la TMR [19], ou bien un transport séquentiel par sauts inélastiques d'impureté en impureté, un exemple récent étant apporté par Lu *et al.* [28] dans le cas de jonctions Fe-Co-B/MgO/Fe-Co-B dont la barrière est dopée au bore (le bore constitue en l'occurrence l'impureté) [Fig. I-7 (c)].

Ces contributions tendant à réduire la TMR, leur minimisation est recherchée.

#### I - 2.4.2. Structures électroniques réalistes

**Les électrodes** – Simultanément se développent des modèles dans lesquels la structure électronique des électrodes n'est plus réduite aux états quasi-libres, mais prise en compte dans son intégralité. Ces modèles se placent généralement dans le cadre du transport *ballistique*, c'est-à-dire que tous les phénomènes de diffusion (élastique ou inélastique) sont négligés. Les matériaux considérés sont donc des monocristaux. MacLaren *et al.* s'intéressent au système Fe(001)/barrière/Fe(001), dans lequel le Fe est décrit de façon réaliste tandis que la barrière est une simple marche de potentiel [29]. Ils obtiennent la conductance résolue en  $k_{//}$  de cette jonction, ou de manière équivalente, la probabilité de transmission  $T_B$  d'un électron de vecteur d'onde  $k_{//} = (k_x, k_y)$  donné. Leurs résultats sont donnés sur la figure Fig. I-8 pour le canal

<sup>1</sup> En 1970, Appelbaum et Brinkman remarquent que dans les métaux, la longueur caractéristique des interactions à plusieurs particules (électron-électron, électron-phonon) est de quelques longueurs d'onde ( $1/k$ ) soit quelques Angströms. Cette longueur de diffusion inélastique, ou longueur de cohérence, est la distance sur laquelle la phase des fonctions d'onde est conservée : il s'agit de l'épaisseur de matériau sondée par l'effet tunnel au voisinage de la barrière {Appelbaum1970}. La longueur de cohérence est notamment sensible à la présence de défauts, au désordre et à la température.

majoritaire-majoritaire en configuration parallèle des aimantations, et le canal majoritaire-minoritaire en configuration antiparallèle.

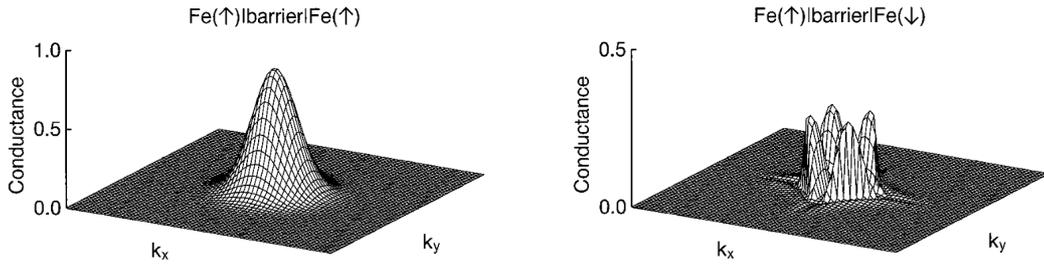


Fig. I-8 – Conductances résolues en  $k_{//}$  pour les canaux majoritaire-majoritaire (configuration P) et majoritaire-minoritaire (configuration AP) d'une jonction Fe(001)/vide/Fe(001). (D'après [29]).

La conductance parallèle est maximale au point  $k_{//} = 0$  et possède la répartition que l'on obtiendrait dans un modèle d'électrons libres. En revanche, la situation est très différente en configuration antiparallèle : la conductance est dominée par des états  $k_{//} \neq 0$  qui en l'occurrence ne sont pas des électrons libres.

**Les interfaces** – D'autre part, il est courant que la structure électronique d'une surface métallique présente des caractéristiques différentes de celle du volume. Certains états, dits états de surface, sont confinés dans le plan de la surface et évanescents de part et d'autre. D'autres sont couplés à ceux du volume et évanescents dans le vide, il s'agit d'états résonnants d'interface (IRS<sup>1</sup>). La surface Fe(001) présente ainsi un état de surface minoritaire situé dans les états vides au voisinage du niveau de Fermi (Fig. I-9 et Fig. I-10) [30].

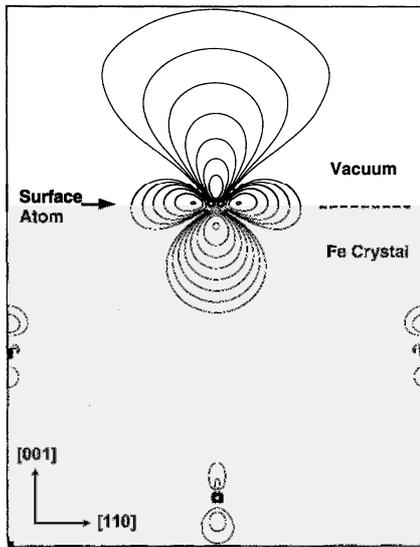


Fig. I-9 – Lignes d'isodensité de l'état de surface minoritaire du Fe(001) au point  $\bar{\Gamma}$  ( $k_{//} = 0$ ). L'état est évanescents dans le Fe et dans le vide. (D'après [30]).

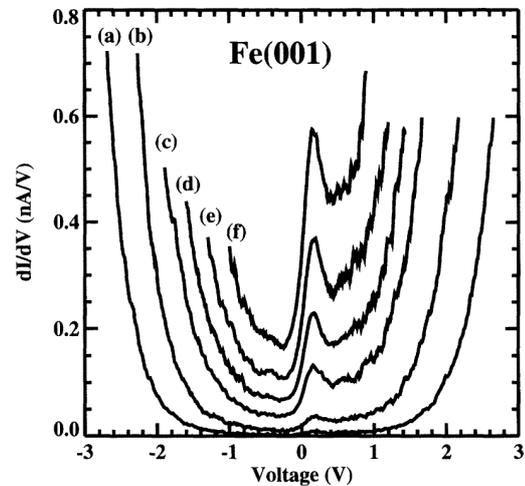


Fig. I-10 – Mise en évidence de l'état de surface du Fe(001) par spectroscopie tunnel (pic à 0.2 V). Le pic de conductance est d'autant plus grand que la pointe est proche de la surface (courbes a-f). (D'après [30]).

Wunnicke *et al.* montrent que de tels états peuvent contribuer à la conductance, et ce de manière résonnante si deux états sont présents à la même énergie de part et d'autre de la barrière [31]. Tsymbal *et al.* montrent également que le couplage entre états de surface et états de volume est renforcé en présence d'impuretés ou de désordre [19]. Ainsi, les électrons peuvent sonder la densité importante de ces états à l'interface et se propager dans le volume

<sup>1</sup> IRS : interfacial resonant state.

du matériau, contribuant de façon appréciable au transport. Tsymbal *et al.* y voient la raison fondamentale de la sensibilité de la TMR aux interfaces.

Plusieurs études tentent également de justifier l'importance des électrons quasi-libres par les propriétés interfaciales, notamment la nature des liaisons chimiques. Ainsi, des liaisons mettant en jeu les états à caractère *s* induisent une polarisation positive dans le cas du Fe ou du Co [32]. En revanche, des liaisons mettant en jeu les états à caractère *d* modifient cette polarisation à l'interface, qui devient alors négative. Un résultat expérimental édifiant est rapporté par de Teresa *et al.*: la polarisation à l'interface Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est positive, tandis qu'elle est négative à l'interface Co/SrTiO<sub>3</sub> [33]. D'autre part, les conductances de jonctions Co/SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>0,67</sub>Sr<sub>0,33</sub>MnO<sub>3</sub> reflètent parfaitement la densité d'états *d* du Co [34]. Les auteurs interprètent naturellement ces résultats en termes de nature des liaisons interfaciales. Cependant, les propriétés des interfaces ne suffisent pas à expliquer l'ensemble des résultats : des calculs *ab initio* montrent que si la polarisation est bien positive dans la barrière d'alumine, elle est négative à l'interface Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [35]. En d'autres termes, la barrière filtre les électrons selon leur caractère orbital.

**La barrière** – Le modèle des électrons libres définit un taux d'atténuation  $\kappa$  des fonctions d'onde dans la barrière. Pour les états à l'énergie de Fermi :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_B - E_F) + k_{//}^2} \quad (I-11)$$

Il est éventuellement possible de prendre en compte la contribution des états *d* en leur affectant une masse effective dans la barrière plus importante que celle des états *s*, voire plus faible si l'on veut par exemple modéliser une barrière de SrTiO<sub>3</sub>. Dans ce cas, pour un  $k_{//}$  donné, les états de moindre atténuation sont toujours ceux dont la masse effective est la plus faible. Un exemple en est donné sur la figure Fig. I-11. D'autre part, le taux d'atténuation minimal correspond systématiquement à  $k_{//} = 0$ , c'est-à-dire aux états se propageant perpendiculairement aux interfaces.

Cette approche est très limitée car en réalité la masse effective n'est pas constante, mais dépend du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . D'autre part, nous verrons plus loin que ce n'est pas le seul paramètre déterminant le taux d'atténuation. En 2000, Mavropoulos *et al.* calculent par méthode *ab initio* le taux d'atténuation minimal en fonction de  $\mathbf{k}$  pour différents semi-conducteurs [36]. L'exemple de ZnSe(001) est rapporté sur la figure Fig. I-12. Il apparaît que l'approche des électrons libres ne décrit correctement l'évolution de  $\kappa$  qu'au voisinage du point  $\bar{\Gamma}$  de la zone de Brillouin de surface ( $k_{//} = 0$ ). Le minimum d'atténuation est obtenu en ce point. Pour les autres valeurs de  $\mathbf{k}$ , les variations du taux d'atténuation sont beaucoup plus complexes que dans le cas d'une simple barrière de potentiel. Mavropoulos *et al.* montrent ainsi que (i) pour un  $k_{//}$  donné, les états de moindre atténuation ne sont plus nécessairement des états à caractère *s* ; (ii) le taux d'atténuation ne dépend pas seulement de  $k_{//}$  mais également de la direction cristallographique ; (iii) il est tout à fait possible que le minimum d'atténuation corresponde à un point différent de  $\bar{\Gamma}$  (cela peut être le cas pour un isolant ou semi-conducteur à bande interdite indirecte).

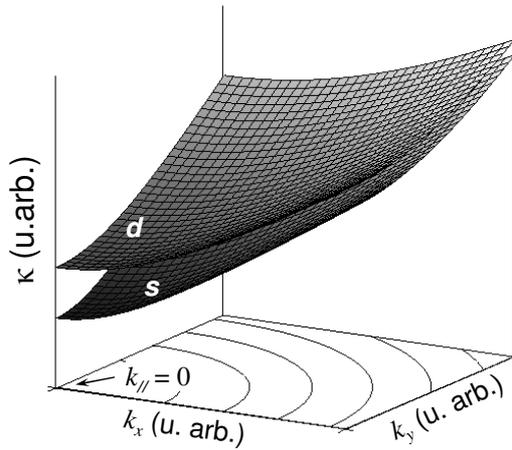


Fig. I-11 – Taux d'atténuation dans une barrière tunnel donné par le modèle des électrons libres pour deux masses effectives différentes ( $m_d > m_s$ ).

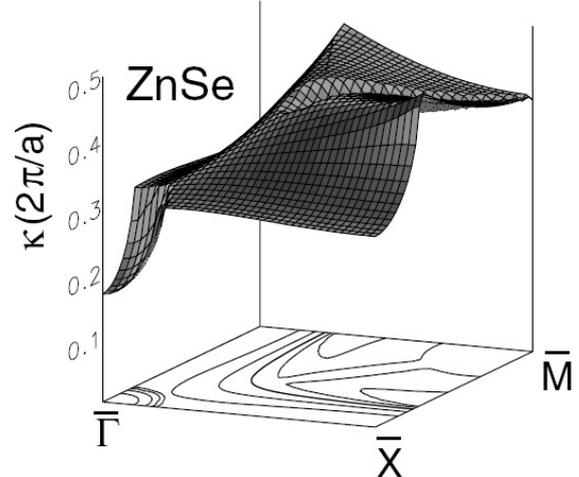


Fig. I-12 – Taux d'atténuation minimal dans ZnSe au niveau de Fermi dans un quart de la première zone de Brillouin ( $\bar{\Gamma}$  correspond à  $k_{||} = 0$ ). (D'après [36]).

Le traitement de l'effet tunnel dépendant du spin par les techniques de calcul *ab initio* apporte donc au début du XXI<sup>e</sup> siècle des éléments de compréhension essentiels et ouvre d'immenses perspectives. Par des arguments théoriques, il devient possible de concevoir des empilements nouveaux dans lesquels les propriétés électroniques des électrodes et de la barrière se combinent pour donner des effets inédits et des TMR géantes. Des jonctions à la cristallinité parfaite sont toutefois nécessaires. Or les progrès expérimentaux sont également importants : les résultats obtenus avec les jonctions Co/STO/LSMO sont la première mise en évidence d'un filtrage singulier par la barrière. Peu de temps après, Yuasa *et al.* présentent une étude de jonctions Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe dans lesquelles la couche inférieure de Fe est épitaxiée avec l'orientation (001), (110) ou (211) : il apparaît que la TMR dépend fortement de l'orientation cristallographique [37]. Des travaux théoriques proposent alors des systèmes dont l'épitaxie est réalisable. Le système Fe/ZnSe/Fe(001) est étudié, mais les résultats expérimentaux se montrent décevants [38]. En parallèle, l'épitaxie de l'empilement Fe/MgO/Fe(001) est démontrée expérimentalement [39, 40]. En 2001, Butler *et al.* [41] et Mathon *et al.* [42] publient simultanément une étude théorique de ce système et prédisent à 0 K une TMR supérieure à 1000%. La section suivante présente leurs arguments, ainsi que les principaux résultats expérimentaux concernant ces JTM.

## I - 3. JONCTIONS TUNNEL MAGNETIQUES EPITAXIEES FE/MGO/FE(001)

### I - 3.1. Propriétés de Fe et MgO

#### I - 3.1.1. Structure, relation d'épitaxie

Le Fe cristallise dans une structure à maille conventionnelle cubique centrée (*bcc*<sup>1</sup>), de paramètre de maille  $a_{Fe} = 0.2867$  nm. En ce qui concerne ses propriétés magnétiques, le *bcc* Fe possède une anisotropie d'ordre 4 ( $K_{Fe} = 4.2 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> à 300 K), ses directions de facile aimantation étant les axes équivalents [100], [010] et [001]. Chaque atome porte un moment magnétique de 2.2  $\mu_B$ . Le MgO est quant à lui un cristal ionique de structure NaCl

<sup>1</sup> *bcc* : body-centered cubic ; *fcc* : face-centered cubic.

(les atomes de magnésium et ceux d'oxygène occupent les sites de deux réseaux *fcc* imbriqués). Son paramètre de maille s'élève à 0.4211 nm.

Le MgO s'építaxie sur Fe(001) (et inversement) selon la relation Fe(001)[110] || MgO(001)[100], c'est-à-dire que l'axe cristallographique [110] du Fe coïncide avec l'axe [100] du MgO (Fig. I-13). Les atomes de Fe coïncident avec ceux d'oxygène, la distance Fe-O étant évaluée entre 0.20 nm et 0.23 nm [41, 43]. Le désaccord paramétrique  $m_{Fe/MgO}$  s'élève à -3.7% :

$$m_{Fe/MgO} = \frac{a_{Fe} \sqrt{2} - a_{MgO}}{a_{MgO}} \quad (I-13)$$

Le MgO déposé sur Fe(001) est donc contraint en compression dans le plan de la couche, tandis que le Fe déposé sur MgO(001) est contraint en extension. Lorsque l'épaisseur de la couche déposée excède une certaine valeur (l'épaisseur critique), l'énergie élastique emmagasinée est brutalement relaxée. Il se forme alors un réseau de dislocations. L'épaisseur de relaxation plastique du MgO sur Fe(001) est de 5-6 MC [39]. Nous reviendrons sur ces notions au chapitre III.

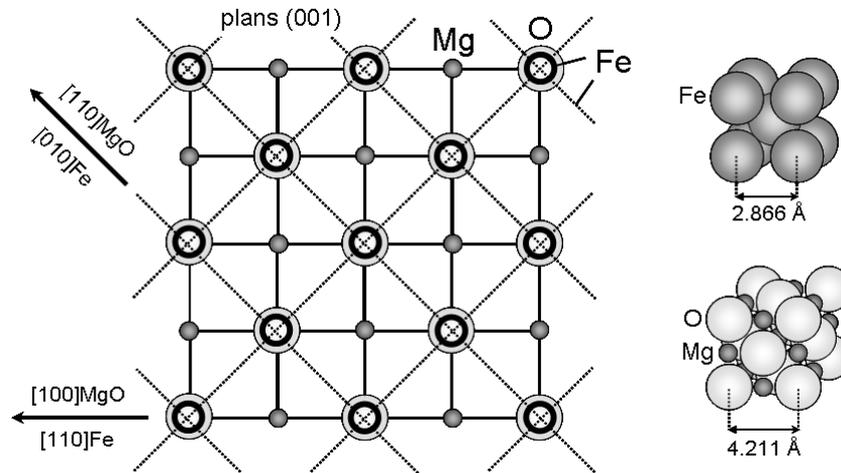


Fig. I-13 – Représentations en sphères pleines des mailles conventionnelles cubiques du Fe et du MgO, et correspondance des réseaux cristallins pour une építaxie Fe(001)[110] || MgO(001)[100].

### I - 3.1.2. Propriétés électroniques

La figure Fig. I-14 (a) représente la cartographie du taux d'atténuation minimum dans le MgO(001) à l'énergie de Fermi. Cette figure est similaire à la figure Fig. I-12. Le MgO possédant la même structure que le ZnSe, leurs structures électroniques présentent la même topologie.  $\kappa$  atteint notamment son minimum au point  $\bar{\Gamma}$  : les états pour lesquels  $k_{//} = 0$  sont les moins atténués.

Les figures Fig. I-14 (b,c) représentent quant à elles les densités spectrales de la surface Fe(001) pour les états majoritaires et minoritaires respectivement, c'est-à-dire la densité d'états résolue en  $k_{//}$  et intégrée en  $k_{\perp}$ . Le poids spectral des majoritaires est réparti dans toute la zone de Brillouin, avec en particulier une densité importante au point  $\bar{\Gamma}$ . En revanche, les états minoritaires présentent une densité très localisée dans un anneau centré sur  $\bar{\Gamma}$ . Les zones de forte densité sont dues à la présence de l'état de surface de Fe(001), tandis que le centre de zone n'est quasiment pas peuplé.

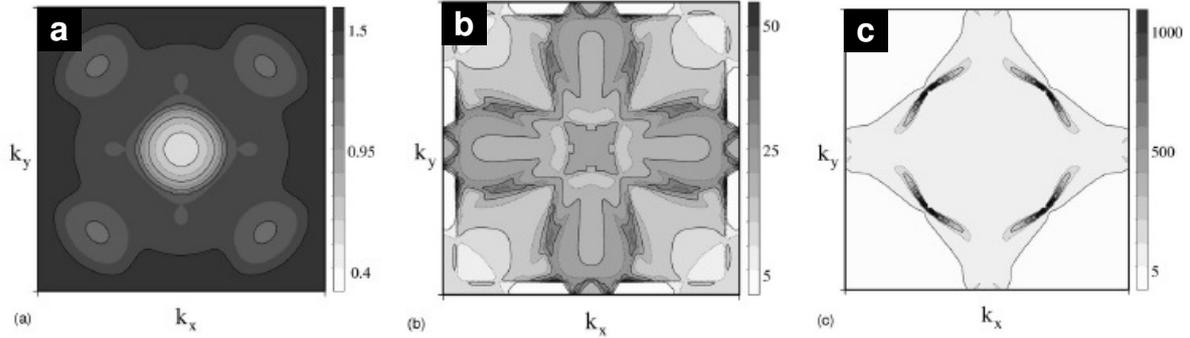


Fig. I-14 – Taux d’atténuation minimal dans le MgO au niveau de Fermi dans la première zone de Brillouin (a) et densités spectrales de la surface Fe(001) pour les spins majoritaires (b) et minoritaires (c) au niveau de Fermi. (D’après [42]).

Les calculs *ab initio* nous apprennent également que la structure électronique de la surface Fe(001) est peu affectée par la présence de MgO [41, 43]. La figure Fig. I-15 montre les densités d’états sur les trois premiers plans de Fe à l’interface. Seule la couche de surface présente des caractéristiques différentes du volume : les états majoritaires sont dépeuplés au voisinage du niveau de Fermi, tandis qu’une résonance d’interface (IRS) apparaît dans les états vides majoritaires. Ces caractéristiques sont également observées à l’interface Fe(001)/vide, l’IRS se manifestant par l’anneau de forte densité sur la figure Fig. I-14 (c). Par conséquent, les densités spectrales de Fe(001) sont très peu modifiées lorsque la surface est en contact avec le MgO.

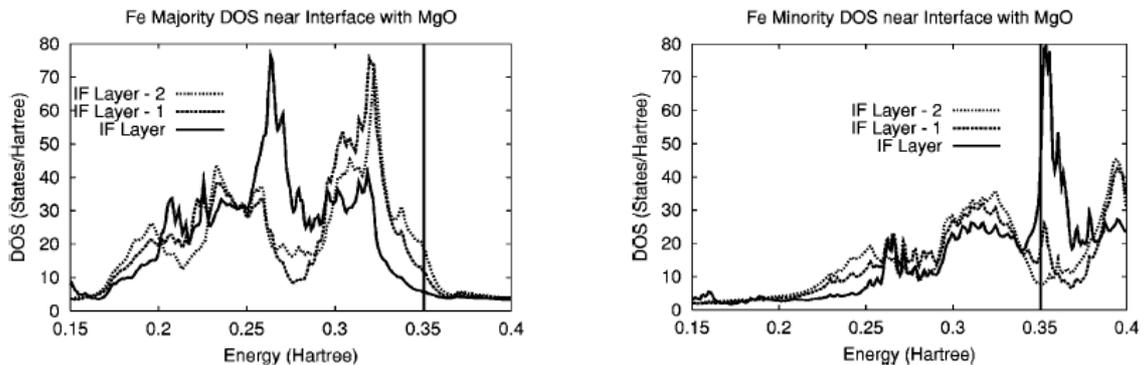


Fig. I-15 – Densités d’états majoritaires et minoritaires sur les trois premiers plan atomiques de Fe(001) au voisinage de l’interface avec le MgO. ‘IF layer’ est la couche d’interface. (D’après [41]).

## I - 3.2. Approche théorique du transport dans Fe/MgO/Fe

### I - 3.2.1. Conductances résolues en $k_{//}$

Les conductances du système Fe/MgO/Fe(001) ont été calculées par différentes méthodes. Mathon *et al.* [42] utilisent un modèle de liaisons fortes tandis que Butler *et al.* [41] utilisent l’approche LKKR. Bien que celle-ci soit en principe plus précise, les deux méthodes donnent en l’occurrence des résultats très similaires. Dans un premier temps, nous nous concentrerons sur ceux de Mathon *et al.* L’empilement est supposé parfait et le transport balistique : le spin et la composante  $k_{//}$  du vecteur d’onde sont conservés.

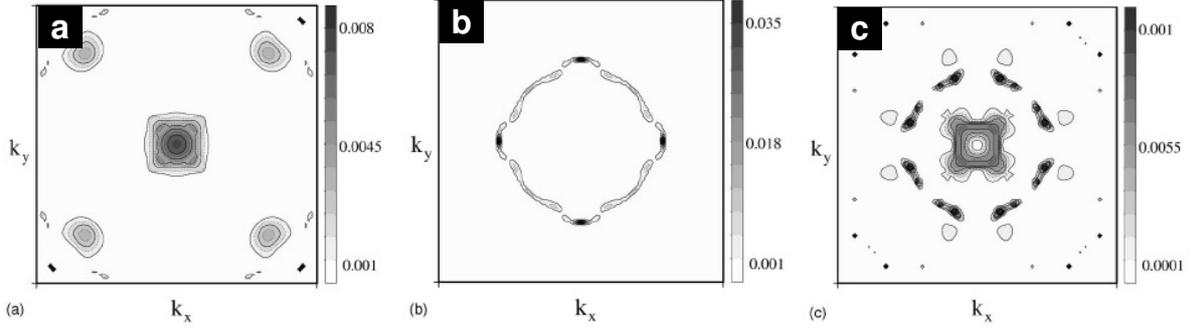


Fig. I-16 – Conductances partielles résolues en  $k_{//}$  d'une jonction  $Fe/MgO(4 MC)/Fe(001)$ . (a) Canal majoritaire-majoritaire, (b) canal minoritaire-minoritaire et (c) majoritaire-minoritaire + minoritaire-majoritaire. (D'après [42]).

En configuration P, la conductance est la somme des canaux majoritaire-majoritaire  $G^{\uparrow\uparrow}(k_{//})$  et minoritaire-minoritaire  $G^{\downarrow\downarrow}(k_{//})$ . Les conductances associées sont représentées respectivement sur les figures Fig. I-16 (a) et (b). L'épaisseur de MgO est ici de quatre monocouches (MC). Comme la densité spectrale des états majoritaires est relativement homogène dans la zone de Brillouin,  $G^{\uparrow\uparrow}(k_{//})$  reflète principalement le taux d'atténuation dans le MgO. La conductance est donc dominée par les états au point  $\bar{\Gamma}$ , qui se propagent perpendiculairement aux interfaces. La probabilité de transmission par la barrière est proportionnelle à  $\exp(-2\kappa d)$ , où  $d$  est l'épaisseur de MgO. Malgré cette dépendance exponentielle en fonction du taux d'atténuation,  $G^{\downarrow\downarrow}(k_{//})$  reflète la densité spectrale très localisée des états minoritaires en  $k_{//} \neq 0$  : le transport est donc dominé par la contribution de l'IRS.

En configuration AP, la conductance est également composée de deux canaux,  $G^{\uparrow\downarrow}(k_{//})$  et  $G^{\downarrow\uparrow}(k_{//})$ , qui sont égaux car l'empilement est symétrique. Leur somme, montrée sur la figure Fig. I-16 (c), présente les caractéristiques cumulées des deux canaux de la configuration P : des points chauds dus à l'IRS et une forte contribution *près* du point  $\bar{\Gamma}$ . On peut voir sur les échelles de couleur que la conductance dominante est  $G^{\uparrow\uparrow}$  : la conductance P est supérieure à la conductance AP, ce qui implique une TMR positive. Ces distributions de conductance sont caractéristiques des faibles épaisseurs de MgO.

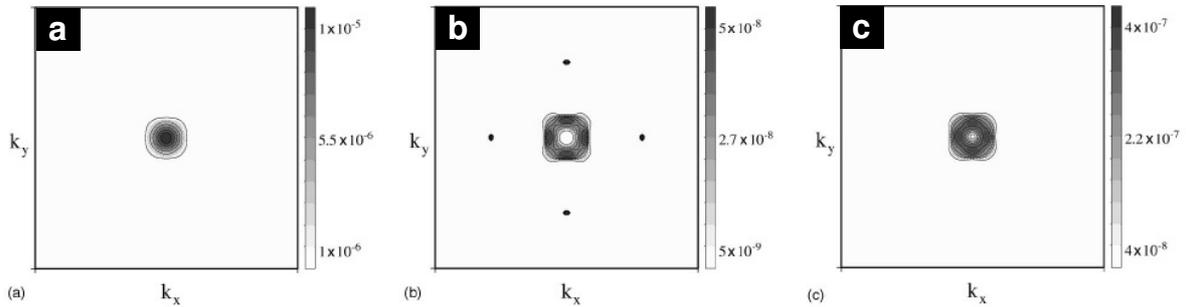


Fig. I-17 – Conductances partielles résolues en  $k_{//}$  d'une jonction  $Fe/MgO(8 MC)/Fe(001)$ . (a) Canal majoritaire-majoritaire, (b) canal minoritaire-minoritaire et (c) majoritaire-minoritaire + minoritaire-majoritaire. (D'après [42]).

Pour des épaisseurs de barrière plus élevées, de faibles variations de  $\kappa$  se traduisent par de fortes différences d'atténuation. C'est alors la cartographie du taux d'atténuation dans le MgO qui détermine en premier lieu la distribution des conductances. Celles-ci sont donc

maximales au voisinage du point  $\bar{\Gamma}$  et la contribution de l'IRS est virtuellement inexistante (Fig. I-17).  $G^{\uparrow\uparrow}(k_{//})$  atteint son maximum *exactement* au point  $\bar{\Gamma}$ . En revanche,  $G^{\downarrow\downarrow}(k_{//})$  et  $G^{\uparrow\downarrow}(k_{//})$  atteignent un *minimum* local en ce point. Pour cette raison, ces deux conductances sont cent à mille fois plus faibles que  $G^{\uparrow\uparrow}(k_{//})$ . Il en résulte qu'en configuration P, la conductance est dominée par les spins majoritaires et d'autre part que la TMR est extrêmement élevée. Ces distributions de conductance sont caractéristiques des fortes épaisseurs de barrière. Pour des barrières plus épaisses, l'anneau autour du point  $\bar{\Gamma}$  se resserre mais qualitativement, la situation est identique. Cette limite des fortes épaisseurs est dénommée *régime asymptotique*.

La TMR provient donc principalement des différences de conductance au point  $\bar{\Gamma}$ . A première vue, il est étonnant que  $G^{\uparrow\downarrow}(k_{//})$  atteigne un minimum en ce point car la densité d'états minoritaires du Fe y est faible mais non nulle. Butler *et al.* ont montré qu'il s'agit d'un effet de filtrage supplémentaire par le MgO : le *filtrage en symétrie*.

### I - 3.2.2. Symétries électroniques

La structure électronique d'un cristal est souvent présentée de deux manières complémentaires : par la densité d'états, qui est le nombre d'états intégré en  $\mathbf{k}$  à l'énergie  $E$ , et par le diagramme de bandes, qui présente les relations de dispersion  $E(\mathbf{k})$  sur les lignes de haute symétrie du réseau réciproque, et ne donne que des informations indirectes sur la densité totale. L'existence de relations de dispersion bien définies est une conséquence du théorème de Bloch. Ce théorème stipule que dans un cristal, les fonctions d'onde électroniques peuvent être exprimées sous la forme  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ , où  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  est une fonction périodique des coordonnées de l'espace et dont la périodicité est dictée par celle du réseau cristallin. Le terme  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  traduit l'invariance du réseau cristallin par *translation*. Pour un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  donné, plusieurs termes  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  existent. Ils diffèrent par leurs symétries (p. ex. la parité selon  $x$ ,  $y$  ou  $z$ ) et traduisent l'invariance du réseau par certaines opérations de *rotation*<sup>1</sup>.

A partir d'ici, nous nous concentrerons sur le régime asymptotique : seuls les états au voisinage du point  $\bar{\Gamma}$  participent au transport. Le point  $\bar{\Gamma}$  du réseau réciproque de surface correspond à la ligne  $\Delta$  du réseau tridimensionnel, pour Fe(001) comme pour MgO(001). Les différents états de Bloch sont alors notés  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_2'$  et  $\Delta_5$  selon leur symétrie. Un point important qui nuance ce qui a été dit précédemment est que les états  $s$ ,  $p$  et  $d$  d'un solide sont hybridés, de sorte que le nombre quantique orbital  $l$  n'est pas approprié pour les classer. Davantage de détails seront donnés au § V - 2.5. Les états  $\Delta$  ont cependant un caractère  $s$ ,  $p$  ou  $d$  plus ou moins prononcé ; la correspondance est donnée dans le tableau Tab. I-1.

---

<sup>1</sup>  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  est identique une fonction d'onde dans un milieu continu (p. ex. le vide). Toutefois dans le cas d'un cristal,  $\mathbf{k}$  est exprimé modulo  $2\pi/b$ ,  $\mathbf{b}$  étant une translation élémentaire du réseau (p. ex.  $2\pi/a$  pour un réseau cubique de paramètre  $a$ ). On peut donc réduire les diagrammes de bandes dans la gamme  $[-\pi/b ; \pi/b]$ , c'est-à-dire la première zone de Brillouin. Un milieu continu correspond au cas où  $b$  tend vers zéro.

Dans le cas d'un milieu isotrope (p. ex. le vide), toute rotation laisse le milieu inchangé. Par conséquent,  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  doit être invariant par une rotation quelconque, donc pair par rapport à une direction quelconque : il s'agit donc d'une constante. Dans un cristal, seul un nombre fini de rotations laisse le réseau invariant. L'ensemble de ces rotations est le *groupe ponctuel* du cristal.  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  dépend alors des trois coordonnées de l'espace.

<i>Symétrie</i>	<i>Orbitales compatibles</i>
$\Delta_1$	$s, p_z, d_{z^2}$
$\Delta_5$	$p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz}$
$\Delta_2$	$d_{x^2-y^2}$
$\Delta_2'$	$d_{xy}$

Tab. I-1 – Classification des orbitales atomiques en fonction de leur symétrie dans la direction  $\Delta$ .

### I - 3.2.3. Bandes $\Delta$ du bcc Fe : demi-métallicité des états $\Delta_1$

Le diagramme de bandes du Fe est représenté sur la figure Fig. I-18, chaque portion correspondant à une ligne de haute symétrie du réseau réciproque. La zone  $\Gamma-\Delta-H$  est grisée et représentée sur la figure Fig. I-19 pour les états au voisinage du niveau de Fermi. Lorsque la surface est orientée dans la direction  $[001]$ , les états  $\Delta$  ont un  $k_{//}$  nul et un vecteur d'onde réduit  $k_{\perp}$  variant entre 0 (point  $\Gamma$ ) et  $2\pi/a_{Fe}$  (point H). L'échange magnétique se traduit par un décalage des bandes majoritaires et minoritaires d'environ 2 eV.

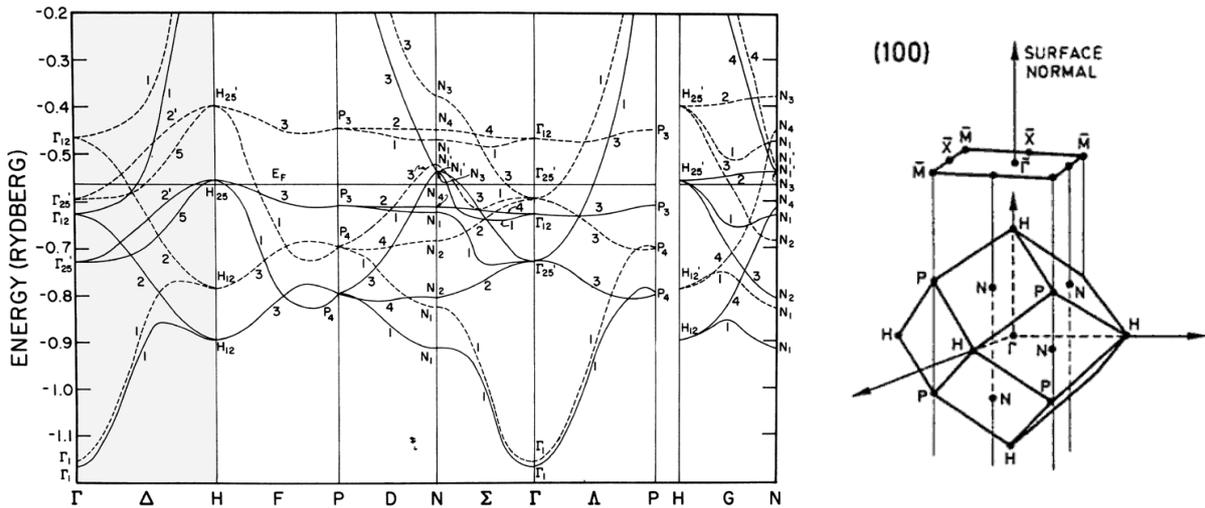


Fig. I-18 – Diagramme de bandes du bcc Fe (d'après [44]) et premières zones de Brillouin 3D et 2D pour une surface (001).

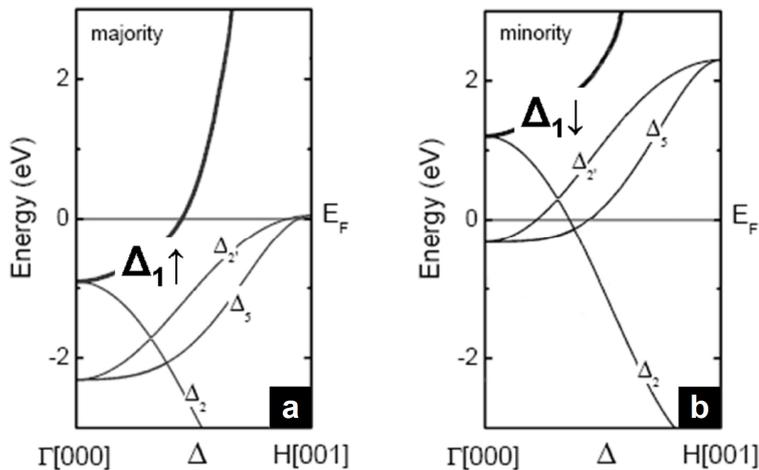


Fig. I-19 – Diagrammes de bandes du bcc Fe dans la direction  $\Gamma - \Delta - H$  pour les spins (a) majoritaires et (b) minoritaires. Les bandes sont indexées par leur symétrie.

Dans la limite des faibles tensions, les seuls états contribuant au transport sont ceux présents à l'énergie de Fermi :  $\Delta_1^\uparrow$ ,  $\Delta_5^\uparrow$  et  $\Delta_2^\uparrow$  pour les spins majoritaires ;  $\Delta_5^\downarrow$ ,  $\Delta_2^\downarrow$  et  $\Delta_2^\downarrow$  pour les spins minoritaires. *Un fait remarquable : le Fe présente un caractère demi-métallique au regard de la symétrie  $\Delta_1$  ( $\Delta_2$  également).* Cela signifie notamment que les états  $\Delta_1$  ne peuvent contribuer à la conductance qu'en configuration P, à condition que le transport soit cohérent (conservation de la symétrie) et par ailleurs balistique (conservation de  $k_{//}$  donc du caractère  $\Delta$ ). En configuration AP, les états  $\Delta_1^\uparrow$  dans une électrode n'ont pas d'états correspondants  $\Delta_1^\downarrow$  dans la seconde. Le canal  $\Delta_1^\uparrow \rightarrow \Delta_1^\downarrow$  est donc inexistant.

### I - 3.2.4. Bandes complexes du MgO : filtrage en symétrie

Le MgO possède une bande interdite directe au point  $\Gamma$ , dont la largeur est évaluée expérimentalement à 7.5 eV [45]. Les calculs de structure électronique tendent à la sous-estimer et donnent une valeur de l'ordre de 5 eV [46]. Le niveau de Fermi est situé au milieu de la bande.

Si le propre d'un isolant est d'avoir une densité d'états nulle dans cette bande interdite, l'équation de Schrödinger y admet pourtant des solutions. Les fonctions d'onde correspondantes ont un vecteur d'onde complexe :  $k_\perp = q + i\kappa$ . La ligne  $E(\kappa)$  forme dans le plan complexe une boucle qui rejoint les bandes de conduction et de valence de l'isolant. De tels états n'existent pas que dans la bande interdite : ils rejoignent tous les extrema des bandes réelles consécutives *de même symétrie*, et peuvent avoir des topologies variées. Ces états ne peuvent avoir une densité non nulle qu'au voisinage d'une interface où ils sont raccordés aux états de Bloch *de même symétrie* d'un métal. On les nomme pour cette raison *metal-induced gap states* (MIGS) [36, 46, 47].  $\kappa$  représente simplement le taux d'atténuation de la fonction d'onde du métal dans l'isolant. Les cartographies de  $\kappa$  en fonction de  $k_{//}$  montrées précédemment (Fig. I-12 et Fig. I-14) ont été obtenues en cherchant le taux d'atténuation minimum à l'énergie de Fermi.

La figure Fig. I-20 montre le diagramme de bandes du MgO dans la direction  $\Gamma - \Delta - X$  ainsi que les bandes complexes pour  $q = 0$  (panneau de gauche) et  $q = 2\pi/a_{MgO}$  (panneau de droite). Les taux d'atténuation sont obtenus par intersection du niveau de Fermi avec ces bandes. Pour les états  $\Delta_1$ ,  $\Delta_5$  et  $\Delta_2$ , les taux d'atténuation minimaux valent respectivement  $\kappa_1 = 0.33 \text{ \AA}^{-1}$  et  $\kappa_5 = 0.81 \text{ \AA}^{-1}$  et  $\kappa_2 = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ . Celui des états  $\Delta_2$  atteint  $\kappa_2 = 2.7 \text{ \AA}^{-1}$  et n'apparaît pas sur ce diagramme. Nous avons donc la relation suivante :

$$\kappa_2 > \kappa_2' > \kappa_5 > \kappa_1 \quad (I-14)$$

*Le MgO(001) filtre donc les états selon leur symétrie, les états  $\Delta_1$  étant ceux de moindre atténuation.* Cette observation explique pourquoi les conductances  $G^{\downarrow\downarrow}(k_{//})$  et  $G^{\uparrow\downarrow}(k_{//})$  sont très faibles au point  $\bar{\Gamma}$  : tous les états minoritaires présents au niveau de Fermi ( $\Delta_5$ ,  $\Delta_2$  et  $\Delta_2'$ ) sont fortement atténués dans le MgO.

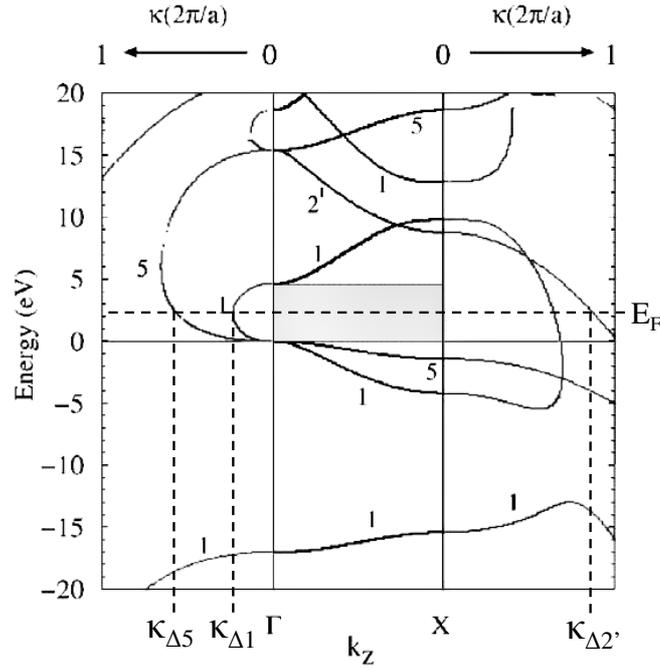


Fig. I-20 – Diagramme de bandes complexes du MgO dans la direction  $\Gamma - \Delta - X$ . La bande interdite est grisée. Chaque bande est indexée par sa symétrie, et les taux d'atténuation minimaux au niveau de Fermi sont indiqués. (D'après [46]).

Avant de discuter plus en détails les conséquences sur le transport tunnel, attardons-nous sur cet effet de filtrage en symétrie. La relation de hiérarchie particulière entre les taux d'atténuation provient du fait que les états  $\Delta_1$ ,  $\Delta_5$ ,  $\Delta_2$  et  $\Delta_2'$  perçoivent des hauteurs de barrière différentes. Cette propriété provient elle-même de deux facteurs.

Le premier est très général car il concerne la nature particulière des ondes de Bloch [48]. La composante de leur vecteur d'onde dans le plan s'écrit :

$$\tilde{k}_{//}^2 = \tilde{k}_x^2 + \tilde{k}_y^2 = (g_x^2 + k_x^2) + (g_y^2 + k_y^2) = (g_x^2 + g_y^2) + (k_x^2 + k_y^2) = g^2 + k_{//}^2 \quad (I-15)$$

$k_{//}$  est la composante réduite dans la première zone de Brillouin, tandis que  $g$  est le module d'un vecteur du réseau réciproque de la surface. Pour un réseau carré de paramètre  $a$ ,  $n_x$  et  $n_y$  étant deux entiers, les états  $\Delta$  sont tels que :

$$\tilde{k}_{//}^2 = g^2 = g_x^2 + g_y^2 = \left(n_x \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(n_y \frac{2\pi}{a}\right)^2 \quad (I-16)$$

En un point donné du réseau réciproque, c'est-à-dire pour un certain couple  $(n_x, n_y)$ , le taux d'atténuation d'un état  $\Delta_i$  dans la barrière s'écrit donc<sup>1</sup> :

$$\kappa_i = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_B - E) + g_i^2} \quad (I-17)$$

Les états  $\Delta$  sont par ailleurs décrits par des fonctions d'onde  $\Psi_{\Delta_i}(\mathbf{r}) = u_i(x, y)\exp(ik_{\perp}z)$  dans le métal et  $\Psi_{\Delta_i}^B(\mathbf{r}) = u_i(x, y)\exp(-\kappa_i z)$  dans la barrière. Le terme  $u_i(x, y)$  s'écrit comme

<sup>1</sup> On suppose ici un potentiel cristallin infiniment petit : il n'y a donc pas d'ouverture de bandes interdites en bord de zone de Brillouin. La conséquence est que les MIGS  $E(\kappa)$  sont des paraboles et non des boucles.

une combinaison linéaire des ondes planes  $\exp(\pm ig_x x)$  et  $\exp(\pm ig_y y)$ . Par exemple pour  $n_x = n_y = 0$ ,  $u_i(x, y)$  est une constante et la fonction de Bloch est donc de symétrie  $\Delta_1$  avec un taux d'atténuation  $\kappa_i = \sqrt{2m(V_B - E)/\hbar^2}$ . Pour les quatre points équivalents  $(n_x, n_y) = (0, \pm 1)$ ,  $(\pm 1, 0)$ , on peut construire une fonction d'onde de symétrie  $\Delta_1$ ,  $u_1(x, y) \propto \cos(g_x x) + \cos(g_y y)$ , deux de symétrie  $\Delta_5$ ,  $u_5(x, y) \propto \sin(g_x x)$  et  $u_5(x, y) \propto \sin(g_y y)$ , et une de symétrie  $\Delta_2$ ,  $u_2(x, y) \propto \cos(g_x x) - \cos(g_y y)$ . Tous ces états ont le même taux d'atténuation  $\kappa_i = \sqrt{2m(V_B - E)/\hbar^2 + (2\pi/a)^2}$ . Les états de symétrie  $\Delta_2$  peuvent être construits aux points suivants  $(n_x, n_y) = (\pm 1, \pm 1)$  et ont alors un taux d'atténuation plus élevé :  $\kappa_i = \sqrt{2m(V_B - E)/\hbar^2 + (2\sqrt{2}\pi/a)^2}$ . La fonction de Bloch la plus générale pour une symétrie donnée est finalement une série de Fourier dont chaque terme correspond à un point du réseau réciproque, donc à un  $g$  donné. *C'est le terme de  $g$  minimal qui détermine le taux d'atténuation pertinent pour l'effet tunnel ; il est le plus faible pour la symétrie  $\Delta_1$ , puis viennent les symétries  $\Delta_5$  et  $\Delta_2$ , enfin la symétrie  $\Delta_2$ . On peut alors considérer qu'il existe une hauteur de barrière  $V_{Bi}$  pour chaque état  $\Delta_i$  ( $g_i$  est ici le terme minimal) :*

$$\kappa_i = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_{Bi} - E)} \text{ avec } V_{Bi} = V_B + \frac{\hbar^2 g_i^2}{2m} \quad (I-18)$$

On peut également interpréter  $g_i$  de la manière suivante. Si on injecte les fonctions d'onde  $\Psi_{\Delta_i}(\mathbf{r}) = u_i(x, y)\exp(ik_{\perp}z)$  dans l'équation de Schrödinger pour une simple barrière de potentiel, on obtient :

$$\kappa_i = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_B - E) + g_i^2} \text{ avec } g_i^2 = -\frac{\langle u_i | \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} | u_i \rangle}{\langle u_i | u_i \rangle} \quad (I-19)$$

La grandeur  $g_i$  est donc corrélée au nombre de nœuds de la fonction d'onde dans le plan  $(x, y)$ . Plus la courbure des fonctions d'onde dans ce plan est grande, plus leur taux d'atténuation est élevé. Intuitivement, on comprend ainsi que les états de caractère  $s$  sont moins atténués que ceux de caractère  $p$  ou  $d$ .

Un second point important est le repliement des bandes dans la zone de Brillouin : il existe plusieurs ouvertures de bande interdite en bord de zone, donc plusieurs MIGS pour les états d'une symétrie donnée. Par exemple, deux bandes complexes  $\Delta_1$  coupent le niveau de Fermi sur la figure Fig. I-20, l'une émergeant du point  $\Gamma$ , l'autre du point X. Ici encore, la bande complexe qui détermine le taux d'atténuation dans l'effet tunnel est celle qui donne le taux d'atténuation minimal au niveau de Fermi. *Le second facteur qui détermine l'atténuation dépendant de la symétrie est donc la position du niveau de Fermi par rapport aux bandes, une propriété propre à chaque isolant.* Ainsi, dans le MgO et l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la première bande au-dessus du niveau de Fermi est de symétrie  $\Delta_1$ . Par conséquent, la contribution des électrons de caractère  $s$  est favorisée. Le cas de  $\text{SrTiO}_3$  est différent car Sr étant un élément plus lourd, l'énergie de Fermi est plus élevée et la bande de conduction est alors une bande  $\Delta_5$ , de caractère  $p-d$  [49]. Par conséquent, les états  $\Delta_5$  possèdent la bande interdite la plus

étroite et ont un faible taux d'atténuation. C'est pour cette raison que les conductances des jonctions Co/STO/LSMO reflètent la densité des états  $d$  du cobalt<sup>1</sup>.

### I - 3.2.5. Transmission dans la direction $\Delta$

Rappelons brièvement les particularités du Fe et du MgO : (i) le taux d'atténuation dans le MgO est minimal pour les états  $\Delta_1$  ; (ii) les états  $\Delta_1$  du Fe sont totalement polarisés en spin au niveau de Fermi.

Les conséquences sur le transport tunnel et la TMR apparaissent clairement si l'on examine les résultats théoriques de Butler *et al.*, qui montrent les TDOS<sup>2</sup> pour chaque état  $\Delta_i^{\uparrow(\downarrow)}$  dans les deux électrodes et dans la barrière. La TDOS représente le flux d'électrons transmis en un point donné de l'empilement. Techniquement, il s'agit de calculer la charge partielle dans chaque plan atomique due à une fonction d'onde incidente. Pour chaque état, la somme des flux incident et réfléchi (ici dans l'électrode de gauche) est normalisée à 1.

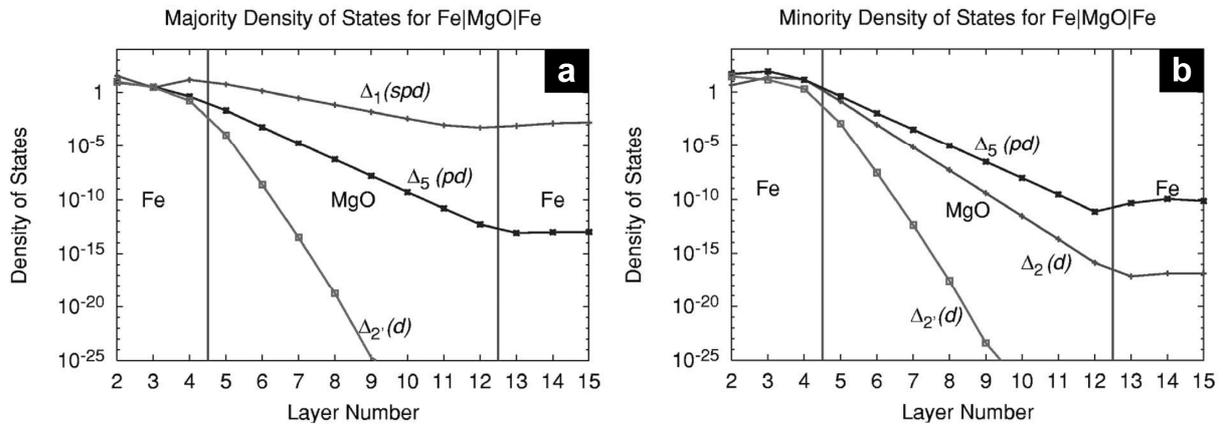


Fig. I-21 – TDOS résolue en symétrie dans un empilement Fe/MgO(8 MC)/Fe(001) pour les canaux intervenant en configuration P à l'énergie de Fermi : (a) canaux majoritaire-majoritaire, (b) canaux minoritaire-minoritaire. (D'après [41]).

Les figures Fig. I-21 (a) et (b) représentent respectivement les canaux de conduction  $\Delta_i^{\uparrow} \rightarrow \Delta_i^{\uparrow}$  et  $\Delta_i^{\downarrow} \rightarrow \Delta_i^{\downarrow}$  qui participent à la conductance en configuration P.  $i$  indexe les états présents au niveau de Fermi, c'est pourquoi la contribution des états  $\Delta_2^{\uparrow}$  et  $\Delta_1^{\downarrow}$  n'apparaît pas. Ces calculs confirment tout d'abord qu'il existe pour chaque symétrie un taux de décroissance indépendant du spin et constant dans la barrière. Les taux de décroissance des états  $\Delta_2$  et  $\Delta_2'$  sont suffisamment élevés pour qu'on puisse négliger leur contribution. Il apparaît très nettement que la conductance est dominée par le canal  $\Delta_1^{\uparrow} \rightarrow \Delta_1^{\uparrow}$ .

<sup>1</sup> D'autres facteurs sont intrinsèques à l'isolant : la largeur des bandes interdites et les masses effectives en bord de zone.

<sup>2</sup> TDOS : tunneling density of states.

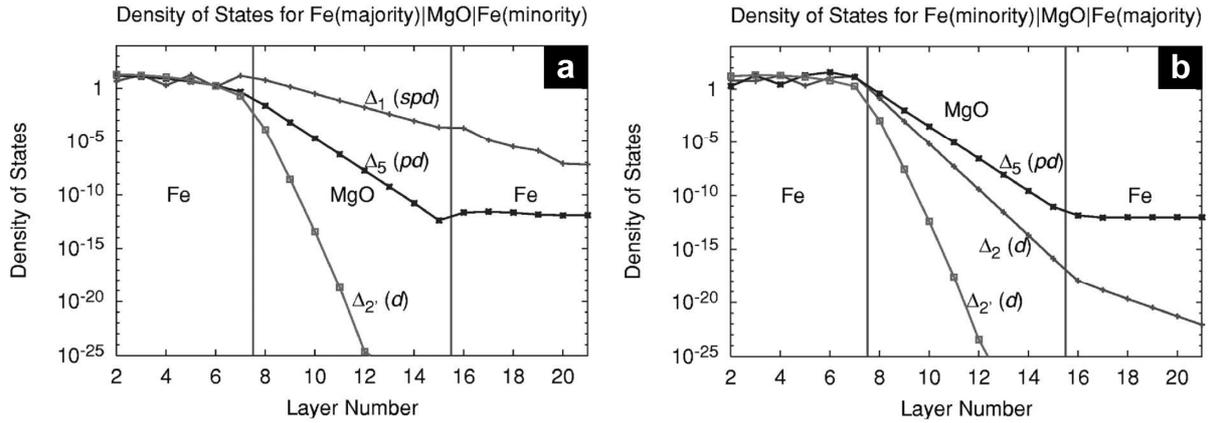


Fig. I-22 – TDOS résolue en symétrie dans un empilement Fe/MgO(8 MC)/Fe(001) pour les canaux intervenant en configuration AP à l'énergie de Fermi : (a) canaux majoritaire-minoritaire, (b) canaux minoritaire-majoritaire. (D'après [41]).

Pour la configuration AP, les canaux représentés correspondent aux états présents au niveau de Fermi dans l'électrode *émettrice*. On remarque sur la figure Fig. I-22 (a) que la TDOS des états  $\Delta_1$  est importante dans l'électrode *collectrice* (électrode de droite). Cependant, elle décroît exponentiellement lorsqu'on s'éloigne de l'interface car les états  $\Delta_1^\downarrow$  sont évanescents dans le Fe à l'énergie de Fermi. Si le transport est cohérent, ils ne participent donc pas à la conductance, celle-ci étant dominée au point  $\bar{\Gamma}$  par les états  $\Delta_5$  de très faible transmission. Lorsque les interfaces sont orientées dans la direction [001], le Fe couplé au MgO se comporte donc comme un demi-métal. En principe, l'effet magnétorésistif doit être supérieur à 1000% dans le régime asymptotique (à 0 K).

### I - 3.2.6. Jonctions contenant du bcc Co(001) – Rôle des IRS

Ces effets sont liés en premier lieu à la symétrie cristalline des matériaux. On obtiendrait des résultats similaires (quoique légèrement différents) avec une barrière de ZnSe [38], ou avec d'autres électrodes de structure *bcc*. Les JTM contenant du *bcc* Co ou du *bcc* Fe-Co sont intéressantes car elles présentent un effet magnétorésistif encore plus important [50]. Les TDOS résolues en symétrie pour une jonction *bcc* Co/MgO/Co(001) sont représentées sur la figure Fig. I-23. Pour chaque configuration des aimantations, tous les canaux de conduction sont représentés :  $\Delta_i^\uparrow \rightarrow \Delta_i^\uparrow$  et  $\Delta_i^\downarrow \rightarrow \Delta_i^\downarrow$  en configuration P,  $\Delta_i^\uparrow \rightarrow \Delta_i^\downarrow$  et  $\Delta_i^\downarrow \rightarrow \Delta_i^\uparrow$  en configuration AP.

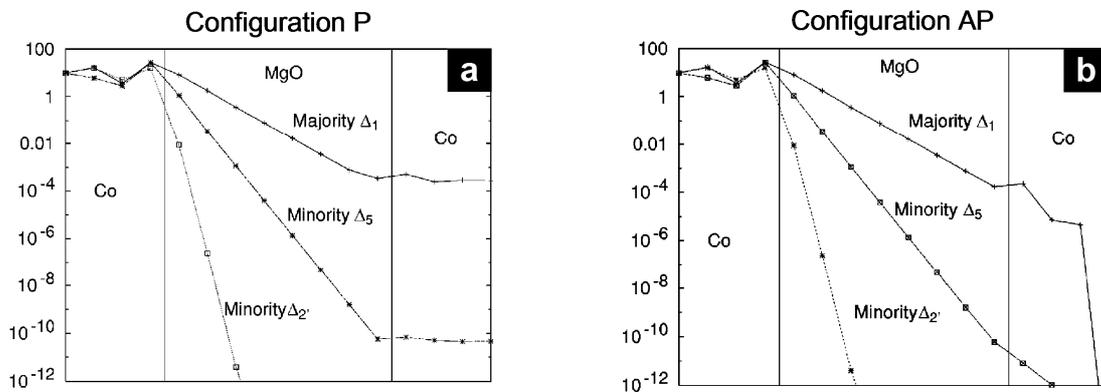


Fig. I-23 – TDOS résolue en symétrie dans un empilement *bcc* Co/MgO(8 MC)/Co(001) pour les canaux à l'énergie de Fermi intervenant (a) en configuration P, (b) en configuration AP. (D'après [50]).

La principale différence avec Fe/MgO/Fe(001) apparaît en configuration AP : les états  $\Delta_1^\downarrow$  et  $\Delta_5^\uparrow$  sont tous deux évanescents dans le Co. La conductance au point  $\bar{\Gamma}$  est donc extrêmement faible. Ceci provient de la structure de bandes particulière du *bcc* Co : seule la bande  $\Delta_1$  est présente au niveau de Fermi pour les spins majoritaires (Fig. I-24).

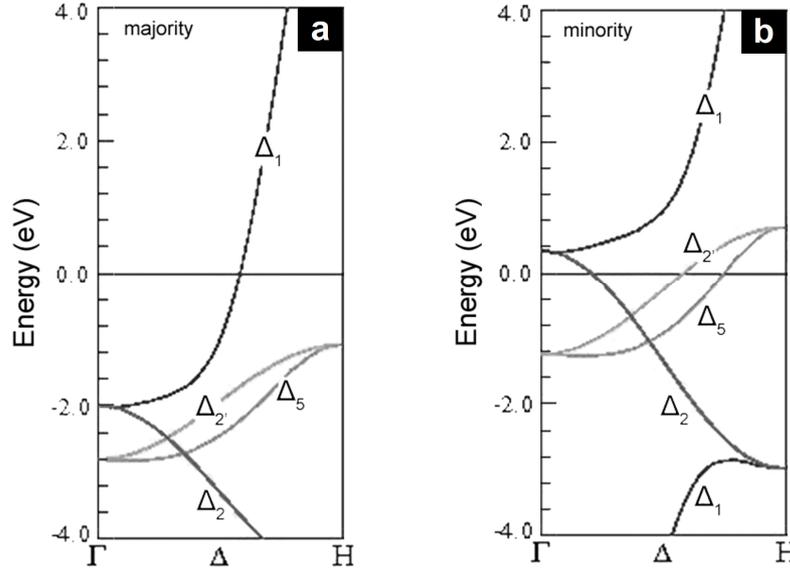


Fig. I-24 – Diagrammes de bandes du *bcc* Co dans la direction  $\Gamma - \Delta - H$  pour les spins (a) majoritaires et (b) minoritaires (calcul Wien2k).

L'examen des canaux de conduction au point  $\bar{\Gamma}$  (états  $\Delta$ ) permet d'illustrer simplement le filtrage en symétrie et de comprendre l'origine de la TMR. L'absence de bande  $\Delta_5^\uparrow$  dans le *bcc* Co est d'ailleurs souvent invoquée pour expliquer que la TMR des jonctions *bcc* Co/MgO/Co est supérieure à celle des jonctions Fe/MgO/Fe. Cependant, cette différence de TMR possède une tout autre origine. Pour Fe/MgO/Fe, nous avons évoqué plus haut le fait qu'en configuration AP, la conductance est concentrée dans un anneau autour du point  $\bar{\Gamma}$  [Fig. I-17 (c) et Fig. I-25 (a)]<sup>1</sup>. Les états qui dominent la conductance AP ne sont donc *pas* les états  $\Delta_5$ , mais des états pour lesquels  $k_{\parallel} \neq 0$ . Ces états n'ont pas systématiquement une symétrie bien définie, mais peuvent être exprimés dans la barrière comme la superposition d'ondes évanescentes caractérisées chacune par un  $g_i$  donné. Lorsque la barrière est épaisse, seules les composantes de  $g_i$  minimal subsistent [48]. Dans le cas du MgO(001), ce sont les états compatibles avec la symétrie  $\Delta_1$ , et non  $\Delta_5$ . Il s'avère que dans le cas de Fe(001), l'IRS donne un poids spectral important à ces états. Wang *et al.* ont montré récemment que c'est parce que l'insertion de Co à l'interface Fe/MgO altère l'IRS (Fig. I-25) que celui-ci permet de renforcer la TMR [51].

<sup>1</sup> Les figures Fig. I-17 (c) et Fig. I-25 (a) représentent la même grandeur  $G_{AP}(k_{\parallel}) = 2G^{\uparrow\downarrow}(k_{\parallel})$  mais ont été obtenues par des méthodes de calcul différentes. Toutes deux présentent cependant comme caractéristique principale l'anneau de conductance autour du point  $\bar{\Gamma}$ .

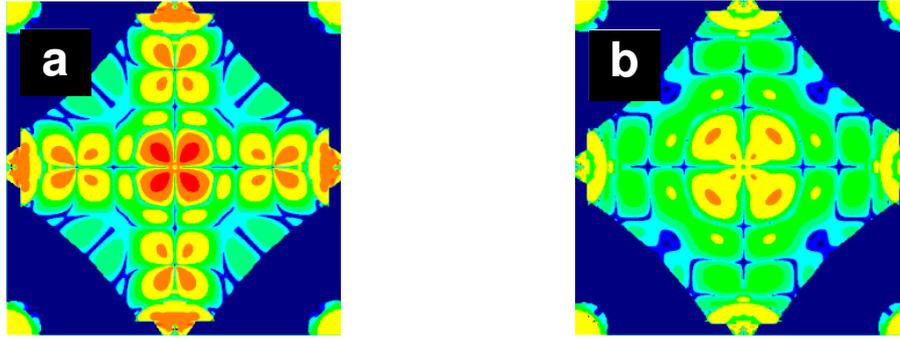


Fig. I-25 – Distribution de la conductance AP dans la première zone de Brillouin pour un empilement (a) Fe/MgO(8 MC)/Fe(001) ; (b) Fe/bcc Co(1 MC)/MgO(8 MC)/Fe(001). Les points chauds dus à l'IRS disparaissent lorsque du Co est présent à l'interface. (D'après [51]).

Remarquons enfin une conséquence importante du filtrage en symétrie. Si l'on se restreint à l'analyse des états  $\Delta$ , la TMR doit augmenter lorsque l'épaisseur de la barrière augmente car le contraste entre les conductances des canaux  $\Delta_1^{\uparrow} \rightarrow \Delta_1^{\uparrow}$  et  $\Delta_5^{\uparrow(\downarrow)} \rightarrow \Delta_5^{\downarrow(\uparrow)}$  augmente. On parvient à la même conclusion si l'on prend en compte la contribution de l'IRS. En effet, les états  $k_{\parallel} \neq 0$  (conductance AP) ont un taux d'atténuation plus élevé que celui des états  $\Delta$  (conductance P). En augmentant l'épaisseur de barrière, le contraste entre les conductances P et AP doit s'accroître, et la TMR augmenter. Ces conclusions sont confirmées par les calculs *ab initio* [41, 42].

### I - 3.3. Résultats expérimentaux

#### I - 3.3.1. Magnétorésistance

La prédiction d'une TMR géante et la faisabilité démontrée des jonctions Fe/MgO/Fe(001) a immédiatement suscité un très vif intérêt. Les premiers résultats expérimentaux ont été obtenus dès 2001 par Bowen *et al.*: 60% à 30 K et 27% à 300 K pour une jonction Fe/MgO/Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>(001) élaborée par pulvérisation cathodique/ablation laser [52]. L'empilement obtenu présentait une bonne épitaxie. L'épitaxie par jets moléculaires (MBE<sup>1</sup>) a permis d'améliorer les caractéristiques structurales et électriques des JTM : en 2003, Faure-Vincent *et al.* rapportent 100% à 80 K et 67% à 300 K pour une jonction Fe/MgO/Fe(001) [53] ; l'année suivante, Yuasa *et al.* rapportent 146% à 20 K et 88% à 300 K [54]. Après optimisation de la croissance, l'amplitude maximale de TMR pour l'empilement Fe/MgO/Fe a été obtenue en 2004 [55] : 180 % à température ambiante et 250 % à 20 K (Fig. I-27). Ces valeurs ont depuis été reproduites par plusieurs groupes, notamment au laboratoire, et semblent être optimales pour ce système [16, 56, 57]. En parallèle, d'importants efforts ont été fournis pour améliorer l'épitaxie par pulvérisation cathodique, procédé utilisé pour la réalisation des jonctions à barrière d'alumine et par ailleurs compatible avec la production à l'échelle industrielle. Parkin *et al.* rapportent en 2004 une TMR de 220% à 300 K et de 300% à basse température avec des jonctions contenant une barrière de MgO et des électrodes de Fe-Co fortement texturées (001) [58]. Actuellement, les TMR les plus élevées atteignent 604% à 300 K (1000% à basse température) pour les JTM Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>B<sub>0.2</sub>/MgO/Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>B<sub>0.2</sub> élaborées par pulvérisation cathodique [59]. En ce qui concerne les JTM élaborées par MBE, 410% ont été obtenus à 300 K et 507% à 20 K avec des jonctions Fe/Co(4 MC)/MgO/Co(4 MC)/Fe, les électrodes de Co étant de structure *bcc* [60].

<sup>1</sup> MBE : molecular beam epitaxy.

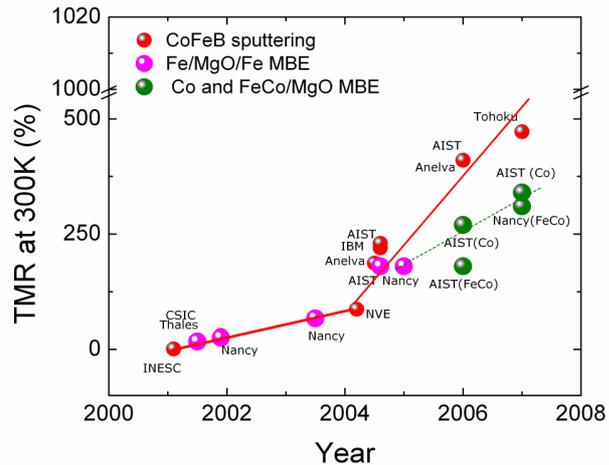


Fig. I-26 – Evolution de la TMR des JTM à barrière de MgO(001).

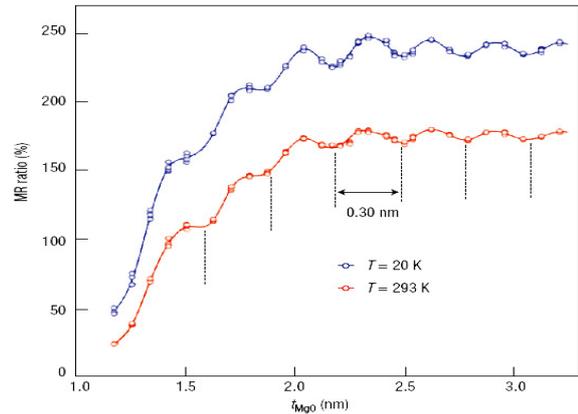


Fig. I-27 – TMR de jonctions Fe/MgO/Fe/IrMn(001) élaborées par MBE en fonction de l'épaisseur de barrière. (D'après [55]).

Les fortes TMR obtenues sont un indice fort, mais non suffisant, en faveur du filtrage en symétrie. Cependant, les mécanismes proposés par Butler *et al.* sont confirmés par trois observations expérimentales. Nous avons déjà évoqué la première : il s'agit des résultats obtenus avec les jonctions à barrière de STO et la contribution importante dans ce cas des états *d*. Les deux autres concernent les jonctions à barrière de MgO(001). Il se trouve que la TMR des JTM Fe/MgO/Fe(001) augmente lorsque l'épaisseur de la barrière augmente (Fig. I-27), ce que ne prévoit pas le modèle des électrons libres. Par ailleurs, un test du filtrage en symétrie a été réalisé par Greullet *et al.*, qui ont montré l'apparition d'états de puits quantique dans des jonctions Fe/Cr/Fe/MgO/Fe(001) [61]. Ces états apparaissent dans la fine couche de Fe présente entre le Cr et le MgO (épaisseur de quelques plans atomiques), et proviennent du fait que le Cr ne possède pas d'états de symétrie  $\Delta_1$  au niveau de Fermi : les états de Bloch qui possèdent cette symétrie sont réfléchis aux interfaces Cr/Fe et Fe/MgO. Ces états de puits apparaissent à des énergies quantifiées et se traduisent donc par des pics de conductance en configuration P.

### I - 3.3.2. Comportement en tension

Les figures Fig. I-28 (a) et (b) présentent respectivement l'évolution de la TMR et celle des conductances dynamiques  $dI/dV$  en fonction de la tension pour une jonction Fe/MgO/Fe(001) élaborée au laboratoire. Ce type de dépendances est obtenu systématiquement. Comme il est courant avec les JTM, la magnétorésistance atteint un maximum en tension nulle. Les variations en tension positive ou négative sont par ailleurs différentes, ce qui traduit l'asymétrie des interfaces, donc les imperfections structurales de l'empilement.

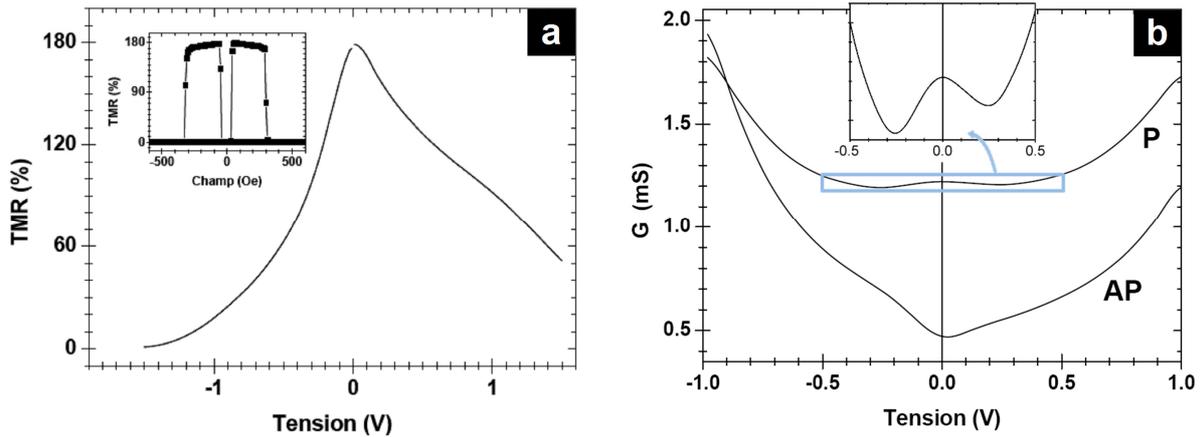


Fig. I-28 – Dépendance en tension (a) de la TMR et (b) des conductances d'une jonction Fe/MgO/Fe/Co(001) élaborée par MBE au laboratoire. Encarts : (a) cycle de résistance en fonction du champ magnétique ; les plateaux de forte résistance correspondent à l'état AP. (b) Conductance P à faible tension exhibant des minima à  $\pm 0.2$  V.

A la différence des conductances de JTM à barrière amorphe, les conductances P et AP présentent ici des caractéristiques marquées, visibles à température ambiante. Comme la contribution des processus inélastiques est affaiblie par la grande cohérence structurale des jonctions, les variations observées sont généralement interprétées en termes de densités d'états des électrodes ou des interfaces. Ainsi en configuration P, deux minima sont mesurés à 0.2 V et -0.2 V. En se basant sur un modèle multi-canal où les états de symétrie  $\Delta$  dominent le transport (régime asymptotique des barrières épaisses), l'augmentation de conductance à faible tension peut être attribuée à la contribution des états  $\Delta_5$  [57]. Le maximum de la bande  $\Delta_5$  étant situé à 0.2 eV au-dessus du niveau de Fermi, ces états ne peuvent effectivement participer au transport qu'à faible tension (Fig. I-29). A ce jour, cette interprétation n'a été validée ni expérimentalement ni théoriquement. Elle repose par ailleurs sur l'hypothèse d'un filtrage en symétrie imparfait : les états  $\Delta_5$  ont en principe un taux d'atténuation important dans le MgO et devraient pouvoir être négligés.

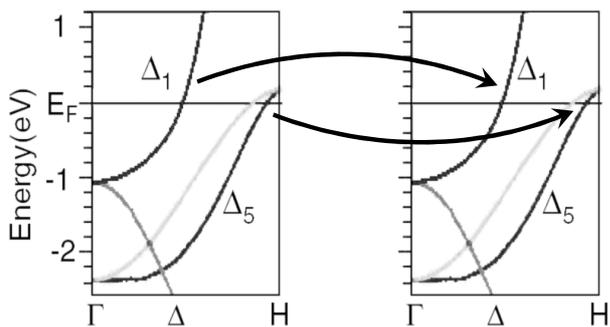


Fig. I-29 – Canaux de conduction supposés se manifester dans la conductance P (spins majoritaires). Le canal  $\Delta_5^\uparrow \rightarrow \Delta_5^\uparrow$  serait responsable du maximum local de conductance à faible tension.

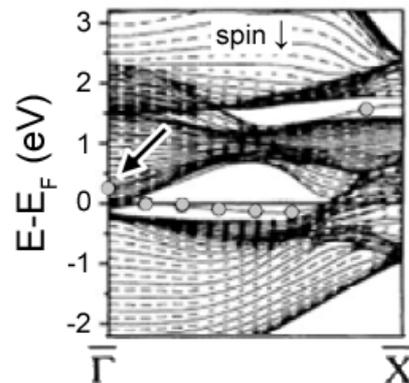


Fig. I-30 – Structure électronique de Fe(001) dans la direction  $\bar{\Gamma} - \bar{X}$  du réseau réciproque de surface ( $\bar{\Gamma}$  correspond à  $k_{||} = 0$ ). Les lignes sont les états de volume. Les cercles correspondent à l'état de surface, présent au niveau de Fermi en  $k_{||} \neq 0$  et au point  $\bar{\Gamma}$  à 0.2 eV (flèche). (D'après [30]).

En ce qui concerne la conductance AP, les manifestations de la diffusion électron-magnon apparaissent pour des tensions inférieures à 0.1 V (en valeur absolue). Ceci n'apparaît pas sur la figure Fig. I-28 (b), mais a été mis en évidence par des mesures à basse température [62].

La contribution des magnons explique notamment la diminution de TMR lorsque la température augmente [16]. Mis à part cette contribution, la principale singularité de la conductance AP est une augmentation franche vers  $\pm 0.2$  V, très marquée en tension négative. Cette caractéristique détériore la TMR, et son asymétrie provoque en retour l'asymétrie de la TMR. Plusieurs interprétations ont été avancées. Selon Ando *et al.*, il s'agirait d'une contribution parasite induite par la présence de nombreuses dislocations à l'interface Fe/MgO [62]. Selon Tiusan *et al.*, l'augmentation soudaine de conductance correspondrait à l'activation de l'état de résonance interfaciale [63]. Nous avons vu qu'en principe, l'IRS est la contribution dominante en configuration AP, et se manifeste par des points chauds en  $k_{//} \neq 0$ . Les distributions de conductance que nous avons montrées jusqu'ici concernent les états présents au niveau de Fermi. Or la situation est différente lorsqu'on applique une tension  $V$  car les électrons transmis sondent alors dans la contre-électrode les états vides dont l'énergie est comprise dans la gamme  $[E_F; E_F + eV]$ . Il se trouve justement que l'IRS disperse et rejoint le point  $\bar{\Gamma}$  à 0.2 eV au-dessus du niveau de Fermi (point indiqué par une flèche sur la figure Fig. I-30). Etant alors de symétrie  $\Delta_1$ , il autoriserait l'ouverture d'un canal de forte transmission (cf. aussi Fig. I-10).

### I - 3.3.3. Couplage magnétique par effet tunnel

Les jonctions Fe/MgO/Fe(001) présentent également un comportement magnétique très particulier lorsque l'épaisseur de barrière est inférieure à 3 MC : les aimantations des électrodes sont naturellement antiparallèles, alors qu'aucun champ magnétique n'est appliqué. Il s'agit d'un couplage (IEC<sup>1</sup>) antiferromagnétique par effet tunnel, prédit par Slonczewski dans le cadre simple du modèle des électrons libres [4], et dont la théorie a été étendue par Bruno *et al.* [64].

Ce couplage a été mis en évidence pour la première fois dans des jonctions tunnel Fe/MgO/Fe/Co [65]. Le Co sert ici à durcir la couche de Fe supérieure, la bicouche Fe/Co possédant ainsi un champ coercitif unique supérieur à celui de la couche de Fe inférieure. Le cycle d'hystérésis magnétique d'une telle jonction est représenté sur la figure Fig. I-31.

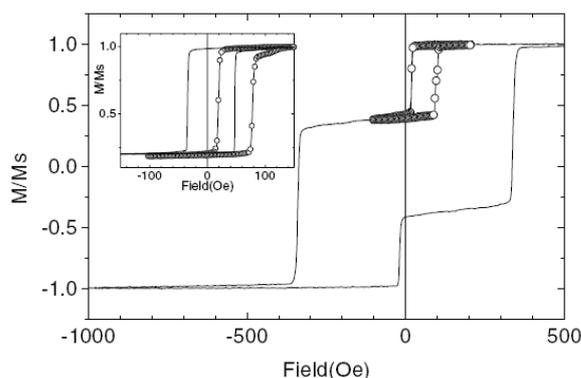


Fig. I-31 – Cycle d'hystérésis d'une jonction Fe/MgO(0.5 nm)/Fe/Co (champ appliqué dans l'axe facile [100]Fe). Le décalage du cycle mineur met en évidence le couplage. Encart : cycles mineurs pour deux épaisseurs différentes de MgO, 0.63 nm (trait) et 0.5 nm (cercles).

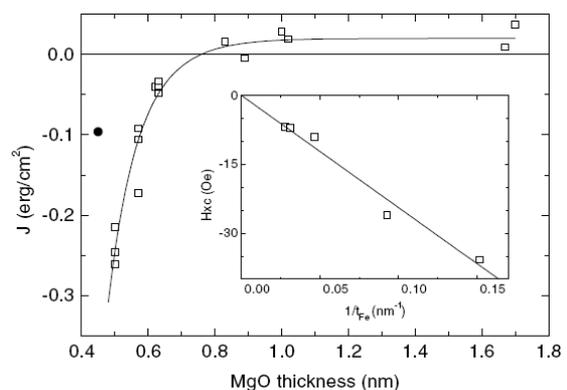


Fig. I-32 – Intensité du couplage en fonction de l'épaisseur de la barrière tunnel. Lorsque l'épaisseur est inférieure à 0.5 nm, la barrière n'est pas parfaitement continue : un couplage direct s'ajoute et réduit la valeur de  $|J|$ . Encart : variation du champ d'échange en fonction de l'épaisseur de la couche douce.

<sup>1</sup> IEC : interlayer exchange coupling.

Lorsque le champ  $H$  excède 400 Oe, l'aimantation des couches Fe/Co et Fe est saturée dans le sens du champ : l'aimantation totale est maximale ( $M/M_S = 1$ ). Lorsque le champ est réduit à une valeur  $H_s^-$  (20 Oe), seule l'aimantation de la couche douce (Fe) se retourne. L'aimantation totale est donc plus faible ( $M/M_S = 0.3$ ). Si maintenant le champ est augmenté jusqu'à une valeur  $H_s^+$  (80 Oe), la structure retrouve son état saturé. La différence  $H_s^+ - H_s^-$  provient de l'hystérésis naturelle du Fe. En l'absence de tout couplage, le centre  $H_{ex} = (H_s^+ + H_s^-)/2$  de ce cycle mineur doit être égal à zéro, comme pour une couche de Fe unique. Si les aimantations tendent à s'aligner en parallèle, le champ doit vaincre le couplage ferromagnétique pour retourner la couche douce :  $H_{ex}$  est alors négatif. Enfin s'il existe un couplage antiferromagnétique,  $H_{ex}$  est positif. C'est ce cas de figure qui est observé. Le durcissement magnétique de la couche supérieure permet de garantir que son aimantation ne soit pas déstabilisée (par couplage) lorsque l'aimantation de la couche inférieure se retourne. Il faut donc que son champ coercitif soit grand devant  $H_{ex}$ .

Le couplage a donc l'effet d'un champ supplémentaire.  $M$  étant l'aimantation de la couche douce, l'énergie d'interaction vaut :

$$E_{ex} = |H_{ex}M| \quad (I-20)$$

Si le couplage provient d'une interaction à l'interface Fe/MgO, alors l'énergie d'interaction exprimée par unité de surface s'exprime ( $t$  est l'épaisseur de la couche douce,  $M_V$  son aimantation par unité de volume) :

$$|J| = |H_{ex}M_V t| \quad (I-21)$$

Par convention,  $J$  est négatif pour un couplage antiferromagnétique et positif pour un couplage ferromagnétique. L'encart de la figure Fig. I-32 montre que cette relation est effectivement respectée. Par ailleurs,  $|J|$  diminue très rapidement lorsque l'épaisseur de MgO augmente, ce qui est la signature d'un couplage par effet tunnel. Aux fortes épaisseurs de MgO, le faible couplage ferromagnétique observé est attribué à l'effet peau d'orange dû à la rugosité inévitable des interfaces.

Cet IEC par effet tunnel peut être mis à profit pour coupler deux couches de Fe dans une jonction simple Fe/MgO/Fe(001). Si les aimantations sont antiparallèles en champ nul, il s'agit d'un antiferromagnétique artificiel (AAF<sup>1</sup>) [16].

Bien que le modèle de Slonczewski permette de reproduire les données expérimentales, ce modèle n'est valable qu'à la limite des fortes épaisseurs barrières. Or le modèle des électrons libres généralisé pour une épaisseur quelconque prévoit un couplage ferromagnétique, en accord avec les calculs *ab initio* pour l'empilement Fe/MgO/Fe. Un effet tunnel résonnant au voisinage du niveau de Fermi pourrait cependant expliquer le signe observé [66] ; c'est pourquoi le rôle de l'IRS peut être suspecté [16]. L'influence de défauts aux interfaces ou dans la barrière a également été avancée [66, 67]. Comme peu de données ont été publiées sur le sujet, sa compréhension actuelle demeure limitée.

### I - 3.4. Contexte de la thèse

Malgré les nombreux succès obtenus avec les JTM à barrière de MgO(001), plusieurs observations expérimentales sont encore mal comprises. Tout d'abord, l'oscillation de TMR des jonctions Fe/MgO/Fe(001) en fonction de l'épaisseur de barrière (Fig. I-27) n'a

---

<sup>1</sup> AAF : *artificial antiferromagnet*.

actuellement aucune justification théorique [55, 68]. D'autre part, la TMR des jonctions Fe/MgO/Fe(001) est environ trente fois plus faible que la valeur prédite. Afin de l'expliquer, les imperfections structurales/chimiques ont été logiquement mises en cause.

Meyerheim *et al.* ont interprété leurs résultats de diffraction de rayons X de surface par la présence d'oxygène en surplus à l'interface Fe/MgO [69]. Ainsi, la croissance de MgO sur Fe(001) conduirait à une oxydation de la couche interfaciale qui serait alors composée de FeO<sub>x</sub> sub-stœchiométrique. De nombreux calculs ont par la suite confirmé que l'oxygène interfacial devrait réduire la TMR d'un ordre de grandeur et pour cette raison, cette interprétation semble largement acceptée [70, 71]. Cependant, la présence d'oxygène à l'interface demeure controversée, plusieurs groupes ayant démontré son absence [72-75]. Par ailleurs, des calculs *ab initio* prédisent une très faible interaction entre le Fe et le MgO [43]. Il semble donc que la présence de FeO<sub>x</sub> à l'interface ne soit pas spécifique au système Fe/MgO, mais dépende des conditions de croissance. Comme les caractérisations structurales/chimiques et les résultats de transport sont généralement obtenus sur des échantillons différents, leur corrélation est difficile à analyser. Le seul fait expérimental avéré à ce jour est que les JTM qui présentent les plus fortes TMR (180% à 300 K, 250% à 20 K) ne présentent aucune oxydation à l'interface [74, 75]. Une étude signale également que l'oxygène interfacial pourrait favoriser un couplage antiferromagnétique [76].

La présence éventuelle de lacunes d'oxygène dans la barrière a également été envisagée. De telles lacunes ont été mises en évidence dans du MgO texturé (001) déposé sur GaAs/Fe(001) [77] et dans du MgO directement épitaxié sur GaAs(001) [78]. Bien que leur présence dans le MgO déposé sur MgO/Fe(001) n'ait pas encore été démontrée, elle est fortement suspectée. Les lacunes permettraient de compenser la déformation du MgO, contraint en compression sur Fe(001). Leur effet négatif sur la TMR a été démontré par des travaux théoriques [79], et leur présence pourrait expliquer le signe de l'IEC [67].

Des défauts topologiques sont également présents dans les empilements réels. Il s'agit des dislocations à l'interface Fe/MgO, qui résultent du désaccord paramétrique entre les deux matériaux [39, 80]. Les dislocations forment un réseau dont la période est de quelques nanomètres seulement, et ont donc potentiellement un effet sur le transport. Leur influence sur la TMR et le comportement en tension n'a pas été étudié à ce jour.

Les questionnements sur l'amplitude de la TMR s'étendent aux systèmes autres que Fe/MgO/Fe(001). Ainsi, les jonctions Fe<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>/MgO/Fe(001) présentent une TMR identique [81], alors qu'un effet bien plus fort est attendu [50]. Les effets géants obtenus avec les alliages Fe-Co-B résistent également aux interprétations. Le MgO déposé sur ces alliages amorphes possède une texture (001). Un recuit permet de recristalliser les électrodes et de former des zones de *bcc* Fe-Co à l'interface, le bore jouant un rôle essentiel dans ce processus [82]. Ces jonctions sont donc comparables à des jonctions Fe-Co/MgO/Fe-Co épitaxiées. Les TMR très élevées des jonctions contenant du Fe-Co-B sont cependant surprenantes car la barrière présente de nombreux défauts (joints de grains), et car la présence de bore aux interfaces ou dans la barrière est censée altérer considérablement la TMR [28, 83]. Or expérimentalement, il a été montré que le bore ségrège effectivement aux interfaces [82, 84]. D'un point de vue théorique, le bore interfacial a un effet identique à celui de l'oxygène [70, 83].

Ces questions constituent le point de départ de ce travail de thèse, consacré à l'étude de jonctions élaborées par MBE. Ainsi, le chapitre suivant est dédié à l'étude de l'oxygène et de ses effets lorsqu'il est présent à l'interface Fe/MgO. Nous cherchons à vérifier les phénomènes censés altérer la magnétorésistance et tentons de quantifier leur importance,

supposée en principe essentielle. Dans une certaine mesure, les résultats présentés peuvent être étendus au rôle du bore dans les jonctions contenant des électrodes de Fe-Co-B.

Le chapitre III concerne l'étude des défauts dus au désaccord paramétrique entre le Fe et le MgO, en particulier les dislocations. Nous montrons que le remplacement du Fe par des alliages Fe-V permet de moduler leur densité et influence fortement la TMR en améliorant l'efficacité de filtrage en symétrie du MgO.

Dans le chapitre IV, nous étudions le comportement en tension des jonctions contenant des électrodes de Fe-V ou de Fe-Co. Des résultats nouveaux concernant la TMR des JTM à électrodes de Fe-Co sont présentés, qui permettent de tester l'interprétation actuelle des dépendances en tension. Notre analyse repose sur une discussion détaillée de la structure électronique de ces alliages.

Enfin, le dernier chapitre concerne l'étude du Fe et des alliages Fe-V et Fe-Co par photoémission résolue en spin. Nous nous concentrons sur les propriétés des bandes  $\Delta$  pour des surfaces (001) libres ou recouvertes de MgO et insistons sur les caractéristiques qui ont une influence sur le transport.



## **II – EFFETS DE L’OXYGENE A L’INTERFACE FE/MGO SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT DES JONCTIONS TUNNEL**

### **II - 1. INTRODUCTION**

Ce chapitre concerne l’étude de jonctions Fe/MgO/Fe(001) dont une interface est dopée de façon contrôlée avec de l’oxygène. L’effet d’une oxydation interfaciale a été étudié par plusieurs auteurs d’un point de vue théorique. Elle est supposée avoir une influence négative très forte sur la TMR et une signature particulière sur les dépendances en tension. Le mécanisme sous-jacent, qui est le confinement de la DOS à l’interface pour les états de symétrie  $\Delta_1$ , est très général et concerne d’autres systèmes comme le bore à l’interface Fe-Co/MgO. Le travail présenté ici consiste à élaborer un système modèle Fe/O/MgO/Fe(001) et à vérifier l’effet supposé de l’oxygène et son importance. Ce travail a fait l’objet de trois publications [85-87].

Une première section concerne l’élaboration des échantillons, et présente en particulier une étude détaillée de l’adsorption d’O<sub>2</sub> sur Fe(001). Nous étudions ensuite les interfaces Fe/MgO et Fe/O/MgO à l’aide de différentes caractérisations complémentaires. La dernière partie concerne l’influence de l’oxygène interfacial sur le transport tunnel.

### **II - 2. ELABORATION ET CARACTERISATION DE LA COUCHE FE-O DE SURFACE**

#### **II - 2.1. Etude bibliographique de l’adsorption d’O<sub>2</sub> sur Fe(001)**

##### **II - 2.1.1. Cinétique d’adsorption**

De manière générale, la réaction du dioxygène avec une surface métallique se fait en trois étapes : chimisorption dissociative, oxydation rapide de la surface, puis croissance lente de l’oxyde massif. L’oxydation de la surface Fe(001) semble obéir à cette séquence.

La figure Fig. II-1 (a) illustre ainsi l’évolution typique du signal Auger ( $I_O/I_{Fe}$ ) mesuré lors d’un dépôt à température ambiante [88]. Des cinétiques similaires sont obtenues par ellipsométrie [89], ou en mesurant l’aire du pic O 1s par XPS [90-93]. Comme les épaisseurs d’oxyde mises en jeu sont faibles, l’absorption des électrons excités est généralement négligée ; en première approximation le signal Auger ou XPS est donc proportionnel à la quantité d’oxygène en surface. La vitesse d’adsorption dérivée des courbes obtenues donne accès au coefficient de collage des molécules incidentes, à un facteur de proportionnalité près [Fig. II-1 (c)]. Par définition, un coefficient de collage égal à 1 signifie que toute molécule incidente est adsorbée. Sur la figure Fig. II-1 (a) trois régimes numérotés en chiffres romains sont identifiés. Nous les discuterons successivement par la suite.

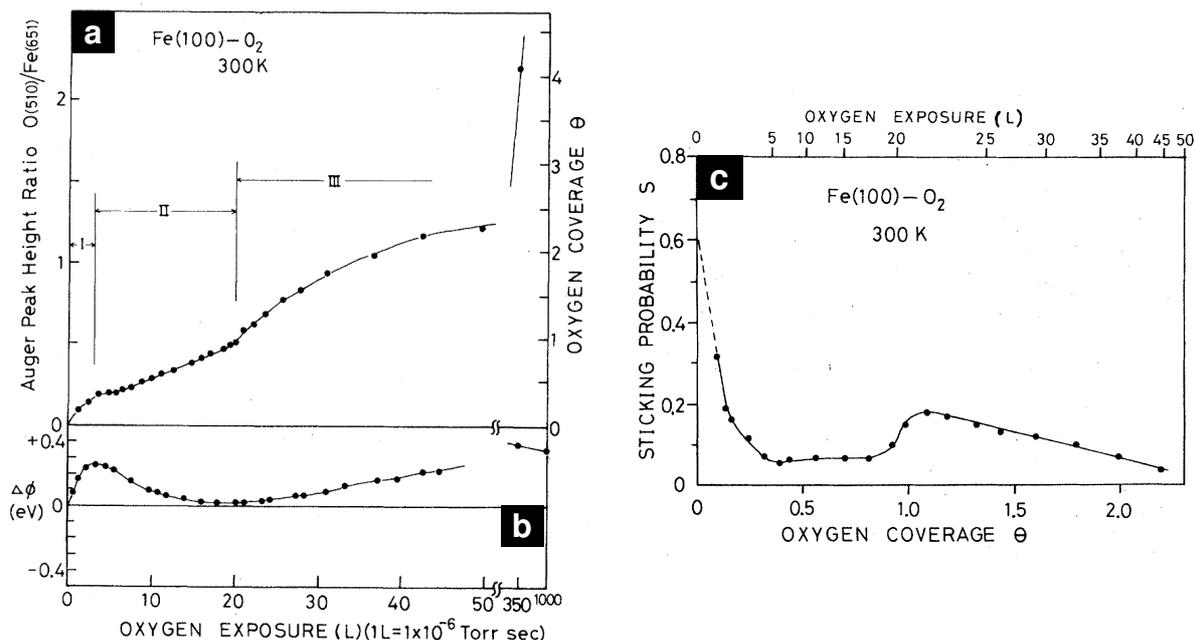


Fig. II-1 – (a) Variation du signal Auger (rapport des hauteurs de pic O/Fe) en fonction de la dose d'exposition à l'oxygène (adsorption à 300 K). (b) Variation du travail de sortie. (c) Coefficient de collage dérivé du signal Auger. (D'après [88]).

### II - 2.1.2. Composition chimique en surface

Etant donné que la plupart des travaux sur le système  $Fe(001)/O_2$  rapportent l'utilisation de techniques spectroscopiques (XPS, UPS, Auger, EELS), l'état d'oxydation du Fe au cours des différentes phases de l'adsorption est particulièrement bien connu. Rappelons que les différents oxydes de fer et degrés d'oxydation correspondants sont  $FeO$  ( $Fe^{2+}$ ),  $\alpha-Fe_2O_3$  et  $\gamma-Fe_2O_3$  ( $Fe^{3+}$ ) ainsi que  $Fe_3O_4$  ( $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$  selon le site). La plupart des études sur l'adsorption s'accordent sur l'apparition de  $Fe^{2+}$  dans un premier temps (régimes I et II) [88, 91-95], suivie de la formation d'une phase plus complexe dans laquelle les espèces  $Fe^0$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  sont décelées (régime III). Cette phase est généralement attribuée à un mélange de  $FeO_x$  et de  $Fe_2O_3$  [88, 93, 95], ou bien à du  $Fe_3O_4$  par certains auteurs [96]. A titre d'illustration, la figure Fig. II-2 (a) montre la déconvolution d'un spectre XPS à partir des spectres caractéristiques de  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$  massifs. Ce traitement permet d'extraire le poids respectif des trois espèces. La proportion de  $FeO$  est représentée sur la figure Fig. II-2 (b) en fonction de la quantité d'oxygène adsorbée.

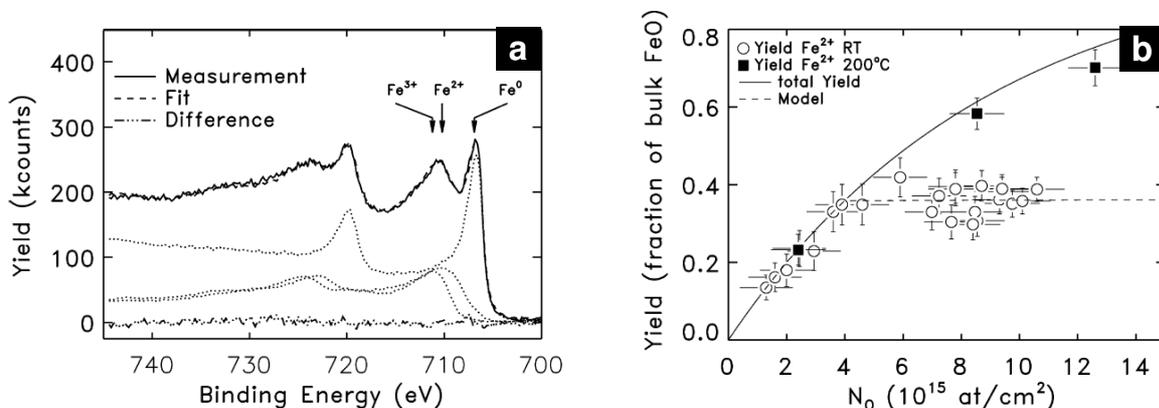


Fig. II-2 – (a) Reconstruction du spectre XPS d'une surface  $Fe(001)$  oxydée (pointillés : contributions de  $Fe$ ,  $FeO$  et  $Fe_2O_3$ ). (b) Proportion du signal XPS due au  $FeO$ . Le trait plein indique les valeurs attendues si la

couche est constituée entièrement de FeO. Le trait pointillé correspond à une bicouche FeO/FeO<sub>x</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cf. texte). Les points expérimentaux obtenus pour un dépôt à 300 K et 473 K sont représentés par les cercles et les carrés, respectivement. (D'après [93]).

Un recuit post-croissance conduit à la formation d'une couche homogène de type FeO [Fig. II-2 (b)]. La température nécessaire à cette transition varie entre 470 K [93] et 870 K [88] suivant les auteurs.

### II - 2.1.3. Un système modèle aux fortes épaisseurs d'oxyde

Au commencement de la phase III, une couche d'oxyde recouvre donc la surface. Elle constitue une barrière à la formation d'un oxyde plus épais en écrantant l'interaction entre l'oxygène adsorbé en surface et la couche de Fe. Leibbrandt *et al.* ont montré que la croissance se poursuit alors selon le mécanisme de Fromhold-Cook (FC) [89].

Selon la théorie FC des courants couplés [97, 98], la réaction entre le métal et l'oxygène nécessite simultanément la migration de cations métalliques et un transport d'électrons vers la surface, le courant électrique net à travers l'oxyde étant nul. Si la pression d'oxygène est suffisamment élevée, l'un des deux mécanismes limite la cinétique. Il s'établit alors une différence de potentiel de part et d'autre de la couche d'oxyde qui permet de satisfaire la condition d'un courant total nul à l'équilibre. Dans le cas de l'oxydation de la surface Fe(001), c'est le transport ionique qui constitue le facteur limitant. Leibbrandt *et al.* ont clairement démontré que le Fe est en l'occurrence la seule espèce migrante (l'oxygène reste en surface). Si le déplacement des cations a lieu par sauts (*hopping*), le transport des électrons procède quant à lui soit par effet tunnel, soit par émission thermo-ionique, cette dernière étant négligeable en-dessous de 425 K. La figure Fig. II-3 illustre le profil de potentiel qui régit le transport électronique dans le système métal/oxyde/oxygène, ainsi que les différents paramètres qui conditionnent la réaction.

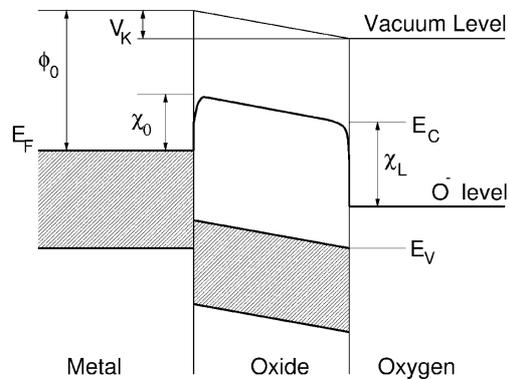


Fig. II-3 – Diagramme d'énergie pour les électrons dans le système métal/oxyde/oxygène.  $E_F$  désigne le niveau de Fermi dans le métal.  $\Phi_0$  désigne le travail de sortie du métal.  $E_V$  et  $E_C$  sont les énergies associées respectivement au maximum de la bande de valence et au bas de la bande de conduction dans l'oxyde.  $\chi_0$  et  $\chi_L$  sont les paramètres régissant le transport tunnel et l'émission thermo-ionique. Un potentiel  $V_K$  est établi à l'interface oxyde/oxygène pour assurer l'équilibre des courants dans le système. Il est positif (négatif) si la réaction est limitée par le transport électronique (ionique). (D'après [89]).

Conformément aux prédictions de la théorie FC, l'oxydation à basse température (< 425 K) prend fin lorsque le courant tunnel à travers l'oxyde devient négligeable. L'accord entre les observations et le modèle FC est particulièrement bon dans le cas où l'oxyde est une phase homogène de type FeO (obtenue par recuit) ; la saturation apparaît alors pour une épaisseur d'oxyde d'environ 3.2 nm. Roosendaal *et al.* ont démontré que la présence de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à une saturation beaucoup plus précoce [99].

#### II - 2.1.4. Stades initiaux de la réaction : hypothèse d'un précurseur mobile

*Régime I* – Un fait bien établi est que le premier régime correspond à une phase de chimisorption dissociative [88, 91, 92, 94, 100]. Comme à ce stade les énergies de liaisons du Fe et de l'oxygène ne sont pas modifiées, la couche ne constitue pas un oxyde à proprement parler.

Ce régime est caractérisé par un coefficient de collage proche de l'unité [88, 91, 94]. Afin d'expliquer cette observation, Simmons et Dwyer [94] ont proposé que l'oxygène *moléculaire* adsorbé constitue une espèce très mobile, qui aurait par conséquent une grande probabilité de trouver un site d'adsorption disponible sur la surface. Ce précurseur se déplacerait jusqu'à atteindre un site favorable à sa dissociation et initierait le processus de chimisorption à chaque stade du dépôt, c'est-à-dire sur la surface de Fe(001) initiale comme sur les couches formées par la suite. Jusqu'à maintenant, aucune expérience n'a démontré ou infirmé sans ambiguïté l'existence d'un tel précurseur. Il est donc supposé être présent en quantités non détectables par les techniques spectroscopiques conventionnelles (son taux d'occupation serait donc inférieur à 2-3% de la surface).

Récemment, Błoński *et al.* ont étudié d'un point de vue théorique la dissociation d'O<sub>2</sub> sur la surface Fe(001) propre ou partiellement recouverte [101]. Leurs résultats sont interprétés par l'existence possible d'un précurseur moléculaire, mais dans une plage de recouvrements réduite allant de 0.2 MC à 0.7 MC, la principale conclusion de leur étude étant que la chimisorption dissociative est un processus très direct car non activé thermiquement.

*Régime II* – Le deuxième régime correspond quant à lui à la formation de liaisons caractéristiques de l'oxyde FeO, ou en d'autres termes à la constitution d'un oxyde 2D [88, 91, 92, 94]. L'oxygène s'incorporerait alors dans le plan de Fe superficiel [88]. Un point remarquable est que la couverture en oxygène correspondant à la transition I-II ne fait pas l'objet d'un consensus clair. Elle serait égale à 0.5 MC [88, 91, 92, 94] ou 1 MC [100, 102, 103].

#### II - 2.1.5. Transition désordre/ordre induite par recuit

L'oxygène adsorbé forme une couche désordonnée. Selon Brundle [91], la comparaison des coefficients de collage à 80 K et 300 K suggère que l'ordre à courte distance dans la couche d'oxygène varie avec la température et joue un rôle significatif dans la cinétique d'adsorption. A température ambiante, la couche adsorbée présenterait ainsi un ordre plus élevé, stabilisé par les interactions répulsives entre atomes d'oxygène et favorisé par leur plus grande mobilité. Toutefois, les clichés RHEED [90] et LEED [92, 94] obtenus pendant l'adsorption présentent systématiquement une augmentation du fond diffus, ce qui indique que même à température ambiante l'oxygène forme une couche peu ordonnée.

Grâce à des mesures HR-EELS, Lu *et al.* ont étudié la nature de ce désordre en identifiant les différents sites de la surface occupés par l'oxygène [100]. Leurs résultats sont rapportés sur la figure Fig. II-4 (a). Les spectres exhibent un pic de perte d'énergie à 424 cm<sup>-1</sup>, un épaulement à 520 cm<sup>-1</sup> et un pic à 650 cm<sup>-1</sup>. Ces trois pics sont dus à l'excitation de modes de vibration correspondant à des atomes d'oxygène situés respectivement en sites *hollow*, *bridge*, et *on-top* (ces trois configurations sont schématisées sur la figure). Il apparaît nettement que l'oxygène peuple initialement les sites *hollow*, puis, pour des taux de recouvrement supérieurs, les sites *bridge* et *on-top*<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Selon Lu *et al.*, le pic à 650 cm<sup>-1</sup> pourrait également correspondre à de l'oxygène moléculaire. Le précurseur serait donc présent en grande concentration, ce qui contredit la plupart des résultats disponibles. Au

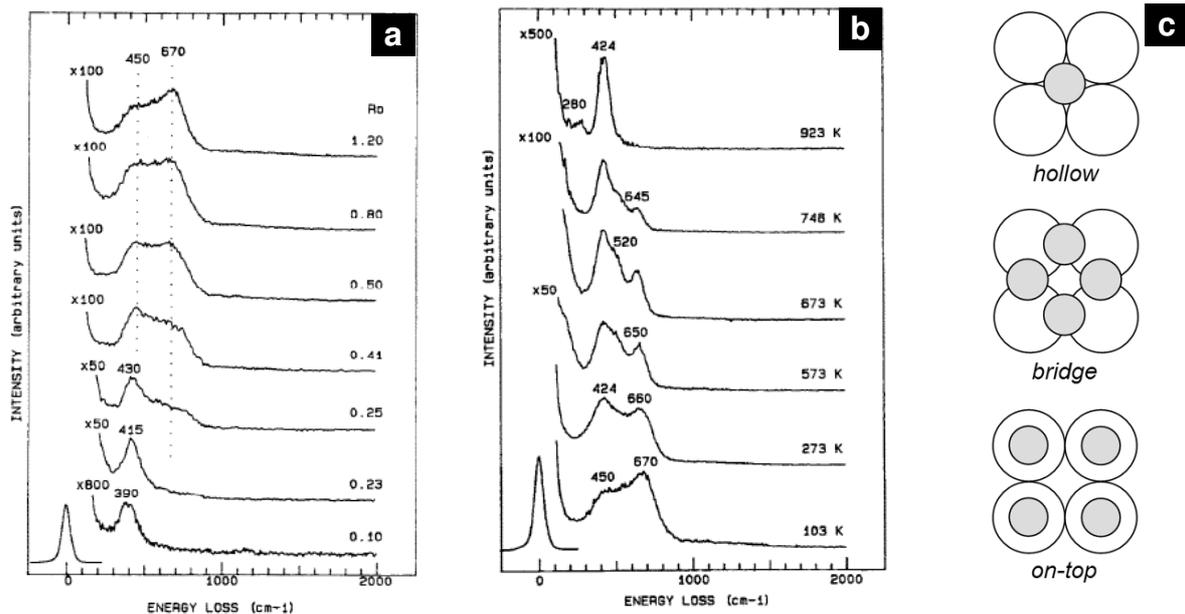


Fig. II-4 – (a) Spectres HR-EELS obtenus sur une couche Fe(001) oxydée, pour différents taux de couverture en oxygène (adsorption à 103 K). La quantité d'oxygène est indiquée par le rapport des hauteurs de pics Auger O/Fe (1 MC d'oxygène correspondrait selon nous à un rapport de 0.35). (b) Spectres obtenus lors du recuit de la couche à différentes températures. Les pics à 424  $\text{cm}^{-1}$ , 520  $\text{cm}^{-1}$  et 650  $\text{cm}^{-1}$  traduisent la présence d'oxygène en sites hollow, bridge et on-top, respectivement. (c) Schéma représentant ces trois sites sur une maille carrée. (D'après [100])

Nous avons vu plus haut qu'aux fortes couvertures en oxygène (régime III) un recuit permet d'obtenir une couche de FeO homogène. La quantité d'oxygène en surface ne varie pas lors du recuit [93], signe que la couche d'oxyde constitue une barrière à la diffusion de l'oxygène. La situation est différente aux faibles couvertures.

Plusieurs observations indiquent qu'un recuit à une température de l'ordre de 900 K induit une transition structurale de la couche adsorbée. Ainsi, les clichés LEED peu contrastés font place à des clichés caractéristiques d'une reconstruction  $p(1 \times 1)$  (i.e. un atome d'oxygène par maille du réseau de surface) [103], tandis que les mesures HR-EELS montrent un dépeuplement progressif des sites *bridge* et *on-top*, au profit des sites interstitiels *hollow* [Fig. II-4 (b)]. A la différence des couches exposées à de fortes doses d' $\text{O}_2$ , la quantité d'oxygène varie au cours du recuit. Lu *et al.* ont montré qu'un équilibre de diffusion/ségrégation s'instaure, et conduit à l'obtention d'un recouvrement final (certainement 1 MC) indépendant de la quantité initiale d'oxygène [100].

L'arrangement atomique de la structure Fe/ $p(1 \times 1)$ -O a été déterminé expérimentalement par Legg *et al.* grâce à la simulation de caractéristiques  $I(V)$ -LEED [103], puis étudié d'un point de vue théorique par Chubb *et al.* [104]. Une particularité notable de ce système est la relaxation importante du plan de surface, de l'ordre de 10-20% par rapport à la distance interréticulaire du massif (Fig. II-5), pouvant notamment induire des modifications importantes du magnétisme de surface [104]. Plusieurs études ont mis en évidence les propriétés électroniques, magnétiques et structurales particulières de la surface Fe(001)/ $p(1 \times 1)$ -O. La couche  $p(1 \times 1)$ -O présente en particulier des propriétés de surfactant lors de la croissance de Fe, Co et Ni [105-107].

vu de la littérature et par anticipation sur nos résultats, ce pic traduit bien la présence d'oxygène sur les sites *on-top*, et signale donc la formation de FeO dans le second régime d'adsorption.

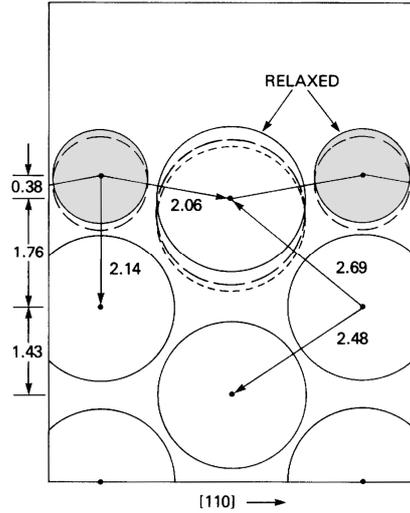


Fig. II-5 – Géométrie de la couche  $Fe/p(1 \times 1)-O$  simulée par Chubb et al. [104] (traits pleins) et par Legg et al. [103] (pointillés longs). Pointillés courts : structure non relaxée. Les valeurs sont les distances interatomiques exprimées en Angströms. Les cercles gris (blancs) représentent les atomes d'oxygène (de fer). (D'après [104]).

### II - 2.1.6. Questions en suspens et cadre de notre étude

Il apparaît que l'adsorption d' $O_2$  sur  $Fe(001)$  est une réaction complexe faisant intervenir différents mécanismes et différents produits (dont certains font encore l'objet de spéculations) et dans laquelle l'ordre structural joue un rôle important. Ainsi, les premiers stades de l'adsorption n'ont pas été totalement élucidés. Des résultats contradictoires ont été publiés en ce qui concerne la structure cristallographique de la couche adsorbée et les quantités d'oxygène déposées, principalement pour la raison suivante.

L'adsorption d' $O_2$  est extrêmement sensible à la présence de contaminants sur la surface. Or la préparation d'une surface de  $Fe(001)$  propre est une opération délicate. Plusieurs groupes ont relevé l'apparition d'une reconstruction  $c(2 \times 2)$  qu'ils ont attribuée à l'oxygène [92, 94]. Cependant, il s'est avéré par la suite que cette surstructure est due en réalité à la présence de carbone, présent sur la surface initiale ou introduit involontairement en même temps que l'oxygène [103]. La figure Fig. II-6 illustre la différence entre les cinétiques d'adsorption obtenues au laboratoire sur une surface  $Fe(001)$  propre et sur une surface contaminée par du carbone.

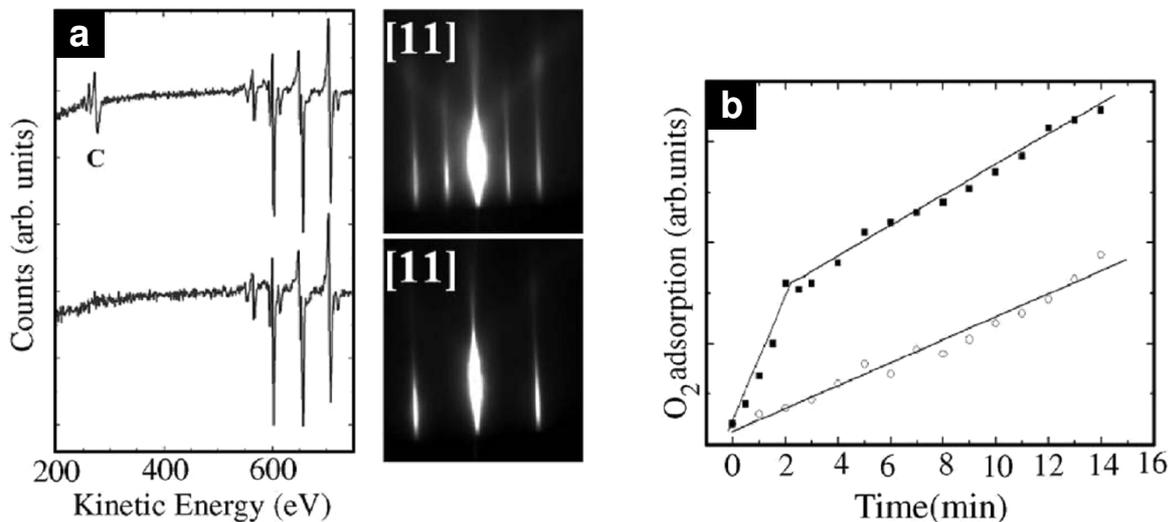


Fig. II-6 – (a) Spectres XPS obtenus sur une surface Fe(001) contaminée par du carbone (en haut) et sur une surface propre (en bas), et clichés RHEED correspondants dans l'azimut  $[110]Fe$ . Pour la surface contaminée, les raies additionnelles indiquent une reconstruction  $c(2 \times 2)$ . (b) Evolution de l'aire du pic  $O 1s$  lors de l'adsorption d' $O_2$  à température ambiante sur les surfaces Fe(001) (carrés pleins) et Fe(001)/ $c(2 \times 2)$ -C (cercles). (D'après [75]).

Cette difficulté expérimentale a eu nécessairement des conséquences sur l'interprétation des observations. En particulier, les scénarios – généralement admis – faisant intervenir un précurseur mobile intègrent à part entière la formation d'une structure  $c(2 \times 2)$ -O [91, 94]. De même, il a été déduit de l'apparition de la reconstruction  $c(2 \times 2)$  une couverture en oxygène voisine de 0.5 MC. *A priori*, ces conclusions sont donc sujettes à caution.

Les travaux que nous rapportons par la suite n'ont pas pour objectif principal l'étude des mécanismes de l'adsorption. Toutefois, nous avons souhaité réaliser une caractérisation poussée des surfaces Fe(001) exposées à l'oxygène, afin premièrement d'obtenir un procédé d'élaboration reproductible et contrôlé, et deuxièmement, de permettre une interprétation correcte des résultats de transport dans les JTM Fe/O/MgO/Fe(001). Comme il s'agit de doper l'interface Fe/MgO en oxygène sur 1-2 MC, nous avons concentré notre étude sur les deux premiers régimes d'adsorption. Les techniques que nous avons mises en œuvre sont la spectroscopie XPS, la diffraction RHEED et la microscopie STM. Contrairement au LEED qui est utilisé dans la plupart des travaux antérieurs, le RHEED permet aisément d'étudier la structure de surface en temps réel, et donne accès à de multiples informations par l'intermédiaire notamment des oscillations de l'intensité diffractée et des variations du paramètre cristallin. A notre connaissance, la surface Fe(001) oxydée n'a non plus jamais été observée par une technique directe telle que le STM. Nos investigations offrent donc un complément à celles publiées jusqu'à aujourd'hui, et l'opportunité d'observer les mécanismes d'adsorption en détail.

## II - 2.2. Résultats

### II - 2.2.1. Elaboration des surfaces oxydées

Tous les échantillons sont élaborés sur substrat de MgO monocristallin. Au préalable, le substrat est chauffé 15 min à 1000 K afin de dégazer les contaminants présents en surface. Il est ensuite recouvert par 7.5 nm de MgO épitaxié à 720 K. Cette couche permet d'obtenir une surface initiale de bonne qualité cristallographique, et surtout d'éviter la diffusion et ségrégation de carbone résiduel [75].

Une couche de Fe de 50 nm est déposée à température ambiante, puis recuite 20 min à 750 K afin d'obtenir une surface extrêmement plane (Fig. II-7). La surface présente alors des terrasses étendues sur plusieurs dizaines de nanomètres, délimitées par des marches monoatomiques. Les images STM montrent que les marches ne suivent pas les directions cristallographiques de la surface mais sont plutôt courbées et s'ancrent généralement sur des dislocations émergentes ou des trous. Ces derniers sont attribués soit à des amorces de démouillage (le Fe tendant à l'équilibre à former des îlots sur le MgO), soit à des résidus d'une coalescence imparfaite.

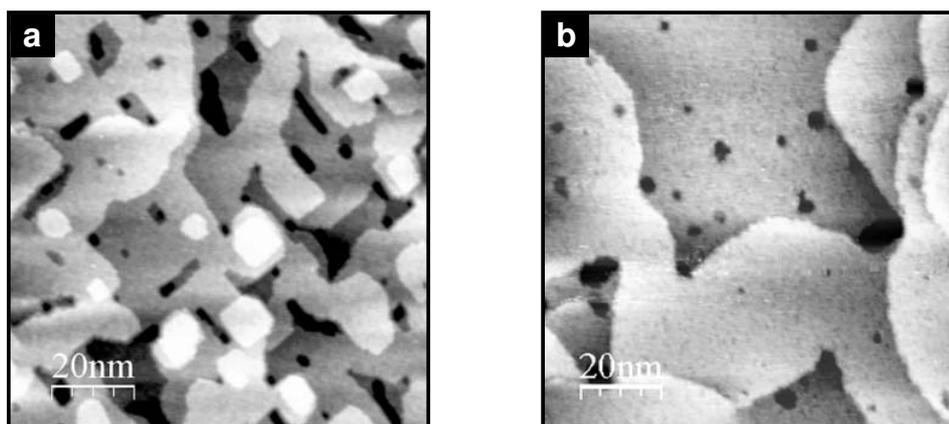


Fig. II-7 – Images STM de la couche de Fe initiale après recuit (a) à 650 K et (b) à 750 K.

Comme la pression d'excède pas  $7 \times 10^{-11}$  torr pendant ces étapes, les surfaces sont préservées de toute contamination. Les mesures XPS et Auger indiquent parfois la présence d'oxygène, mais en quantités inférieures à 0.1 MC.

L'adsorption d' $O_2$  est ensuite réalisée à température ambiante. Du dioxygène de pureté 99.995% est introduit par une vanne de fuite contrôlée manuellement. Une pression partielle de l'ordre de  $5.0 \times 10^{-9}$  torr est maintenue constante pendant la durée du dépôt. Dans ces conditions, l'adsorption d'une monocouche d'oxygène dure approximativement 5 min. La quantité d'oxygène adsorbé est contrôlée *en temps réel* par XPS, grâce à la mesure du signal de photoémission au seuil 1s de l'oxygène. L'acquisition d'un spectre est réalisée toutes les 30 s, les conditions de balayage du détecteur correspondant à un niveau de bruit équivalent à moins de 0.2 MC d'oxygène. Cette procédure permet d'interrompre l'adsorption lorsque la quantité désirée est atteinte, avec une précision de l'ordre du quart de monocouche. A la fin du dépôt, une mesure XPS plus précise suivie d'un traitement classique (soustraction du fond et calcul de l'aire du pic) permet de déterminer a posteriori la couverture en oxygène, avec une incertitude estimée à 0.1 MC.

### II - 2.2.2. Cinétique d'adsorption – Etude XPS/RHEED

La figure Fig. II-8 (a) présente l'évolution de l'aire du pic O 1s pendant l'adsorption. Sont tracés les résultats obtenus lors de trois dépôts distincts, avec trois pressions partielles d'oxygène différentes :  $2.5 \times 10^{-9}$  torr,  $5.0 \times 10^{-9}$  torr et  $7.5 \times 10^{-9}$  torr. Rapportées en fonction de la dose d'exposition<sup>1</sup> (1 Langmuir  $\equiv 10^{-6}$  torr.s), les trois cinétiques se superposent parfaitement. Par conséquent, dans cette plage de valeurs la vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à la pression. La faible dispersion des points donne un aperçu de la reproductibilité de l'expérience et signifie que de faibles variations du flux d' $O_2$  n'ont pas d'incidence sur le dépôt.

<sup>1</sup> Ici comme dans la littérature, les doses d'exposition sont simplement indicatives car la pression réelle au niveau de l'échantillon n'est pas connue avec précision.

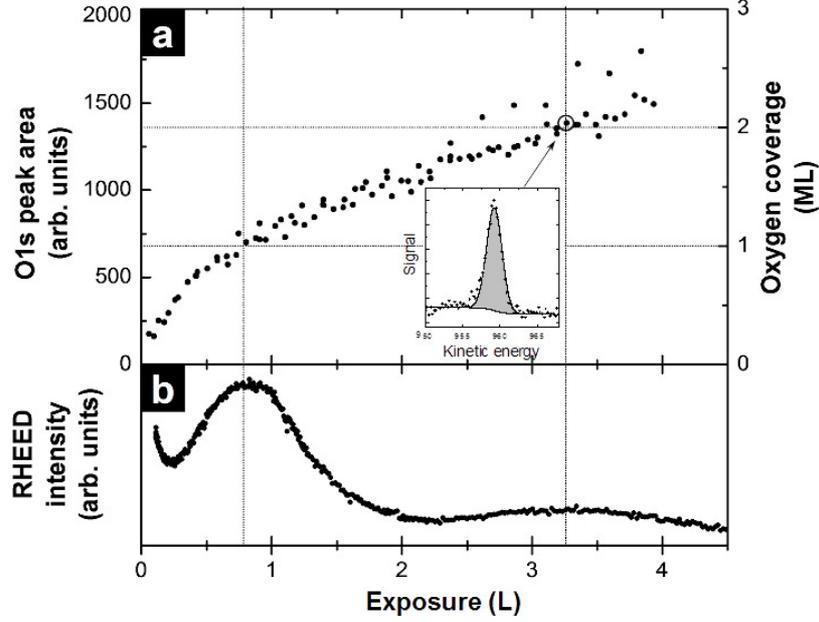


Fig. II-8 – (a) Evolution du pic O 1s pendant l'adsorption d'O<sub>2</sub> sur Fe(001) à 300K, pour trois pressions partielles d'oxygène différentes ( $2.5 \times 10^{-9}$  torr,  $5.0 \times 10^{-9}$  torr et  $7.5 \times 10^{-9}$  torr), en fonction de la dose d'exposition à l'oxygène ( $1 \text{ L} \equiv 10^6 \text{ torr.s}$ ). Le taux de recouvrement correspondant est indiqué sur l'axe de droite. Encart : exemple de pic mesuré, et ajustement par une courbe gaussienne après soustraction d'un fond en arctangente. (b) Variations de l'intensité de la raie de diffraction (01) (RHEED).

La cinétique d'adsorption présente une brisure nette vers  $0.7 \pm 0.1 \text{ L}$  qui correspond à la transition entre les régimes I et II évoqués au paragraphe II - 2.1.4. La diffraction RHEED permet de déterminer la couverture en oxygène à la transition. On observe en effet des oscillations de l'intensité diffractée qui indiquent un mode de croissance 2D [Fig. II-8 (b)]. Le premier maximum est obtenu pour une dose de 0.8 L et correspond logiquement à la complétion de la première monocouche. Par conséquent, nous en déduisons que la transition entre les deux régimes cinétiques a lieu pour 1 MC d'oxygène.

Le changement de pente dans l'évolution du signal XPS peut signifier que le coefficient de collage diminue et/ou peut traduire l'absorption des photoélectrons une fois complétée la première monocouche. Examinons cette seconde hypothèse.

En supposant une croissance couche par couche, l'aire du pic O 1s est donnée par la relation suivante (la figure Fig. II-9 détaille le calcul) :

$$I = I_{1MC} \times \left[ \theta \frac{1 - k^{N+1}}{1 - k} + (1 - \theta) \frac{1 - k^N}{1 - k} \right] \quad (II-1)$$

$I_{1MC}$  représente le signal correspondant à 1 MC d'oxyde non recouverte,  $N$  est le nombre de plans complétés,  $\theta$  est le taux de couverture du dernier plan, et  $k$  est le facteur d'atténuation du signal par un plan d'oxyde dû à l'absorption.

$k$  est fonction du libre parcours moyen  $\lambda$  des photoélectrons dans l'oxyde à l'énergie considérée, ainsi que de l'angle  $\alpha$  que fait le détecteur par rapport à la normale à la surface ( $\lambda$  est ici exprimé en MC) :

$$k = \exp\left(-\frac{1}{\lambda \cos \alpha}\right) \quad (II-2)$$

Si l'on suppose un coefficient de collage identique dans les deux régimes d'adsorption, le changement de pente est alors uniquement dû à un effet d'absorption. D'après les figures Fig. II-8 (a) et Fig. II-10,  $k$  serait alors égal à 0.3, ce qui correspond à un libre parcours moyen  $\lambda$  inférieur à 1 MC. Cette valeur est démesurément faible ; d'autre part, le signal devrait ensuite saturer très rapidement. Dans nos conditions, une estimation de  $k$  donne plutôt 0.9 ( $\lambda(960\text{ eV}) \approx 5-10\text{ MC}$ , [108], et  $\alpha = 20^\circ$ ). Nous pouvons en conclure que le coefficient de collage varie effectivement au cours du dépôt, et que les corrections dues à l'absorption peuvent être raisonnablement négligées. L'intensité du pic O 1s est donc proportionnelle à la quantité d'oxygène adsorbé. On peut d'ailleurs vérifier que le second maximum d'intensité RHEED correspond à un pic O 1s deux fois plus grand, donc à une couverture de 2 MC.

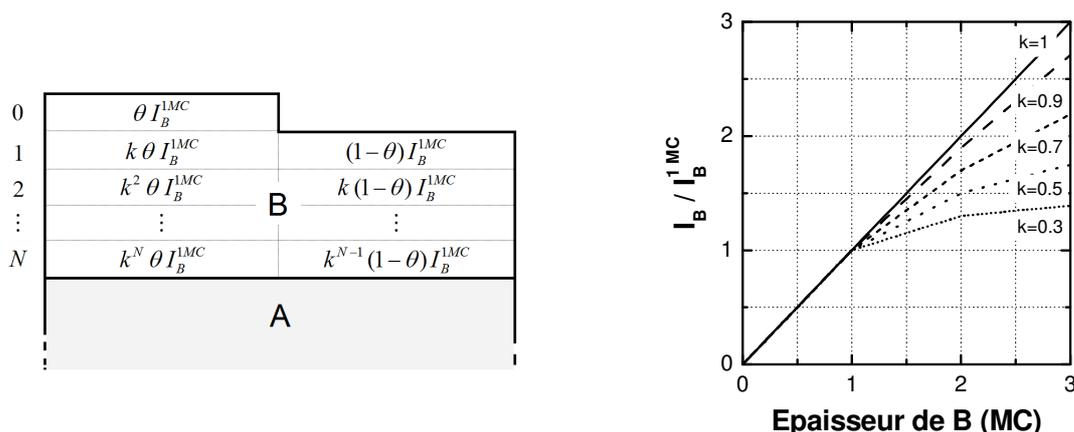


Fig. II-9 – Modèle simple pour le calcul du signal XPS d'un matériau B déposé sur un matériau A. La contribution de chaque portion est indiquée. La signification des symboles est donnée dans le texte.

Fig. II-10 – Signal XPS en fonction de l'épaisseur déposée pour plusieurs valeurs du facteur d'atténuation  $k$ .

### II - 2.2.3. Composition chimique en surface

Afin de confirmer la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  dans nos couches, nous avons suivi par XPS l'évolution des seuils 2p du Fe pendant l'adsorption d' $\text{O}_2$ . La mesure a été effectuée sur un empilement  $\text{MgO}/\text{Fe}(50\text{ nm})/\text{Co}(10\text{ MC})/\text{Fe}(1\text{ MC})$ . L'épaisseur sondée dans nos conditions étant de l'ordre de 10 MC, l'introduction d'une couche de Co permet de garantir une grande sensibilité au plan de surface. Le résultat est présenté sur la figure Fig. II-11.

L'insert montre les seuils Fe 2p mesurés avant et après le dépôt de la couche de Fe superficielle. On constate que le Co écran effectivement la couche tampon de Fe, de façon que le signal provenant du plan de surface représente alors plus de la moitié du signal total.

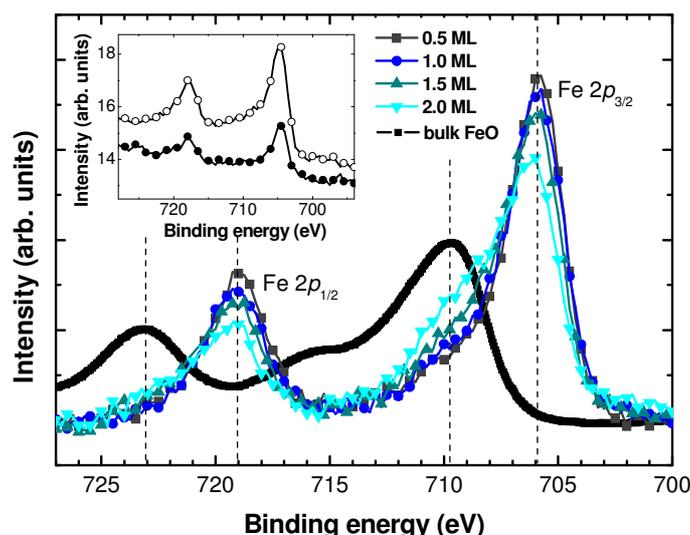


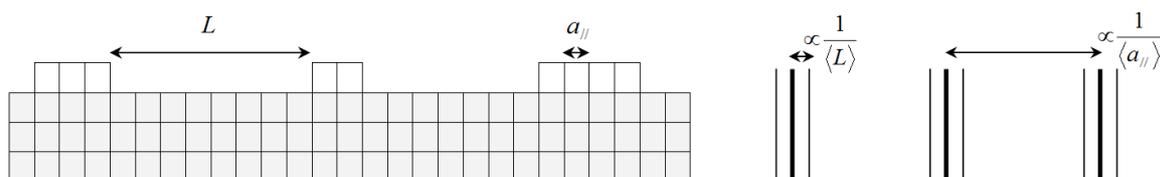
Fig. II-11 – Spectres XPS mesurés aux seuils Fe  $2p_{1/2}$  et Fe  $2p_{3/2}$  pendant l'adsorption d' $O_2$  sur Fe(50 nm)/Co(10 ML)/Fe(1 ML) à 300 K. Le spectre de référence du FeO est issu de [93]. Encart : Spectres mesurés avant l'adsorption sur Fe(50 nm)/Co(10 ML) (en noir) et Fe(50 nm)/Co(10 ML)/Fe(1 ML) (en blanc).

Les énergies de liaison aux seuils  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$  sont mesurées respectivement à 719 eV et 706 eV. Au cours de l'adsorption, un léger déplacement du niveau  $2p_{3/2}$  vers les énergies plus élevées est observé. Les intensités des deux pics diminuent graduellement, tandis que des épaulements apparaissent à 723 eV et 710 eV. Ces épaulements sont typiques d'une phase d'oxyde de fer, et conformément aux résultats publiés [93], leur position suggère que la couche de surface s'apparente à du FeO ou éventuellement à du  $Fe_2O_3$  plutôt qu'à du  $Fe_3O_4$ .

Ce résultat concerne l'oxydation d'un plan de Fe(001) supporté par du Co. La présence du Co modifie-t-elle les mécanismes d'adsorption ? Cela peut être le cas si la structure cristalline de la couche superficielle est modifiée, ou si les liaisons Fe-Co perturbent la DOS du Fe de sorte que sa réactivité en soit modifiée. Il s'avère que la couche intermédiaire de Co affecte peu la structure du Fe déposé par dessus. En effet, des oscillations d'intensité RHEED sont observées pendant la croissance du Co puis du Fe, ce qui traduit une faible rugosité et un bon recouvrement du dernier plan. Les clichés de diffraction indiquent que le réseau de surface demeure carré. D'autre part, l'évolution du pic O 1s caractérisée par les deux régimes d'adsorption, est identique pour le système Fe/Co(10ML)/Fe(1ML)/ $O_2$ . La réactivité du Fe n'est donc pas changée de façon sensible. Nous pouvons donc étendre nos résultats à l'adsorption d' $O_2$  sur une couche de Fe épaisse.

#### II - 2.2.4. Morphologie de la couche Fe-O – Etude RHEED/STM

En complément de l'intensité diffractée, on peut extraire deux informations des clichés RHEED : la largeur à mi-hauteur (FWHM<sup>1</sup>) des tiges de diffraction et les variations du paramètre de surface moyen  $\langle a_{||} \rangle$ .



<sup>1</sup> FWHM : full-width at half-maximum (anglais).

Fig. II-12 – Schéma d'une surface recouverte par des îlots.  $L$  désigne la distance entre îlots et  $a_{//}$  le paramètre de surface. Le cliché RHEED correspondant est représenté.

Comme indiqué sur la figure Fig. II-12, la distance entre raies de diffraction est inversement proportionnelle à  $\langle a_{//} \rangle$ . D'autre part, la présence d'îlots en surface se traduit par l'apparition de raies satellites de part et d'autre des raies principales, dues aux interférences entre ondes diffusées sur les bords d'îlots. La distance entre bords d'îlots  $\langle L \rangle$  étant typiquement de l'ordre du nanomètre, ces raies n'apparaissent que si la distribution autour de la valeur moyenne est faible, ce qui n'est souvent pas le cas. Elles donnent tout de même lieu à un élargissement mesurable des raies principales, proportionnel à  $1/\langle L \rangle$ . La FWHM des raies de diffraction augmente donc pendant la nucléation et la croissance d'îlots. Au moment de la percolation, la proportion d'atomes en bord d'îlots commence à diminuer. Par conséquent, ce phénomène d'interférences s'atténue pendant la phase de coalescence et la FWHM diminue. Des oscillations de FWHM en antiphasse avec les oscillations d'intensité sont donc symptomatiques d'une croissance par îlots 2D. Pour davantage de détails nous renvoyons le lecteur aux thèses de F. Dulot [109] et P. Turban [110], ainsi qu'aux références [111, 112].

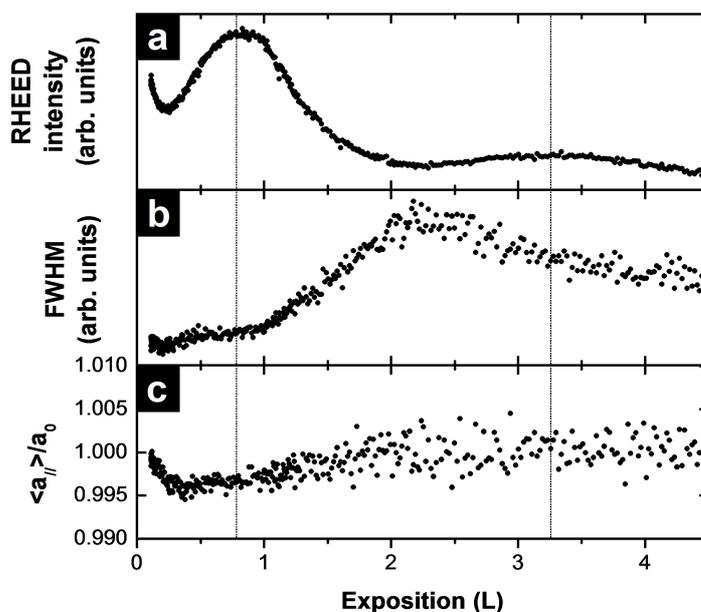


Fig. II-13 – Mesures RHEED dans l'azimut  $[100]Fe$  pendant l'adsorption d' $O_2$  sur  $Fe(001)$  à 300 K, en fonction de la dose d'exposition à l'oxygène ( $1 L \equiv 10^{-6} \text{ torr.s}$ ). (a) Intensité de la raie  $(1,0)$ . (b) Largeur à mi-hauteur de la raie  $(1,0)$ . (c) Variations relatives du paramètre de surface moyen [inverse de la distance entre les raies  $(1,0)$  et  $(0,-1)$ ].

Une oscillation de FWHM est effectivement observée pendant la croissance de la deuxième monocouche [Fig. II-13 (b)]. Au-delà de 2 MC, la FWHM n'oscille plus et conserve une valeur élevée, ce qui, parallèlement à la chute de l'intensité diffractée, indique l'augmentation rapide de la rugosité. Un fait remarquable et qui à notre connaissance n'a jamais été observé est que la largeur du pic reste constante jusqu'à la complétion de la première monocouche, ce qui suggère un mode de croissance initial différent.

Nous observons enfin que le paramètre cristallin de surface ne s'écarte pas de plus de 1% de sa valeur initiale au cours de l'adsorption [Fig. II-13 (c)]. La croissance est donc pseudomorphe dans cette gamme de recouvrements.

La figure Fig. II-14 montre les clichés RHEED de la surface pour différentes couvertures en oxygène. Aucune reconstruction de surface n'apparaît. Dans le cas du Fe(001) nu, les clichés sont très contrastés et des lignes de Kikuchi nettes sont visibles. Le fond diffus augmente graduellement pendant l'adsorption, ce qui confirme un désordre de surface croissant [91]. Au-delà d'environ 2 MC des raies additionnelles de faible intensité apparaissent, indiquant très probablement la formation de la phase mixte  $\text{FeO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [93].

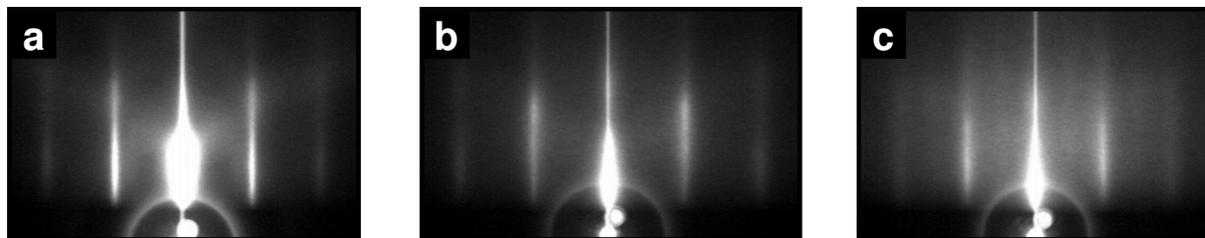


Fig. II-14 – Clichés RHEED dans l'azimut  $[100]\text{Fe}$  obtenus lors de l'adsorption d' $\text{O}_2$  sur  $\text{Fe}(001)$  à 300 K. Couvertures en oxygène : (a) 0 MC ; (b) 0.3 MC ; (c) 2 MC.

Les mesures STM ont été réalisées à température ambiante immédiatement après l'adsorption. La figure Fig. II-15 illustre la morphologie de ces surfaces à large échelle ( $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ) pour quatre taux de couverture différents :  $\theta = 0 \text{ MC}$ ,  $\theta = 0.3 \text{ MC}$ ,  $\theta = 1.2 \text{ MC}$  et  $\theta = 2.0 \text{ MC}$ .

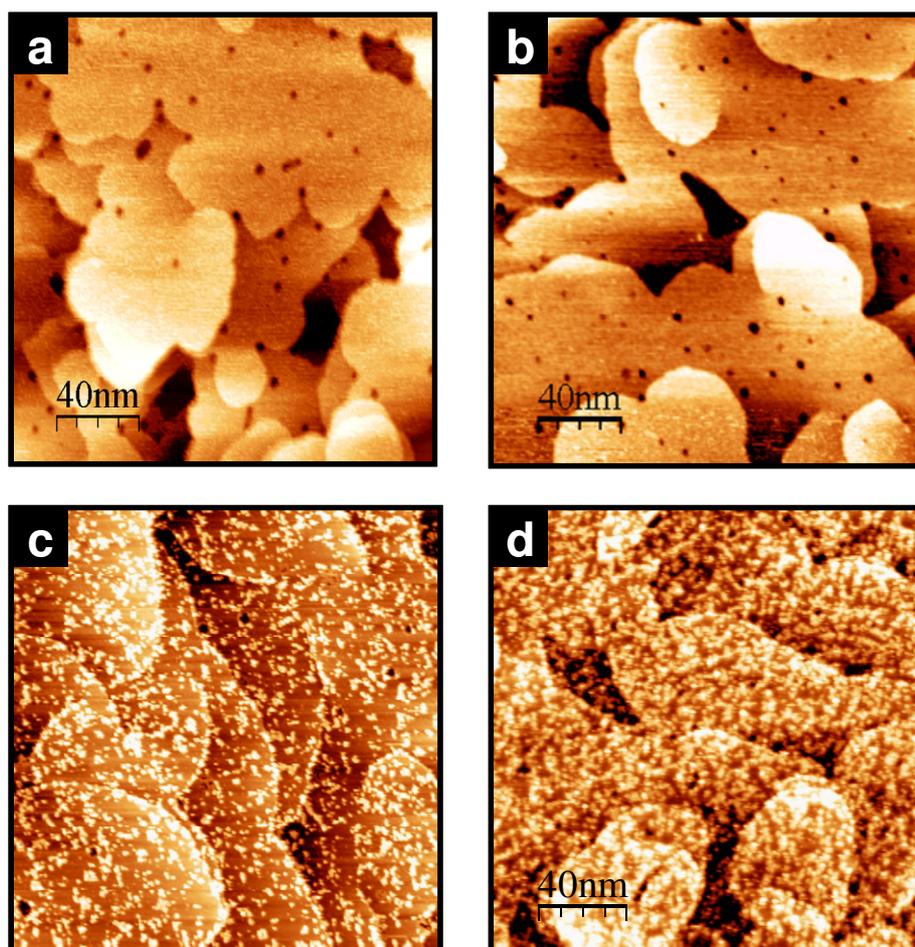


Fig. II-15 – Images STM de la surface  $\text{Fe}(001)$  après l'adsorption d' $\text{O}_2$  à 300 K ( $200 \times 200 \text{ nm}^2$  ; tension pointe-surface : -500 mV ; courant : 1 nA). Couvertures en oxygène : (a) 0 MC ; (b) 0.3 MC ; (c) 1.2 MC ; (d) 2 MC.

Pour  $\theta < 1 \text{ MC}$  la surface ne présente pas de changement notable par rapport au  $\text{Fe}(001)$  initial [Fig. II-15 (b)]. En accord avec une FWHM constante, aucun îlot n'est visible.

L'oxygène adsorbé forme donc une phase homogène peu liée s'apparentant à un liquide ou à un gaz. Les atomes sont certainement très mobiles à l'échelle de temps de la mesure (~1 min/image). On remarque d'ailleurs que les images STM présentent des stries horizontales (orientées dans la direction de balayage) qui sont probablement dues au fait que la pointe capte par moment des atomes d'oxygène et les traîne sur quelques nanomètres avant de les relâcher.

Conformément à l'oscillation de largeur des raies de diffraction, l'adsorption de la deuxième monocouche est caractérisée par la nucléation d'îlots [Fig. II-15 (c)]. Leur répartition sur la surface est homogène. On note toutefois leur affinité pour les marches atomiques et pour le bord des trous de démouillage. Au fur et à mesure du dépôt, la densité d'îlots augmente tandis que leur taille moyenne évolue peu. Il en résulte une augmentation rapide de la rugosité. Pour une quantité d'oxygène équivalente à 2 MC, la surface présente déjà les caractéristiques d'une croissance 3D [Fig. II-15 (d)].

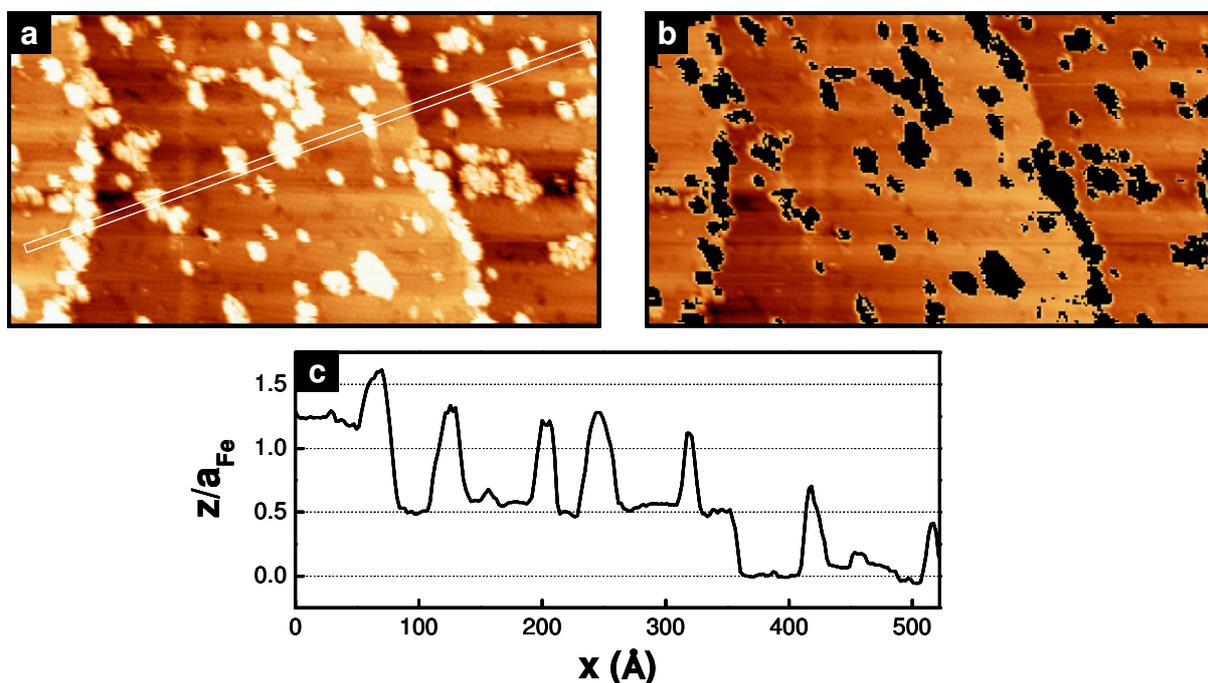


Fig. II-16 – (a) Image STM de la surface Fe/O(1.2 MC) ( $50 \times 27 \text{ nm}^2$ ; tension pointe-surface : -500 mV; courant : 1 nA). (b) Traitement effectué pour déterminer le taux de recouvrement des îlots. (c) Distance pointe-surface le long du profil de la figure (a).

Pour  $\theta = 1.2 \text{ MC}$ , les îlots couvrent  $(20 \pm 5)\%$  de la surface (Fig. II-16). Leur hauteur s'élève à  $0.75 \times a_{\text{Fe}} = 2.14 \text{ \AA}$ , soit la distance interréticulaire du FeO (structure NaCl). Ils contiennent donc un atome d'oxygène pour un atome de fer, et par conséquent, l'équivalent de 0.2 MC d'oxygène. Pour assurer la cohérence avec les mesures RHEED et XPS, il faut nécessairement que les îlots reposent sur 1 MC d'oxygène. Les images STM exhibent effectivement un réseau de surface carré de paramètre 0.3 nm, c'est-à-dire le paramètre du bcc Fe (Fig. II-17). La première monocouche d'oxygène forme donc une structure  $p(1 \times 1)$  ordonnée sur laquelle nucléent des îlots de FeO.

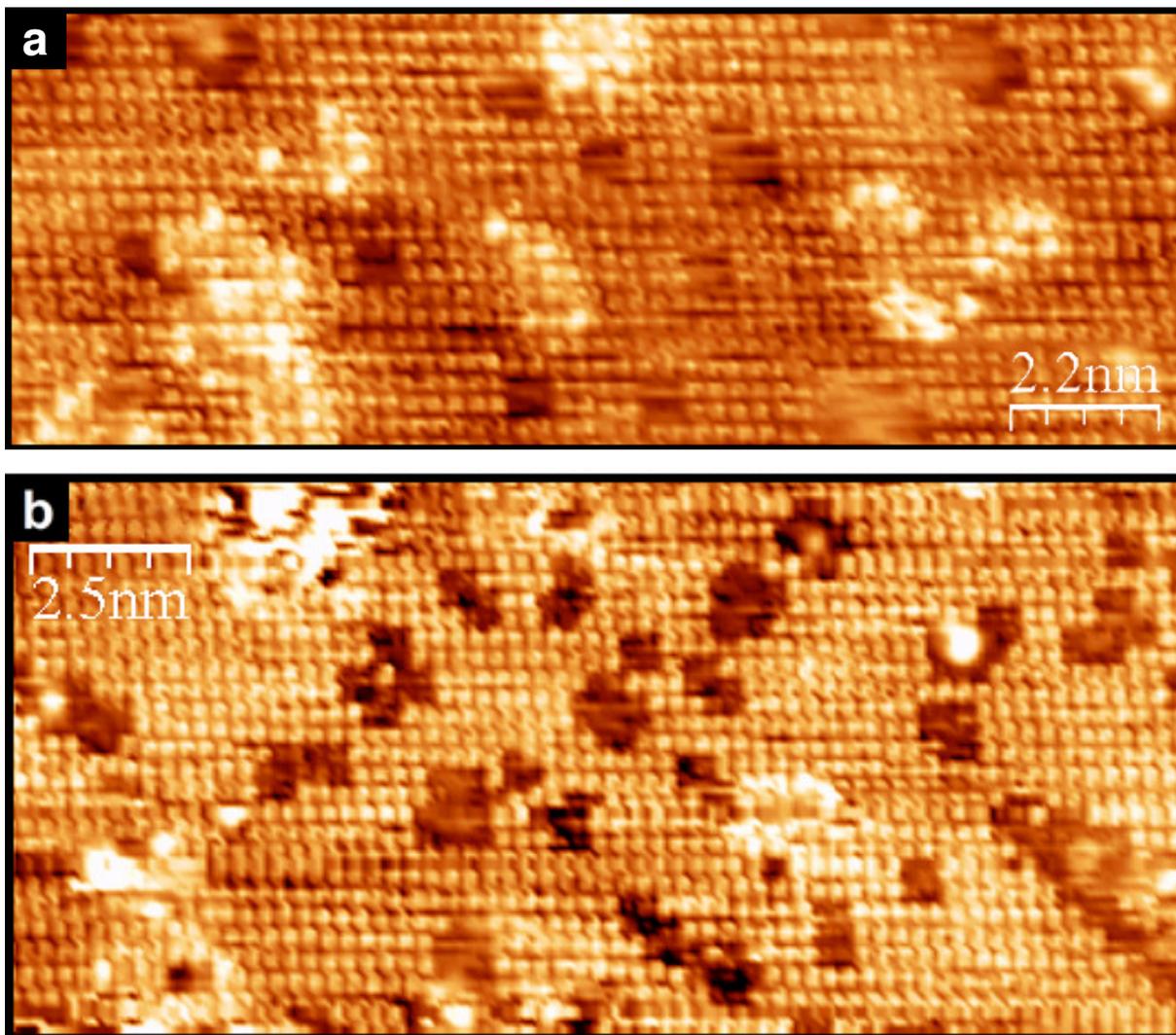


Fig. II-17 – Images STM à l'échelle atomique de la surface Fe/O(1.2 MC) (tension pointe-surface : -500 mV ; courant : 1 nA). On remarque sur les images (a) et (b) des îlots d'oxyde et des dépletions de forme carrée sur un réseau  $p(1\times 1)$ -O.

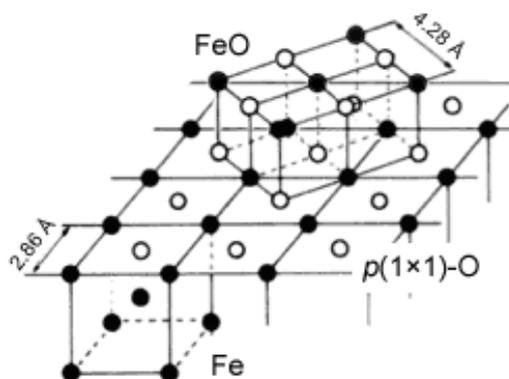


Fig. II-18 – Structures formée par l'oxygène adsorbé sur Fe(001) : couche  $p(1\times 1)$ -O avec les atomes d'oxygène en site hollow, et îlot de FeO.

## II - 2.2.5. De l'existence d'un précurseur

La résolution atomique offre l'opportunité d'étudier plus en détails les mécanismes microscopiques de la réaction. On remarque ainsi la présence de nombreuses zones sombres de forme carrée, souvent groupées en amas de forme plus complexe. Ces dépressions sont très mobiles à l'échelle de l'expérience, sans qu'aucune corrélation avec les mouvements de la pointe ne soit relevée (Fig. II-17 et Fig. II-19). Comme ces motifs laissent apparaître quatre atomes du réseau de surface, il ne peut s'agir de lacunes. Nous les attribuons à des atomes d'oxygène isolés qui, de manière contre-intuitive, se manifestent sur les images par des déplétions.

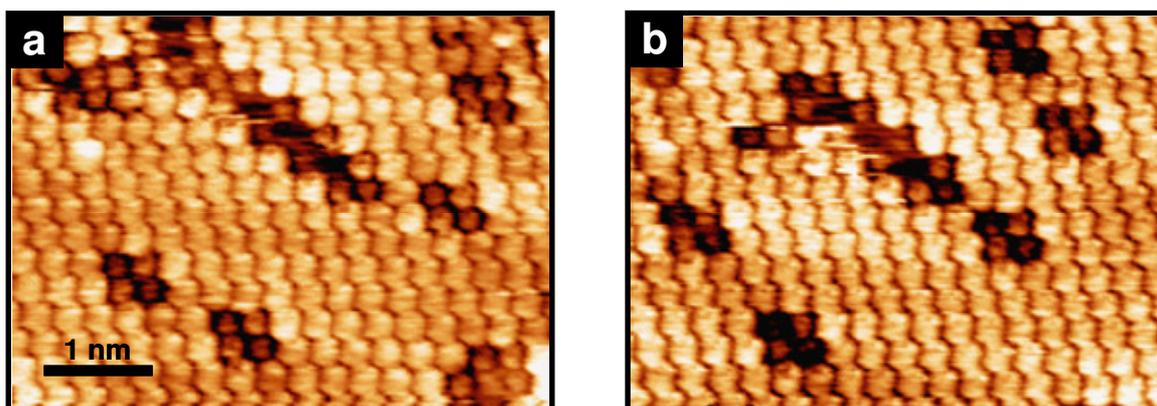


Fig. II-19 – Images STM à l'échelle atomique de la surface  $Fe/O(1.2 MC)$  (tension pointe-surface : 42 mV ; courant : 1 nA). Ces deux images de la même zone obtenues à quelques secondes d'intervalle illustrent la mobilité des déplétions. Celles-ci sont constituées de quatre atomes du réseau de surface.

Une mesure STM donne une image de la densité électronique locale (LDOS<sup>1</sup>) au niveau de Fermi à la surface de l'échantillon, et non une image directe de la topologie. Lorsque la pointe se trouve au-dessus d'un adsorbat isolé, le courant tunnel peut être décomposé en deux contributions : le courant à travers l'adsorbat et le courant à travers la surface [113]. La première contribution est toujours de signe positif et peut être interprétée comme la composante topologique du signal. En revanche, le signe et l'amplitude de la seconde dépendent de l'interaction adsorbat-surface : elle est négative quand la liaison réduit la LDOS de la surface, et positive dans le cas contraire. Par conséquent, l'image de l'adsorbat est une bosse de hauteur variable quand celui-ci est électropositif ou faiblement électronégatif (p. ex. B et C), tandis qu'une dépression est observée dans le cas d'une espèce fortement électronégative (p. ex. N et O). La figure Fig. II-20 illustre ces deux cas de figure. La balance entre les deux contributions dépend également de la nature du substrat ainsi que du site d'adsorption. Expérimentalement, ce comportement a été confirmé dans les cas de N sur Fe(001) [114] et O sur Fe(110) [115]. Puisque les analyses XPS et Auger sur nos surfaces ne révèlent ni la présence de carbone, ni celle d'azote, nous interprétons les dépressions observées par de l'oxygène.

La présence de cette espèce affecte de façon équivalente la LDOS de quatre atomes de la surface [Fig. II-17 (c-d)]. Il s'agit là d'une preuve directe que ces adsorbats sont situés en site interstitiel (*hollow*). Or d'un point de vue énergétique, cette position est très défavorable à la molécule d'O<sub>2</sub>, beaucoup plus stable en site *bridge* [101]. Chaque déplétion carrée est donc la manifestation d'un atome d'oxygène isolé. Il est difficile de quantifier leur concentration avec précision car on ne les distingue que sur des images à petite échelle. Nous estimons leur recouvrement à (5±5)% de la surface. La figure Fig. II-21 compare ces déplétions à quelques

<sup>1</sup> LDOS : local density of states.

rare espèces supplémentaires présentes sur la surface. Ces dernières sont probablement du carbone et du dioxygène ou diazote.

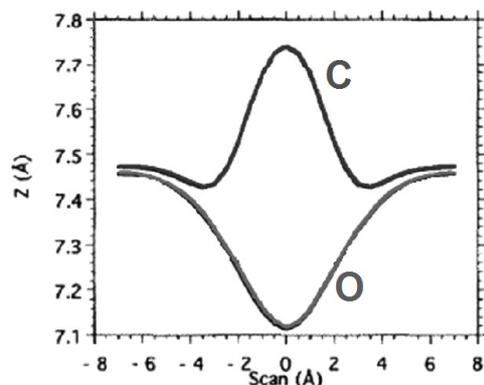


Fig. II-20 – Distances pointe-surface calculées au-dessus d'un atome d'oxygène et au-dessus d'un atome de carbone situés en site hollow de la surface Pt(111). (D'après [113]).

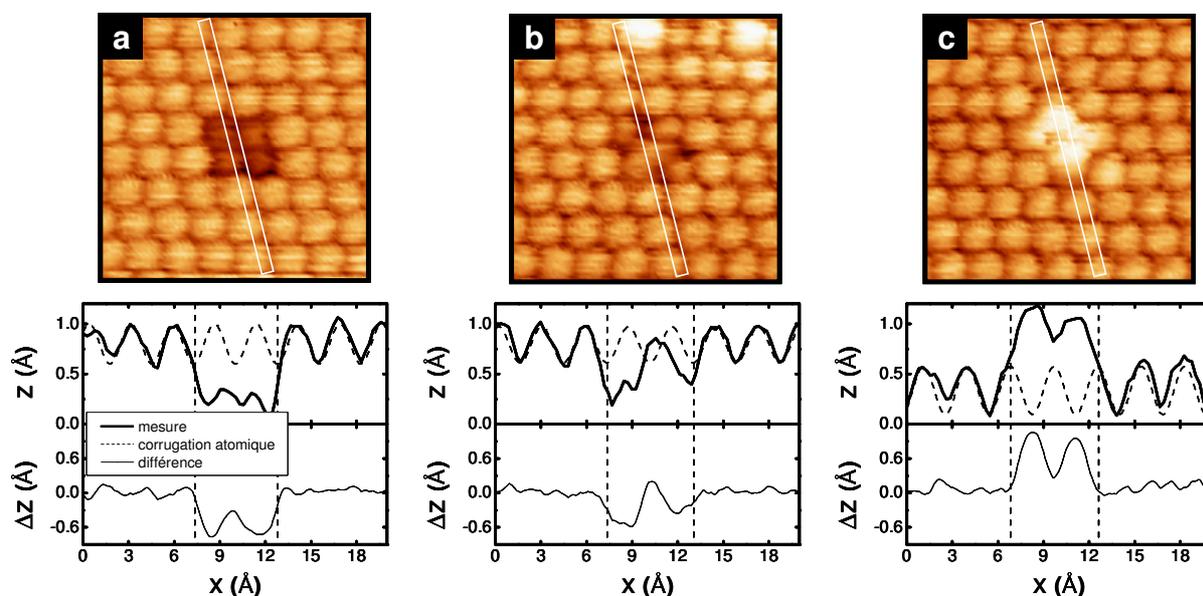


Fig. II-21 – Images STM de différentes espèces identifiées sur la surface Fe(001) après adsorption d' $O_2$  à 300 K, et profils correspondants (la corrugation atomique est modélisée par une sinusoïde). (a) et (b) : Espèces atomiques en site hollow pouvant être attribuées respectivement à de l'oxygène et du carbone. (c) Espèce diatomique en site on-top (probablement  $O_2$  ou  $N_2$ ). Seule l'espèce identifiée en (a) est mobile.

Nous avons vu au paragraphe II - 2.1.4 que l'existence d'un précurseur *moléculaire* mobile a été proposée pour rendre compte des observations. Une nature moléculaire est requise si l'on admet que l'oxygène forme une reconstruction  $c(2 \times 2)$  [91], ce que nos mesures infirment. En revanche, une grande mobilité permet d'expliquer le fort coefficient de collage initial [91, 94]. Il est vraisemblable que l'oxygène *atomique* mobile mis en évidence par STM joue effectivement ce rôle de précurseur, bien que nous n'ayons pas observé directement sa conversion en oxyde. Dans le premier régime d'adsorption, la phase d'oxygène mobile est constituée majoritairement d'une espèce similaire, qui se condense dans une structure  $p(1 \times 1)$  à l'approche de la monocouche.

## II - 2.2.6. Ordonnement de la surface par recuit

Les mesures STM comme les mesures RHEED montrent que les couches simplement adsorbées présentent un ordre imparfait et une rugosité importante. Nous avons confirmé sur nos échantillons qu'un bref recuit à 925 K permet d'obtenir des surfaces extrêmement planes au niveau atomique [103].

Si la couverture initiale en oxygène est inférieure à 1 MC, les clichés RHEED ne montrent pas d'évolution, mis à part une augmentation du contraste. Lorsque le recouvrement est compris entre 1 MC et 2 MC, les clichés indiquent une réorganisation de la surface à partir de 675 K. Cette phase transitoire est donc liée à l'incorporation des atomes composants les îlots d'oxyde. A 925 K, la figure de diffraction devient finalement similaire à celle obtenue sur la surface de Fe(001) initiale, et n'évolue plus à des températures plus élevées [Fig. II-22 (b)]. Enfin, si la couverture initiale en oxygène est supérieure à 2 MC, les clichés RHEED indiquent un état de surface légèrement imparfait après recuit (traduisant une rugosité résiduelle ou la coexistence de différentes phases). Sachant cela, la procédure retenue pour obtenir la couche reconstruite est un dépôt de 1.5 MC d'oxygène suivi d'un recuit à 925 K.

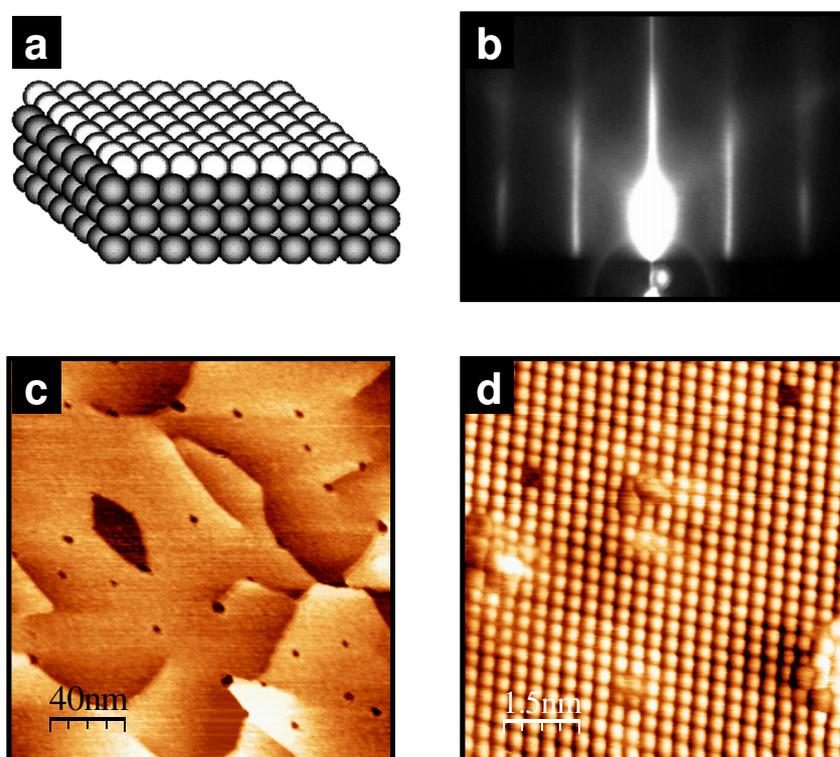


Fig. II-22 – Reconstruction  $p(1\times 1)\text{-O}$  obtenue par recuit à 925 K d'une surface Fe(001) oxydée. (a) Schéma de la reconstruction. (b) Cliché RHEED dans l'azimut  $[100]\text{Fe}$ . (c) Image STM de  $200\times 200\text{ nm}^2$ . (d) Image STM montrant l'arrangement atomique ( $7.6\times 7.6\text{ nm}^2$  ; tension pointe-surface :  $-500\text{ mV}$  ; courant :  $1\text{ nA}$ ).

Les images STM à grande échelle confirment la totale disparition des îlots [Fig. II-22 (c)]. Les observations à l'échelle atomique montrent quant à elles la présence d'une couche atomique continue en surface. La reconstruction  $p(1\times 1)\text{-O}$  est directement imagée, tandis qu'aucune espèce mobile en surface n'est visible [Fig. II-22 (d)].

L'aire du pic O 1s mesurée par XPS après recuit correspond invariablement à 1 MC, ce qui constitue une calibration alternative du taux de recouvrement.

## II - 2.3. Résumé

Nous avons vu qu'il est possible d'élaborer deux types de couches Fe-O à la surface du Fe(001). L'oxygène simplement adsorbé produit des couches désordonnées. En-dessous de 1 MC, l'oxygène constitue une phase mobile s'apparentant à un gaz de surface. Cette phase se condense à l'approche de la monocouche en formant une couche relativement ordonnée. Par la suite, des îlots de FeO nucléent de façon homogène. L'apparition des îlots s'accompagne d'une augmentation rapide de la rugosité. Une espèce mobile que nous identifions à de l'oxygène atomique est présente en faible concentration sur la surface et joue certainement un rôle de précurseur. Un recuit à 925 K permet d'obtenir une surface exempte d'îlots, recouverte d'une monocouche d'oxygène ordonnée  $p(1 \times 1)$ .

## II - 3. LA BARRIERE ET L'ELECTRODE SUPERIEURE

### II - 3.1. Système de référence Fe/MgO/Fe(001)

#### II - 3.1.1. Les interfaces : étude EELS

Nous avons étudié les interfaces de jonctions Fe/MgO/Fe(001) par EELS, en particulier le degré d'oxydation du Fe lorsqu'il est en contact avec le MgO<sup>1</sup>. Les travaux publiés sur le sujet concernent principalement l'interface inférieure, et ont conclu pour la plupart à l'absence d'hybridation entre le fer et l'oxygène [73-75]. Seuls Luches *et al.* ont étudié l'interface supérieure par XPS, sans détecter d'oxydation [72]. Ces mesures concernent cependant un plan de Fe déposé sur MgO. Or la croissance de Fe étant tridimensionnelle, seule une faible proportion des atomes sont en contact avec le MgO, la plupart constituant du Fe massif à l'intérieur des îlots. A partir des énergies de surface de Fe et MgO, et en supposant une densité d'îlots de l'ordre de  $10^{11-12} \text{ cm}^{-2}$ , nous estimons que le signal provenant de l'interface ne constitue que 10-20% du signal total. L'oxydation éventuelle à l'interface supérieure est donc difficilement détectable par XPS, les mesures EELS constituant ici une alternative intéressante.

La technique consiste à faire interagir un faisceau d'électrons focalisés avec l'échantillon, les électrons étant absorbés aux énergies caractéristiques de différentes excitations (modes de vibration, plasmons, excitation de niveaux profonds, etc.). Comme toute technique spectroscopique, l'EELS présente donc une sélectivité chimique, mais possède par ailleurs une grande résolution spatiale, la taille de sonde étant typiquement de l'ordre du nanomètre. Ainsi, il est possible de réaliser des profils de concentration le long de l'empilement Fe/MgO/Fe en se plaçant alternativement au seuil d'absorption  $L$  du fer (708 eV),  $K$  de l'oxygène (532 eV) ou  $K$  du magnésium (1305 eV).

Le résultat de ces mesures est donné sur la figure Fig. II-23. On remarque que les interfaces sont bien définies, mais présentent toutefois une largeur finie. Cette largeur provient en partie de la taille de sonde (ici, 0.13 nm) et en premier lieu de la rugosité dans le plan des interfaces. Celle-ci est liée à la présence de marches atomiques et se trouve être particulièrement faible à l'interface inférieure Fe/MgO, la couche de Fe étant recuite à une température élevée (la rugosité RMS déterminée par STM est de 0.12 nm). En revanche, l'atténuation des oscillations d'intensité RHEED pendant la croissance du MgO au-delà de 5-6 MC indique une rugosité croissante ; l'interface supérieure est donc plus rugueuse que l'interface inférieure. Cette différence est sensible sur la figure Fig. II-23 et peut être

---

<sup>1</sup> Les mesures TEM et EELS ont été réalisées par V. Serin (CEMES, Toulouse). Des résultats complémentaires sont présents dans la référence [86].

quantifiée à partir de plusieurs profils. Nous estimons ainsi que l'interface supérieure est plus large de 0.8 nm. Les marches atomiques sont directement mises en évidence sur la figure Fig. II-24. On note par ailleurs que les cartographies chimiques de Fe d'une part, de O et Mg d'autre part, sont parfaitement anticorrélées.

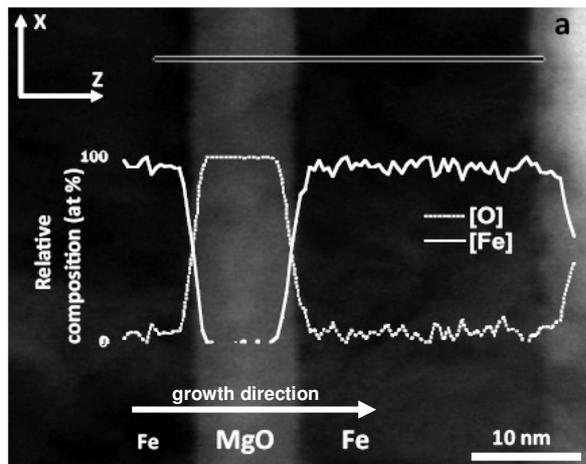


Fig. II-23 – Image TEM champ clair de l'empilement MgO//MgO(10)/Fe(38)/MgO(10)/Fe(38)/MgO (épaisseurs en nm) et profils de composition pour l'oxygène et le fer (EELS).

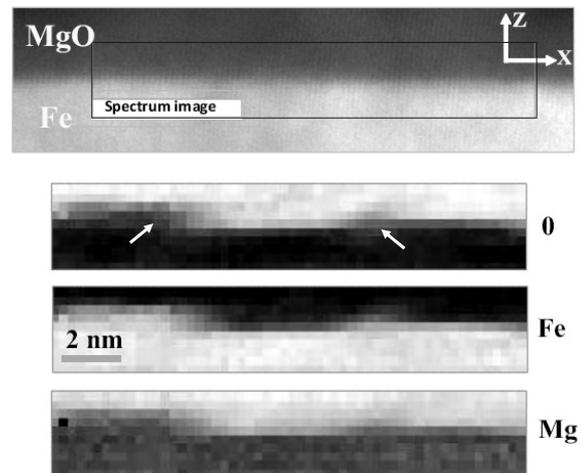


Fig. II-24 – Image TEM en champ sombre à l'interface Fe/MgO et cartographies chimiques aux seuils de l'oxygène, du fer et du magnésium (EELS). Les flèches indiquent la présence de marches atomiques.

Des spectres de perte d'énergie ont été réalisés aux seuils du fer et de l'oxygène en différentes positions de l'échantillon (la taille de sonde est ici de 0.8 nm). Le spectre de référence du fer pur est obtenu dans l'une des deux couches, loin des interfaces. Les bords de l'échantillon étant naturellement oxydés, ils fournissent quant à eux une référence pour le fer et l'oxygène hybridés. Un dernier spectre de référence est obtenu pour l'oxygène au milieu de la barrière. La figure Fig. II-25 indique que le Fe n'est pas oxydé à l'interface inférieure. Il apparaît en revanche que le rapport  $I(L_2)/I(L_3)$  est plus faible pour le Fe à l'interface supérieure, ce qui est caractéristique de l'état oxydé. L'oxydation semble cependant marginale car la position du seuil  $L_3$  demeure identique à celle dans le Fe pur.

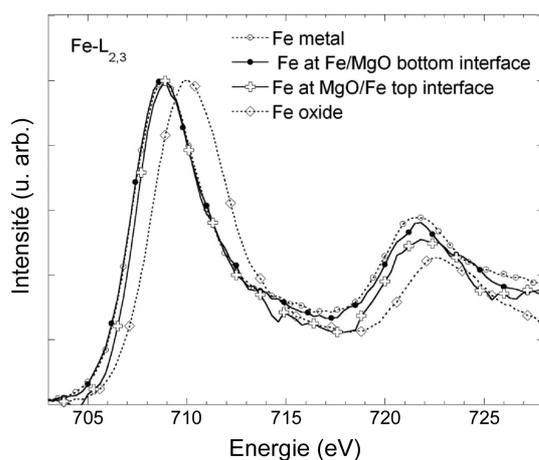


Fig. II-25 – Spectres d'absorption EELS aux seuils  $L_{2,3}$  du fer, à différentes positions sur une coupe MgO//MgO(10)/Fe(38)/MgO(10)/Fe(38)/MgO.

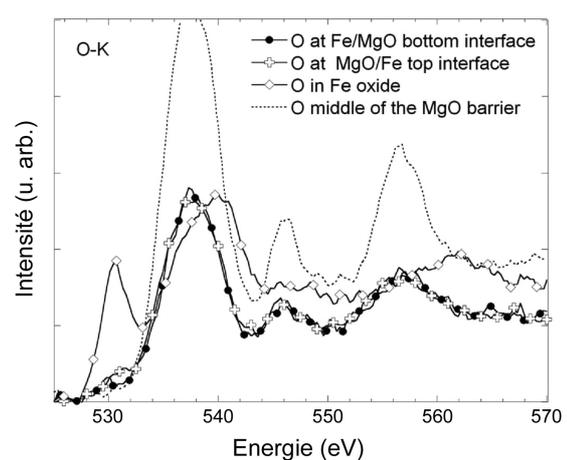


Fig. II-26 – Spectres d'absorption EELS au seuil K de l'oxygène.

En ce qui concerne le seuil de l'oxygène, les spectres mesurés aux deux interfaces sont similaires à celui de l'oxygène dans le MgO, trois pics étant observés respectivement à

538 eV, 546 eV et 557 eV. A l'interface *inférieure*, aucune caractéristique de l'oxygène hybridé avec le fer n'apparaît, ce qui confirme l'absence d'oxydation. On constate à l'interface *supérieure* la présence d'un pic supplémentaire à 531 eV qui traduit une interaction plus forte entre le fer et l'oxygène. Ici encore, l'oxygène lié au fer semble fortement minoritaire. Ces légères différences dans les liaisons interfaciales sont attribuables aux différences de rugosité car la coordination des atomes varie selon qu'ils sont situés au milieu d'une terrasse ou en bord de marche : les atomes de Fe en bord de marche ont en effet un environnement plus riche en oxygène. Nous pouvons également soupçonner que cette asymétrie des interfaces soit à l'origine de l'asymétrie des conductances observée selon le signe de la tension.

### II - 3.1.2. Croissance de MgO sur Fe(001) : étude STM

Nous avons également étudié les stades initiaux de la croissance du MgO sur Fe(001) par STM. Cette technique a été utilisée précédemment pour étudier le mode de croissance et les propriétés électriques et spectroscopiques du MgO après la complétion de la première monocouche [40]. Notre objectif est ici d'apporter des éléments complémentaires à cette étude et aux résultats présentés plus haut. Connaissant les différentes espèces présentes sur une surface de Fe oxydée, il nous est possible de vérifier leur éventuelle présence à l'interface Fe/MgO à une échelle inaccessible à l'EELS.

La figure Fig. II-27 montre plusieurs images de la surface Fe/MgO(0.25 MC) obtenues en appliquant différentes tensions sur l'échantillon, la pointe étant connectée à la masse. Dans la gamme [-2 V ; +1 V], le taux de recouvrement apparent est inférieur à 0.25 MC. Au-delà de 2 V, tous les îlots deviennent visibles et les images sont alors indépendantes de la tension appliquée.

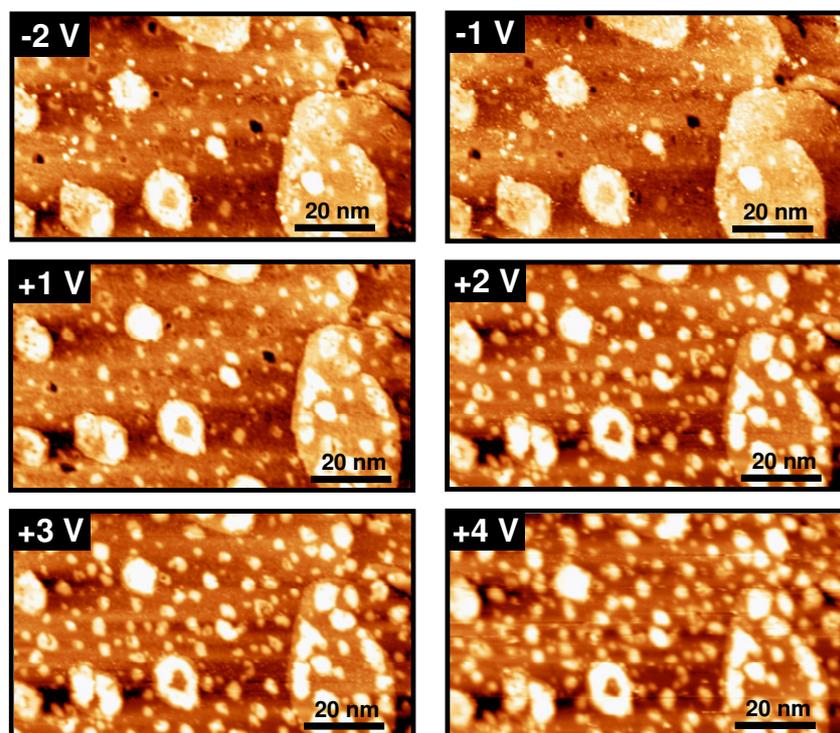


Fig. II-27 – Images STM de la surface Fe(001)/MgO(0.25 MC) pour différentes tensions pointe-surface. Les zones claires sont les îlots de MgO (pointe Pt-Ir connectée à la masse ; courant : 1 nA ; température : 300 K).

On remarque tout d'abord une asymétrie des images selon le signe de la tension : le contraste est plus élevé lorsque la tension est positive. Cette caractéristique, déjà remarquée par Klaua *et al.* sur des couches plus épaisses, est due à la présence d'une barrière composite

MgO/vide [40]. Pour une même distance pointe-surface, la hauteur de barrière effective est plus faible lorsque le potentiel de l'échantillon est positif (Fig. II-28) ; par conséquent, l'intensité du courant est plus élevée. Il a été montré que la bande interdite du MgO se stabilise à une largeur de 7.8 eV pour des épaisseurs supérieures à 3 MC. Il semble que la bande de conduction se situe dans notre cas aux alentours de 2 eV au-dessus du niveau de Fermi, une valeur plus faible que dans le MgO massif et en accord avec les résultats de Klaua *et al.* [40]. Ainsi, le contraste augmente fortement lorsque le potentiel excède +2 V car les électrons sondent alors la bande de conduction du MgO. Les images donnent dans ce cas la topologie de la surface.

Ce comportement n'est pas observé avec les surfaces comportant des îlots de FeO car la hauteur de barrière à l'interface Fe/FeO est au plus égale à 1.26 eV. Il est très probable qu'elle soit même inférieure à 1 eV lorsque la couche de FeO est incomplète puisque la hauteur apparente des îlots de FeO est égale à leur hauteur réelle.

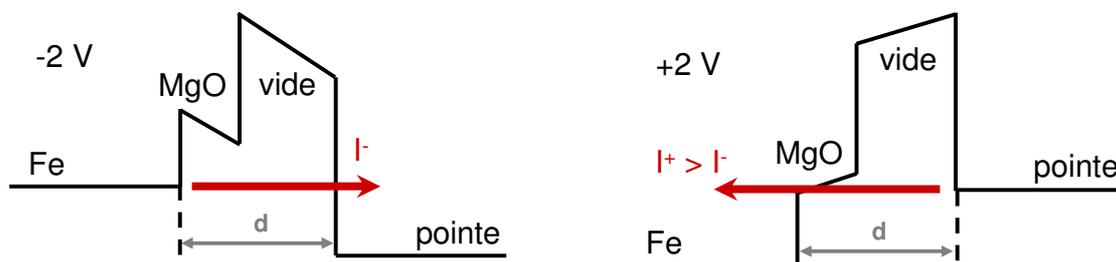


Fig. II-28 – Profils de potentiel en tension négative/positive lorsque la pointe est au-dessus d'un îlot de MgO.

En ce qui concerne le contraste des images, les îlots apparaissent systématiquement comme des protrusions. L'explication est directe lorsque la tension est supérieure à 2 V mais elle n'est pas intuitive lorsque l'énergie des électrons est inférieure à la hauteur de barrière ; on pourrait effectivement s'attendre à ce que le MgO soit parfaitement transparent et ne soit simplement pas détecté. L'origine de cette observation est la suivante. Pour asservir le courant à la valeur  $I$ , la pointe doit se situer à une distance  $d_0$  au-dessus du Fe libre (Fig. II-29). La barrière tunnel possède alors une hauteur  $E_0$  égale au travail de sortie du Fe et une largeur  $d_0$ . Au-dessus d'un îlot de MgO, la barrière composite MgO/vide possède quant à elle une hauteur moyenne  $E < E_0$ . Pour conserver un courant  $I$  constant, la barrière doit donc avoir une largeur  $d > d_0$  : la distance pointe-surface augmente et on observe finalement un contraste positif. En règle générale et pour une même épaisseur d'îlot, plus la hauteur de barrière est faible, plus le contraste est fort. Lorsque la hauteur de barrière est égale à celle du vide, les îlots sont invisibles. Enfin, lorsque la hauteur de barrière est supérieure à celle du vide, le contraste doit être inversé, les îlots apparaissant alors comme des déplétions et non comme des protrusions. Comme une tension abaisse la hauteur de barrière, ce raisonnement explique aussi pourquoi le contraste s'accroît lorsque la tension augmente. Notons enfin que le comportement spectroscopique différent des surfaces Fe/FeO et Fe/MgO indique que cette dernière est exempte de FeO, ce qui confirme les mesures EELS.

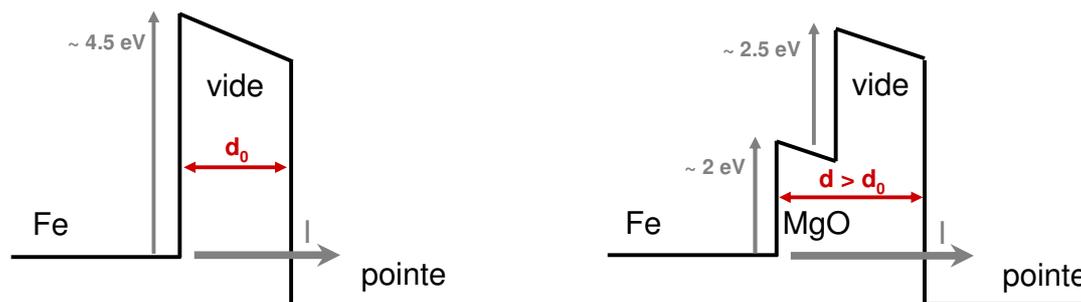


Fig. II-29 – Profils de potentiel au-dessus du Fe(001) libre et d'un îlot de MgO.

Etonnamment, certaines images présentent un contraste inversé, c'est-à-dire que les îlots de MgO apparaissent alors comme des déplétions. La figure Fig. II-30 (a) montre que cette caractéristique est due à un changement de pointe. Toutes les images présentées dans cette section ont été obtenues avec des pointes constituées de l'alliage Pt-Ir. Il est tout à fait possible que l'apex évolue au cours du balayage, et qu'il se termine alternativement par un atome de platine ou par un atome d'iridium. La forme de l'apex peut également changer. Enfin, il est possible que la pointe capte un adatome de nature très différente (p. ex. O, Mg ou Fe). Quelle qu'en soit l'origine précise, le résultat est que le courant est alors porté par des électrons de nature très particulière : le MgO réduit leur probabilité de transmission ou en d'autres termes, le MgO constitue pour ces états une barrière *plus haute* que celle du vide, donc supérieure à 4.6 eV. La contribution dominante n'est donc pas due aux états de symétrie  $\Delta_1$ , mais probablement à des états possédant une symétrie différente ou pour lesquels  $k_{||} \neq 0$ .

On pourrait éventuellement attribuer l'inversion de contraste à une réduction de la DOS du Fe par le MgO plutôt qu'à un effet de barrière. Cependant, le contraste négatif des îlots n'est pas une propriété générale de la surface Fe/MgO puisque sur certaines images le contraste est positif. Cette situation montre donc clairement que la nature d'une électrode peut sélectionner les états dominant le transport tunnel et que le MgO, comme tout isolant, n'est pas caractérisé par un taux d'atténuation unique.

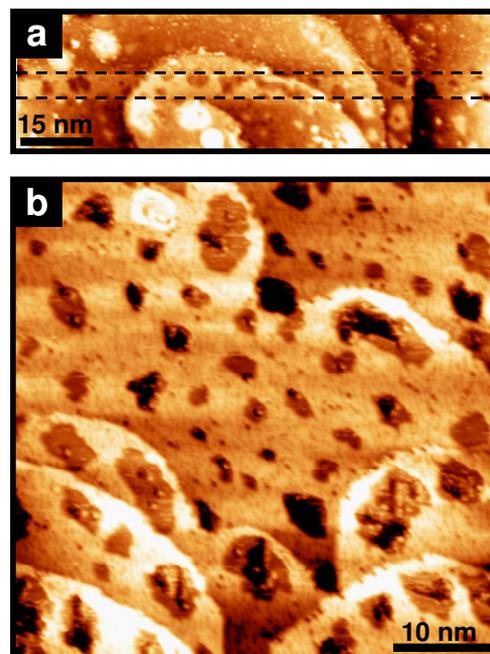


Fig. II-30 – Images STM de la surface Fe(001)/MgO(0.25 MC) (pointe Pt-Ir ; température : 300 K). (a) Courant : 1 nA ; tension : -2 V. Les pointillés indiquent deux changements de pointe successifs résultant chacun en une inversion du contraste. (b) Courant : 1.2 nA ; tension : +0.5 V. Les îlots de MgO apparaissent comme des déplétions.

On remarque sur la figure Fig. II-30 (b) que la surface de fer entre les îlots de MgO présente un léger grain. Les images à l'échelle atomique montrent que ces aspérités sont dues à de nombreuses déplétions réparties uniformément entre les îlots (Fig. II-31). Elles forment une couche globalement désordonnée, mais tendent à s'aligner sur le réseau du Fe sous-jacent. Ces déplétions sont par ailleurs mobiles et présentent une forme carrée lorsque la résolution est suffisamment élevée pour le mettre en évidence [Fig. II-31 (c)]. Elles présentent donc les trois caractéristiques de l'oxygène dans son état précurseur. Il a été montré que l'évaporation de MgO par bombardement électronique libère principalement de l'oxygène et du magnésium atomiques [116, 117]. Il se pourrait donc que l'oxygène s'adsorbe sous la

forme d'un précurseur (comme lors de l'exposition directe au dioxygène) et initie la nucléation des îlots de MgO. Pendant l'évaporation du MgO, la pression dans la chambre de dépôt s'élève à  $1 \times 10^{-9}$  torr, ce qui est de l'ordre de grandeur de la pression que nous fixons lors de l'adsorption d'O<sub>2</sub>. Le coefficient de collage de l'oxygène sur Fe(001) étant très élevé et la désorption faible, il n'est pas étonnant que de l'oxygène en excès soit présent en surface. Sur la figure Fig. II-31 (a), il recouvre 10% de la surface. Selon Vassent *et al.*, la désorption du magnésium est quant à elle favorisée lorsque la température du substrat est suffisamment élevée [116, 117]. En ce qui concerne l'interaction du Fe et de l'oxygène excédentaire, la formation de l'oxyde FeO proprement dit nécessite des temps d'exposition de plusieurs minutes, alors qu'un plan de MgO est déposé généralement en quelques secondes. Le Fe interagit donc peu avec l'oxygène, l'interface Fe/MgO étant chimiquement abrupte.

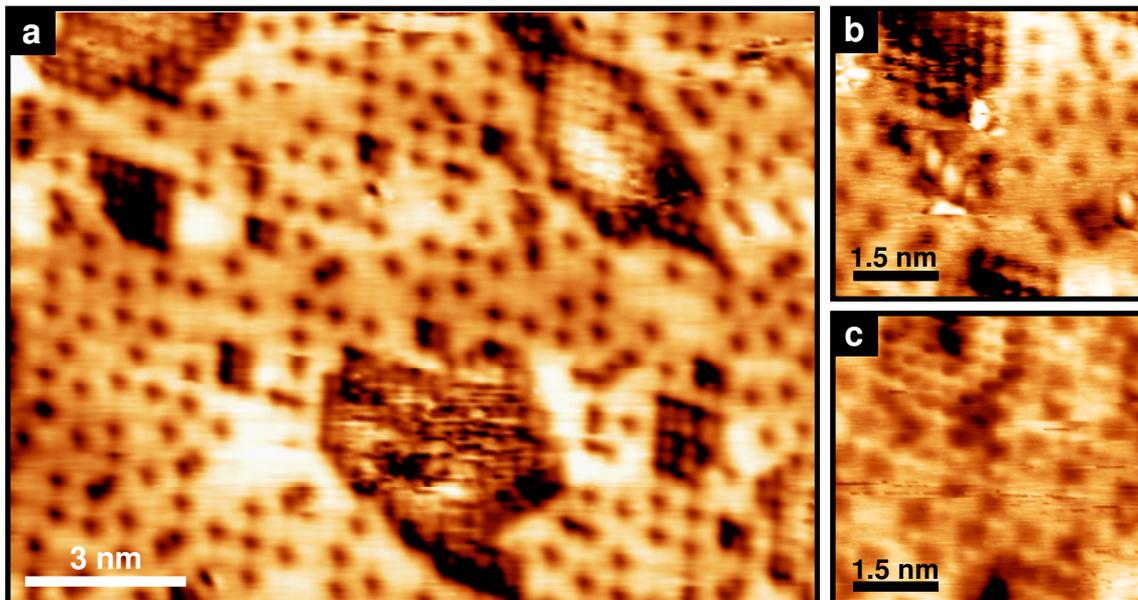


Fig. II-31 – Images STM de la surface Fe(001)/MgO(0.25 MC) (pointe Pt-Ir ; température : 300 K). (a) Courant : 2 nA ; tension : +80 mV. (b) Courant : 1.6 nA ; tension : +32 mV. (c) Courant : 1 nA ; tension : 57 mV. Les images (b) et (c) ont été obtenues au-dessus de la même zone à quelques secondes d'intervalle. La forme carrée des déplétions est mise en évidence sur l'image (c), qui présente une résolution latérale plus élevée. La comparaison des deux images montre que les déplétions sont mobiles à l'échelle de l'expérience.

Ayant illustré la faible interaction entre le Fe et le MgO, il s'agit maintenant de s'assurer que la situation est identique à l'interface Fe/O/MgO. Avant de présenter les résultats de transport, une analyse de la croissance du MgO sur les surfaces exposées à l'oxygène est donc requise. Deux questions se posent. Premièrement, la structure du MgO est-elle affectée par la présence d'oxygène, en particulier par la rugosité ? Deuxièmement, la croissance du MgO modifie-t-elle la couche d'oxygène ? Par exemple, il est envisageable que le MgO consomme l'oxygène adsorbé, notamment l'oxygène mobile peu lié à la surface. D'autre part, sachant que la couche  $p(1 \times 1)$ -O présente des propriétés de surfactant, nous pouvons soupçonner un comportement tel lors de la croissance de MgO.

## II - 3.2. MgO sur Fe(001)/O

### II - 3.2.1. Influence du Fe-O sur la couche de MgO

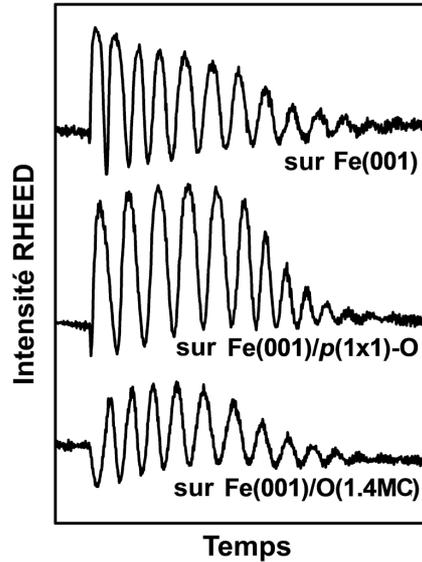


Fig. II-32 – Oscillations d'intensité RHEED de la raie (00) lors du dépôt de MgO sur différentes surfaces, à 300 K.

En ce qui concerne la structure du MgO, les clichés RHEED enregistrés après dépôt ne présentent pas de différence notable, que le MgO soit déposé sur le Fe(001) ou bien sur les surfaces oxydées ordonnées ou désordonnées. Des oscillations d'intensité RHEED sont systématiquement observées lors de la croissance (Fig. II-32). Le mode de croissance bidimensionnel de MgO sur Fe(001) n'est donc pas affecté par la présence d'oxygène à l'interface. On note simplement que l'amplitude des oscillations est légèrement plus faible lors du dépôt sur les surfaces désordonnées. Il est bien connu que les oscillations d'intensité RHEED sont extrêmement sensibles à la rugosité. La qualité cristalline de la barrière n'est donc pas altérée sensiblement. La croissance du MgO sur les surfaces Fe(001) et Fe(001)/p(1x1)-O a été étudiée plus en détail par Cattoni *et al.* [118]. Leurs résultats suggèrent même une influence positive de l'oxygène sur la cristallinité de la barrière et sur la qualité de l'interface.

### II - 3.2.2. Influence du MgO sur la couche de Fe-O

La spectroscopie XPS utilisée de manière quantitative permet de comparer le contenu en oxygène des surfaces Fe/MgO et Fe/p(1x1)-O/MgO. Nous pouvons ainsi vérifier que le MgO ne détériore pas la couche superficielle de FeO.

Pour le traitement des spectres, il est nécessaire de connaître au préalable les taux d'atténuation des photoélectrons par le MgO, aux énergies des pics O 1s (~ 950 eV) et Mg 1s (~ 170 eV). Ces données sont extraites de mesures des deux pics après dépôts successifs de monocouches de MgO. En considérant que le MgO est homogène, et que les espèces Mg et O sont présentes uniquement dans cette couche, l'intensité (ou l'aire) d'un des deux pics s'écrit :

$$I = I_{\infty} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{e_{MgO}}{\lambda \cos \alpha}\right) \right] \quad (II-3)$$

$I_{\infty}$  étant l'intensité qui serait mesurée pour une couche de MgO d'épaisseur infinie,  $e_{MgO}$  l'épaisseur de la couche,  $\lambda$  le libre parcours moyen des photoélectrons à l'énergie considérée,

et  $\alpha$  l'angle entre la direction de détection et la normale à la surface.  $e_{MgO}$  est connu précisément grâce aux oscillations d'intensité RHEED. Nos résultats sont représentés sur la figure Fig. II-33. On déduit les valeurs suivantes pour les libres parcours moyens : 4.3 MC à 950 eV et 1.4 MC à 170 eV. L'ordre de grandeur et la dépendance en énergie sont bien ceux attendus [108].

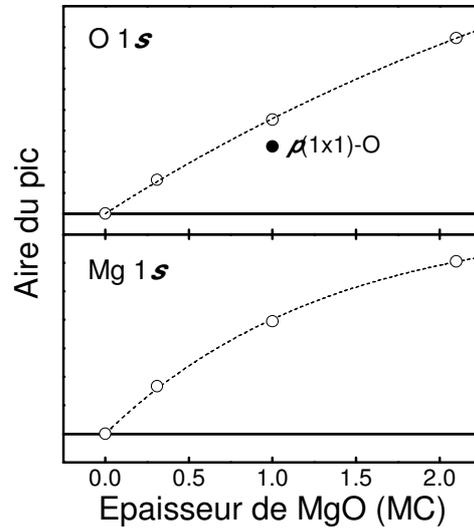


Fig. II-33 – Aire des pics d'émission mesurés par XPS aux seuils (a)  $O 1s$  et (b)  $Mg 1s$  après dépôt de  $MgO$ . L'aire du pic  $O 1s$  mesuré sur la surface  $Fe/p(1 \times 1)-O$  est également indiquée. Les pointillés résultent d'un ajustement des données expérimentales par la relation (II-3).

Afin d'étudier l'effet du  $MgO$  sur la couche de  $Fe-O$ , les deux échantillons suivants ont été élaborés : une surface  $Fe(001)$  et une surface  $Fe/p(1 \times 1)-O$ . Le pic  $O 1s$  a alors été mesuré par XPS pour chacun des échantillons. La seconde étape est le dépôt de 1 MC de  $MgO$  sur chacun des échantillons, suivi de la mesure des pics  $O 1s$  et  $Mg 1s$ . Les résultats sont représentés sur la figure Fig. II-34.

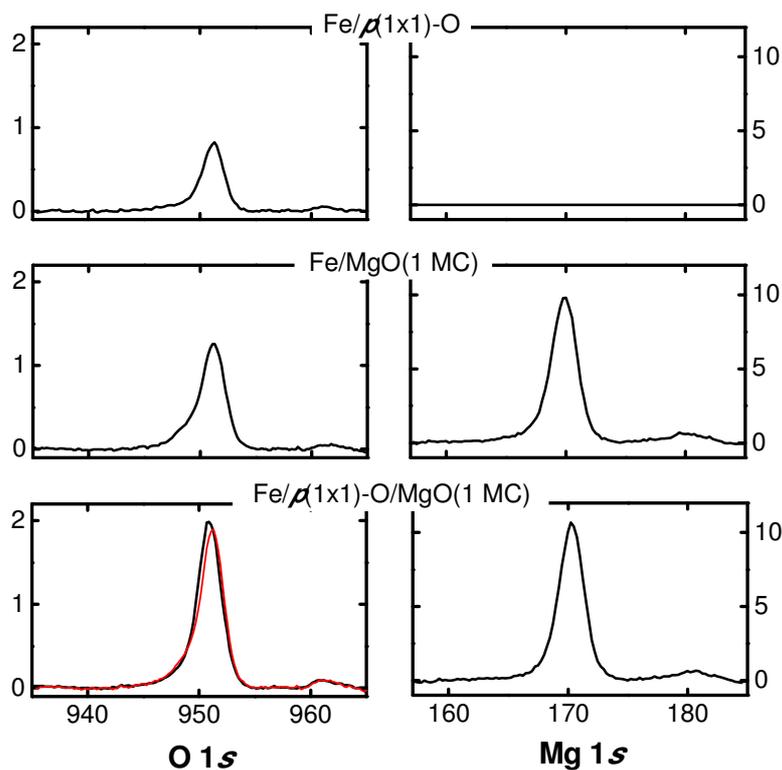


Fig. II-34 – Pics d'émission mesurés par XPS aux seuils O 1s (à gauche) et Mg 1s (à droite) sur les surfaces Fe/p(1×1)-O (en haut), Fe/MgO(1 MC) (au milieu) et Fe/p(1×1)-O/MgO (1 MC) (en bas). La courbe rouge est la somme des signaux O 1s mesurés sur les surfaces Fe/MgO(1 MC) et Fe/p(1×1)-O en tenant compte de la profondeur d'échappée des électrons (cf. texte).

Nos observations sont les suivantes :

(i) Les pics Mg 1s sont de même forme et de même intensité pour les deux échantillons, ce qui confirme que la même quantité de MgO a été déposée.

(ii) Le pic O 1s correspondant à 1 MC de MgO sur la surface Fe/p(1×1)-O est identique à la somme des pics mesurés d'une part sur l'échantillon Fe/MgO(1 MC), et d'autre part sur la surface Fe/p(1×1)-O, en prenant en compte pour ce dernier l'atténuation du signal par un plan de MgO :

$$I_{Fe/p(1\times 1)-O/MgO(1MC)}^{O1s} = I_{Fe/MgO(1MC)}^{O1s} + I_{Fe/p(1\times 1)-O}^{O1s} \exp\left(-\frac{1}{\lambda(950eV)\cos\alpha}\right) \quad (II-4)$$

Nous en tirons deux conclusions : l'oxygène adsorbé n'est pas consommé par la couche de MgO et il ne ségrège pas en surface du MgO. La couche interfaciale ne semble donc pas altérée.

(iii) Étonnamment, et ce de façon reproductible, 1 MC de MgO contient davantage d'oxygène que la couche p(1×1)-O. L'excès d'oxygène représente environ 0.5 MC. Ceci peut être interprété de plusieurs manières. Premièrement, l'excès d'oxygène pourrait être naturellement présent à l'interface Fe/MgO inférieure, comme proposé par Meyerheim *et al.* [119]. Nos mesures mettent en défaut ce scénario car un excès d'oxygène identique est observé dans le cas de MgO sur Fe/p(1×1)-O, où l'interface est déjà saturée en oxygène. La seconde interprétation est que l'oxygène excédentaire serait présent à la surface du MgO. Cette hypothèse est en accord avec les observations de Mather *et al.*, qui ont étudié la surface de MgO par spectroscopie tunnel [77]. Elle s'accorde par ailleurs avec les études théoriques de la croissance de MgO sur MgO. Geneste *et al.* ont ainsi montré que l'oxygène est stable en surface du MgO, tandis que le Mg est peu lié et désorbe facilement [120]. L'oxygène forme alors des complexes peroxyde (MgO<sub>2</sub>) en surface, qui sont autant de centres de nucléation pour les îlots de MgO proprement dits. Une couche de MgO libre doit donc présenter un excès d'oxygène en surface, qui contribue éventuellement à la légère oxydation de l'interface supérieure MgO/Fe observée par EELS.

### II - 3.2.3. L'électrode supérieure

L'électrode de Fe supérieure est déposée à température ambiante. L'obtention de TMR élevées (180% à l'ambiante) nécessite de recuire l'empilement pendant 20 min à environ 675 K. Ce recuit permet notamment d'améliorer l'interface MgO/Fe supérieure, imparfaite du fait de la croissance tridimensionnelle du Fe sur le MgO. Il est aussi possible que le recuit permette à l'oxygène présent à la surface du MgO de diffuser dans la couche de Fe.

Cette procédure n'est cependant pas adaptée pour les jonctions contenant de l'oxygène à l'interface puisque la couche d'oxygène commence à s'ordonner vers 675 K. Par conséquent, nous avons limité le recuit à 10 min à 475 K. La TMR des jonctions Fe/MgO/Fe élaborées dans ces conditions atteint 135%. Les résultats obtenus avec l'oxygène interfacial doivent être comparés à cette valeur.

## II - 4. INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LE TRANSPORT TUNNEL

La présence supposée d'oxygène à l'interface Fe/MgO a donné lieu à de multiples études théoriques, que nous passons brièvement en revue avant de présenter nos résultats expérimentaux.

### II - 4.1. Etudes théoriques

#### II - 4.1.1. Raccordement des fonctions d'ondes à l'interface en présence d'oxygène

Zhang *et al.* ont calculé l'effet de l'oxygène interfacial sur la TMR des jonctions Fe/MgO/Fe à tension nulle [70, 121]. Leur conclusion est que la TMR devrait chuter exponentiellement, et perdre un ordre de grandeur pour 1 MC d'oxygène à l'interface. En considérant une barrière de 1.7 nm (8 MC), leurs valeurs de TMR atteignent ~4000% pour une jonction idéale et ~100% pour une jonction Fe/*p*(1×1)-O/MgO/Fe (Fig. II-35). Il se trouve que cette diminution de TMR est due à une forte réduction de la conductance parallèle, tandis que la conductance antiparallèle est à peu près constante (Fig. II-36).

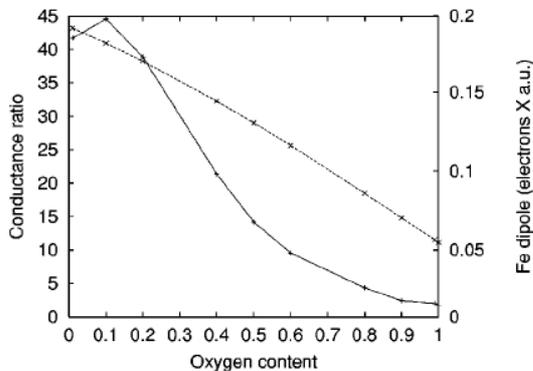


Fig. II-35 – Trait continu : magnétorésistance ( $G_P/G_{AP}$ ) en fonction de la quantité d'oxygène à l'interface Fe/MgO dans une jonction Fe/MgO/Fe(001). Pointillés : moment dipolaire sur la sphère atomique de Fe dans la couche de FeO. (D'après [70]).

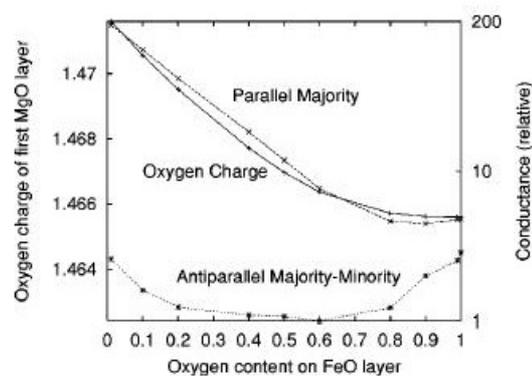


Fig. II-36 – Trait continu : charge sur l'atome d'oxygène du MgO à l'interface avec le Fe, en fonction de la quantité d'oxygène à l'interface Fe/MgO. Pointillés : conductances parallèle  $\uparrow\uparrow$  et antiparallèle  $\uparrow\downarrow$ . (D'après [70]).

A ces épaisseurs de barrière, on se situe dans le régime tunnel asymptotique. Les états électroniques dominant le transport sont alors ceux qui ont un vecteur d'onde normal aux interfaces ( $k_{\parallel} = 0$ ) et une symétrie de moindre atténuation dans le MgO [41]. En configuration parallèle, la conductance est donc dominée par le canal  $\Delta_1$ . Pour comprendre l'évolution de la conductance en présence d'oxygène, il s'agit donc d'identifier dans quelle mesure l'oxygène interfacial affecte la transmission de ces états à travers la barrière.

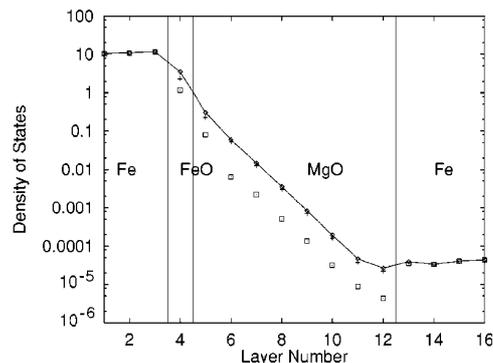
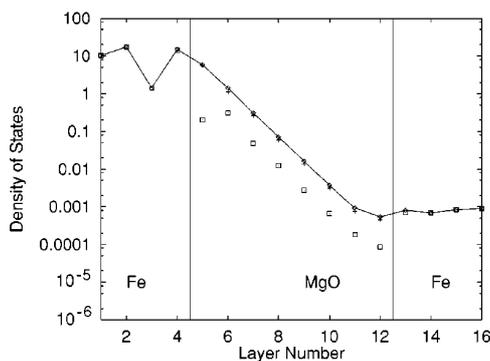


Fig. II-37 – Densité d'états tunnel (TDOS) pour  $k_{\parallel} = 0$  pour les empilements  $Fe/MgO(8 \text{ MC})/Fe(001)$  et  $Fe/p(1 \times 1)-O/MgO(8 \text{ MC})/Fe(001)$ . Croix : contribution des atomes d'oxygène. Carrés : contributions des atomes de Mg dans le MgO et des atomes de Fe dans les couches de Fe et de FeO. Diamants connectés : TDOS totale. (D'après [70]).

La figure Fig. II-37 montre la DOS tunnel sur chaque site atomique (Fe, O et Mg) pour  $k_{\parallel} = 0$ , en présence ou non d'une couche de FeO à l'interface. On constate premièrement que dans les couches où ils sont présents, les atomes d'oxygène dominent la TDOS. Ceci provient du fait que les liaisons Fe-O et Mg-O ayant un fort caractère ionique, la densité électronique est localisée principalement sur l'atome le plus électronégatif, en l'occurrence l'oxygène. Par ailleurs, on remarque que l'oxygène étant présent ou non à l'interface, le taux d'atténuation des états évanescents à l'intérieur du MgO demeure inchangé ; de même pour le couplage entre ces états et les états de Bloch dans l'électrode collectrice. En revanche, la TDOS subit une atténuation importante dans la couche de FeO. Il est donc clair que l'effet de l'oxygène est confiné à l'interface où il est présent, et consiste à réduire fortement l'injection des états de symétrie  $\Delta_1$  dans la barrière.

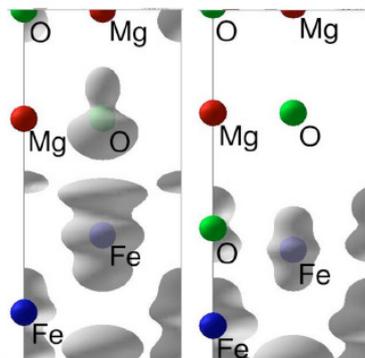


Fig. II-38 – Densité d'états partielle au niveau de Fermi due aux états  $\Delta_1^{\uparrow}$  près des interfaces  $Fe/MgO$  (à gauche) et  $Fe/p(1 \times 1)-O/MgO$  (à droite). (D'après [70]).

La figure Fig. II-38 représente pour les interfaces  $Fe/MgO$  et  $Fe/FeO/MgO$  la DOS locale au niveau de Fermi correspondant à la symétrie  $\Delta_1$ . La principale différence entre les deux interfaces est l'extension du nuage électronique au niveau des atomes d'oxygène *du premier plan de MgO*. Ces atomes sont situés en regard des atomes de Fe. En l'absence de FeO, le nuage électronique est étendu et le recouvrement avec les états du Fe est important. En d'autres termes, la transmission des états de symétrie  $\Delta_1$  est élevée. En présence de FeO, la DOS est fortement diminuée : la transmission est faible. Une grandeur qui permet de quantifier le raccordement à l'interface est la charge portée par ces atomes d'oxygène ; elle est représentée sur la figure en fonction du taux d'occupation à l'interface. La corrélation avec l'évolution de la conductance parallèle est frappante, ce qui confirme d'une part que le courant tunnel s'écoule majoritairement par les atomes d'oxygène, et signifie d'autre part que le raccordement des fonctions d'onde à l'interface est critique.

La faible transmission en présence d'oxygène interfacial est due au réarrangement de la densité électronique dans la couche de FeO. La formation de liaisons Fe-O induit un déplacement de la charge électronique vers les atomes d'oxygène, au point que le courant tunnel s'écoule principalement par ces sites. Or il s'avère que le site de l'oxygène dans le FeO n'a pas la même symétrie que le site de l'oxygène dans le MgO. Plus précisément, les composantes  $s$  et  $p$  de la DOS n'y ont pas le même poids. Il s'ensuit que le recouvrement des orbitales avec celles du MgO est considérablement affaibli ; seule une faible fraction de la charge est transmise.

Le transfert de charge dans les liaisons Fe-O met en jeu principalement les états  $s$  et  $p$  du Fe. Le courant tunnel en configuration antiparallèle, dominé par la contribution de l'IRS de caractère  $d_{z^2}$ , est relativement peu affecté par ce mécanisme.

#### II - 4.1.2. Rôle des états résonnants d'interface

La figure Fig. II-39 montre le résultat d'un calcul de DOS aux interfaces Fe/MgO et Fe/FeO/MgO. Le pic indiqué par une flèche est l'état résonnant d'interface, de caractère  $\Delta_1$  ( $d_{z^2}$ ). La présence d'oxygène ne supprime pas cet état, mais le décale légèrement en énergie.

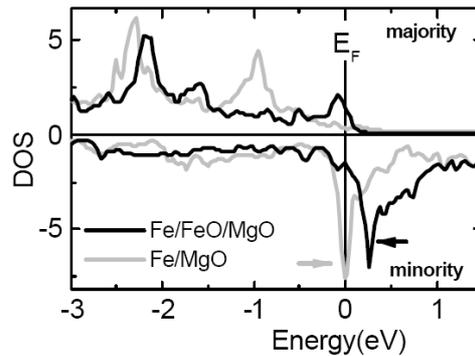


Fig. II-39 – DOS au niveau des sphères atomiques de Fe en contact avec le MgO aux interfaces Fe/MgO et Fe/FeO/MgO. (D'après [63]).

Des efforts théoriques ont été réalisés pour déterminer par des méthodes *ab initio* la dépendance en tension de la TMR dans les jonctions épitaxiées. La présence éventuelle d'oxygène à l'interface a également été considérée. Selon [122], la TMR, très faible à tension nulle, devrait augmenter avec celle-ci. D'après [68, 71], une jonction Fe/ $p(1 \times 1)$ -O/MgO/Fe devrait présenter une TMR négative sur une large gamme de tensions, la TMR diminuant continûment en valeur absolue quand la tension augmente. Malgré des résultats apparemment très contradictoires, ces deux études s'accordent sur le fond : la dépendance en tension de la conductance antiparallèle détermine celle de la TMR. Par ailleurs, dans les deux études la conductance antiparallèle se trouve dominée par la contribution des IRS, dont la position en énergie et en  $k_{//}$  varie fortement en fonction de la tension. La figure Fig. II-40 illustre les caractéristiques courant-tension obtenues par le calcul pour différents empilements. En présence d'oxygène interfacial, les variations franches du courant en configuration antiparallèle sont dues à une transmission résonnante via l'IRS.

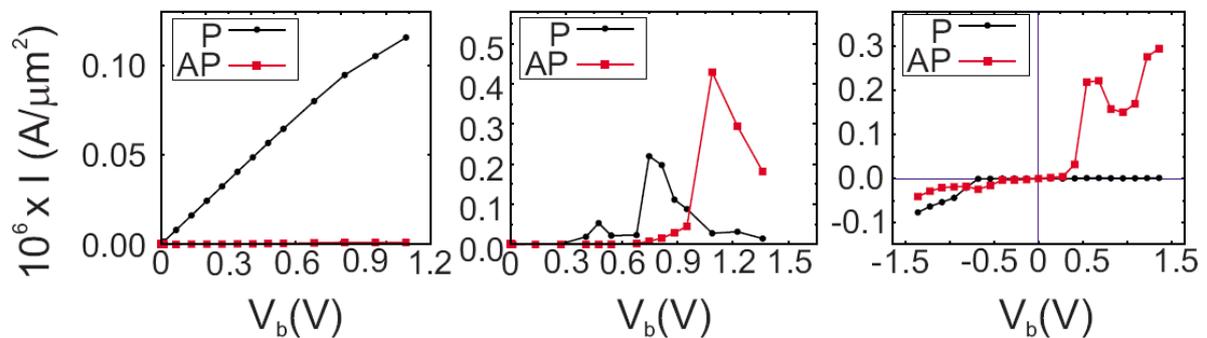


Fig. II-40 – Caractéristiques  $I(V)$  calculées dans les configurations d'aimantations parallèle (P, en noir) et antiparallèle (AP, en rouge), pour les empilements Fe/MgO/Fe(001), Fe/FeO/MgO/FeO/Fe(001), et Fe/FeO/MgO/Fe(001) (en tension positive les charges s'écoulent du Fe vers le FeO). L'épaisseur de MgO est de 12 MC. (D'après [68]).

En résumé, la présence d'oxygène devrait se manifester de deux manières différentes sur les conductances. En configuration P, la conductance doit être réduite à faible tension à cause des liaisons Fe-O qui confinent les états de symétrie  $\Delta_1$ . En configuration AP, les modifications doivent refléter l'altération de l'IRS.

## II - 4.2. Effet de l'oxygène dans le régime tunnel asymptotique

Nous avons tout d'abord étudié l'effet de l'oxygène dans des JTM dont l'épaisseur de barrière est de 2.5 nm, ce qui correspond au régime de transport asymptotique (barrière épaisse). Rappelons que dans cette situation, la conductance parallèle est dominée par le canal  $\Delta_1$ . Les résultats suivants sont issus de mesures réalisées à température ambiante. La convention choisie pour le signe de la tension est la suivante : en tension positive les électrons se propagent de l'interface inférieure (oxydée) vers l'interface supérieure (non oxydée).

### II - 4.2.1. Conductances et TMR en fonction de la quantité d'oxygène à l'interface

L'évolution de la TMR à faible tension (10 mV) en fonction de la quantité d'oxygène est représentée sur la figure Fig. II-41. Les barres d'erreur verticales représentent pour chaque échantillon la dispersion obtenue sur la mesure de vingt-deux jonctions. On constate que la TMR diminue continûment lorsque la quantité d'oxygène augmente. Toutefois, cette diminution est beaucoup moins forte que ne le prédisent les travaux théoriques [70] : expérimentalement, la TMR chute de 135% pour une interface exempte d'oxygène, à 110% pour une interface en comptant 1 MC, et 85% avec l'équivalent de 2 MC. Ces valeurs concernent les jonctions dont la couche d'oxygène adsorbé n'a pas été recuite (interface désordonnée). Les jonctions avec la reconstruction  $p(1 \times 1)$ -O présentent quant à elles des TMR supérieures à 120%. Si la présence d'oxygène à l'interface est souvent rendue responsable des valeurs relativement faibles de TMR obtenues expérimentalement, il est clair que nos résultats ne confirment pas un tel effet.

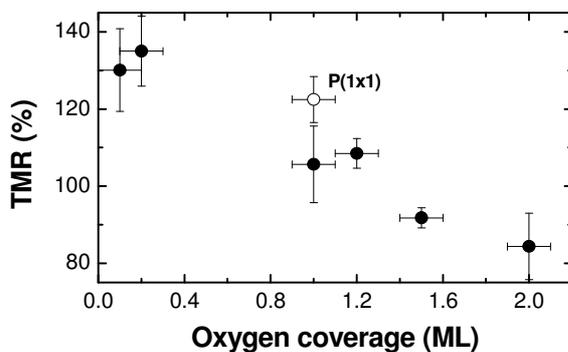


Fig. II-41 – TMR des jonctions Fe/O/MgO(2.5 nm)/Fe/Co en fonction de la quantité d'oxygène à l'interface Fe/MgO.

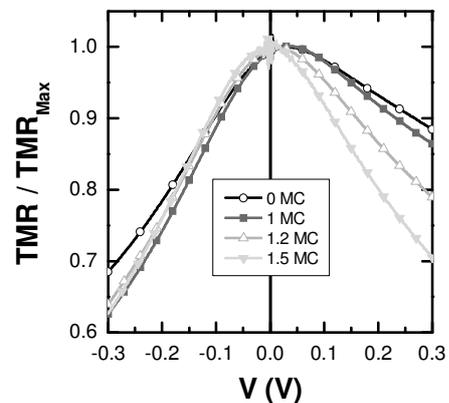


Fig. II-42 – TMR normalisée des jonctions Fe/O/MgO(2.5 nm)/Fe/Co en fonction de la tension appliquée sur l'électrode supérieure, pour différentes quantités d'oxygène à l'interface Fe/MgO inférieure.

La figure Fig. II-42 montre la dépendance en tension de la TMR pour différents taux de recouvrement en oxygène. Afin de mettre en évidence les variations d'un échantillon à l'autre, les TMR sont normalisées à leur valeur maximale (mesurée systématiquement au voisinage de 0 V). Conformément aux résultats publiés [55, 56], la TMR des jonctions Fe/MgO/Fe(001) est fortement asymétrique par rapport au signe de la tension, signe que les interfaces Fe/MgO et MgO/Fe sont différentes. L'inclusion d'oxygène entraîne une diminution de la TMR

*normalisée* particulièrement marquée en tension positive, ce qui a pour effet apparent de symétriser des courbes de TMR.

L'examen des conductances dynamiques ( $G_{P(AP)} = dI_{P(AP)}/dV$ ) révèle cependant une forte asymétrie en tension (Fig. II-43). Le fait que les courbes de TMR deviennent symétriques est donc fortuit et ne signifie pas que l'interface supérieure Fe/MgO est naturellement riche en oxygène. La réduction de TMR en tension positive provient clairement d'une forte diminution de la conductance dans l'état parallèle, un minimum apparaissant à  $\sim 0.1$  V. La dépendance en tension de  $G_{AP}$  est quant à elle globalement inchangée.

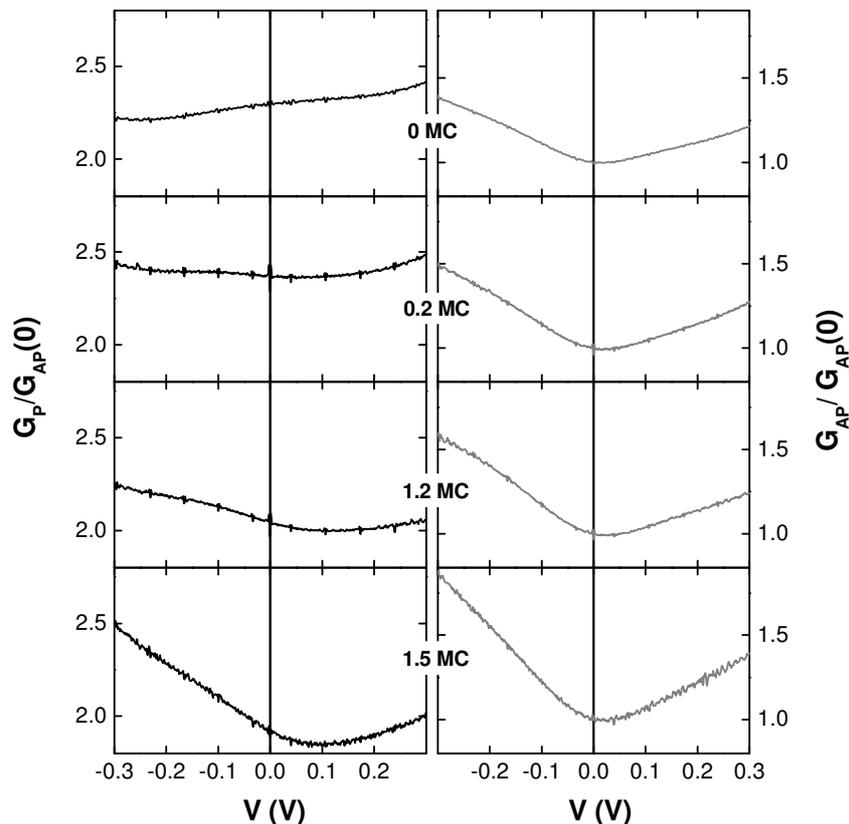


Fig. II-43 – Conductances normalisées des jonctions Fe/O/MgO(2.5 nm)/Fe/Co dans les configurations parallèle (à gauche) et antiparallèle (à droite), en fonction de la tension appliquée sur l'électrode supérieure, et pour différentes quantités d'oxygène à l'interface Fe/MgO inférieure.

Il n'est pas permis de dire à ce stade si l'évolution des conductances et de la TMR provient uniquement des liaisons Fe-O à l'interface. En effet, nous avons vu que l'insertion d'oxygène entraîne aussi une augmentation rapide de la rugosité. L'interface Fe/MgO étant moins abrupte, on peut s'attendre à une influence sensible du désordre interfacial sur la TMR. Il est possible de décorrélérer – du moins en partie – les contributions chimique (liaisons Fe-O) et structurale (désordre à l'échelle de quelques nanomètres) aux effets observés. Nous savons que la reconstruction  $p(1\times 1)$ -O présente un degré d'ordre similaire à la surface Fe(001) sans oxygène. Par conséquent, *seule la signature des liaisons interfaciales doit apparaître dans les conductances des jonctions Fe/ $p(1\times 1)$ -O/MgO/Fe*. A l'inverse, pour de grandes quantités d'oxygène à l'interface (de l'ordre de 2 MC), la rugosité est telle que l'effet du désordre interfacial domine probablement le transport.

Deux échantillons témoins Fe/ $p(1\times 1)$ -O/MgO/Fe et Fe/O (2 MC)/MgO/Fe ont donc été élaborés. Leurs conductances sont comparées à celles d'une jonction standard Fe/MgO/Fe sur

la figure Fig. II-44. On observe effectivement deux comportements très différents, que nous discutons dans les sections suivantes.

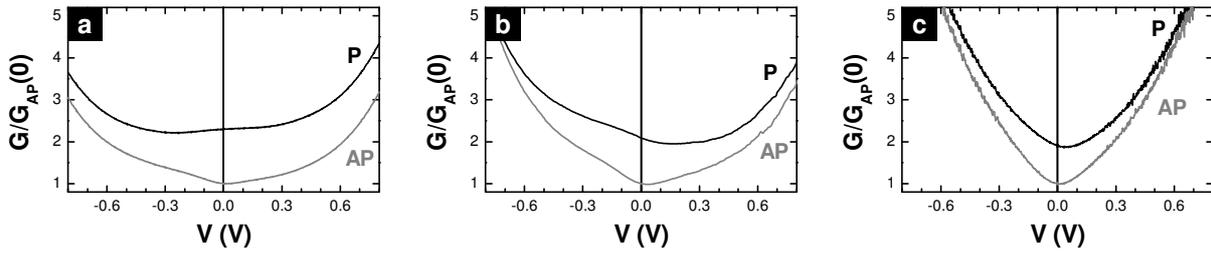


Fig. II-44 – Conductances des jonctions (a)  $Fe/MgO/Fe$ , (b)  $Fe/p(1\times 1)-O/MgO/Fe$  et (c)  $Fe/O(2\text{ MC})/MgO/Fe$ .

## II - 4.2.2. Jonctions avec la couche $p(1\times 1)-O$ interfaciale – Effet des liaisons

### Fe-O

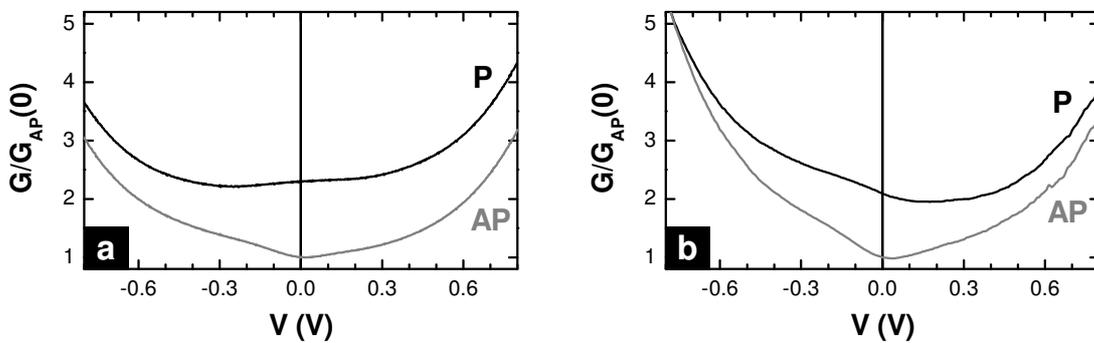


Fig. II-45 – Conductances des jonctions (a)  $Fe/MgO(2.5\text{ nm})/Fe$  et (b)  $Fe/p(1\times 1)-O/MgO(2.5\text{ nm})/Fe$ .

La présence de la couche  $p(1\times 1)-O$  à l'interface a pour effet une diminution de la conductance dans l'état parallèle, similaire à celle observée sur les jonctions à interface désordonnée (Fig. II-45). Il s'agit donc d'une véritable signature des liaisons Fe-O sur les propriétés de transport. Malgré le désaccord quantitatif avec les résultats théoriques quant aux valeurs de TMR, l'analyse de Zhang *et al.* [70] permet d'interpréter nos observations. En effet, ces calculs s'accordent avec nos résultats sur le fait que la diminution de TMR est due à la réduction de la conductance parallèle. Rappelons que l'origine en est le confinement de la DOS  $\Delta_1$  dans les liaisons Fe-O au détriment de la transmission à travers l'interface.

Puisque l'effet résultant est une atténuation supplémentaire des états de symétrie  $\Delta_1$  dans le FeO, il est possible de représenter la couche interfaciale par une barrière de potentiel effective de hauteur  $\Phi_{FeO}^0$ , comme illustré sur la figure Fig. II-46. Nous sommes donc en présence d'une barrière composite FeO/MgO qui permet d'expliquer simplement l'asymétrie en tension observée (ce cas est similaire à celui d'une barrière MgO/vide en STM).

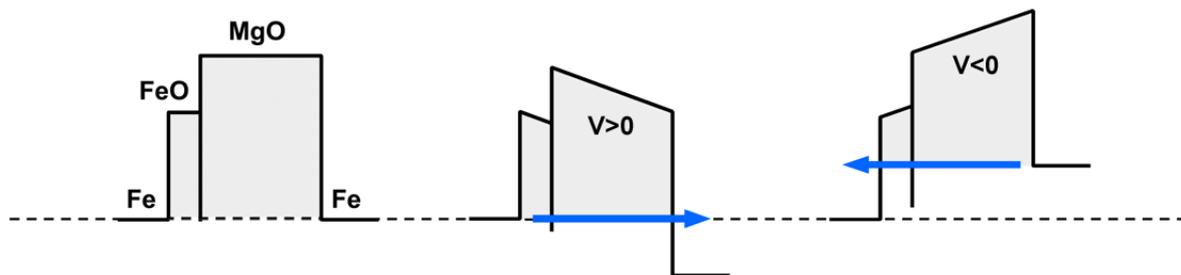


Fig. II-46 – Profil de potentiel pour les états de symétrie  $\Delta_1$  dans une jonction  $Fe/FeO/MgO/Fe$ .

La barrière de FeO a une épaisseur de l'ordre de 0.2 nm, tandis que celle de MgO s'étend sur 2.5 nm. Par conséquent, la chute de tension dans le FeO est négligeable, et le profil de potentiel trapézoïdal représentant la barrière de MgO est quasiment identique en tension positive ou négative. En revanche, la hauteur de barrière *apparente* ressentie par les états de symétrie  $\Delta_1$  à la traversée du FeO varie avec le signe de la tension. Ainsi, pour des électrons à l'énergie de Fermi dans l'électrode émettrice,  $\Phi_{FeO} \approx \Phi_{FeO}^0$  en tension positive, tandis que  $\Phi_{FeO} \approx \Phi_{FeO}^0 - eV$  en tension négative. La conductance est donc nécessairement asymétrique, et présente un minimum en tension positive.  $\Phi_{FeO}^0$  étant inférieur à 1 eV, cet effet est davantage marqué à faible tension.

L'effet de la couche de FeO ordonnée est donc en bon accord avec les résultats théoriques de Zhang *et al.* En revanche, les conductances ne montrent clairement pas les dépendances en tension obtenues par le calcul et discutées au § II - 4.1.2. En particulier, la conductance antiparallèle est relativement peu affectée par la présence d'oxygène, mis à part une légère augmentation en tension négative qui peut être rapprochée des prédictions de Heiliger *et al.* [68]. La principale caractéristique induite par l'oxygène interfacial dans l'étude de Heiliger *et al.* est une forte augmentation de la conductance antiparallèle corrélée à l'activation d'un IRS inoccupé (Fig. II-40). Le résultat est une transmission résonnante à environ -0.5 V (avec notre convention de signe) qui est potentiellement à l'origine de nos observations. L'accord théorie/mesure reste cependant très limité. Il est suggéré dans plusieurs articles [122, 123] que dans les empilements réels, la rugosité et de manière générale, les défauts cristallins rendent les effets dus aux IRS beaucoup moins marqués que ne le laissent supposer les calculs *ab initio*, soit que les IRS eux-mêmes subissent des altérations importantes, soit que des canaux de conduction supplémentaires masquent leur contribution.

### II - 4.2.3. Jonctions avec 2 MC d'oxygène interfacial – Effet du désordre

Le désordre désigne ici toute perturbation de la périodicité cristalline à l'interface induite par l'adsorption d'O<sub>2</sub>, ce qui inclut la multiplicité des sites d'adsorption de l'oxygène [100] ainsi que la présence des îlots d'oxyde. En particulier, les bords d'îlots, leur stœchiométrie variable et enfin la rugosité induite participent au désordre. Les oscillations RHEED montrent que la croissance du MgO reste bidimensionnelle. Cependant, nous ne pouvons pas écarter la possibilité que le désordre interfacial se répercute sur la barrière en termes de défauts cristallins et de rugosité.

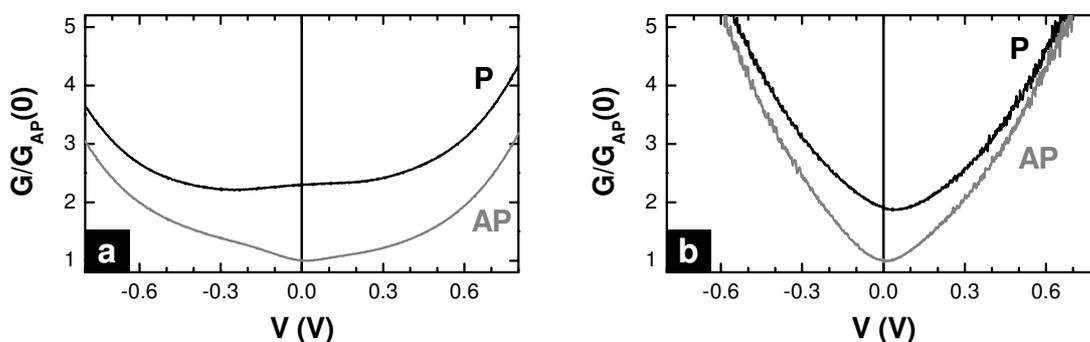


Fig. II-47 – Conductances des jonctions (a) Fe/MgO(2.5 nm)/Fe et (b) Fe/O(2 MC)/MgO(2.5 nm)/Fe.

Pour de grandes quantités d'oxygène, l'interface FeO/MgO est particulièrement rugueuse [Fig. II-15 (d)]. Au-delà de 2 MC, différentes phases d'oxyde coexistent [93], ce qui complique l'interprétation des résultats de transport ; nous avons donc limité le recouvrement à 2 MC. Nous constatons alors que la structure fine des conductances disparaît, aussi bien en

configuration parallèle qu'en configuration antiparallèle (Fig. II-47). Les conductances deviennent parfaitement paraboliques, ce qui suggère fortement deux hypothèses.

Premièrement, il est possible que l'on perde la signature de la structure électronique du *bcc* Fe. La forte TMR mesurée (85%) invalide cependant cette hypothèse car elle se situe au-delà de ce que l'on attend d'un modèle d'électrons libres en tenant compte de la polarisation du Fe ( $P_{Fe} \approx 42\% \Rightarrow TMR \approx 43\%$ ).

La seconde hypothèse est que la diffusion sur les défauts interfaciaux induit une conductance parabolique typique d'un transport dominé par les électrons *s*, ce qui ne manque pas d'étonner car l'effet des liaisons Fe-O est exactement contraire : la transmission des états de symétrie  $\Delta_1$  (*s*,  $p_z$ ,  $d_{z^2}$ ) est dans ce cas sensiblement réduite. La forme parabolique des conductances provient donc de mécanismes différents de ceux discutés précédemment, et suffisamment significatifs pour masquer l'influence des liaisons interfaciales. Il est évident que le désordre à l'interface doit exacerber la contribution des phénomènes diffusifs dans les conductances. En effet, les défauts locaux (atomes isolés, bords d'îlots...) brisent la symétrie cristalline de sorte que les électrons ressentent des variations locales du potentiel périodique et peuvent être diffusés. Dans les jonctions dont la barrière est suffisamment épaisse (2.5 nm), les états de caractère *s* ont la symétrie  $\Delta_1$  et sont ceux dont le taux d'atténuation dans le MgO est le plus faible. Leur contribution dans le transport est donc dominante et peut être augmentée si d'autres états présents au voisinage de  $E_F$  et de  $k_{\parallel} \neq 0$  se couplent aux états  $\Delta_1$  par un processus de diffusion. Cette hypothèse d'un transport tunnel assisté par diffusion interfaciale est par ailleurs supportée par la forme parabolique de la conductance antiparallèle, qui suggère l'ouverture d'un canal de conduction  $\Delta_1$ . Dans cette configuration, les états de symétrie  $\Delta_1$  sont propagatifs dans l'électrode où ils sont majoritaires et évanescents dans la seconde. Dans le cadre d'un transport purement balistique, ils ne contribuent donc pas à la conductance. En revanche, un événement diffusif à l'interface collectrice peut coupler un état évanescents  $\Delta_1$  à un état propagatif quelconque et ouvrir le canal de conduction correspondant [124]. Dans cette représentation simple, l'efficacité de diffusion (reflétée par l'amplitude de la composante  $\Delta_1$  de la fonction d'onde à l'interface) détermine l'amplitude de la TMR. Dans notre cas, elle serait suffisamment élevée pour observer des conductances paraboliques, mais suffisamment faible pour conserver une TMR élevée. Nous discuterons plus en détail les conséquences de la diffusion au chapitre IV.

#### II - 4.2.4. De l'importance relative des liaisons et du désordre

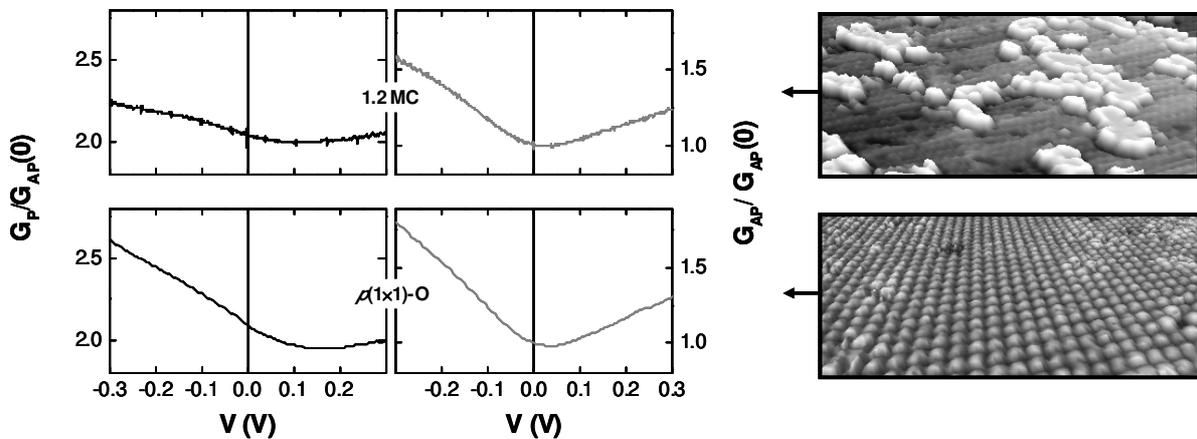


Fig. II-48 – Conductances normalisées des jonctions  $Fe/O(1.2\text{ MC})/MgO(2.5\text{ nm})/Fe/Co$  (en haut) et  $Fe/p(1\times 1)-O/MgO(2.5\text{ nm})/Fe/Co$  (en bas) dans les configurations parallèle (à gauche) et antiparallèle (à droite). Les images STM illustrent la morphologie des surfaces  $Fe/O$  associées.

Il apparaît sur la figure Fig. II-48 que pour une même quantité d'oxygène à l'interface (1 MC), les conductances sont sensiblement différentes selon que la couche de fer exposée à l'oxygène a été recuite (ordonnée) ou non. Plus précisément, la réduction de la conductance parallèle et de la TMR normalisée en tension positive, qui est comme nous l'avons vu la signature des liaisons Fe-O, est moins prononcée quand l'interface est désordonnée (Fig. II-49). La TMR est-elle pour autant plus élevée ? Non, comme on peut s'en persuader en observant les figures Fig. II-41 et Fig. II-50, ce qui démontre que l'effet du désordre s'ajoute effectivement à celui des liaisons interfaciales. Le désordre se manifeste dans les conductances par un effet de lissage qu'il est difficile de mettre clairement en évidence. En revanche, la TMR est bel et bien diminuée.

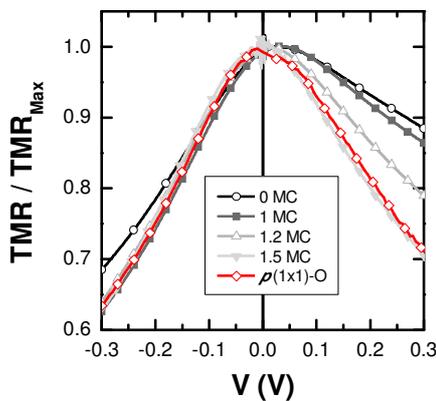


Fig. II-49 – Dépendance en tension de la TMR normalisée pour les jonctions  $Fe/O/MgO(2.5\text{ nm})/Fe/Co$  avec différentes quantités d'oxygène à l'interface  $Fe/MgO$ .

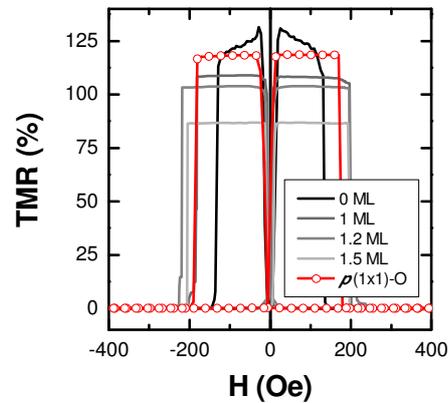


Fig. II-50 – TMR de jonctions  $Fe/O/MgO(2.5\text{ nm})/Fe/Co$  avec différentes quantités d'oxygène à l'interface  $Fe/MgO$  (tension appliquée : 10 mV). La TMR est définie par la relation  $TMR = [R(H) - R_P] / R_P$ .

Démêler complètement les deux effets relatifs à l'oxygène interfacial nécessiterait de comparer deux à deux les TMR de jonctions à interface ordonnée ou désordonnée, et ce pour plusieurs taux de couverture, ce qui est malheureusement impossible car le recuit pour obtenir une surface bien ordonnée laisse invariablement 1 MC en surface, l'oxygène excédentaire diffusant dans le volume de la couche [100]. A partir de nos résultats, nous pouvons tout de même constater que la réduction de TMR due au désordre est d'amplitude comparable à celle induite par les liaisons Fe-O (environ -10%) : elle n'est ni négligeable, ni dramatique. Bien que les surfaces oxydées ne soient pas aussi planes et homogènes à l'échelle nanométrique que les surfaces  $Fe(001)$  et  $Fe/p(1\times 1)-O$ , les mesures RHEED et STM montrent que le degré d'ordre demeure élevé, ce qui peut expliquer pourquoi la dégradation de la TMR est relativement modeste. D'un autre côté, cela signifie qu'un désordre modéré à l'interface  $Fe/MgO$  a des effets significatifs sur la TMR. Par conséquent, nous pouvons suspecter que dans les jonctions  $Fe/MgO/Fe(001)$ , toute déviation à l'empilement idéal aura un effet similaire sur le transport. Ainsi, les effets cumulés des défauts localisés de part et d'autre de la barrière (par exemple les dislocations de misfit et les bords de terrasse) peuvent potentiellement expliquer le désaccord quantitatif entre théorie et expérience pour ce qui est de l'amplitude de la TMR.

## II - 4.3. Etude en fonction de l'épaisseur de MgO

Nous avons complété l'analyse des jonctions Fe/p(1×1)-O/MgO/Fe par l'étude des conductances en fonction de l'épaisseur de barrière. Deux échantillons ont été comparés pour chaque épaisseur de MgO, l'un sans oxygène à l'interface, le second avec la couche p(1×1)-O. Les deux échantillons d'un même couple ont été élaborés simultanément ; les températures de recuit et l'épaisseur de la barrière sont donc strictement identiques. Pour cela, deux porte-échantillons sont disposés sur un même support, et il nous est possible d'en retirer un *sous ultra-vide* pour réaliser l'adsorption d'oxygène sur le second. La structuration des JTM par lithographie et les mesures de transport ont été réalisées à SPINTEC (Grenoble) par P.-J. Zermatten et G. Gaudin. Pour que la mesure de jonctions peu résistives soit réalisable, les JTM ont des tailles latérales de quelques centaines de nanomètres et le contact électrique est pris par une pointe d'AFM en tungstène. Une description plus détaillée de l'appareillage est donnée dans la référence [125]. La figure Fig. II-51 rapporte les conductances à tension nulle mesurées pour une épaisseur de barrière variant entre 1.1 nm et 2.3 nm.

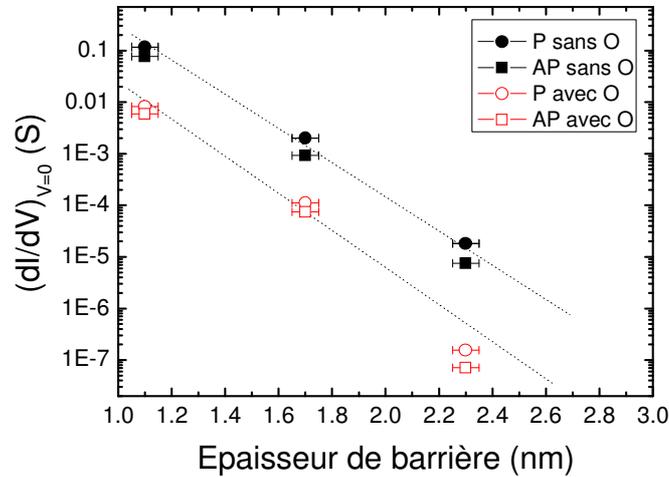


Fig. II-51 – Conductances des jonctions Fe/MgO/Fe et Fe/p(1×1)-O/MgO/Fe en fonction de l'épaisseur de barrière, à 300 K.

Concernant les JTM Fe/MgO/Fe, les deux principales observations sont que (i) la conductance diminue exponentiellement lorsque l'épaisseur  $d$  de MgO augmente, (ii) le taux de décroissance est identique en configuration P et en configuration AP. Ces observations sont en accord avec les résultats publiés [55]. Si l'on suppose que la conductance  $G_P$  est dominée par les états de symétrie  $\Delta_1$ , alors  $G_P(d) \propto \exp(-2\kappa_1 d)$ , où  $\kappa_1$  est le taux d'atténuation des états  $\Delta_1$  dans le MgO. Nos mesures donnent  $\kappa_1 = 0.37 \text{ \AA}^{-1}$ , soit une valeur très proche de la valeur théorique  $0.33 \text{ \AA}^{-1}$ . Il peut sembler étonnant que  $G_{AP}$  possède la même allure, mais comme nous l'avons évoqué au § I - 3.2.6, la conductance antiparallèle est dominée par des états de  $k_{||} \neq 0$  compatibles avec la symétrie  $\Delta_1$  (et non  $\Delta_5$ ). Pour ces états, le taux de décroissance est  $\kappa(k_{||}) = \sqrt{\kappa_1^2 + k_{||}^2}$ . Pour des barrières suffisamment épaisses ces états sont très proches du point  $\bar{\Gamma}$  et donc  $\kappa \approx \kappa_1$ . Étonnamment, 1.1 nm semble être suffisamment épais, alors que selon les études théoriques, les états contribuant au transport devraient être répartis dans une grande portion de la zone de Brillouin.

En ce qui concerne les JTM contenant de l'oxygène interfacial, on constate que (i) les taux de décroissance sont inchangés, (ii) les conductances sont systématiquement plus faibles que dans les JTM de référence. Ces deux observations fournissent une confirmation supplémentaire du rôle de l'oxygène : celui-ci limite l'injection des états  $\Delta_1$  dans la barrière,

mais son effet est confiné à l'interface car les états  $\Delta_1$  conservent leur taux d'atténuation propre dans le MgO.

La conductance P diminue d'un ordre de grandeur lorsque la couche interfaciale d'oxygène est présente, en excellent accord avec les calculs *ab initio*. En revanche, Butler *et al.* prédisent une conductance AP faible et insensible à la présence d'oxygène. Nos mesures le contredisent clairement puisque celle-ci diminue également d'un ordre de grandeur. Ceci explique pourquoi l'oxygène a peu d'effet sur la TMR. *Ce résultat signifie que dans les jonctions Fe/MgO/Fe réelles, la conductance AP est dominée par un canal  $\Delta_1$  qui n'est pas prévu en théorie.* Son origine provient vraisemblablement de défauts dans la barrière ou aux interfaces, autres que l'oxygène, qui détruisent la cohérence des fonctions d'onde et favorisent les phénomènes diffusifs.

## II - 4.4. Conclusions

Nous avons rapporté des résultats expérimentaux nouveaux confirmant la faible interaction entre le Fe et le MgO, ainsi que l'absence d'oxydation naturelle à l'interface. D'autre part, nous avons réalisé des JTM contenant de l'oxygène interfacial introduit volontairement et de façon contrôlée.

L'élaboration d'une couche ordonnée  $p(1\times 1)$ -O permet de confronter nos observations à la théorie. Plusieurs résultats sont en accord avec celle-ci : la conductance P est dominée par un canal  $\Delta_1$ , elle perd un ordre de grandeur en présence d'oxygène à l'interface, son asymétrie en fonction du signe de la tension suggère la formation d'une barrière de potentiel supplémentaire à l'interface, qui réduit l'efficacité d'injection des états  $\Delta_1$  mais ne modifie pas leur taux d'atténuation dans le MgO.

En revanche, la conductance AP présente un comportement différent de celui prédit : sa dépendance en tension ne montre pas de signature claire des états d'interface et elle se trouve fortement réduite par effet de l'oxygène. Par conséquent, la TMR est peu altérée.

Comme les TMR des jonctions Fe/MgO/Fe et Fe/ $p(1\times 1)$ -O/MgO/Fe sont très similaires, mais que la TMR est plus faible dans les JTM à interface désordonnée, il semble que le transport soit très sensible au désordre. Lorsqu'il est élevé, la structure fine des dépendances en tension disparaît : les conductances sont alors parfaitement paraboliques.

Nos résultats suggèrent que le cadre du transport cohérent et balistique ne permet pas d'expliquer les propriétés de la conductance AP pour les jonctions réelles Fe/MgO/Fe. L'oxygène interfacial affectant fortement la conductance AP, il semble qu'un canal parasite de symétrie  $\Delta_1$  existe, probablement dû à la diffusion sur des défauts aux interfaces ou dans la barrière.

Nous avons également étudié l'influence de l'oxygène sur le couplage par effet tunnel. Les résultats sont présentés et discutés dans l'annexe A. Il semble ici que le désordre et les liaisons Fe-O s'expriment de manière différente, le désordre réduisant l'intensité du couplage et les liaisons l'augmentant considérablement.

# III – AMELIORATION STRUCTURALE DE LA BARRIERE TUNNEL ET RENFORCEMENT DE LA TMR PAR L'EMPLOI DES ALLIAGES FE-V

## III - 1. INTRODUCTION

Il a été dit dans le premier chapitre que dans l'empilement Fe/MgO/Fe, différents types de défauts structuraux sont présents dans la barrière et aux interfaces : des dislocations interfaciales ont été mises en évidence [55, 126], et la présence de lacunes d'oxygène dans la barrière est fortement soupçonnée [55]. Ces défauts ont tous deux pour origine une épitaxie imparfaite due au désaccord paramétrique entre le MgO et le Fe. La relaxation plastique, qui se manifeste par l'apparition des dislocations, amplifie également la rugosité de la surface libre. D'un point de vue théorique, il a été montré que les lacunes d'oxygène ont un effet néfaste sur la TMR [79]. A notre connaissance, seule une étude expérimentale rapporte une corrélation entre la relaxation plastique et une diminution de la TMR [127]. Il s'agit en l'occurrence de jonctions à base d'alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{FeSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{FeSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ . Etant donné que la présence de dislocations à l'interface Fe/MgO est clairement établie [39, 40, 55, 57, 80, 126], et qu'elles forment un réseau dense de période nanométrique, on peut s'attendre à une influence de leur part sur le transport dans les jonctions Fe/MgO/Fe(001).

Le propos de ce chapitre est la mise en évidence d'un tel effet. Dans ce but, nous avons cherché à moduler le désaccord paramétrique entre le MgO et l'électrode sous-jacente en utilisant pour celle-ci un matériau autre que le Fe. Nous avons opté pour des alliages Fe-V, notre choix étant dicté par les contraintes suivantes :

- (i) Le désaccord paramétrique avec le MgO doit être inférieur à 3.7%, et si possible ajustable simplement.
- (ii) Comme pour le Fe, la structure cristallographique de l'électrode doit être cubique centrée et la croissance doit s'effectuer dans la direction [001], ceci afin de conserver un transport dominé par les états de symétrie  $\Delta$ .
- (iii) Il faut évidemment que l'électrode soit ferromagnétique.
- (iv) Le matériau doit enfin présenter un décalage de bandes suffisant pour que la demi-métallicité des états  $\Delta_1$  soit assurée.

L'alliage du Fe avec un autre élément chimique est un moyen simple d'obtenir – selon l'élément choisi et la composition de l'alliage – un matériau *bcc* ferromagnétique à paramètre ajustable dont les propriétés électroniques sont proches de celles du Fe. En particulier, les alliages Fe-V sont ferromagnétiques et le vanadium possède une totale solubilité dans le fer [128]. Le paramètre de maille du vanadium *bcc* s'élève à 0.3028 nm, ce qui donne un désaccord paramétrique avec le MgO  $m_{V/MgO} = 1.7\%$  (à comparer avec  $m_{Fe/MgO} = -3.7\%$ ). Les alliages Fe-V ont quant à eux un paramètre de maille intermédiaire entre celui du Fe et celui du V, et par conséquent un désaccord avec le MgO intermédiaire.

Il serait possible de réduire le désaccord paramétrique par d'autres moyens. On peut par exemple faire croître du Fe contraint sur une couche tampon adaptée, l'avantage pour le transport étant que l'on conserve alors une électrode de Fe. Le paramètre moyen peut être modulé en jouant sur l'épaisseur de la couche de Fe et/ou sur la nature de la couche tampon. Cette méthode nécessite cependant que la couche de Fe ait une épaisseur de quelques plans atomiques. Etant donné qu'en présence de matériaux monocristallins des effets de cohérence sont observés sur plusieurs nanomètres [61], le transport serait alors sensible à la nature de la couche tampon, et on perdrait l'avantage supposé de la méthode. Du point de vue de la

croissance, il s'agirait de veiller à une éventuelle interdiffusion du Fe avec la couche tampon en limitant les températures de recuit, alors que ceux-ci sont nécessaires à l'obtention de TMR élevées. Une méthode alternative permettant de moduler le paramètre de maille est la croissance d'un super-réseau, mais les problèmes soulevés sont évidemment les mêmes. L'élaboration d'alliages Fe-V semble donc la méthode la plus simple à mettre en œuvre.

Nous exposerons dans un premier temps les propriétés structurales et magnétiques de ces alliages. La croissance du MgO fera ensuite l'objet d'une analyse détaillée. Les résultats de transport obtenus sur les jonctions tunnel contenant des électrodes de Fe-V seront enfin présentés, et nous en proposerons une interprétation cohérente avec l'ensemble des caractérisations réalisées.

## **III - 2. ALLIAGES FE-V**

### **III - 2.1. Elaboration et contrôle de la stœchiométrie**

#### **III - 2.1.1. Conditions expérimentales et calibration des flux**

Les alliages ont été élaborés par coévaporation sur un substrat à température ambiante. Le Fe est évaporé en cellule à une température fixe de 1523 K, tandis que le V est chauffé par bombardement électronique. Le canon utilisé pour l'évaporation du V est couplé à une microbalance à quartz située dans l'enceinte de dépôt, et doté d'un système d'asservissement qui permet de maintenir un flux constant.

Nous nous sommes intéressés principalement aux alliages riches en Fe, pour des raisons que nous exposerons plus loin. Les vitesses de dépôt du V que nous avons visées sont donc faibles, de l'ordre de 1 MC/min. L'obtention de telles vitesses est problématique car le rapport signal-sur-bruit de notre microbalance à quartz est du même ordre de grandeur, ce qui rend difficile l'asservissement du canon. Il s'avère donc nécessaire de travailler avec un flux de Fe le plus élevé possible. Par conséquent, le moyen que nous avons choisi pour obtenir des alliages de compositions différentes est de conserver un flux de Fe constant (le plus élevé possible) en ne faisant varier que celui de V. Jouer sur un seul paramètre de dépôt permet en outre de limiter les erreurs dues à la méconnaissance des flux réels. Toujours dans le but de maximiser le flux de Fe, l'échantillon est systématiquement positionné en face de la cellule. Dans cette configuration, la géométrie de notre système interdit la calibration des flux par microbalance ou par mesure d'oscillations RHEED. Nous avons donc réalisé des calibrations par réflectométrie des rayons X sur deux couches de référence, une de Fe et une de V (Fig. III-1). Dans le cas du V, nous établissons alors une correspondance entre la vitesse de dépôt réelle et celle mesurée en cours d'évaporation au moyen de la microbalance à quartz, en supposant une relation de proportionnalité indépendante de la vitesse.

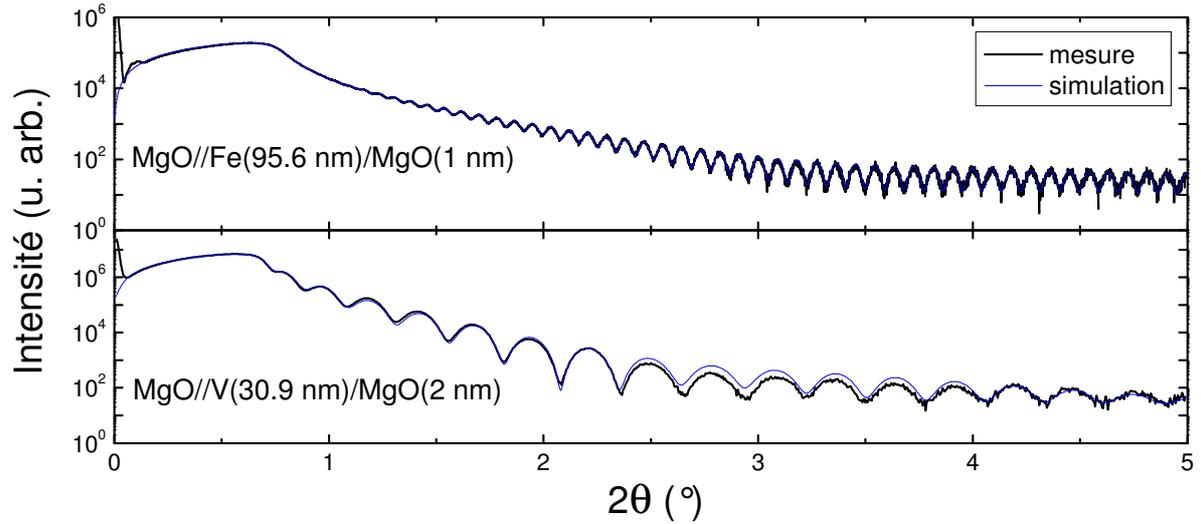


Fig. III-1 – Profils de réflectivité des rayons X sur deux échantillons de référence.

Pour une concentration de vanadium  $x$  et une épaisseur  $e$  souhaitées, nous fixons la vitesse et le temps de dépôt (respectivement  $v_V$  et  $t$ ) aux valeurs déduites des relations suivantes :

$$v_V = v_{Fe} \left( \frac{a_V}{a_{Fe}} \right)^3 \frac{x}{1-x} \quad (III-1)$$

$$t = \frac{e}{v_{Fe} + v_V} \quad (III-2)$$

$a$  est le paramètre de maille de l'élément noté en indice, dans sa phase  $bcc$ . Ces expressions se démontrent en faisant l'hypothèse que les volumes atomiques du Fe et du V dans l'alliage sont identiques à ceux dans les matériaux purs<sup>1</sup>. Le volume total s'écrit donc comme la somme des volumes de Fe et de V :

$$V_{Fe_{1-x}V_x} = V_{Fe} + V_V \quad (III-3)$$

Cette expression est équivalente à la relation (III-2). Elle peut être réécrite en faisant intervenir le nombre d'atomes  $n$  de chaque élément et en considérant deux atomes par maille (structure  $bcc$ ) :

$$(n_{Fe} + n_V) \frac{a_{Fe_{1-x}V_x}^3}{2} = n_{Fe} \frac{a_{Fe}^3}{2} + n_V \frac{a_V^3}{2} \quad (III-4)$$

On obtient alors la relation :

$$a_{Fe_{1-x}V_x}^3 = (1-x)a_{Fe}^3 + xa_V^3 \quad (III-5)$$

$S$  étant la surface de l'échantillon, les quantités de fer et de vanadium déposées s'écrivent de la manière suivante :

$$n_{Fe} = \frac{V_{Fe}}{a_{Fe}^3/2} = \frac{v_{Fe}tS}{a_{Fe}^3/2} \quad n_V = \frac{V_V}{a_V^3/2} = \frac{v_VtS}{a_V^3/2} \quad (III-6)$$

<sup>1</sup> Cette hypothèse n'a pas de réelle justification, mais présente l'avantage d'impliquer simplement les relations (III-1) et (III-2) confirmées par l'expérience.

On obtient finalement la relation (III-1) en exprimant la concentration atomique de vanadium par  $x = n_V/(n_{Fe}+n_V)$ .

### III - 2.1.2. Détermination de la composition par XPS

Les spectroscopies Auger et XPS sont des techniques utilisées couramment pour déterminer *in situ* la stœchiométrie d'un alliage [129]. Nous avons systématiquement utilisé l'XPS, qui est la méthode la plus directe<sup>1</sup>. La figure Fig. III-1 montre deux spectres obtenus respectivement sur les alliages  $Fe_{0.7}V_{0.3}$  et  $Fe_{0.8}V_{0.2}$ .

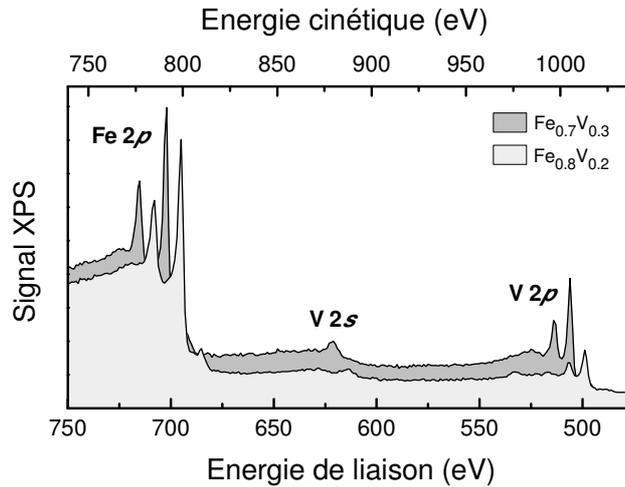


Fig. III-2 – Spectres XPS obtenus sur les alliages  $Fe_{0.7}V_{0.3}$  et  $Fe_{0.8}V_{0.2}$  (source d'excitation Al- $K_{\alpha}$ ). Pour plus de clarté, le spectre de l'alliage  $Fe_{0.8}V_{0.2}$  a été décalé de 10 eV.

Il est clair que le rapport des intensités aux seuils 2p du V et du Fe n'est pas simplement égal à la concentration de vanadium. On se propose ici d'établir pour un alliage homogène  $Fe_{1-x}V_x$ , la relation entre le rapport de ces intensités (notées  $I_V$  et  $I_{Fe}$ ), et la concentration atomique  $x$ . Rappelons que de manière générale l'intensité totale correspondant à une couche d'épaisseur  $N$  (en MC) est la somme des contributions de chaque plan atomique (cf. § II - 2.1.1), soit :

$$I = I^{1MC} \sum_{n=0}^{N-1} k^n = I^{1MC} \frac{1 - k(E)^N}{1 - k(E)}, \quad (III-7)$$

$I^{1MC}$  est l'intensité correspondant à une monocouche, et  $k(E)$  le facteur d'atténuation des photoélectrons d'énergie  $E$  par un plan atomique. Celui-ci s'exprime en fonction de la longueur d'atténuation  $\lambda(E)$  (en MC) et de l'angle  $\alpha = 20^\circ$  que fait le détecteur avec la normale à la surface :

$$k(E) = \exp\left(-\frac{1}{\lambda(E) \cos \alpha}\right) \quad (III-8)$$

Si  $N \gg \lambda$ , il vient :

<sup>1</sup> En spectroscopie Auger quantitative, il est nécessaire de prendre en compte la rétrodiffusion des électrons incidents, phénomène qui augmente l'efficacité d'excitation. Son importance dépend en particulier de la stœchiométrie de l'alliage. Même si la méconnaissance des termes de rétrodiffusion introduit une incertitude faible dans le cas d'un alliage binaire constitué de matériaux voisins dans le tableau périodique (quelques %), la spectroscopie de photoélectrons est mieux adaptée puisque ce mécanisme n'apparaît pas.

$$I = \frac{I^{1MC}}{1 - k(E)} \quad (III-9)$$

Cette relation vaut pour chaque élément :

$$I_{Fe} = \frac{I_{Fe}^{1MC}}{1 - k(E_{Fe})} \quad I_V = \frac{I_V^{1MC}}{1 - k(E_V)} \quad (III-10)$$

Pour 1 MC de l'alliage, l'intensité du signal au seuil du Fe est proportionnelle au nombre  $n_{Fe}$  d'atomes de Fe dans la couche et à la section efficace d'ionisation  $\sigma_{Fe}$ . En prenant en compte le rendement  $\rho$  du détecteur à l'énergie  $E_{Fe}$  considérée :

$$I_{Fe}^{1MC} = \rho(E_{Fe}) n_{Fe} \sigma_{Fe} \quad (III-11)$$

Et pour le vanadium :

$$I_V^{1MC} = \rho(E_V) n_V \sigma_V \quad (III-12)$$

Rappelons que la concentration atomique de ce dernier vaut  $x = n_V / (n_{Fe} + n_V)$ . On obtient finalement les relations suivantes :

$$\frac{I_{Fe}}{I_V} = \left( \frac{1}{x} - 1 \right) \frac{\sigma_{Fe}}{\sigma_V} \frac{1 - k(E_V)}{1 - k(E_{Fe})} \frac{\rho(E_{Fe})}{\rho(E_V)} \quad (III-13)$$

$$x = \frac{1}{1 + \frac{I_{Fe}}{I_V} \frac{\sigma_V}{\sigma_{Fe}} \frac{1 - k(E_{Fe})}{1 - k(E_V)} \frac{\rho(E_V)}{\rho(E_{Fe})}} \quad (III-14)$$

En pratique, nous mesurons les seuils  $2p$  du Fe et du V. Les sections efficaces d'ionisation pour ces niveaux sont consignées dans le tableau Tab. III-1. Leurs valeurs dépendent de l'énergie des photons excitateurs.

		$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$
Al $K_\alpha$ ( $h\nu = 1486.6 eV$ )	Fe	5.60	10.82
	V	3.29	6.37
Mg $K_\alpha$ ( $h\nu = 1253.6 eV$ )	Fe	5.43	10.54
	V	3.26	6.33

Tab. III-1 – Sections efficaces d'ionisation du fer et du vanadium aux seuils  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$  pour les deux longueurs d'onde d'excitation utilisées au laboratoire.

Comme les spectres mesurés ne montrent pas d'évolution significative entre les seuils du Fe et ceux du V, nous supposons que le rendement du détecteur est constant dans cette gamme d'énergies :  $\rho(E_{Fe})/\rho(E_V) = 1$ . Les intensités sont simplement relevées sur les spectres, en prenant soin de soustraire le fond avant seuil. Il peut aussi être commode d'utiliser l'un des nombreux programmes dédiés disponibles sur internet [130, 131].

En ce qui concerne les facteurs d'atténuation  $k$ , ou de manière équivalente les longueurs d'atténuation  $\lambda$ , nous utilisons les valeurs du libre parcours moyen inélastique données dans la littérature (Tab. III-2). Comme ces grandeurs dépendent de la composition de l'alliage, nous supposons la relation suivante, dans laquelle  $\lambda_{Fe}$  est le libre parcours moyen dans le Fe et  $\lambda_V$  celui dans le V :

$$\lambda(E) = (1 - x)\lambda_{Fe}(E) + x\lambda_V(E) \quad (III-15)$$

<i>Energie cinétique</i>	$\lambda_{Fe}$ (MC)	$\lambda_V$ (MC)
780 eV (Fe 2p)	9.7	11.9
1000 eV (V 2p)	11.5	14.3

Tab. III-2 – Libres parcours moyens inélastiques dans le Fe et le V. (D'après [132, 133]).

La figure Fig. III-3 montre l'écart entre la composition mesurée par XPS et celle estimée à partir des paramètres de dépôt. On remarque une déviation systématique de 3%, tandis que 75% des mesures sont dans la gamme  $\Delta x = \pm 5\%$ . La dispersion, qui tient à la difficulté de stabiliser de faibles flux par évaporation à l'aide d'un canon à électrons, justifie ici l'utilisation de l'XPS.

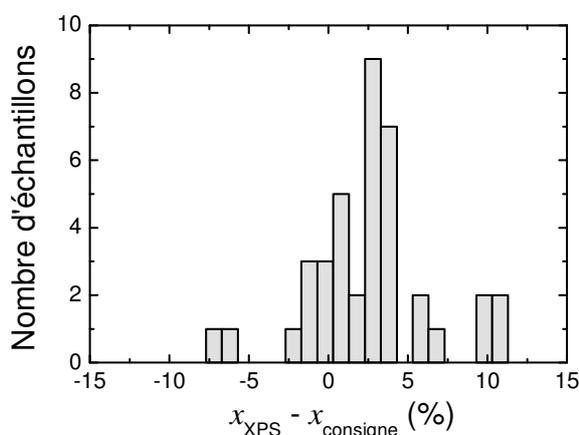


Fig. III-3 – Déviation entre la composition mesurée par XPS et celle fixée lors du dépôt.

## III - 2.2. Structure cristallographique

### III - 2.2.1. Le volume : diffraction des rayons X

La structure cristallographique des alliages a été étudiée par diffraction des rayons X (XRD<sup>1</sup>) en configuration dite  $\theta$ - $2\theta$ . Le diffractomètre présent au laboratoire permet la mesure des paramètres cristallins dans toutes les directions de l'espace, de sorte que nous avons pu mesurer les paramètres de maille dans les directions parallèle ( $a_{//}$ ) et perpendiculaire ( $a_{\perp}$ ) à la surface. La technique XRD étant particulièrement répandue, nous nous contenterons d'une description succincte.

La diffraction des rayons X obéit aux mêmes principes que la diffraction d'électrons. En particulier, la longueur d'onde du rayonnement étant de l'ordre de 0.1 nm, la technique permet de révéler les périodicités spatiales à l'échelle atomique. La principale différence avec la diffraction d'électrons est la grande profondeur de pénétration des rayons X (de l'ordre du micromètre), qui donne accès à une information moyennée sur le volume de la couche étudiée. Dans le cas de la réflexion spéculaire la diffraction s'effectue sur une famille de plans parallèles entre eux, que l'on sélectionne en orientant l'échantillon et le détecteur dans les directions souhaitées. La condition pour obtenir des interférences constructives, et donc un pic de diffraction, est donnée par la relation de Bragg :

<sup>1</sup> XRD : X-ray diffraction.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (III-16)$$

$n$  étant un entier (l'ordre de la diffraction),  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement,  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire pour la famille de plans d'indices de Miller  $\{hkl\}$  et  $\theta$  l'angle entre la direction du faisceau incident et la surface. Pour les plans  $\{100\}$  d'un réseau à maille cubique de paramètre  $a$  :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = a \quad \Rightarrow \quad n\lambda = 2a \sin \theta \quad (III-17)$$

Notons également que l'intensité diffractée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure  $F_{hkl}$  correspondant, ce qui introduit une condition supplémentaire. En particulier, pour un réseau dont la maille conventionnelle est cubique centrée :

$$F_{hkl} = 1 + e^{-i\pi(h+k+l)} \neq 0 \text{ pour } h+k+l \text{ pair.} \quad (III-18)$$

Ainsi pour la famille de plans  $\{100\}$  seuls les ordres  $n$  pairs donnent lieu à un pic de diffraction. En pratique, la source de rayons X est fixe ; on fait donc varier les angles de l'échantillon ( $\theta$ ) et du détecteur ( $2\theta$ ) par rapport à la direction du faisceau incident. Quelques spectres expérimentaux sont représentés sur la figure Fig. III-4. Les mesures de diffraction confirment notamment que dans la gamme de concentrations étudiées ( $x < 50\%$ ) la maille demeure cubique centrée, et la direction de croissance  $[001]$ .

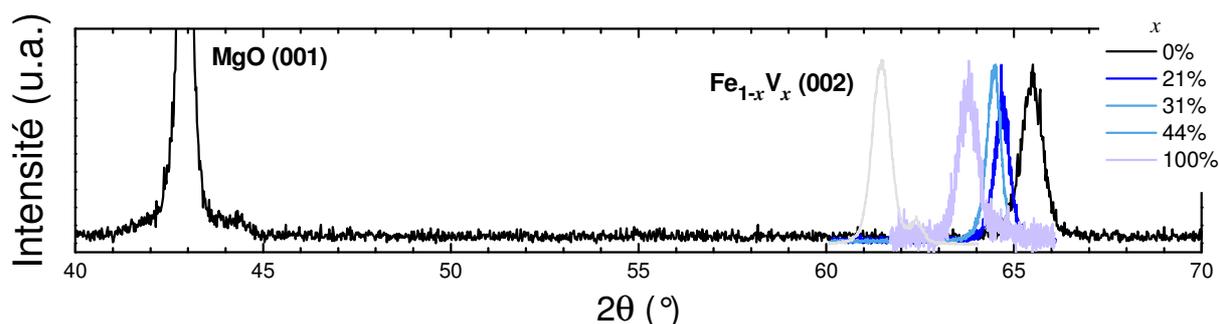


Fig. III-4 – Spectres XRD sur les alliages Fe-V en configuration hors-plan ( $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ).

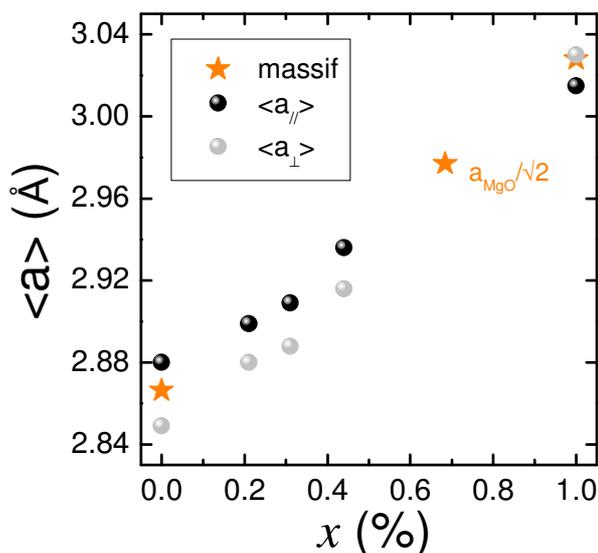


Fig. III-5 – Paramètres cristallins moyens dans le plan  $\langle a_{||} \rangle$  et hors du plan  $\langle a_{\perp} \rangle$  des alliages  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x$  mesurés

par diffraction de rayons X. Les étoiles sont les paramètres du Fe, du V et du MgO massifs donnés dans la littérature.

Les paramètres mesurés sont rapportés sur la figure Fig. III-5. On constate premièrement qu'ils augmentent continûment avec la concentration de vanadium. Deuxièmement, les paramètres moyens dans le plan et hors du plan sont systématiquement différents, c'est-à-dire que la maille présente une légère déformation tétragonale. Cette observation vaut autant pour les alliages Fe-V que pour les couches de Fe ou de V purs. Il s'agit donc d'un effet de contrainte par le substrat de MgO. Le vanadium est effectivement contraint en compression (la maille est comprimée dans le plan et étirée dans la direction perpendiculaire) tandis que l'effet inverse s'applique au Fe et aux alliages riches en Fe. L'épaisseur des couches (quelques dizaines de nanomètres) n'est donc pas suffisante pour relaxer totalement les contraintes résiduelles, ce qui joue en notre faveur puisque le désaccord paramétrique avec le MgO s'en trouve réduit. On peut estimer simplement le paramètre moyen  $\langle a_0 \rangle$  qu'auraient des couches relaxées à l'aide de la théorie de l'élasticité [129], en supposant une contrainte biaxiale  $\sigma$  uniforme dans le plan de l'interface, des matériaux élastiquement isotropes et une déformation moyenne des couches, dont on notera  $\varepsilon_{//}$  et  $\varepsilon_{\perp}$  les composantes dans le plan et hors du plan :

$$\varepsilon_{//} = \frac{\langle a_{\perp} \rangle - \langle a_0 \rangle}{\langle a_0 \rangle} = \frac{1-\nu}{E} \sigma \quad (III-19)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\langle a_{//} \rangle - \langle a_0 \rangle}{\langle a_0 \rangle} = -\frac{2\nu}{E} \sigma \quad (III-20)$$

$E$  est le module d'Young, proche de 135 GPa pour le Fe comme pour le V [134] et que l'on supposera donc indépendant de la composition de l'alliage. La même approximation est faite pour le coefficient de Poisson  $\nu$ , proche de 0.35 pour les deux matériaux.

On obtient ainsi le paramètre du massif :

$$\langle a_0 \rangle = \frac{2\nu}{1+\nu} \langle a_{//} \rangle + \frac{1-\nu}{1+\nu} \langle a_{\perp} \rangle \quad (III-21)$$

La contrainte résiduelle moyenne  $|\sigma|$  est estimée entre 1.1 GPa (MgO/Fe) et 0.4 GPa (MgO/V) à l'aide de l'expression suivante :

$$\sigma = E \frac{\langle a_{//} \rangle - \langle a_{\perp} \rangle}{2\nu \langle a_{//} \rangle + (1-\nu) \langle a_{\perp} \rangle} \quad (III-22)$$

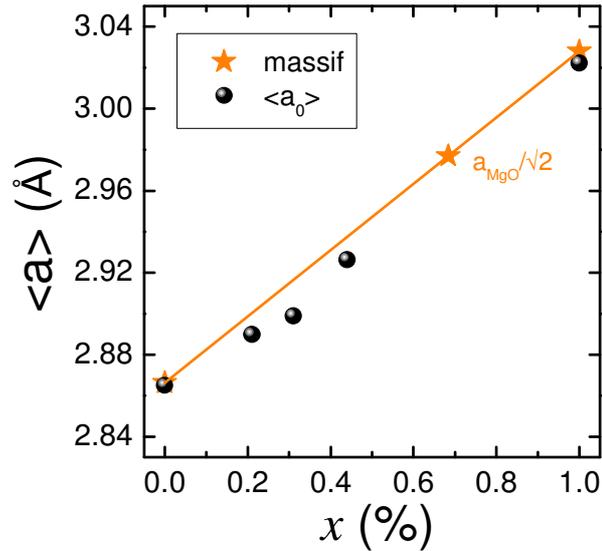


Fig. III-6 – Paramètres cristallins des alliages  $Fe_{1-x}V_x$  obtenus à partir de la relation (III-21).

D'après les résultats montrés sur la figure Fig. III-6, le paramètre de maille des alliages Fe-V évolue quasi-linéairement en fonction de la concentration de vanadium (loi de Végard)<sup>1</sup> :

$$a_{Fe_{1-x}V_x} \approx (1-x)a_{Fe} + xa_V \quad (III-23)$$

Un tel comportement est justifié par le fait que V et Fe sont des éléments voisins de rayons atomiques peu différents, et que la structure *bcc* est conservée. Par ailleurs, l'expérience montre qu'il s'agit d'un comportement caractéristique des solutions solides de substitution. La loi de Végard est avant tout une loi empirique, mais il est possible de l'établir à partir de l'hypothèse des volumes atomiques constants. Rappelons la relation (III-5) :

$$a_{Fe_{1-x}V_x}^3 = (1-x)a_{Fe}^3 + xa_V^3 \quad (III-5)$$

La loi de Végard commune se retrouve en posant  $\frac{a_{Fe_{1-x}V_x}}{a_{Fe}} = 1 + \varepsilon_1$  et  $\frac{a_V}{a_{Fe}} = 1 + \varepsilon_2$  avec  $\varepsilon_1 \ll 1$  et  $\varepsilon_2 \ll 1$  :

$$(1 + \varepsilon_1)^3 = (1-x) + x(1 + \varepsilon_2)^3 \quad (III-24)$$

Un développement limité à l'ordre 1 en  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  donne :

$$\varepsilon_1 \approx x\varepsilon_2 \Rightarrow a_{Fe_{1-x}V_x} \approx (1-x)a_{Fe} + xa_V \quad (III-23)$$

### III - 2.2.2. La surface : diffraction d'électrons

Il est important de vérifier que les propriétés de volume restent valables en surface puisque c'est l'état de celle-ci qui conditionne la croissance ultérieure de la barrière et les propriétés de transport. Ainsi, la diffraction RHEED sur les couches recuites à 825 K n'indique aucune reconstruction (Fig. III-7). Remarquons que les mesures de la stœchiométrie par XPS sont cohérentes avec l'évolution du paramètre de maille, ce qui signifie que les alliages présentent la même composition en volume qu'au voisinage de la surface.

<sup>1</sup> Les déviations à la loi de Végard peuvent s'expliquer par des considérations thermodynamiques, notamment par la différence des coefficients de compressibilité du Fe et du V [135]. La correction aux relations (III-5) et (III-23) est mineure.

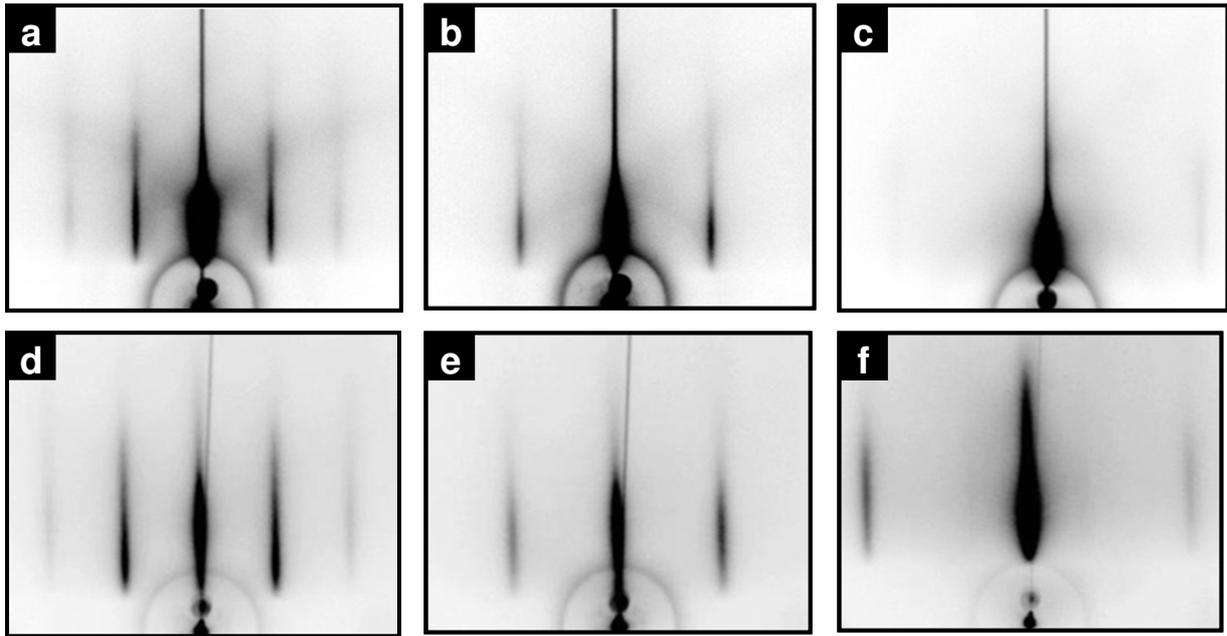


Fig. III-7 – Clichés RHEED du Fe (a-c) et de l'alliage  $Fe_{0.7}V_{0.3}$  (d-f) après recuit à 825 K, dans les azimuts [100] (a et d), [110] (b et e) et [210] (c et f).

### III - 2.2.3. Ordre chimique : diffraction de neutrons

Les alliages Fe-V présentent deux structures stables [136]: la solution solide (A2), dans laquelle la répartition des atomes de Fe et de V est parfaitement aléatoire ; et la structure ordonnée de type Cs-Cl (B2), dans laquelle chaque constituant forme des liaisons avec l'élément complémentaire (Fig. III-8). Le composé intermétallique B2 est favorisé dans les alliages équimolaires, mais demeure présent à basse température dans les alliages dilués (Fig. III-9). A l'équilibre thermodynamique, la solution solide parfaite n'existe qu'aux températures supérieures à 500 K. En pratique, l'ordre chimique des alliages dépend de leurs conditions d'élaboration et de leur histoire thermique. La transition A2-B2 ayant une cinétique lente, il est ainsi possible de stabiliser la solution solide à température ambiante. Nevitt *et al.* ont quant à eux stabilisé la structure B2 à l'aide de recuits répétés [128]. La littérature à ce sujet est cependant très pauvre en ce qui concerne les alliages élaborés par épitaxie par jets moléculaires ; il nous est donc impossible de connaître *a priori* le degré d'ordre des alliages élaborés dans nos conditions.

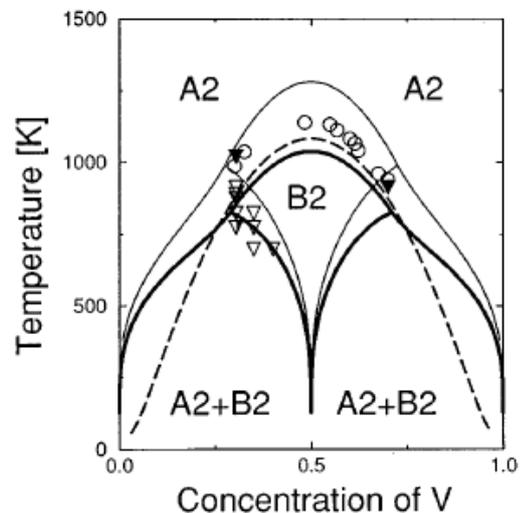
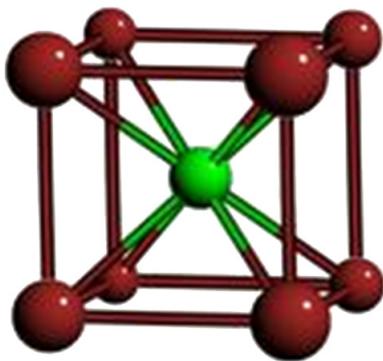


Fig. III-8 – Représentation en sphères pleines de la structure ordonnée B2. Par convention, les sommets de la maille sont dénommés sites  $\alpha$  tandis que la position centrale correspond au site  $\beta$ .

Fig. III-9 – Diagramme de phase des alliages Fe-V. Les symboles représentent les températures de transition mesurées ou extrapolées de diagrammes de phase ternaires. Les traits résultent de calculs considérant différentes interactions de paires. (D'après [136])

En principe, la diffraction des rayons X permet de mettre en évidence l'ordre chimique d'un alliage. A titre d'illustration, prenons l'exemple d'un alliage équimolaire dont la structure est de type B2 (Fig. III-8) : la maille primitive est cubique simple, avec un motif constitué de deux atomes différents, le premier en position (0,0,0), le second en position (1/2,1/2,1/2). Le facteur de structure est alors égal à :

$$F_{hkl} = f_1 + f_2 e^{-i\pi(h+k+l)} \quad (III-25)$$

$f_1$  et  $f_2$  étant les facteurs de forme des deux atomes du motif. Evidemment,  $f_1 = f_2$  dans le cas d'un élément pur (p. ex. Fe *bcc*), ce qui comme nous l'avons vu, conduit à l'extinction des pics de diffraction ( $hkl$ ) pour  $h+k+l$  impair. Dans le cas d'un alliage de substitution totalement désordonné, on peut faire l'approximation du milieu effectif en définissant un facteur de forme moyen  $f$ , ce qui revient à considérer le cas d'un élément pur. En revanche, si la structure présente un ordre parfait de type B2, le facteur de structure ne s'annule plus pour  $h+k+l$  impair, mais est alors égal à :

$$F_{hkl} = f_1 + f_2 \text{ pour } h+k+l \text{ pair} \quad (III-26)$$

$$F_{hkl} = f_1 - f_2 \text{ pour } h+k+l \text{ impair} \quad (III-27)$$

On observera alors des pics de diffraction supplémentaires révélateurs d'un ordre chimique. En pratique, cette mesure est rendue délicate par trois raisons. Premièrement, dans des *alliages dilués*, seule une faible proportion d'atomes est susceptible de contribuer à ces raies de surstructure. Deuxièmement, *l'ordre peut être imparfait*, des corrélations entre sites pouvant exister par exemple localement mais pas à grande distance. Enfin, l'intensité des pics additionnels est proportionnelle au *contraste chimique* reflété par la quantité  $\Delta f = f_1 - f_2$ , qui est d'autant plus élevée que les constituants de l'alliage sont éloignés dans la classification périodique ( $\Delta f \propto \Delta Z$ ). On voit bien que dans le cas des alliages Fe-V riches en Fe, la diffraction des rayons X n'est pas la technique adéquate pour étudier la présence éventuelle d'un ordre chimique<sup>1</sup>.

La diffraction de neutrons offre dans ce cas une alternative intéressante car le contraste entre le Fe et le V est beaucoup plus important. Il est possible de produire des neutrons thermiques dont la longueur d'onde est de l'ordre de 0.1 nm, et pouvant donc diffracter sur un cristal. L'absorption des neutrons par la matière étant environ dix mille fois plus faible que celle des rayons X, leur diffraction donne également une information de volume. Une différence majeure entre rayons X et neutrons est que ces derniers étant neutres, ils interagissent très peu avec le cortège électronique des atomes. Leur diffusion se fait donc principalement par interaction avec les noyaux, et peut également faire intervenir le spin si les noyaux diffuseurs portent un spin non nul. Il en résulte que l'amplitude de diffusion cohérente des neutrons varie sans corrélation avec le numéro atomique  $Z$ . L'amplitude de diffusion moyenne<sup>2</sup>  $b$ , également dénommée longueur de diffusion cohérente, est à la diffraction de

<sup>1</sup> La situation est identique en diffraction d'électrons.

<sup>2</sup>  $b$  est la moyenne pondérée des longueurs de diffusion des différents isotopes.

neutrons ce que le facteur de forme atomique  $f$  est à la diffraction des rayons X. Dans le cas du fer et du vanadium, le contraste est particulièrement élevé ( $b_V = -0.38$  fm,  $b_{Fe} = 9.45$  fm).

Nous avons signalé que l'intensité diffractée est proportionnelle à  $|F|^2$ . Ceci n'est vrai que dans le cas d'une structure périodique parfaite. La présence de désordre fait apparaître le phénomène de diffusion diffuse dont l'étude donne un moyen alternatif de mettre en évidence une transition ordonnée. On peut séparer le potentiel de diffusion  $\rho(\mathbf{r})$  en une composante périodique  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$  qui rend compte de l'arrangement des atomes sur des sites bien définis, et une composante non périodique  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  qui caractérise le désordre ( $\mathbf{r}$  est le vecteur position défini à partir d'une origine quelconque) :

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle + \Delta\rho(\mathbf{r}) \quad (III-28)$$

L'intensité diffusée est alors la somme de deux termes :

$$I \propto |\bar{F}|^2 + |\Delta F|^2 \quad (III-29)$$

$\bar{F}$  étant la transformée de Fourier du potentiel moyen sur le réseau de référence, autrement dit, le facteur de structure tel que nous l'avons défini plus haut.  $\Delta F$  est la transformée de Fourier du potentiel non périodique, qui se répartit donc dans tout l'espace réciproque et se traduit par un fond continu d'intensité  $I_{diff}$ . Dans le cas d'un désordre de substitution, on peut montrer que [137] :

$$I_{diff} \propto x(1-x)(b_1 - b_2)^2 (1 - S^2) \quad (III-30)$$

$x$  étant la concentration atomique de l'alliage,  $b_1$  et  $b_2$  les longueurs de diffusion des deux constituants, et  $S$  le paramètre d'ordre compris entre 0 et 1. Celui-ci est défini en considérant que la structure *bcc* peut être décomposée en deux sous-réseaux cubiques simples imbriqués (sites  $\alpha$  et  $\beta$ , comme indiqué sur la figure Fig. III-8). Dans le cas des alliages  $Fe_{1-x}V_x$ , les probabilités  $P_\alpha$  et  $P_\beta$  qu'un atome de vanadium occupe un site respectivement  $\alpha$  ou  $\beta$  sont données par les relations suivantes :

$$P_\alpha = x(1 - S) \quad P_\beta = x + S(1 - x) \quad (III-31)$$

On constate que pour  $S = 0$  (état désordonné A2), l'occupation d'un site  $\alpha$  ou  $\beta$  par un atome de vanadium est équiprobable. Pour  $S = 1$  (ordre à longue distance B2), le vanadium occupe uniquement des sites  $\beta$ . Si le paramètre d'ordre varie en fonction de la température, l'expression (III-30) indique que l'intensité de diffusion diffuse doit évoluer en conséquence. Il s'agit du second critère permettant de révéler une transition ordre-désordre. Par ailleurs, l'intensité diffuse est d'autant plus élevée que le contraste chimique est important ; les alliages Fe-V se prêtent donc particulièrement bien à ce test.

Les expériences de diffraction de neutrons ont été effectuées sur le diffractomètre super-6T2 du Laboratoire Léon Brillouin<sup>1</sup>, le faisceau de neutrons étant produit par le réacteur Orphée, d'une puissance de 14 MW. Nous avons utilisé un faisceau d'une longueur d'onde  $\lambda = 0.235$  nm, obtenu à l'aide d'un monochromateur en graphite pyrolythique. Un jeu de filtres en graphite pyrolythique d'une épaisseur totale de 12 cm permet d'atténuer les harmoniques  $\lambda/2$  et  $\lambda/3$  du faisceau incident. Ceci engendre une perte d'environ 50 % de l'intensité du faisceau incident, mais est indispensable afin d'éliminer entièrement l'harmonique  $\lambda/2$ , et presque entièrement l'harmonique  $\lambda/3$ , qui peuvent engendrer des pics parasites liés au substrat de MgO aux mêmes positions que le film de Fe-V. Nous avons employé la configuration 4

---

<sup>1</sup> Mesures effectuées par A.M. Bataille.

cercles du diffractomètre avec détecteur bidimensionnel (le détecteur est une chambre à fil contenant de l'hélium 3, qui génère des images de 128×128 pixels, chaque pixel faisant 0.2° de coté). Le contrôle en température est assuré par un cryogénérateur de type dysplex permettant de travailler entre 20 K et 300 K sans hélium liquide.

Nous avons observé l'évolution en température des raies de Bragg (110) communes aux phases ordonnées et désordonnées. Une éventuelle transition d'ordre se traduirait par des variations d'intensité dues à la diffusion diffuse. Le résultat obtenu pour un alliage  $Fe_{0.7}V_{0.3}$  indique que la structure est stable sur toute la gamme de températures étudiée (Fig. III-10). Par ailleurs, le signal détecté aux positions (100) est extrêmement faible, même à 20 K, ce qui signifie que l'alliage est entièrement désordonné quelle que soit la température.

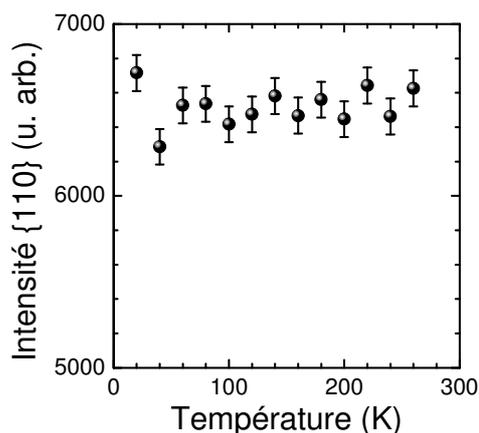


Fig. III-10 – Effet de la température sur l'intensité de la raie (110) obtenue par diffraction de neutrons sur un alliage  $Fe_{0.7}V_{0.3}$  (100 nm).

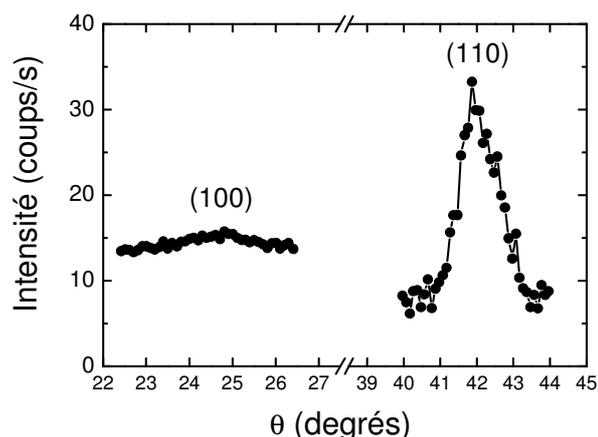


Fig. III-11 – Spectres  $\theta$ - $2\theta$  obtenus par diffraction de neutrons sur l'alliage  $Fe_{0.7}V_{0.3}$  à 20 K.

### III - 2.3. Magnétisme

#### III - 2.3.1. Aimantation à saturation

Les propriétés magnétiques des alliages ont été mesurées par VSM<sup>1</sup> à température ambiante. Les couches étudiées ont une épaisseur de plusieurs dizaines de nanomètres, et sont recouvertes d'une couche protectrice de MgO d'environ 1 nm. L'évolution du moment magnétique par atome en fonction de la concentration de vanadium  $x$  est représentée sur la figure Fig. III-12. Pour chaque échantillon, le calcul du moment tient compte des épaisseurs et paramètres de maille moyens mesurés respectivement par réflectométrie et diffraction des rayons X, lorsque ceux-ci ont effectivement été mesurés. Le vanadium pur est paramagnétique. En revanche, les alliages riches en fer suivent un comportement de Slater-Pauling [128, 138], avec une diminution linéaire du moment magnétique en fonction de  $x$ . Par extrapolation de la courbe, les alliages sont ferromagnétiques à température ambiante tant que  $x$  est inférieur à environ 50%. Une conséquence importante est que nous devons nous limiter aux faibles concentrations de vanadium : il ne nous sera pas permis d'obtenir un désaccord paramétrique nul avec le MgO.

<sup>1</sup> VSM : vibrating sample magnetometry.

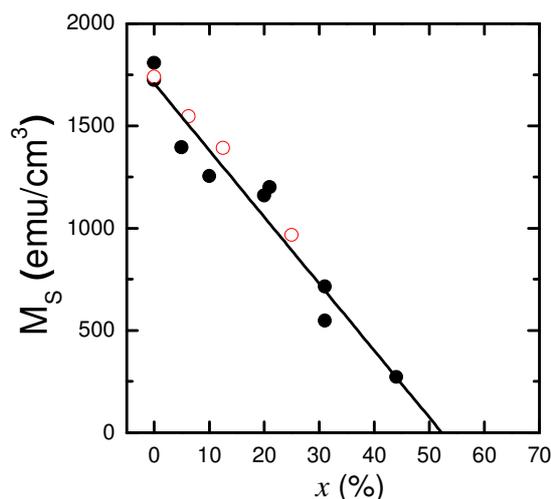


Fig. III-12 – Symboles pleins : aimantation à saturation d’alliages  $Fe_{1-x}V_x$  mesurée par VSM. Symboles vides : calcul Wien  $2\kappa$  pour des alliages ordonnés à 0 K, les valeurs sont renormalisées à la valeur du Fe (remerciements à L. Calmels).

Selon les données disponibles dans la littérature, la température de Curie ( $T_C$ ) des alliages présente un maximum de 1180 K aux alentours de  $x = 15\%$  [139, 140]. Ce comportement traduit le fait que l’interaction d’échange entre voisins Fe-Fe est exaltée par la présence de faibles quantités de vanadium, l’effet de dilution prenant le pas aux concentrations supérieures. La  $T_C$  est estimée correctement par les calculs spin-DFT incluant l’ordre magnétique à courte distance [141, 142].

### III - 2.3.2. Anisotropie magnéto-cristalline

Les cycles d’hystérésis ont été mesurés en appliquant un champ statique selon les directions cristallographiques Fe-V[100] et Fe-V[110]. Les résultats présentés sur la figure Fig. III-13 montrent que pour toutes les compositions étudiées, l’axe de facile aimantation est l’axe [100]. La conservation de cette propriété est importante pour l’élaboration des jonctions tunnel car elle autorise le durcissement magnétique de l’électrode supérieure par une couche de Co épitaxiée. Le champ d’anisotropie présente peu de variations par rapport au Fe. On constate toutefois une augmentation sensible du champ coercitif avec l’apport de vanadium, tandis que la rémanence chute de 100% pour le Fe à 97% pour un alliage  $Fe_{0.7}V_{0.3}$ .

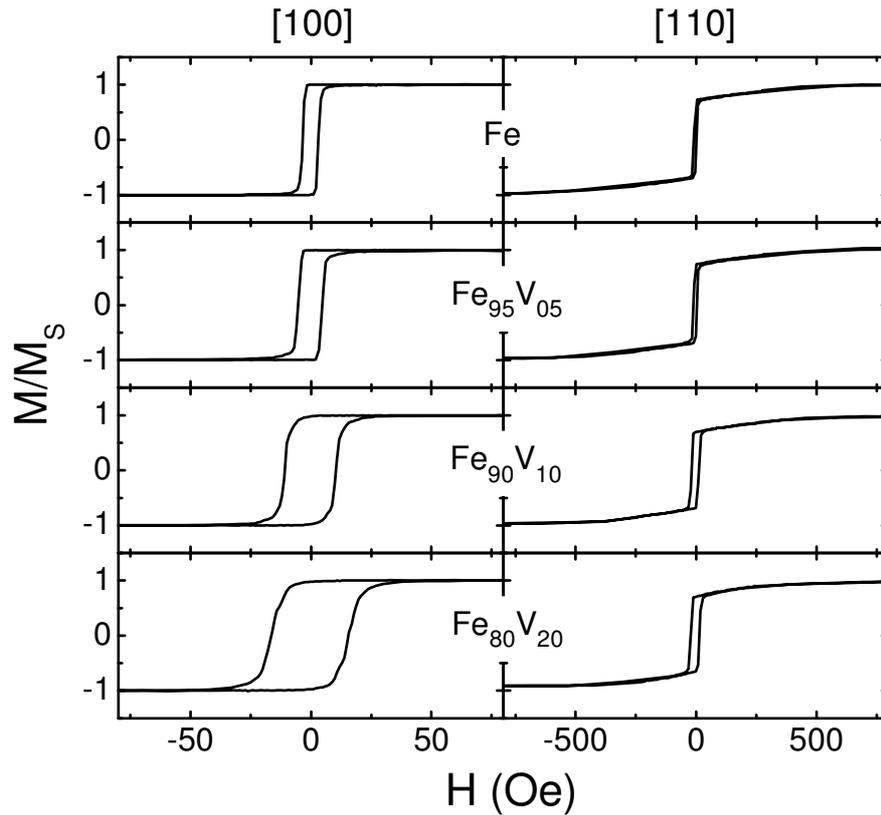


Fig. III-13 – Cycles d'aimantation des alliages Fe-V pour un champ magnétique appliqué suivant les directions [100] et [110].

Une analyse plus poussée est permise grâce à la mesure simultanée des composantes longitudinale et transverse de l'aimantation (relativement à la direction du champ appliqué)<sup>1</sup>. Ces deux composantes sont représentées sur les figures Fig. III-14 et Fig. III-15 respectivement, pour une aimantation à la rémanence, en fonction de la direction du champ planaire appliqué au préalable pour saturer la couche.

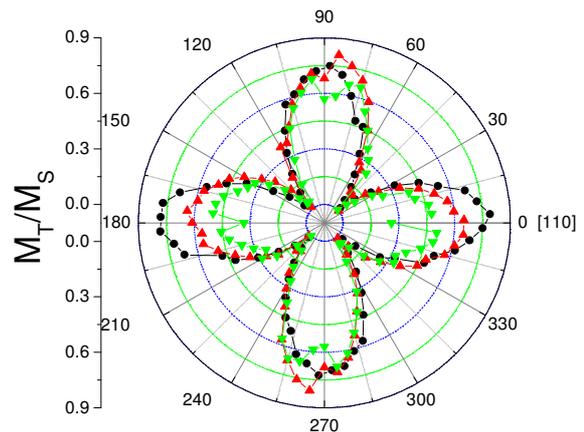
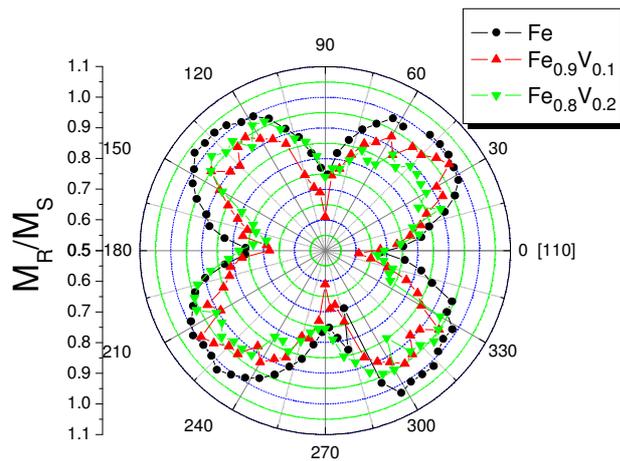


Fig. III-14 – Dépendance angulaire de l'aimantation rémanente des alliages Fe-V (50 nm).

Fig. III-15 – Dépendance angulaire de la composante transverse de l'aimantation.

<sup>1</sup> Ces mesures de magnétométrie vectorielle ont été réalisées au Laboratoire de Magnétisme de Bretagne (Brest) par J. Ben Youssef et D. Dekadjevi.

Les distributions angulaires confirment la symétrie d'ordre 4 des alliages. On remarque toutefois que seuls les lobes de l'aimantation transverse centrés autour de  $0^\circ$  et  $180^\circ$  sont affectés par la présence de vanadium. Ceci met en évidence le développement d'une asymétrie de renversement selon les axes  $[110]$  et  $[-110]$ , dont l'origine microscopique reste à élucider.

### III - 2.3.3. Coercivité

Nous l'avons évoqué plus haut, le champ coercitif des alliages Fe-V augmente avec la concentration de vanadium. D'environ 10 Oe pour le Fe, il atteint 27 Oe pour l'alliage  $\text{Fe}_{0.8}\text{V}_{0.2}$ . Comme l'indique la figure Fig. III-16, il augmente quelle que soit l'orientation planaire du champ appliqué, et présente une faible dépendance angulaire.

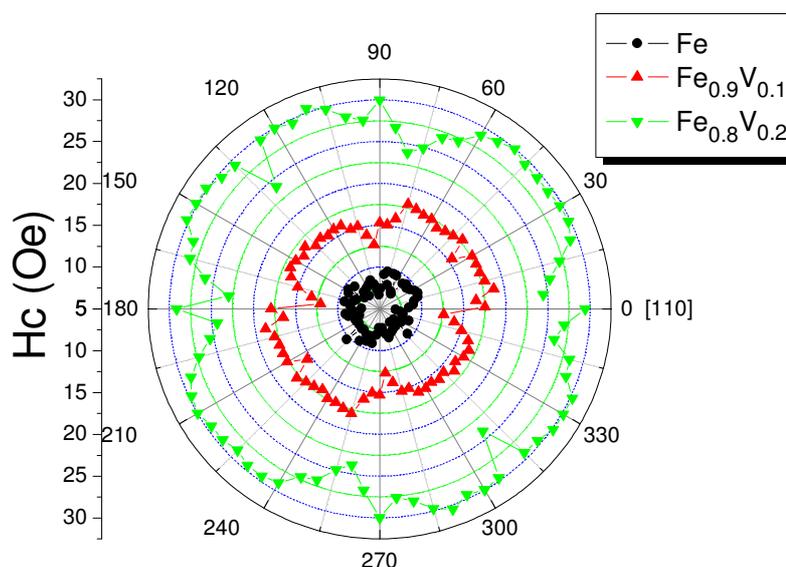


Fig. III-16 – Dépendance angulaire du champ coercitif des alliages Fe-V.

### III - 2.3.4. Moments du Fe et du V sondés par XMCD

Des mesures de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD<sup>1</sup>) ont été réalisées sur la ligne de lumière CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL. Les mesures ont été réalisées sur des couches de 50 nm d'épaisseur recouvertes par 2 MC de MgO. Elles consistent ici à mesurer la différence d'absorption d'un rayonnement polarisé circulairement droite ou gauche par interaction avec les niveaux de cœur  $2p$  (avec détection en courant). Davantage de précisions sur la technique peuvent être trouvées dans la référence [143, 144]. Les spectres d'absorption et de dichroïsme sont donnés sur la figure Fig. III-17.

Le signal dichroïque du fer est négatif au seuil  $L_3$ , positif au seuil  $L_2$ . L'inverse est observé pour le vanadium, ce qui signifie que son moment magnétique est antiparallèle à celui du fer. Cette caractéristique, déjà rapportée dans la littérature, contribue à la diminution du moment total dans les alliages [145, 146]. Son origine sera justifiée dans le chapitre IV.

<sup>1</sup> XMCD : X-ray magnetic circular dichroism.

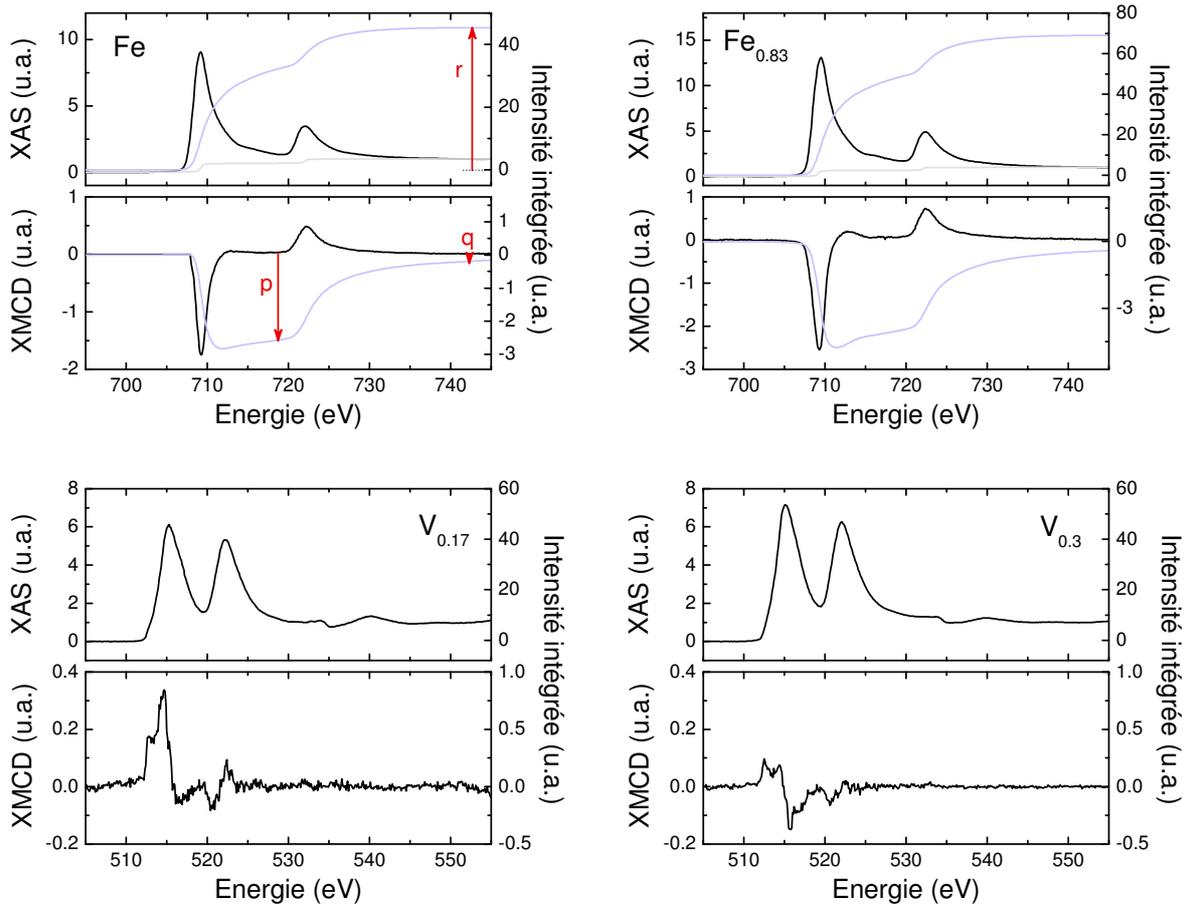


Fig. III-17 – Spectres d'absorption (XAS) et de dichroïsme (XMCD) aux seuils  $L_2$  et  $L_3$  du Fe et du V. Spectres du Fe pour les empilements  $Fe/MgO(001)$  et  $Fe_{0.83}V_{0.17}/MgO(001)$ . Spectres du V pour les empilements  $Fe_{0.83}V_{0.17}/MgO(001)$  et  $Fe_{0.70}V_{0.30}/MgO(001)$ . Epaisseur de MgO : 2 MC ; mesure à la rémanence et à 300 K ; angle d'incidence du rayonnement :  $45^\circ$ .

La détermination quantitative des moments orbitaux  $\mu_L$  et de spin  $\mu_S$  est délicate car ces derniers dépendent du taux d'occupation des états  $3d$ , qui varie avec la composition des alliages. En supposant celui du Fe constant et égal à  $n_{3d}^{Fe} = 6.61$ , les règles de somme suivantes permettent tout de même une estimation [147, 148] :

$$\mu_L = -\frac{4q(10 - n_{3d})}{3r} \times \frac{1}{P \cos \theta} \times \frac{M_S}{M_R} \quad (III-32.a)$$

$$\mu_S = -\frac{(6p - 4q)(10 - n_{3d})}{r} \times \frac{1}{P \cos \theta} \times \frac{M_S}{M_R} \quad (III-32.b)$$

$\theta = 45^\circ$  est l'angle d'incidence du rayonnement (par rapport à la normale à la surface).  $P$  est son degré de polarisation, égal à  $(97.5 \pm 2.5)\%$ .  $p$ ,  $q$  et  $r$  sont obtenus à partir des signaux intégrés et sont explicités sur la figure Fig. III-17.  $M_R$  et  $M_S$  sont respectivement les aimantations à la rémanence et à saturation. Les résultats sont consignés dans le tableau Tab. III-3. Remarquons qu'une analyse quantitative précise nécessite que les spectres en polarisations circulaire droite et gauche aient exactement la même ligne de base. Nous avons noté que ce n'est pas le cas pour cette campagne de mesures et il semble que l'origine en soit expérimentale. Pour cette raison, les valeurs de  $p$  et  $q$  sont entachées d'une incertitude importante et le signal dichroïque du Fe pour l'alliage  $Fe_{70}V_{30}$  s'avère peu fiable.

Si le moment orbital est correct, le moment de spin est sous-estimé par rapport aux données de la littérature ( $\mu_S^{Fe} = 2.2 \mu_B$ ) [43, 143]. Qualitativement cependant, les moments varient très peu par ajout de faibles quantités de vanadium.

<i>Empilement</i>	$\mu_L^{Fe}$	$\mu_S^{Fe}$	$\mu^{Fe} = \mu_L^{Fe} + \mu_S^{Fe}$
<i>Fe/MgO</i>	0.034±0.011	1.59±0.12	1.62±0.13
<i>Fe<sub>0.83</sub>V<sub>0.17</sub>/MgO</i>	0.050±0.011	1.58±0.12	1.63±0.13

Tab. III-3 – Moments du fer dans les alliages Fe-V(001) recouverts de MgO (2 MC). L'incertitude est estimée en tenant compte de l'incertitude sur  $p$ ,  $q$ ,  $r$  et sur la polarisation. Le taux d'occupation des états 3d est supposé constant.

En ce qui concerne les moments du vanadium, le faible couplage spin-orbite limite sérieusement l'utilisation des règles de somme : les seuils  $L_2$  et  $L_3$  se recouvrant partiellement, la détermination de  $p$  est virtuellement impossible. Il apparaît toutefois que le moment porté par le vanadium diminue lorsque la concentration en vanadium augmente.

### III - 2.3.5. Polarisation en spin

Une dernière caractérisation des alliages Fe-V, ou plus précisément des interfaces Fe-V/MgO, a consisté à mesurer leur polarisation en spin par photoémission résolue en spin (SR-PES<sup>1</sup>). Comme les mesures de dichroïsme, ces expériences ont été effectuées sur la ligne de lumière CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL. L'objectif de ces mesures est de déterminer l'évolution de la polarisation des bandes  $\Delta$  lorsque le fer est allié au vanadium et mis en contact avec le MgO. Une telle mesure est essentielle si l'on veut discriminer dans le transport tunnel les contributions magnétique (polarisation et dispersion des bandes) et structurale (qualité de la barrière). Avant de présenter nos résultats, revenons brièvement sur la notion de polarisation. Nous justifierons également l'emploi de la photoémission.

La polarisation du courant tunnel détermine l'amplitude de la TMR. Dans les jonctions dont la barrière de MgO(001) est suffisamment épaisse, l'atténuation importante des états  $k_{||} \neq 0$  permet de considérer la polarisation tunnel comme une grandeur mêlant (i) la polarisation des bandes  $\Delta$  au voisinage du niveau de Fermi et (ii) l'efficacité du filtrage en symétrie de la barrière. Nous souhaitons ici jouer sur l'efficacité du filtrage en symétrie. Pour étudier comment celle-ci évolue en présence d'électrodes de Fe-V, il est donc nécessaire de mesurer la polarisation des bandes  $\Delta$  dans les alliages *indépendamment des processus tunnel*.

Peu de techniques donnent accès à la polarisation en spin. Il s'agit de la photoémission résolue en spin, de la réflexion d'Andreev par contact ponctuel (transmission à l'interface métal ferromagnétique/pointe supraconductrice) et des mesures de type Tedrow-Meservey (effet tunnel magnétique avec une électrode supraconductrice). Parmi ces trois techniques, seules les deux premières sont adaptées à notre étude car elles ne mettent pas en jeu l'effet tunnel. Toutefois, la réflexion d'Andreev ne présente aucune sensibilité avérée aux symétries électroniques. La photoémission permet quant à elle de mesurer la dispersion et la polarisation des bandes  $\Delta$  [149]. Il s'agit donc dans notre cas de la seule méthode pertinente.

Les mesures ont été réalisées sur des couches de 50 nm d'épaisseur recouvertes par 2 MC de MgO. Comme la photoémission permet de sonder les premiers nanomètres sous la surface, les résultats tiennent compte d'éventuelles modifications de la structure électronique par le

<sup>1</sup> SR-PES : *spin-resolved photoelectrons spectroscopy*.

MgO. Les polarisations du Fe et des alliages  $\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}$  et  $\text{Fe}_{0.8}\text{V}_{0.2}$  sont rapportées sur la figure Fig. III-18.

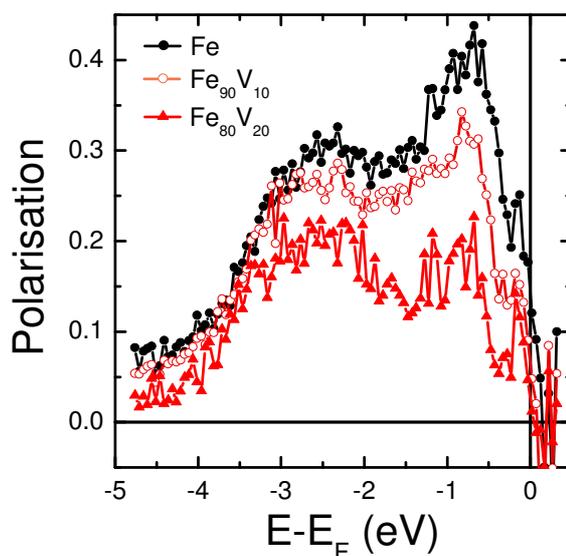


Fig. III-18 – Polarisations en spin d'alliages Fe-V (50 nm) recouverts de MgO (2 MC) mesurées par SR-PES ( $h\nu = 60$  eV ; fonction de Sherman  $S = 0.12$ ).

Nous détaillerons le principe de la photoémission, les conditions expérimentales et l'allure précise des spectres dans le V. Signalons simplement que la dépendance en énergie de la polarisation provient principalement de transitions entre bandes  $\Delta$ . En particulier, les pics à 2.5 eV et 0.7 eV sous le niveau de Fermi correspondent aux maxima observés sur les spectres des états majoritaires, et reflètent respectivement la présence des bandes  $\Delta_5^\uparrow$  et  $\Delta_1^\uparrow$  à ces énergies. On remarque que dans la gamme de concentrations étudiée, les spectres ne présentent aucune singularité due à la présence de vanadium. Par conséquent les caractéristiques de la DOS du Fe sont globalement conservées dans les alliages Fe-V, en particulier la demi-métalllicité des états  $\Delta_1$ . Pour tous les échantillons, le maximum de polarisation est mesuré à 0.7 eV sous le niveau de Fermi. Il atteint 44% à l'interface Fe/MgO et chute à 34% et 22% pour les interfaces  $\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}/\text{MgO}$  et  $\text{Fe}_{0.8}\text{V}_{0.2}/\text{MgO}$ , respectivement. La polarisation au voisinage de l'énergie de Fermi décroît également lorsque la concentration de vanadium augmente.

### III - 2.4. Résumé

Les mesures de diffraction confirment que les alliages Fe-V sont des solutions solides de substitution, aucune indication d'un ordre chimique n'étant révélée par diffraction de neutrons. Les mesures XPS et RHEED montrent que la surface présente une composition et une structure similaires à celles du volume. La structure *bcc* des alliages est légèrement distordue par les contraintes résiduelles dues au substrat de MgO. Le paramètre de maille augmente avec la concentration de vanadium en suivant une évolution proche de la loi de Vegard. Un désaccord paramétrique nul avec le MgO nécessite par conséquent une concentration en vanadium d'environ 70%. Les alliages Fe-V ne sont cependant ferromagnétiques que pour de faibles concentrations en vanadium (<50%). De même, la polarisation des bandes  $\Delta$  est plus faible que dans le Fe, en particulier au voisinage du niveau de Fermi. Nous devons donc nous restreindre à l'utilisation d'alliages riches en fer. S'il n'est pas possible d'annuler le désaccord paramétrique avec le MgO, l'épaisseur de relaxation plastique de celui-ci restera donc finie, et des dislocations apparaîtront dans des couches suffisamment épaisses. Nous montrons dans la section suivante qu'il est toutefois possible de

moduler la densité de dislocations en ajustant le désaccord paramétrique. D'autre part, il apparaît dès à présent que les propriétés structurales et magnétiques des alliages sont susceptibles d'induire des effets contraires sur la magnétorésistance. Une confirmation en sera donnée dans la dernière section de ce chapitre.

### III - 3. CROISSANCE DU MgO

#### III - 3.1. Mode de croissance et rugosité

Comme l'indiquent les oscillations d'intensité RHEED observées en cours de dépôt (Fig. III-19), le MgO conserve une croissance couche-par-couche sur les alliages Fe-V. Au-delà de quelques plans, l'enveloppe des oscillations diminue au point que celles-ci disparaissent totalement. L'atténuation provient d'une augmentation de la rugosité, que celle-ci soit d'ordre cinétique ou liée à l'apparition de défauts. Pour un dépôt sur les surfaces Fe(001), Fe<sub>0.9</sub>V<sub>0.1</sub>(001) et Fe<sub>0.8</sub>V<sub>0.2</sub>(001), les oscillations distinguées sont respectivement au nombre de 12, 14 et 17. Visiblement, la planéité de la surface est meilleure lorsque le MgO est déposé sur les alliages Fe-V, ce qui indique que la réduction du désaccord paramétrique a des effets sensibles. Nous verrons plus loin en quoi l'apparition de dislocations perturbe la surface du MgO.

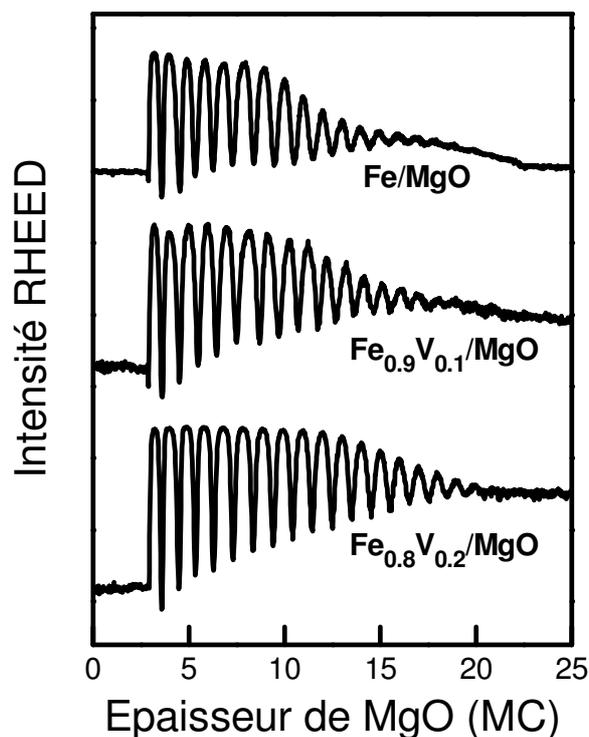


Fig. III-19 – Oscillations d'intensité RHEED de la raie (00) lors du dépôt de MgO sur les surfaces Fe(001), Fe<sub>0.9</sub>V<sub>0.1</sub>(001) et Fe<sub>0.8</sub>V<sub>0.2</sub>(001).

#### III - 3.2. Relaxation plastique

##### III - 3.2.1. Le système Fe/MgO(001)

La relaxation plastique du MgO déposé sur le Fe(001) a été étudiée de manière approfondie par Vassent *et al.* [39]. Comme pour ce système le désaccord paramétrique est relativement faible (-3.7%), les premiers stades du dépôt sont caractérisés par une croissance pseudomorphe. Dans un premier temps, le MgO est donc totalement contraint en compression et ne contient en principe aucun défaut cristallographique. Cette situation reste favorable

jusqu'à l'épaisseur critique, épaisseur à laquelle l'énergie élastique emmagasinée atteint l'énergie de création d'une dislocation ou d'un réseau de dislocations. La brusque apparition de celles-ci permet de relaxer une partie de l'énergie élastique. Le paramètre de maille du MgO, qui est d'abord constant et parfaitement adapté au substrat, augmente ensuite jusqu'à approcher le paramètre du matériau massif. Ce comportement est schématisé sur la figure Fig. III-20. Pour MgO déposé sur Fe(001), l'épaisseur critique est d'environ 5 MC.

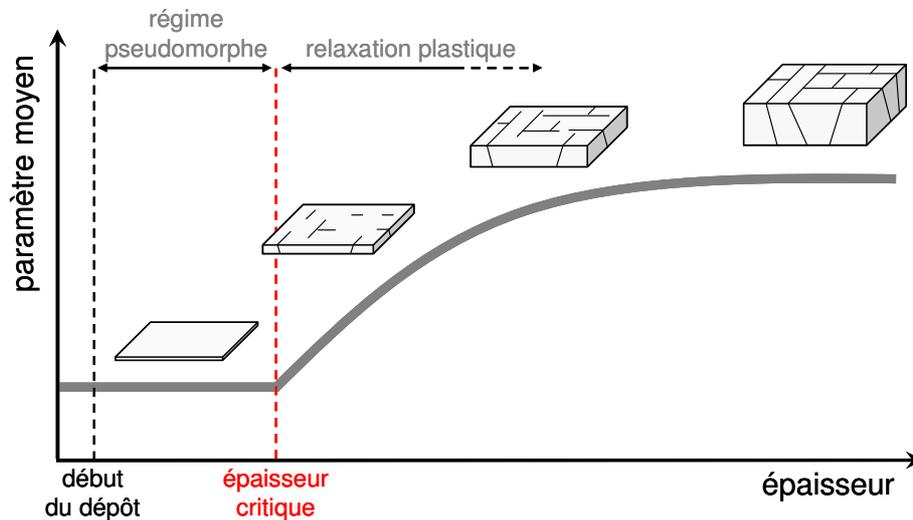


Fig. III-20 – Variation schématique du paramètre de maille d'une couche épitaxiée contrainte en compression, en fonction de l'épaisseur déposée. La nucléation et propagation des dislocations est représentée à différents stades du dépôt.

Dans le MgO, les dislocations traversantes se forment principalement par glissement des plans {011} et consistent en la suppression d'un plan (010) et l'apparition d'un plan (001) supplémentaire, ce dernier produisant une marche monoatomique en surface<sup>1</sup> [39, 80]. C'est la disparition d'un plan (010) qui permet d'accommoder le désaccord paramétrique avec le Fe. Cette géométrie est illustrée par les figures Fig. III-21 et Fig. III-22. Pour des raisons de symétrie, le glissement se fait de manière équiprobable selon les plans orthogonaux (011), (0-11), (101) et (-101). Les dislocations nucléent d'abord de façon aléatoire, puis se propagent dans le film le long des directions [100] et [010] en formant un réseau de symétrie carrée (Fig. III-23). Au fur et à mesure du dépôt, leur densité augmente jusqu'au point où la progression de chaque dislocation est bloquée par une dislocation orthogonale. Ce mécanisme, dénommé blocage de Freund, est dominant aux fortes épaisseurs de MgO et conduit à un fort ralentissement de la relaxation.

<sup>1</sup> Un autre type de dislocations permet de compenser le désaccord paramétrique : il s'agit de dislocations produites par montée d'atomes de Fe vers l'interface. Dans ce cas, la déformation du MgO est similaire bien qu'aucune marche ne soit créée en surface. Contrairement au glissement, la montée est un processus qui ne conserve pas le nombre total d'atomes, et nécessite par conséquent le déplacement de lacunes de Fe. Il s'agit d'un phénomène activé thermiquement, moins probable que le glissement dans nos conditions de dépôt.

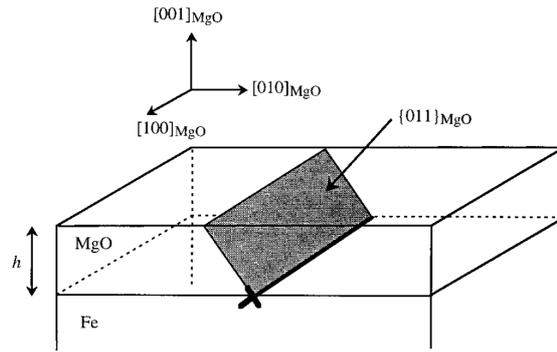


Fig. III-21 – Géométrie du système de glissement pour une dislocation  $\frac{1}{2}\langle 011 \rangle\{011\}$  permettant d'accommoder le désaccord paramétrique. (D'après [39]).

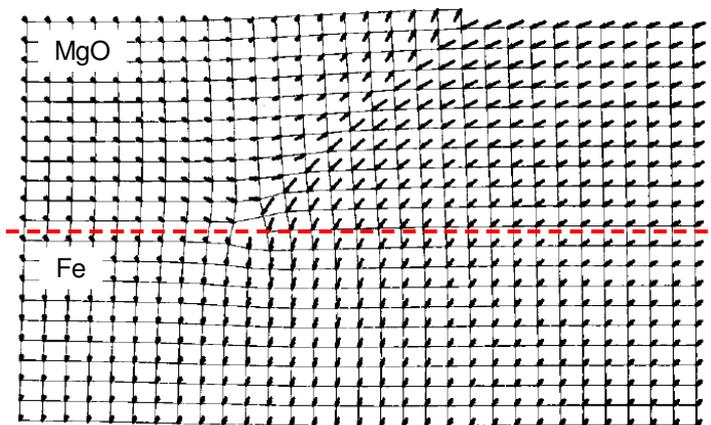


Fig. III-22 – Champ de déplacement autour d'une dislocation créée par glissement dans le MgO, ayant un vecteur de Burger  $\frac{1}{2}[011]$  et située 10 MC sous la surface libre (001). (D'après [80]).

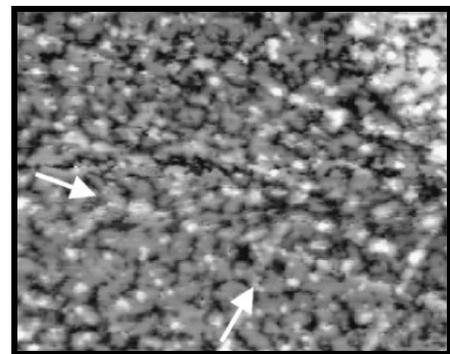


Fig. III-23 – Image STM  $100 \times 80 \text{ nm}^2$  d'une couche de MgO (7 MC) sur Fe(001). Les flèches indiquent la présence d'un réseau de dislocations. (D'après [40]).

La diffraction RHEED est employée usuellement pour étudier la relaxation en cours de dépôt. La distance entre les raies de diffraction est en effet inversement proportionnelle au paramètre de maille moyen *du plan de surface*. A l'aide de cette technique, Vassent *et al.* ont pu mesurer l'amplitude de la relaxation, représentée sur la figure Fig. III-24.

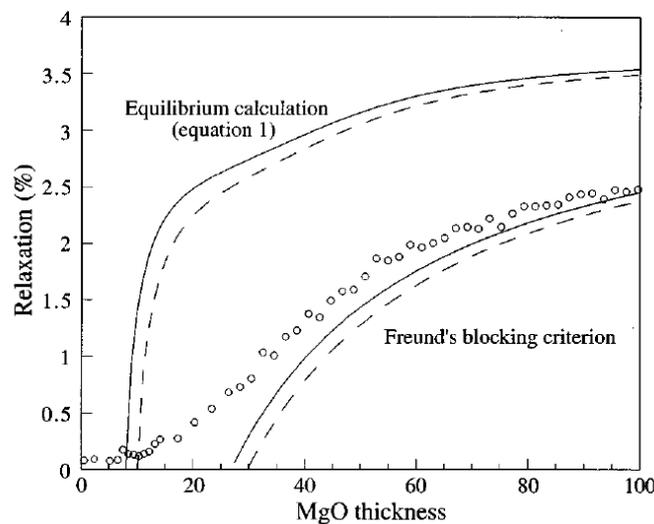


Fig. III-24 – Relaxation du MgO déposé à 300 K sur Fe(001) (mesure RHEED), et comparaison avec l'évolution théorique. (D'après [39]).

Si aux fortes épaisseurs la relaxation obéit au mécanisme de blocage de Freund, la valeur de l'épaisseur critique est quant à elle déterminée par des considérations purement énergétique. Pour une dislocation isolée, l'épaisseur critique  $h_c$  est l'épaisseur pour laquelle l'énergie d'interaction entre la dislocation et le champ de contraintes interne créé par le désaccord paramétrique compense exactement l'énergie propre de la dislocation. Le calcul peut être fait dans le cadre de la théorie élastique, en considérant un milieu linéaire et isotrope. Pour une dislocation par glissement selon les plans {011},  $h_c$  s'obtient alors numériquement à l'aide de la relation suivante :

$$h_c = \frac{b}{4\sqrt{2}\pi(1+\nu)|m|} \ln\left(\frac{\alpha h_c}{b}\right) \quad (III-33)$$

$b = a_{MgO}/\sqrt{2}$  est le module du vecteur de Burger de la dislocation et  $m$  le désaccord paramétrique :

$$m = \frac{a_{Fe}\sqrt{2} - a_{MgO}}{a_{MgO}} = -3.7\% \quad (III-34)$$

Le paramètre  $\alpha$  dépend du rayon de cœur  $r_0$  et de l'énergie de cœur  $U_{core}$  de la dislocation :

$$\alpha = \frac{2b}{r_0} \exp\left[\frac{4\pi(1-\nu)}{\mu b^2} U_{core} - \frac{1-2\nu}{4(1-\nu)}\right] \quad (III-35)$$

$\nu = 0.173$  et  $\mu = 12.9 \times 10^{10}$  Pa étant respectivement le coefficient de Poisson et le module de cisaillement du MgO. Les valeurs de relaxation et d'épaisseur critique obtenues par ce modèle varient peu si l'on utilise les constantes élastiques du Fe plutôt que celles du MgO. On peut donc simplement décrire le système Fe/MgO par un matériau unique, le MgO en l'occurrence. De même, une description plus précise consisterait à prendre en compte un réseau de dislocations au lieu d'une dislocation isolée, mais les calculs s'en trouvent alourdis sans que les résultats soient modifiés de manière significative. Le rayon et l'énergie de cœur sont deux paramètres phénoménologiques qui permettent de modéliser la région centrale de la dislocation, dans laquelle la théorie de l'élasticité linéaire n'est plus valide. Le rayon de cœur définit la zone dans laquelle est concentrée la plus grande partie de la déformation. Sa valeur est typiquement de quelques distances interatomiques. Vassent *et al.* ont pu établir les couples de valeurs ( $U_{core}$ ,  $r_0$ ) qui fournissent une description correcte de l'épaisseur critique mesurée (5-6 MC) [39]. Ces valeurs correspondent à un paramètre  $\alpha$  compris entre 3.1 et 4.3.

### III - 3.2.2. Mesure de l'épaisseur critique

Les épaisseurs critiques ont été mesurées par RHEED, en opérant avec une tension d'accélération de 30 kV et un angle d'incidence de  $\sim 0.5^\circ$ , qui correspond à la première condition d'anti-Bragg et permet d'optimiser l'amplitude des oscillations d'intensité. Le MgO est déposé à une vitesse de  $0.2 \text{ \AA/s}$  sur des couches de Fe-V épaisses de 50 nm, recuites au préalable à 825 K afin d'obtenir une surface très lisse et de bonne qualité cristallographique. Ces conditions sont identiques à celles choisies pour l'élaboration des jonctions tunnel. La mesure consiste à enregistrer le cliché de diffraction au cours du dépôt toutes les 200 ms, à l'aide d'une caméra CCD 12 bits. Suite à la mesure, nous définissons un profil perpendiculaire aux tiges de diffraction qui permet de déterminer leur position, leur largeur et leur intensité. Le profil d'intensité autour de chaque pic est modélisé par une courbe gaussienne, ajustée à l'aide d'un algorithme de type moindres carrés. Pour chaque alliage,

plusieurs positions du profil ont été considérées, ainsi que les directions azimutales [100] MgO et [110] MgO. La figure Fig. III-25 illustre le traitement effectué sur un profil et montre l'évolution de celui-ci au cours du dépôt de MgO sur un alliage  $Fe_{0.7}V_{0.3}$ .

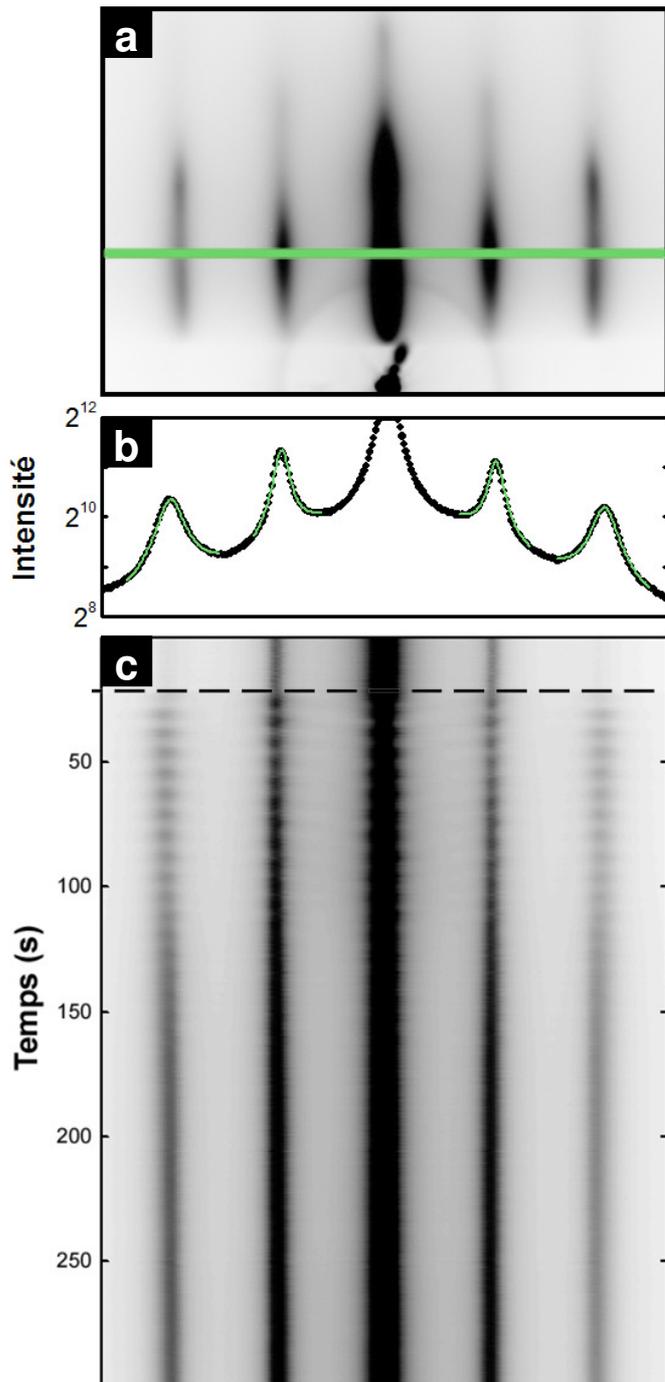


Fig. III-25 – (a) Cliché RHEED dans l'azimut [110] d'une couche de MgO déposée sur  $Fe_{0.7}V_{0.3}(001)$ , et profil étudié. (b) Profil d'intensité et modélisation de chaque pic par une courbe gaussienne. (c) Evolution du profil pendant la croissance du MgO. Les pointillés indiquent le début du dépôt.

Les oscillations d'intensité sont clairement visibles sur la figure Fig. III-25(c) et fournissent une mesure directe de l'épaisseur déposée. Sur cet exemple, les oscillations s'atténuent jusqu'à disparaître totalement vers 100 s de dépôt. On remarque alors que la distance entre raies de diffraction diminue, ce qui traduit une augmentation du paramètre de maille en surface. La disparition des oscillations d'intensité révèle une augmentation rapide

de la rugosité survenant au moment de la relaxation plastique. Les dislocations déforment en effet le plan de surface sur une étendue de plusieurs nanomètres et font apparaître des marches atomiques qui perturbent la croissance bidimensionnelle du MgO.

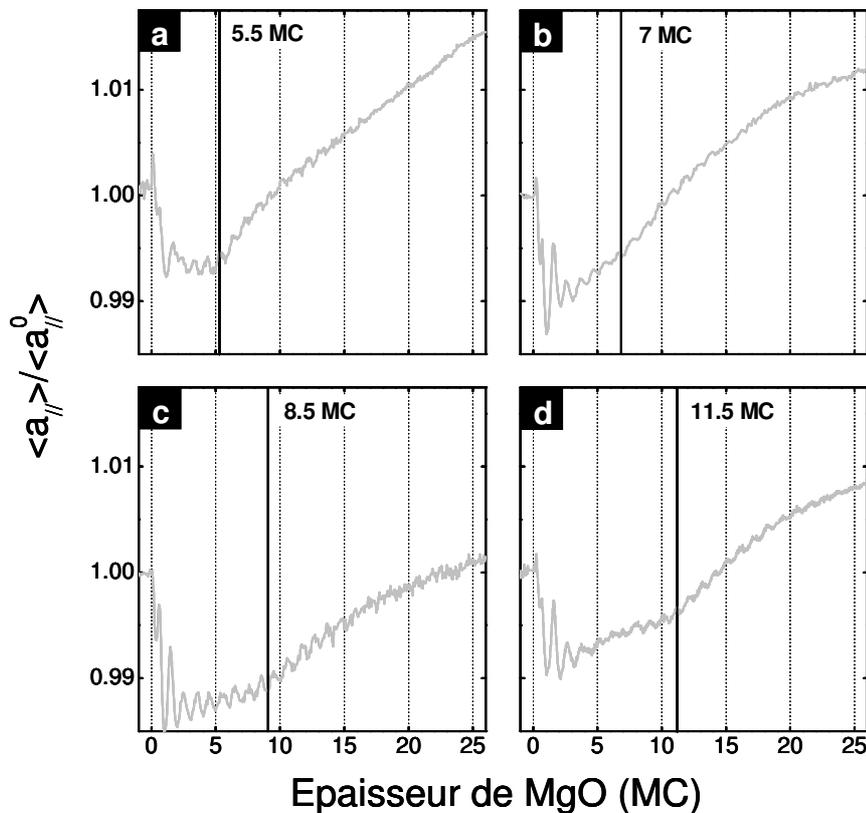


Fig. III-26 – Relaxation du MgO pendant la croissance épitaxiale sur (a) Fe(001) ; (b) Fe<sub>0.9</sub>V<sub>0.1</sub>(001) ; (c) Fe<sub>0.8</sub>V<sub>0.2</sub>(001) ; (d) Fe<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>(001). Faisceau aligné selon [100]MgO ; le paramètre est l'inverse de la distance entre les raies (11) et (-1-1). Les lignes verticales indiquent l'épaisseur critique mesurée.

Pour les différents alliages étudiés, l'évolution du paramètre moyen en surface est représentée sur la figure Fig. III-26 en fonction de l'épaisseur de MgO déposée. On distingue nettement les deux régimes de croissance, la transition se produisant lorsque l'épaisseur critique est atteinte. Comme attendu, celle-ci augmente sensiblement avec la concentration en vanadium : elle s'élève à 5-6 MC pour Fe/MgO et atteint 10-11 MC pour Fe<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>/MgO.

On remarque par ailleurs que le paramètre de maille présente d'autres variations : une oscillation de période 1 MC, et un décalage initial avec le paramètre du substrat. L'oscillation est en antiphasse avec les oscillations d'intensité, c'est-à-dire que le paramètre moyen *en surface* atteint un maximum pour des couvertures demi-entières. Cet effet est dû à la relaxation élastique du MgO en bord d'îlots [110, 111], comme illustré sur la figure Fig. III-27. Pour les taux de recouvrement entiers, le MgO est totalement contraint en compression ; son paramètre est alors celui du substrat. Aux recouvrements partiels, des îlots sont présents en surface. Les atomes situés à leur périphérie s'écartent de la position dictée par l'épitaxie, ce qui permet au système de relaxer une partie de l'énergie élastique. Cet effet est localisé sur une très courte distance (environ une distance interatomique) mais affecte notablement la valeur du paramètre moyen. C'est la grande sensibilité du RHEED à la surface qui permet d'observer de telles variations. Notons que dans le cas d'un film contraint en tension, les oscillations du paramètre sont en phase avec les oscillations d'intensité.

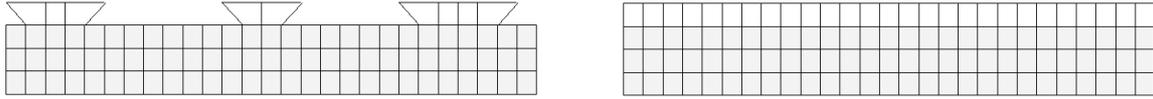


Fig. III-27 – A gauche : illustration schématique de la relaxation en bord d’îlots d’un matériau épitaxié contraint en compression. Le paramètre moyen en surface est supérieur à celui du substrat. A droite : pour un recouvrement entier, le paramètre moyen en surface est égal à celui du substrat.

La seconde déviation que l’on observe par rapport à l’évolution attendue survient systématiquement dès le début du dépôt et s’apparente, dans l’exemple donné, à une relaxation *négative* d’environ 1% : dans le régime pseudomorphe, le paramètre est inférieur à celui du substrat. Ce comportement est par ailleurs contraire à ce que l’on pourrait attendre d’un film contraint en compression, et semble provenir d’un effet de diffraction plutôt que d’une évolution réelle du paramètre cristallin. En effet, son amplitude varie fortement selon la direction azimutale du faisceau incident, l’ordre des tiges de diffraction considérées et la position du profil (en revanche, l’effet dépend peu de la composition du substrat). Cette variété de résultats est illustrée par la figure Fig. III-28. L’origine de ces observations n’est pas élucidée à l’heure actuelle. L’effet semble être caractéristique de la croissance du MgO puisqu’il n’a pas été observé au laboratoire lors de l’homoépitaxie ou hétéroépitaxie de métaux.

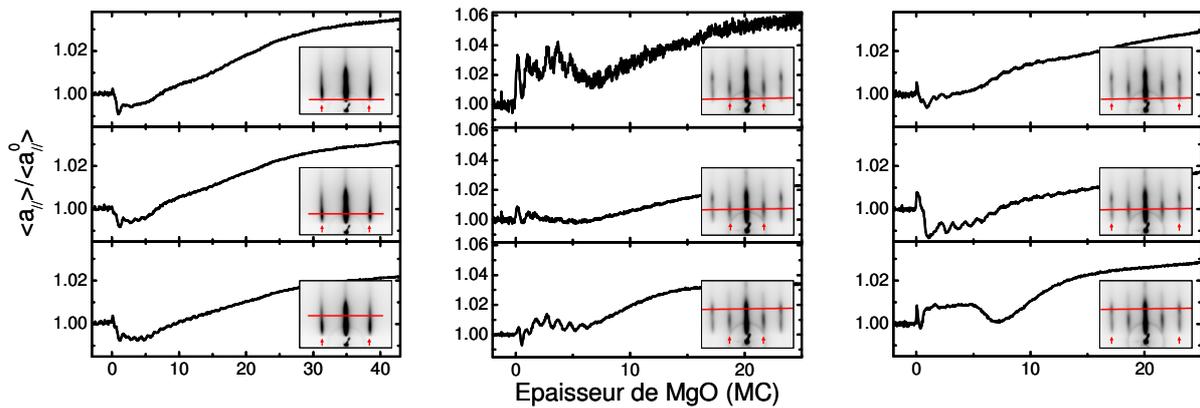


Fig. III-28 – Relaxation du MgO sur Fe(001) mesurée par RHEED. Les raies de diffraction (10), (11) et (22) ont été prises en compte, ainsi que différentes positions sur les raies (cf. clichés en encart).

Ces variations, comme les oscillations du paramètre, introduisent une incertitude dans la détermination des épaisseurs critiques que nous avons prise en compte. Les épaisseurs critiques sont représentées sur la figure Fig. III-29 en fonction de la concentration de vanadium. La bande grise correspond aux épaisseurs critiques obtenues par résolution de l’équation (III-33), pour  $\alpha$  compris entre 3.1 et 4.3. Le désaccord paramétrique utilisé pour ce calcul est déduit des paramètres cristallins dans le plan mesurés par XRD. Visiblement, l’épaisseur critique présente une variation en  $1/f$ ,  $f$  étant le désaccord paramétrique au sens de Frank & Van der Merwe :

$$f = \frac{a_{MgO} - a_{Fe-V} \sqrt{2}}{a_{Fe-V} \sqrt{2}} = -\frac{m}{m+1} \quad (III-36)$$

Rien ne justifie *a priori* cette dépendance en  $1/f$  car l’équation (III-33) ne peut être résolue que numériquement. Nous verrons cependant que la distance moyenne entre dislocations est censée obéir à une telle loi ; il est alors commode d’utiliser  $1/f$  comme variable commune.

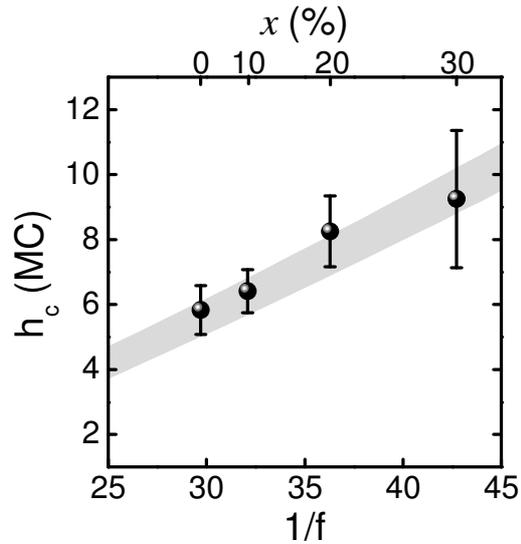


Fig. III-29 – Epaisseurs critiques mesurées lors du dépôt de MgO sur les alliages  $Fe_{1-x}V_x$ . Bande grise : plage de valeurs calculées pour  $3.1 \leq \alpha \leq 4.3$  (cf. texte).

### III - 3.2.3. Déformation de la surface

Outre l'accès aux épaisseurs critiques, les mesures RHEED permettent de mettre en évidence la déformation à la surface du MgO due aux dislocations. L'information obtenue est qualitative mais éloquent : à l'épaisseur critique, les raies de diffraction se scindent en deux, puis se recollent après le dépôt de quelques couches supplémentaires (Fig. III-30 et Fig. III-31).

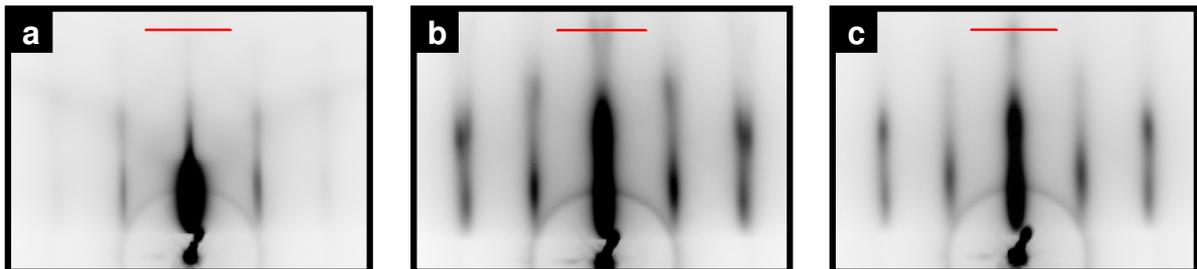


Fig. III-30 – Clichés RHEED dans l'azimut  $[100]Fe$  ( $\equiv [110]MgO$ ) à différents stades du dépôt de MgO. (a) Surface initiale  $Fe(001)$  ; (b) 9 MC ; (c) 25 MC.

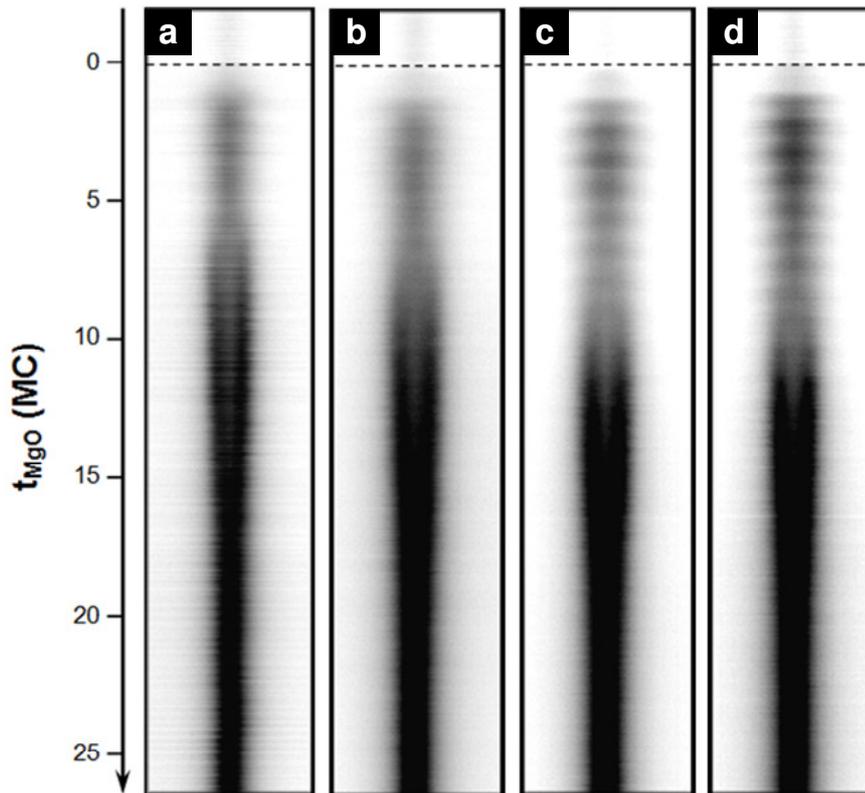


Fig. III-31 – Evolution du profil représenté sur la figure Fig. III-30 pendant le dépôt de MgO sur (a) Fe(001) ; (b)  $Fe_{0.9}V_{0.1}(001)$  ; (c)  $Fe_{0.8}V_{0.2}(001)$  ; (d)  $Fe_{0.7}V_{0.3}(001)$ . A l'épaisseur critique, la raie spéculaire se scinde en deux raies distinctes qui se rejoignent par la suite.

Du fait des dislocations, la surface libre du MgO subit une déformation localisée principalement au-dessus de celles-ci : ces segments de la surface présentent une inclinaison d'un angle  $\theta$  pouvant atteindre plusieurs degrés [80]. Comme l'illustre la figure Fig. III-32, le réseau réciproque de ces portions est incliné d'un même angle  $\theta$ . Les lignes de dislocation étant orientées dans les directions [100] et [010], les clichés de diffraction doivent alors présenter des taches (en LEED) ou des raies (en RHEED) supplémentaires dans ces directions. C'est effectivement ce qui est observé en LEED [40, 80, 149], chaque tache de diffraction étant entourée de quatre satellites [Fig. III-33(d)]. Dans le cas du RHEED, il est surprenant que l'on observe cet effet pour une direction azimutale [110] et non [100] [Fig. III-33(e,f)]. L'explication nécessite de considérer la déformation réelle de la surface, ainsi que les conditions expérimentales de diffraction.

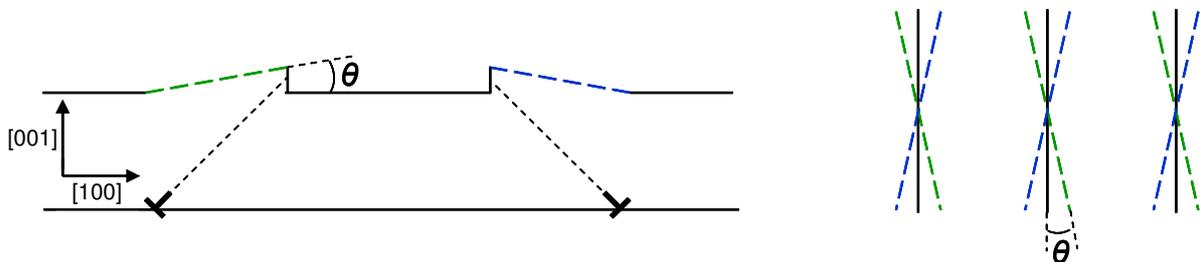


Fig. III-32 – Représentation schématique de la déformation en surface due aux dislocations, et réseau réciproque correspondant dans la direction [100].

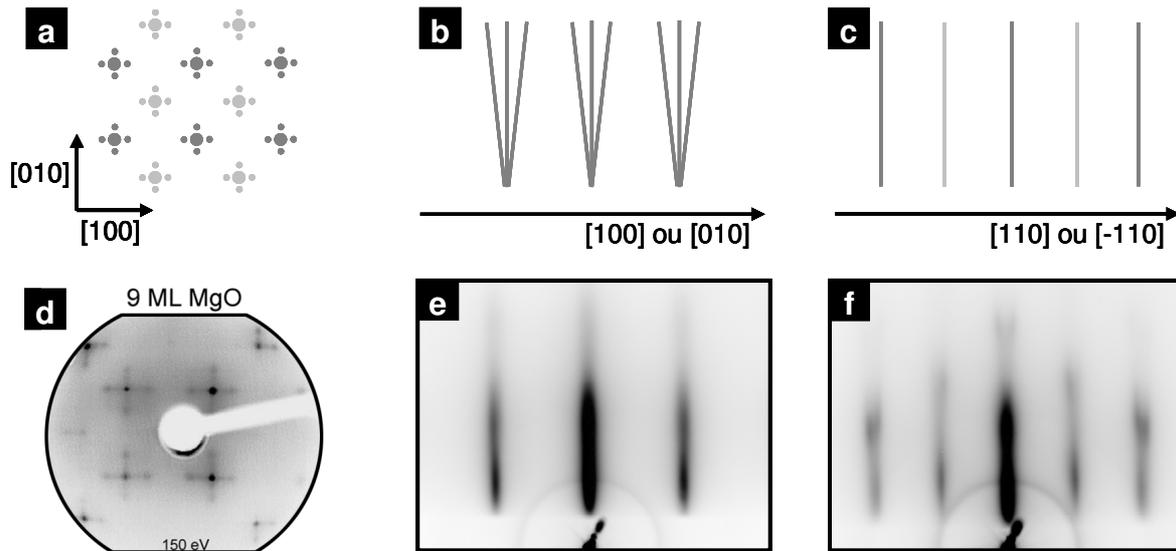


Fig. III-33 – Zones du réseau réciproque de surface du MgO sondées en (a) LEED et (b,c) RHEED. (d) Mesure LEED sur Fe/MgO (9 MC) (d'après [40]). (e,f) Mesures RHEED sur Fe/MgO (9 MC) selon les azimuts [100]MgO et [110]MgO.

En reprenant l'expression du champ de déformation dû à une dislocation  $\frac{1}{2}\langle 011 \rangle \{011\}$  établie par Dynna *et al.* [80], il est possible d'obtenir les positions atomiques dans une couche de MgO d'épaisseur  $h$ . A l'aide de la théorie cinématique de la diffraction, nous avons alors calculé l'intensité diffractée par le plan de surface. Pour un vecteur de diffraction  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_x + \mathbf{q}_z$ , l'onde  $\Psi(\mathbf{q})$  et l'intensité  $I(\mathbf{q})$  diffractées sont données par :

$$\Psi(\mathbf{q}) \propto \sum_j f_j \exp[-2\pi i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{u}_j)] \quad (\text{III-37})$$

$$I(\mathbf{q}) \propto \Psi \Psi^* \quad (\text{III-38})$$

$\mathbf{u}_j$  est le déplacement d'un atome situé initialement à la position  $\mathbf{r}_j$ , et  $f_j$  est le facteur de forme du  $j^{\text{ème}}$  atome. Pour simplifier, on ne considère ici qu'un seul type d'atomes. Les directions  $x$  et  $z$  sont équivalentes aux directions [100]MgO et [110]MgO. La sommation est réalisée sur une longueur de 5 nm centrée au-dessus de la dislocation, ce qui est de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence en RHEED. Nous avons également pris en compte la présence de dislocations orientées différemment, en supposant que leur séparation est supérieure à la longueur de cohérence (les intensités correspondantes sont simplement ajoutées). Les dislocations considérées ici sont des dislocations par montée et non par glissement : les déformations induites sont identiques, mis à part qu'une marche est présente en surface pour les dislocations par glissement. Enfin, les intensités obtenues sont convoluées avec une gaussienne  $I(q_x)$  afin de rendre compte de la résolution expérimentale limitée. La figure Fig. III-34 montre le système d'étude tandis que les clichés de diffraction simulés sont représentés sur la figure Fig. III-35.



Fig. III-34 – Couche de MgO au voisinage d'une dislocation créée par montée. Les positions atomiques sont calculées d'après [80]. Les atomes de la surface considérés dans le calcul de l'intensité diffractée sont mis en évidence. Les électrons incidents ont un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$  perpendiculaire au plan de la figure.

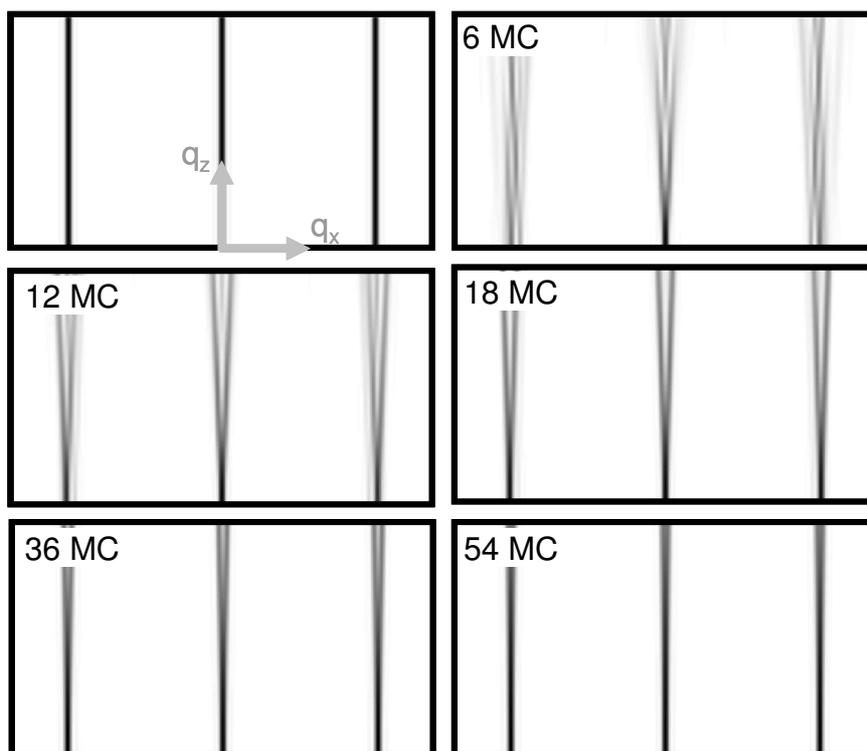


Fig. III-35 – Clichés RHEED simulés selon l'azimut  $MgO[100]$  pour plusieurs épaisseurs de la couche de  $MgO$  ( $-5\pi/a_{MgO} \leq q_x \leq 5\pi/a_{MgO}$  ;  $0 \leq q_z \leq 6\pi/a_{MgO}$ ). Le premier cliché correspond à une couche sans dislocations.

Chaque tige de diffraction se scinde effectivement en deux, mais comme la déformation réelle est relativement douce, les raies dédoublées sont courbées et confondues avec les raies principales aux faibles valeurs de  $\|\mathbf{q}_z\|$ . C'est en partie pour cette raison que l'on ne distingue pas cet effet dans l'azimut  $[100]$ . Rappelons que le cliché de diffraction n'est pas directement le réseau réciproque, mais l'intersection de celui-ci avec une sphère. Aux grandes valeurs de  $\|\mathbf{q}_z\|$ , où la séparation entre les raies de diffraction est davantage marquée, la sphère d'Ewald n'intersecte plus le plan d'intérêt du réseau réciproque. Dans l'azimut  $[100]$ , on n'observe alors ni les raies principales, ni les raies inclinées additionnelles : le cliché de diffraction est constitué des bâtonnets habituels<sup>1</sup>. Dans l'azimut  $[110]$ , la sphère d'Ewald n'intersecte plus les raies principales, mais coupe en revanche les raies additionnelles qui sont situées sur un plan différent. Il est alors possible de distinguer la séparation des tiges de diffraction.

Comme introduire une dislocation consiste à ajouter un plan  $(001)$  pour une épaisseur  $h$  de  $MgO$ , l'angle moyen des segments inclinés varie approximativement en  $1/h$  : la déformation est d'autant plus grande que la dislocation est proche de la surface et s'atténue lentement quand l'épaisseur de la couche augmente. La séparation entre les raies observées en RHEED doit suivre la même variation. C'est ce que confirme la figure Fig. III-36, où l'on peut voir l'évolution de la largeur de la raie  $(00)$  au voisinage du point où elle se scinde en deux. On vérifie que passée l'épaisseur critique, la largeur de raie diminue au même rythme pour tous les échantillons car elle ne dépend que de la profondeur de la dislocation.

<sup>1</sup> En réalité, les tiges sont plus longues [Fig. III-33(e)] car la sphère d'Ewald intersecte les raies dédoublées qui s'écartent de la raie principale dans la direction perpendiculaire  $[010]$ .

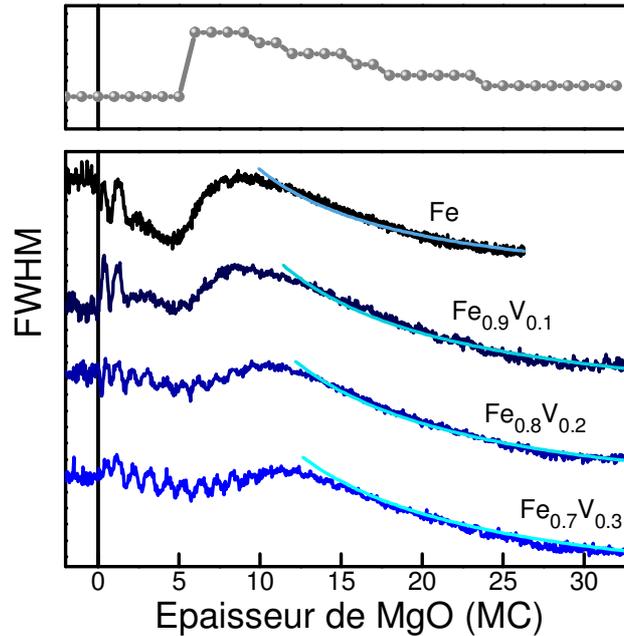


Fig. III-36 – Panneau inférieur : évolution de la largeur de raie (00) pendant la croissance du MgO sur les alliages Fe-V. Le profil d'intensité est pris au voisinage du point où se scinde la raie. L'ajustement des mesures par des courbes d'équation  $A+B/h$  met en évidence la décroissance en  $1/h$ . Panneau supérieur : traitement similaire réalisé sur les clichés calculés (l'épaisseur critique est fixée arbitrairement à 6 MC).

### III - 3.2.4. Densité de dislocations

La distance d'équilibre  $L_{eq}$  entre deux dislocations est liée simplement au désaccord paramétrique. La relation d'épitaxie  $MgO(001)[100]||Fe-V(001)[110]$  implique la relation suivante :

$$L_{eq} = \frac{a_{MgO}}{2f} \quad (III-39)$$

Cette relation s'applique à une couche de MgO totalement relaxée, et donne une distance de 5.5 nm pour MgO sur Fe. Pour des épaisseurs de l'ordre de 2 nm, qui sont typiquement celles utilisées dans les jonctions tunnel, la relaxation n'est pas complète. On peut donc s'attendre à une distance moyenne entre dislocations plus élevée. D'autre part, cette formulation simple ne tient compte ni des phénomènes de propagation et de blocage des dislocations, ni de la contrainte exercée par la couche déposée *sur* le MgO.

Pour mesurer la densité de dislocations, il est nécessaire de disposer d'une technique qui permet d'imager les couches dans l'espace direct, comme le STM ou la microscopie électronique. Par mesure STM, Klaua *et al.* ont pu identifier des lignes de dislocation (Fig. III-23) et ont estimé une distance moyenne de l'ordre de 30 nm pour une couche épaisse de 1.5 nm [40]. De telles mesures sont réalisables au laboratoire mais présentent deux désavantages : techniquement, il est difficile d'observer des isolants par STM, et d'autre part ce type de mesures concerne une couche de MgO dont la surface est libre, et ne tient pas compte de la contrainte supplémentaire due à l'électrode supérieure. Nous avons donc opté pour une mesure par microscopie électronique à haute résolution (HREM<sup>1</sup>) sur les empilements utilisés pour les mesures de transport : MgO//MgO(7.5)/Fe-

<sup>1</sup> HREM : high resolution electron microscopy.

V(50)/MgO(2.3)/Fe(18)/Co(20)/Au(10) (épaisseurs en nanomètres). Les images de microscopie électronique en transmission confirment la continuité de la barrière sur plusieurs centaines de nanomètres (Fig. III-37), ainsi que la grande qualité cristallographique des jonctions (Fig. III-38).

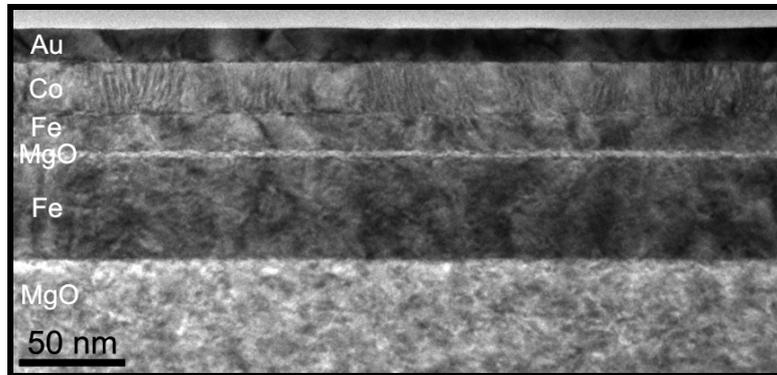


Fig. III-37 – Cliché TEM en champ sombre d'une jonction tunnel MgO//MgO(7.5)/Fe(50)/MgO(2.3)/Fe(18)/Co(20)/Au(10) dans l'axe de zone Fe[110].

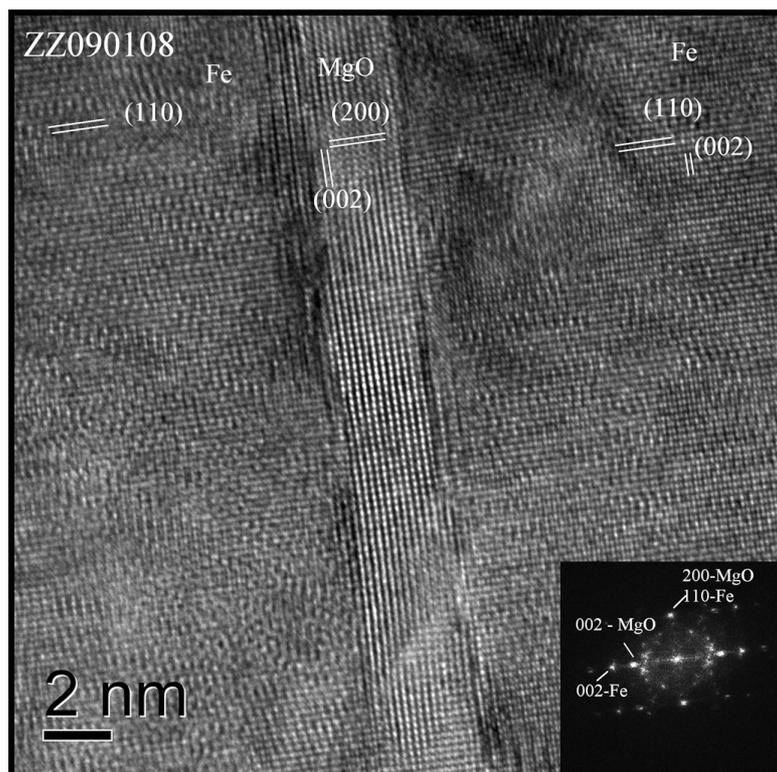


Fig. III-38 – Cliché HREM d'une jonction tunnel MgO//MgO(7.5)/Fe(50)/MgO(2.3)/Fe(18)/Co(20)/Au(10) au voisinage de la barrière. Les directions cristallographiques principales sont indiquées. Encart : transformée de Fourier de l'image.

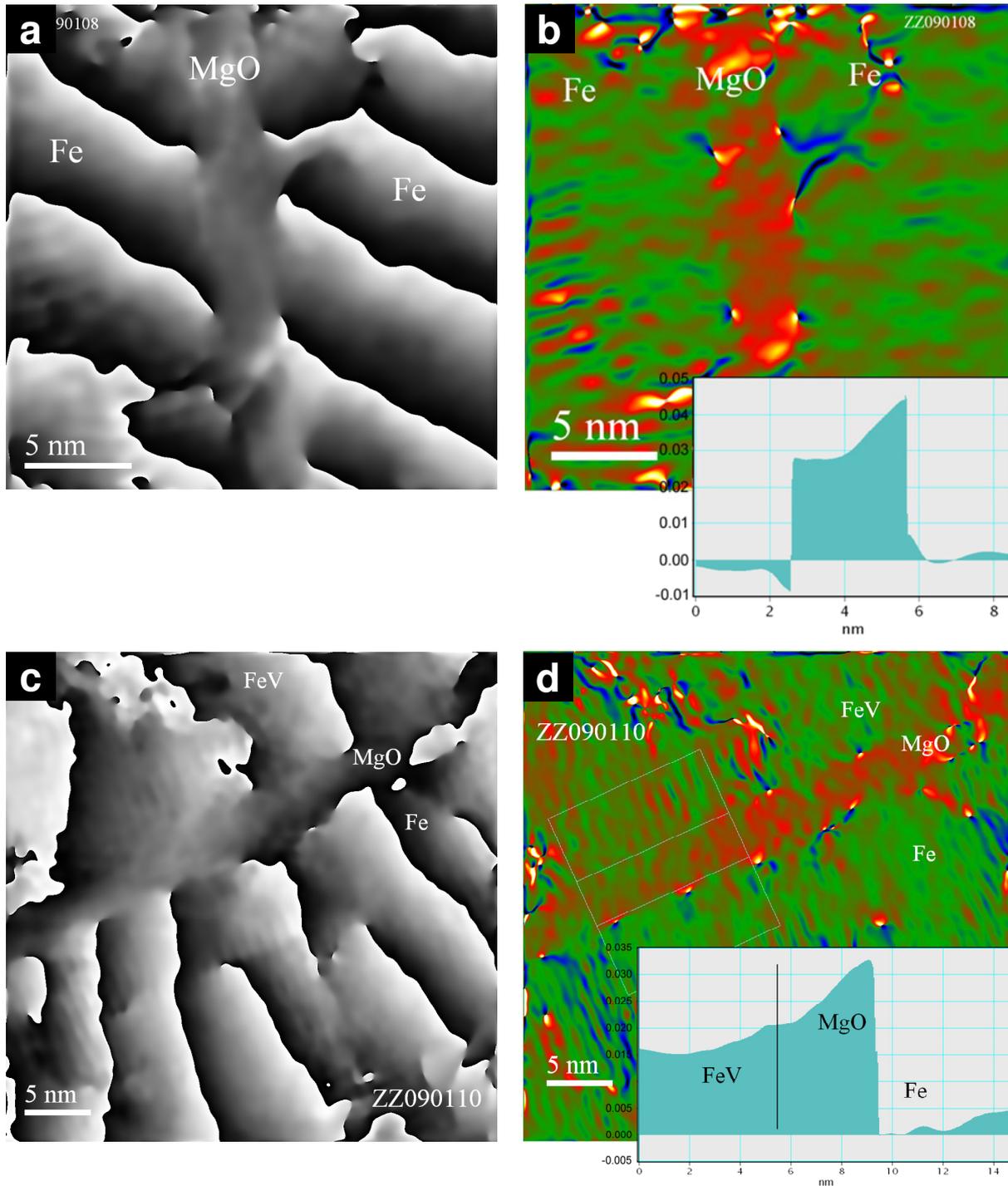


Fig. III-39 – (a,c) Images de phase locale des jonctions  $Fe/MgO/Fe$  et  $Fe_{0,8}V_{0,2}/MgO/Fe$ . (b,d) Cartographies correspondantes de la déformation locale des plans perpendiculaires aux interfaces [(200)MgO et (110)Fe-V]. Encarts : profils de déformation intégrée sur une distance d'environ 15 nm le long des interfaces [cadre blanc sur (d)]. Les valeurs sont données en %, la couche de Fe étant prise comme référence.

En complément de l'imagerie standard, il est possible d'établir à partir des clichés HREM la cartographie de la phase entre plans réticulaires, ainsi que celle des déformations locales. Cette méthode proposée par Hytch *et al.* permet de visualiser directement les dislocations [150].

Dans les images de phase locale, les niveaux de gris représentent le déphasage des rangées atomiques par rapport à celles d'une couche de référence. La présence d'une dislocation

correspond à un décalage d'une distance interréticulaire, donc un à déphasage de  $2\pi$  qui se traduit dans l'image par un saut de contraste noir-blanc. Les plans (200) du MgO ayant servi de référence pour le calcul des images de phase [Fig. III-39(a,c)], la présence des dislocations se manifeste dans les électrodes et non dans la barrière. Les figures Fig. III-39(b,d) montrent la déformation locale  $\varepsilon_{xx} = du_{xx}/dx$  des plans (200) du MgO et (110) du Fe,  $u_{xx}$  étant le déplacement des plans dans la direction  $x$  parallèle à l'interface. La déformation est concentrée dans le cœur des dislocations. La taille de la sonde ( $\sim 0.19$  nm) est supérieure à la distance entre les plans (001) des alliages ( $\sim 0.14$  nm) et ne permet donc pas de mesurer la déformation  $\varepsilon_{zz}$  dans la direction de croissance.

Un réseau de dislocations très régulier est observé dans les jonctions Fe/MgO/Fe, où l'orientation des sauts de phase confirme le glissement selon les plans {011}. Les dislocations ont visiblement un caractère purement interfacial. Il est intéressant de constater que les sauts de phase sont tous alignés dans la direction [101] du MgO, alors qu'en principe la direction [-101] est équivalente. Les dislocations semblent donc corrélées sur des distances de plusieurs dizaines de nanomètres. On remarque que la position des dislocations de part et d'autre de la barrière est également corrélée. La figure Fig. III-39(c) montre que leur densité est fortement réduite à l'interface  $\text{Fe}_{0.8}\text{V}_{0.2}/\text{MgO}$ . Le désaccord paramétrique est en effet de  $-2.7\%$ , contre  $-3.7\%$  pour le système Fe/MgO. La couche de Fe supérieure est elle-même relaxée : des dislocations sont visibles à l'interface ainsi qu'à l'intérieur de la couche. La figure Fig. III-40 montre les résultats obtenus sur une jonction avec une électrode inférieure  $\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}$ .

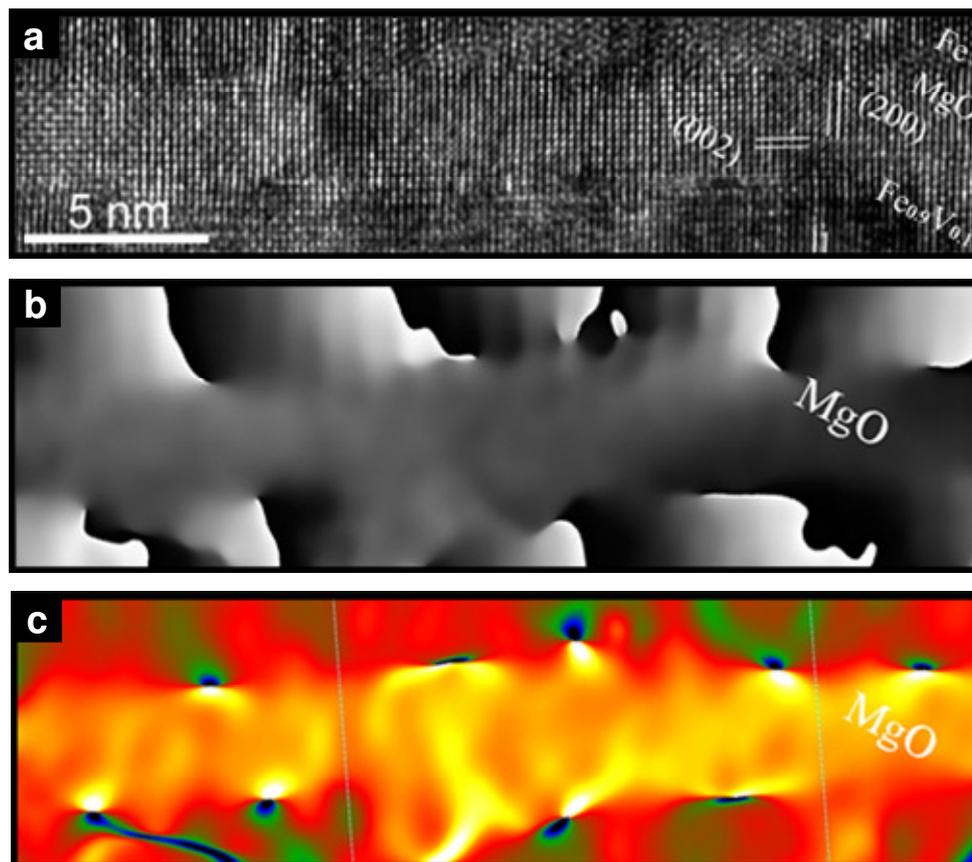


Fig. III-40 – Images HREM (a) classique ; (b) de phase ; (c) des déformations d'une jonction  $\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}/\text{MgO}/\text{Fe}$ .

La densité de dislocations suivant la direction [100] du MgO (parallèle à l'interface) est évaluée en comptant les sauts de phase sur plusieurs clichés. Pour chaque échantillon quinze mesures ont été réalisées, ce qui représente une longueur totale d'environ 250 nm. Les distances moyennes entre dislocations à chaque interface sont représentées sur la figure Fig.

III-41 en fonction du désaccord paramétrique à l'interface inférieure Fe-V/MgO. Les résultats sont comparés à la distance d'équilibre obtenue à l'aide de la relation (III-39), qui concerne un réseau de dislocations permettant d'accommoder totalement le désaccord.

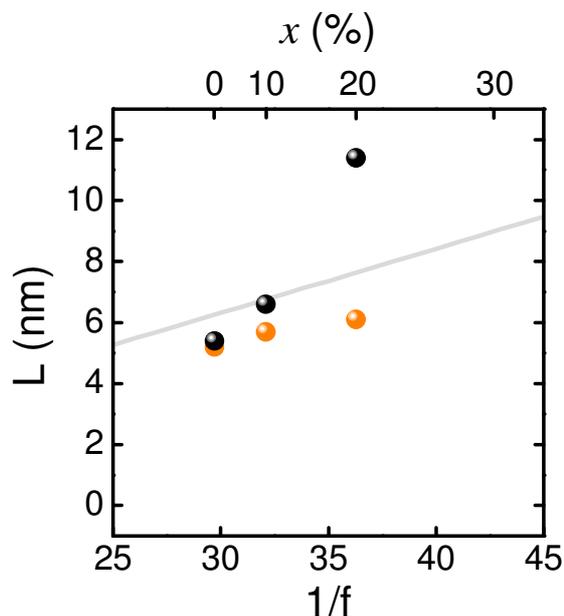


Fig. III-41 – Distance moyenne entre dislocations aux interfaces inférieure Fe-V/MgO (en noir) et supérieure MgO/Fe (en orange) dans les jonctions  $Fe_{1-x}V_x/MgO/Fe(001)$ .

La courbe théorique doit être comparée à la distance entre dislocations à l'interface Fe-V/MgO inférieure (points noirs). Dans le cas où le désaccord paramétrique est important, l'accord entre les observations et les valeurs attendues est très correct : la distance moyenne mesurée est ainsi de 5.4 nm à l'interface Fe/MgO. Il faut toutefois considérer cet accord avec précaution. Les mesures RHEED montrent en effet que la relaxation du MgO atteint seulement 1% pour une épaisseur de 2 nm, ce qui correspond en principe à une distance moyenne entre dislocations d'une vingtaine de nanomètres. C'est effectivement l'ordre de grandeur qu'ont obtenu Klaua *et al.* par mesure STM sur une couche *libre* de MgO [40]. Dans notre cas, le dépôt de la couche supérieure de Fe cause certainement l'apparition de dislocations supplémentaires ou favorise la propagation de dislocations préexistantes, permettant ainsi au système d'approcher son état d'équilibre.

La densité de dislocations à l'interface inférieure diminue fortement lorsqu'on diminue le désaccord paramétrique, au point d'être réduite d'un facteur deux pour 20% de vanadium. On remarque une tendance similaire, bien que moins marquée, à l'interface supérieure MgO/Fe (points orange). Cette observation confirme la corrélation entre dislocations de part et d'autre de la barrière : les marches formées à la surface du MgO lors de la relaxation plastique constituent des sites de nucléation pour les dislocations formées lors du dépôt de l'électrode supérieure. Diminuer le désaccord paramétrique à l'interface inférieure permet donc d'améliorer dans une certaine mesure l'interface supérieure.

En guise de résumé, la figure Fig. III-42 présente les épaisseurs critiques et distances moyennes entre dislocations à l'interface Fe-V/MgO en fonction de  $1/f$  et de la concentration en vanadium correspondante.

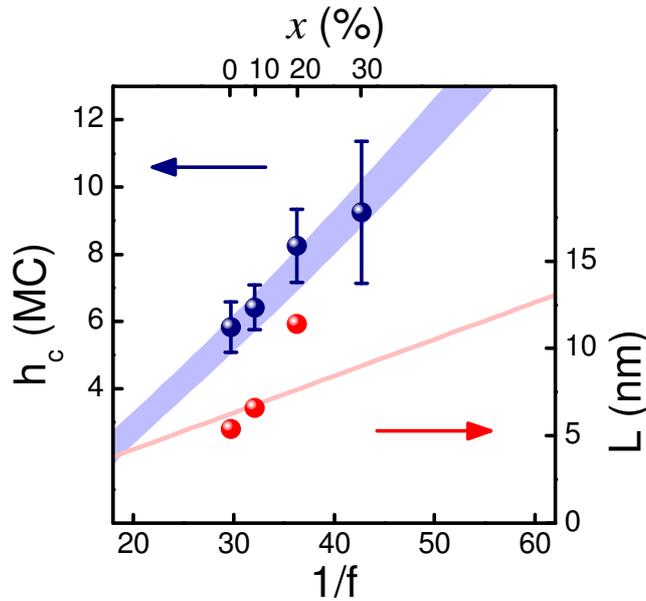


Fig. III-42 – Epaisseurs critiques de relaxation plastique du MgO sur les alliages Fe-V (en bleu) et distances moyennes entre dislocations à l'interface Fe-V/MgO dans les jonctions  $Fe_{1-x}V_x/MgO/Fe$  (en rouge). Les valeurs théoriques sont représentées par les traits pleins (cf. texte).

### III - 4. MAGNETO-TRANSPORT

Nous avons réalisé dans un premier temps une série de jonctions témoin Fe/MgO/ $Fe_{1-x}V_x$  où la concentration de vanadium dans la couche *supérieure* est variable. Pour toutes ces jonctions la barrière est déposée sur du Fe, et la densité de dislocations est par conséquent constante (de même que la rugosité et la stœchiométrie du MgO). Une deuxième série est constituée de jonctions  $Fe_{1-x}V_x/MgO/Fe$  : ici varie la nature de l'électrode ainsi que la qualité de la barrière. Nous avons complété cette étude par l'analyse de jonctions symétriques  $Fe_{1-x}V_x/MgO/Fe_{1-x}V_x$ .

#### III - 4.1. Elaboration des échantillons

Les JTM ont toutes été élaborées au laboratoire et structurées par photolithographie et gravure ionique. Le détail de la structuration est donné dans les références [55, 126] et [143]. L'empilement multicouche est celui illustré par le cliché TEM de la figure Fig. III-37 : MgO/MgO(7.5)/Fe-V(50)/MgO/Fe-V(18)/Co(20)/Au(20), où les épaisseurs sont exprimées en nanomètres. Rappelons que la couche de MgO épitaxiée sur le substrat empêche la contamination de l'interface inférieure Fe-V/MgO par diffusion-ségrégation du carbone. Le Co sert quant à lui à durcir l'électrode supérieure par couplage direct, et permet d'obtenir une configuration d'aimantations antiparallèle stable sur une gamme de champs d'environ 200 Oe (Fig. III-43).

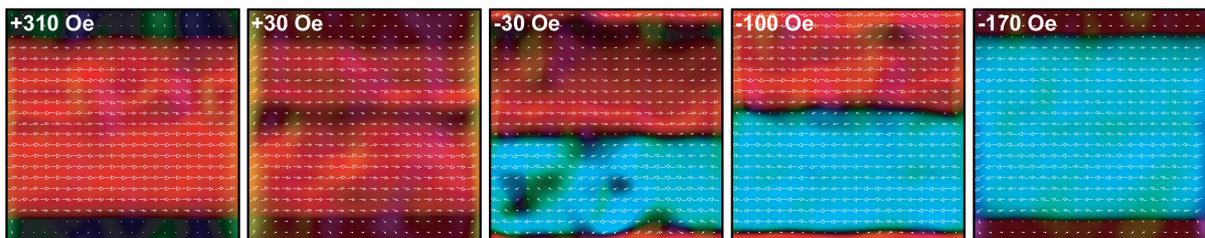


Fig. III-43 – Images d'holographie électronique d'une jonction  $Fe_{0.9}V_{0.1}/MgO/Fe/Co$  illustrant le retournement d'aimantation successif de chaque couche (la couche dure est en haut). En rouge, l'aimantation locale pointe

vers la droite ; en bleu, l'aimantation locale pointe vers la gauche.

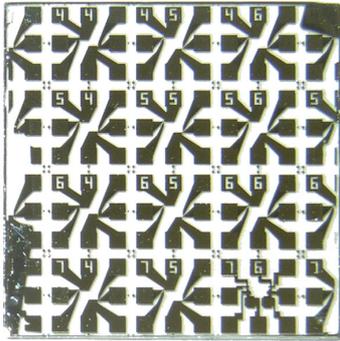


Fig. III-44 – Photographie d'un échantillon après structuration des JTM.

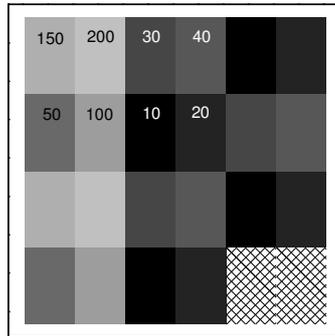


Fig. III-45 – Répartition des tailles de jonctions sur l'échantillon. Les tailles latérales sont indiquées en  $\mu\text{m}$  sur les huit premières.

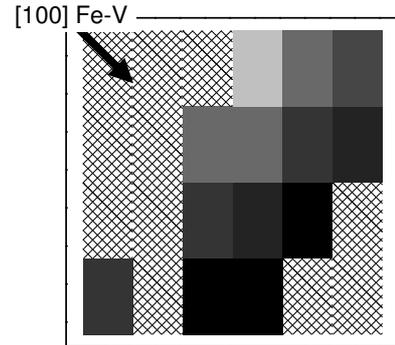


Fig. III-46 – Répartition des produits RA mesurés sur un échantillon  $\text{Fe}/\text{MgO}(2.3 \text{ nm})/\text{Fe}_{0.7}\text{V}_{0.3}/\text{Co}/\text{Au}$ . Les valeurs sont comprises entre  $7.6 \times 10^6 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$  (en noir) et  $2.6 \times 10^7 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$  (en clair).

Après les étapes de microfabrication, chaque échantillon comporte vingt-deux jonctions carrées, de tailles comprises entre  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  et  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  (Fig. III-44 et Fig. III-45). Le procédé technologique consistant à prendre les contacts électriques sur chaque électrode est bien maîtrisé, et conduit à une faible dispersion des produits résistance  $\times$  aire de jonction (RA). Un exemple est donné sur les figures Fig. III-45 et Fig. III-46, où l'on peut voir que la dispersion des valeurs n'est pas due à la structuration (pas de corrélation avec la taille des jonctions par exemple), mais plutôt à la croissance puisque le gradient du produit RA est aligné avec l'axe cristallographique Fe-V [100]. Cette variation spatiale des résistances est systématique, et tient au fait que l'échantillon n'est pas mis en rotation pendant le dépôt de la barrière, afin de pouvoir visualiser les oscillations d'intensité RHEED. Le flux de MgO n'est donc pas parfaitement homogène sur toute l'étendue de l'échantillon, et la position du creuset fait que le gradient du flux est orienté dans la direction Fe-V [100]. Pour des épaisseurs nominales de MgO entre 1.5 nm et 2.5 nm, la dispersion des RA est inférieure à un demi-ordre de grandeur, ce qui correspond à une variation d'épaisseur inférieure à 1 MC. L'effet est suffisamment faible pour ne pas perturber la statistique sur les TMR. Le fait qu'il soit clairement et systématiquement observé résulte de la grande homogénéité des échantillons et de la robustesse du procédé de structuration. Signalons également que nous n'observons aucun effet lié à une éventuelle distribution inhomogène de la densité de courant. De tels effets, dits géométriques, sont susceptibles de survenir lorsque la résistance de jonction est de l'ordre de grandeur de la résistance des électrodes (barrière fine et/ou grandes tailles de jonctions), et se manifestent par une corrélation entre la taille des jonctions et la valeur des produits RA [151]. Les résistances de jonction sont dans notre cas supérieures à plusieurs centaines d'Ohms, pour des résistances d'électrode de l'ordre de  $10 \Omega$ .

La figure Fig. III-47 illustre la détermination du produit RA pour une JTM Fe/MgO/Fe. Pour ce même échantillon, la figure Fig. III-48 montre la TMR des différentes jonctions obtenue à partir des cycles  $R(H)$  classiques :  $\text{TMR}(H) = (R(H) - R_P) / R_P$ . Accolé à l'axe des ordonnées de droite est représenté l'histogramme des TMR pour toutes les valeurs de champ et toutes les jonctions mesurées. Les deux pics principaux (0% et 175%) sont relatifs respectivement aux états parallèle (P) et antiparallèle (AP). La largeur du pic correspondant à la configuration AP et la présence éventuelle de plusieurs pics renseignent simultanément sur

l'homogénéité de l'échantillon et la stabilité de la configuration magnétique. Ce traitement a été réalisé pour chaque échantillon. Dans la mesure où les dispersions mesurées sont faibles, nous indiquerons par la suite les valeurs maximales de TMR.

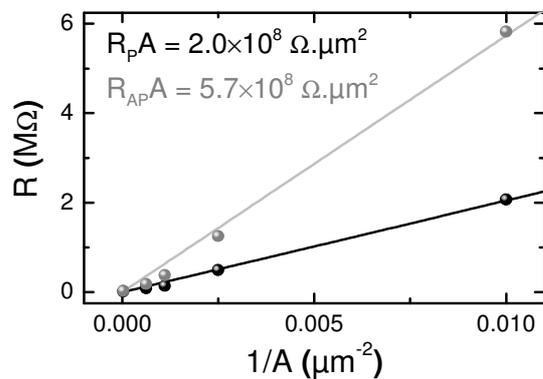


Fig. III-47 – Détermination des produits RA pour un échantillon Fe/MgO(2.5 nm)/Fe/Co.

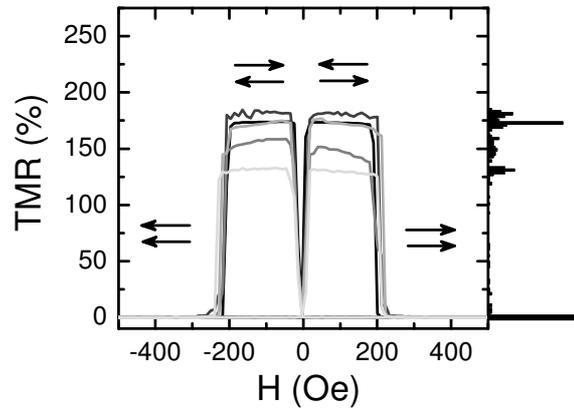
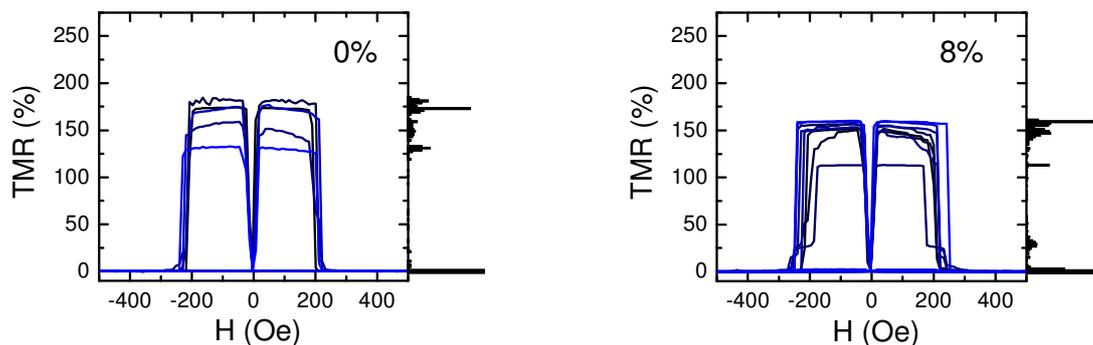


Fig. III-48 – Résistance de toutes les jonctions d'un échantillon Fe/MgO(2.5 nm)/Fe/Co en fonction du champ appliqué. La TMR est définie par  $(R(H)-R_p)/R_p$  où  $R_p$  est la résistance lorsque l'aimantation totale est saturée. Les flèches représentent l'aimantation de chaque électrode. Sur la droite est rapporté l'histogramme cumulé des valeurs de TMR.

### III - 4.2. Magnétorésistance tunnel

Les résultats qui suivent ont été obtenus par mesure deux pointes réalisée à l'aide d'une source de tension Keithley 2400 interfacée sous LabVIEW. Les échantillons sont placés dans l'entrefer d'un électroaimant pouvant délivrer un champ magnétique  $H$  de  $\pm 2$  kOe ( $\pm 0.2$  T). Les caractéristiques courant-tension des jonctions ont été déterminées sur une gamme pouvant s'étendre à  $\pm 2.5$  V. Les dépendances en tension des conductances et de la TMR seront détaillées dans le prochain chapitre. Nous nous intéressons ici aux valeurs de TMR au voisinage de l'équilibre, mesurées en appliquant une tension de 10 mV aux bornes des JTM. Toutes les mesures présentées ici ont été obtenues à température ambiante.

#### III - 4.2.1. Jonctions Fe/MgO/Fe-V



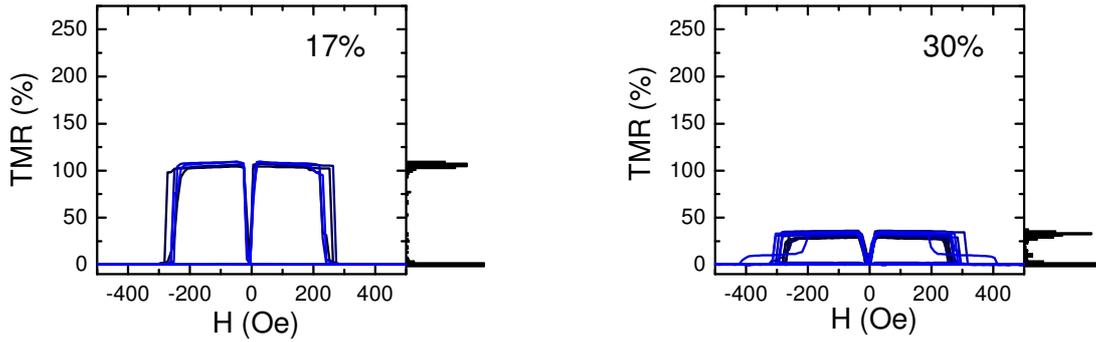


Fig. III-49 – Variation en champ de la résistance des jonctions  $Fe/MgO/Fe_{1-x}V_x/Co$  pour quatre concentrations en vanadium de l'électrode supérieure, et histogrammes cumulés correspondants (tension appliquée : 10 mV).

La figure Fig. III-49 consigne les TMR( $H$ ) de quatre jonctions  $Fe/MgO/Fe-V$  ainsi que les histogrammes correspondants. La configuration AP demeure bien définie et le retournement des couches abrupt, ce qui signifie que le durcissement des alliages  $Fe-V$  par la couche de  $Co$  reste efficace. Les épaisseurs de barrière sont de  $11.5 \pm 0.5$  MC ; les produits  $RA$  sont compris entre  $1.1 \times 10^7 \Omega \cdot \mu m^2$  et  $2.5 \times 10^7 \Omega \cdot \mu m^2$  ( $RA = 2.0 \times 10^8 \Omega \cdot \mu m^2$  pour la jonction  $Fe/MgO/Fe$ , mais la TMR varie peu dans cette gamme d'épaisseurs). On constate une nette diminution de la TMR lorsque la concentration  $x$  en vanadium augmente. Les valeurs sont reportées sur la figure Fig. III-50 (symboles pleins).

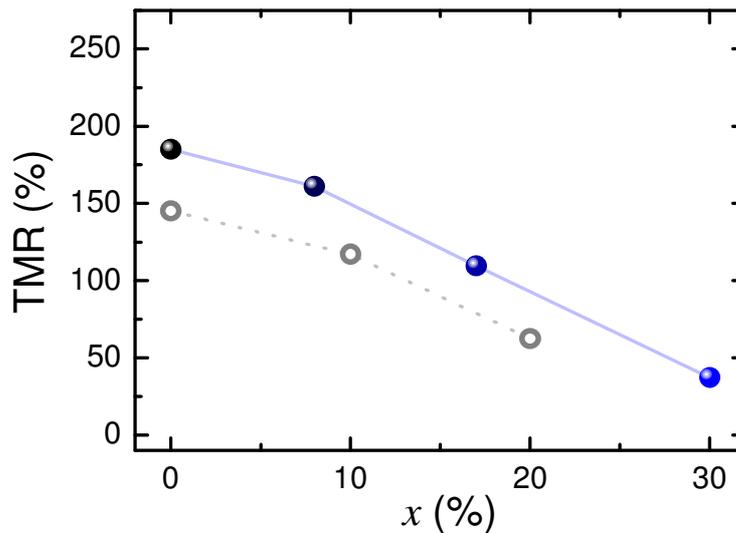


Fig. III-50 – TMR des jonctions  $Fe/MgO(e)/Fe_{1-x}V_x/Co$  pour  $e = 2.4$  nm (symboles pleins) et  $e = 1.8$  nm (symboles vides). La valeur pour  $Fe/MgO(1.8 \text{ nm})/Fe$  est extraite de [55].

Sur cette même figure, les symboles vides représentent les résultats obtenus pour des jonctions dont la barrière a une épaisseur de  $8.5 \pm 0.5$  MC [ $RA = (5.0 \pm 1.0) \times 10^5 \Omega \cdot \mu m^2$ ]. La TMR suit la même variation en fonction de  $x$  que pour les jonctions plus résistives, mais son amplitude est systématiquement plus faible. L'augmentation de la TMR avec l'épaisseur de barrière est l'une des signatures du filtrage en symétrie. Nos mesures indiquent que cette propriété est conservée en présence de vanadium. A qualité de barrière égale, c'est donc la polarisation des bandes  $\Delta$  dans les électrodes qui détermine l'amplitude de la TMR. La diminution constatée est simplement attribuée à la chute de la polarisation dans les alliages  $Fe-V$ , comme le mettent en évidence les mesures de photoémission résolue en spin (cf. § III - 2.3.4).

### III - 4.2.2. Jonctions Fe-V/MgO/Fe

Si les propriétés structurales de la barrière et des interfaces ont une influence négligeable sur la polarisation du courant tunnel, les jonctions Fe/MgO/Fe-V et Fe-V/MgO/Fe doivent exhiber des TMR identiques. Les résultats présentés sur les figures Fig. III-51 et Fig. III-52 démontrent indubitablement le contraire : à concentration de vanadium égale, la TMR est systématiquement plus élevée lorsque l'alliage constitue l'électrode inférieure.

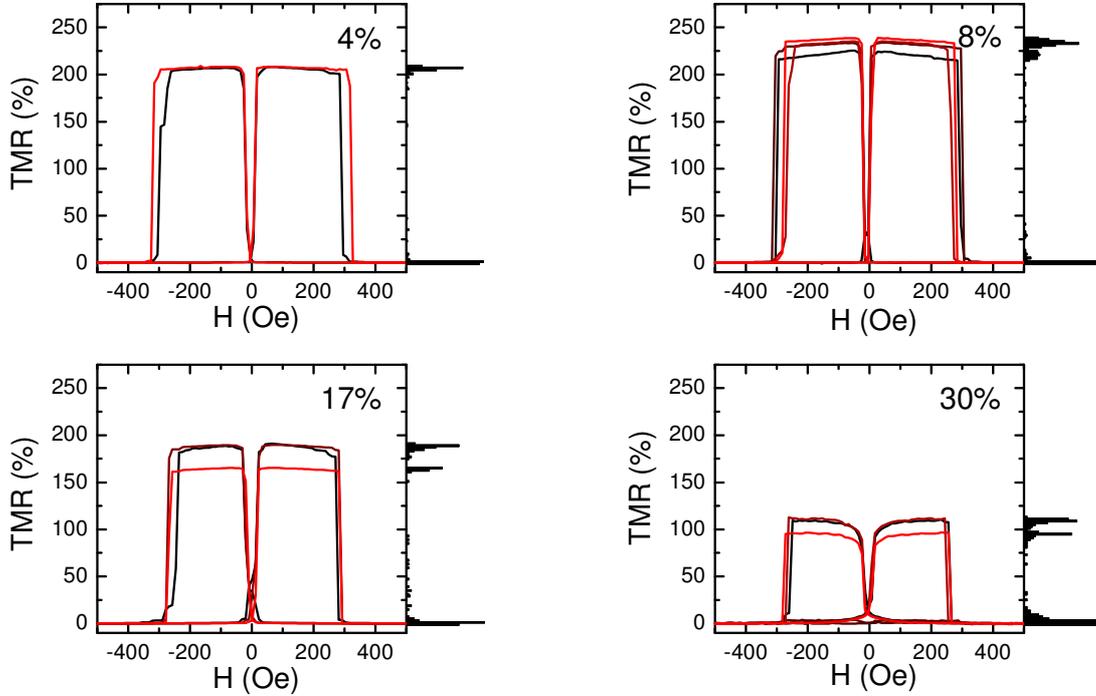


Fig. III-51 – Variation en champ de la résistance des jonctions  $Fe_{1-x}V_x/MgO/Fe/Co$  pour quatre concentrations en vanadium de l'électrode inférieure, et histogrammes cumulés correspondants (tension appliquée : 10 mV).

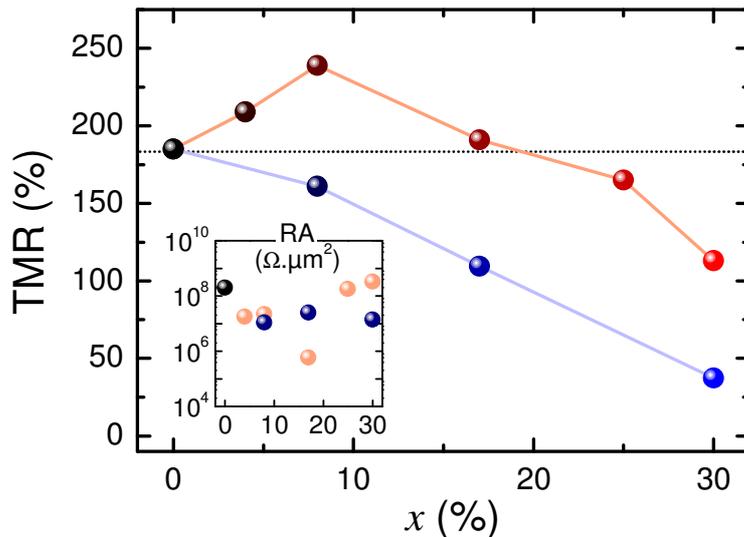


Fig. III-52 – TMR des jonctions  $Fe/MgO(2.4 \text{ nm})/Fe_{1-x}V_x/Co$  (en bleu) et  $Fe_{1-x}V_x/MgO(2.4 \text{ nm})/Fe/Co$  (en rouge). Encart : produits RA pour ces jonctions : la dispersion des valeurs est due à des variations d'épaisseur de la barrière et n'est pas corrélée aux variations de TMR.

Les produits RA sont ici de l'ordre de  $10^7$ - $10^8 \text{ } \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ . On peut vérifier dans l'encart de la figure Fig. III-52 que leur dispersion n'est pas corrélée à l'évolution de la TMR, et reflète des

fluctuations dans l'épaisseur de la barrière plutôt qu'un effet du vanadium. Compte tenu de la diminution modérée de TMR dans les jonctions Fe/MgO/Fe-V lorsqu'on réduit l'épaisseur de la barrière, l'influence de ces fluctuations sur la TMR des jonctions Fe-V/MgO/Fe est secondaire. La grande différence entre ces deux séries provient donc de différences structurales qui apparaissent lorsqu'on inverse la séquence de l'empilement.

La TMR augmente aux faibles concentrations de vanadium et atteint un maximum de 240% pour  $x = 10\%$ . Il est remarquable que la TMR soit supérieure à celle des jonctions Fe/MgO/Fe jusqu'à  $x \approx 20\%$ . Pour des concentrations supérieures à 10%, la TMR chute avec un taux de décroissance similaire à celui des jonctions Fe/MgO/Fe-V. La forme de la courbe peut donc s'expliquer par une compétition entre l'amélioration structurale de la barrière et la chute de polarisation des bandes  $\Delta$  dans les alliages.

### III - 4.2.3. Jonctions Fe-V/MgO/Fe-V

Nous avons enfin étudié une série de jonctions Fe-V/MgO/Fe-V dans lesquelles la composition des deux électrodes est identique. Comme pour les JTM précédentes, les produits RA sont de l'ordre de  $10^7$ - $10^8 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ .

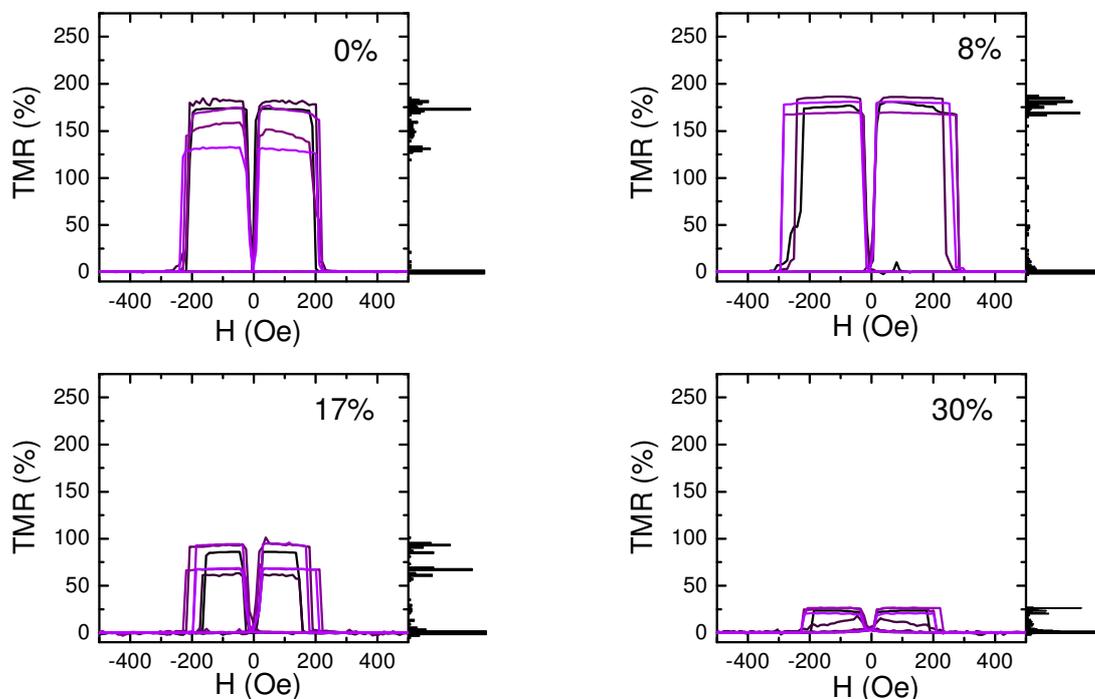


Fig. III-53 – Variation en champ de la résistance des jonctions  $Fe_{1-x}V_x/MgO/Fe_{1-x}V_x/Co$  pour quatre concentrations en vanadium, et histogrammes cumulés correspondants (tension appliquée : 10 mV).

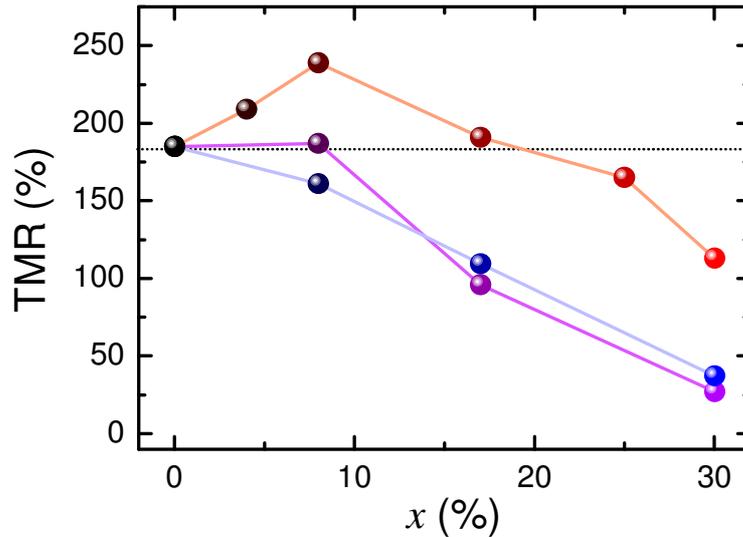


Fig. III-54 – TMR des jonctions  $Fe/MgO(2.4\text{ nm})/Fe_{1-x}V_x/Co$  (en bleu),  $Fe_{1-x}V_x/MgO(2.4\text{ nm})/Fe/Co$  (en rouge) et  $Fe_{1-x}V_x/MgO(2.4\text{ nm})/Fe_{1-x}V_x/Co$  (en mauve).

Pour  $x = 8\%$ , la TMR est intermédiaire entre celles des jonctions  $Fe_{0.92}V_{0.08}/MgO/Fe$  et  $Fe/MgO/Fe_{0.92}V_{0.08}$ , ce qui confirme la compétition entre qualité structurale et polarisation des bandes (Fig. III-53 et Fig. III-54). Au-delà de  $8\%$ , la TMR est identique à celle des jonctions  $Fe/MgO/Fe-V$ , voire inférieure. D'un point de vue quantitatif, il est clair qu'un modèle de type Jullière où l'on définit une polarisation tunnel pour chaque électrode n'est absolument pas correct, auquel cas on devrait observer une TMR intermédiaire quelle que soit la concentration de vanadium. L'invalidité du modèle de Jullière traduit le fait qu'on ne peut pas *séparer* artificiellement le système en trois éléments indépendants (électrodes + barrière). Par conséquent, la *continuité* des états de Bloch à travers l'empilement joue un rôle essentiel, ou en d'autres termes, les effets de cohérence sont importants.

### III - 4.3. Discussion des mécanismes microscopiques

L'impact des défauts de structure sur la polarisation du courant est clairement établi. Les mécanismes microscopiques mis en jeu restent cependant à élucider. Nous discutons ici des effets vraisemblablement induits par la présence de dislocations. Nous nous référerons à la figure Fig. III-55, qui représente une couche de MgO de 7 MC vue par la tranche, et dont les positions atomiques ont été calculées d'après le champ de déformation induit par une dislocation de type  $\frac{1}{2}\langle 011 \rangle \{011\}$ . Le cœur de la dislocation est visible à l'interface inférieure tandis qu'une marche monoatomique est présente en surface. La région colorée au centre de la figure délimite la zone sur laquelle a lieu le glissement. Pour une épaisseur  $h$  de MgO, elle s'étend latéralement sur une distance  $h$  puisque le plan de glissement est orienté à  $45^\circ$  du plan des interfaces. Ces caractéristiques sont effectivement observées dans les empilements réels (Fig. III-56).

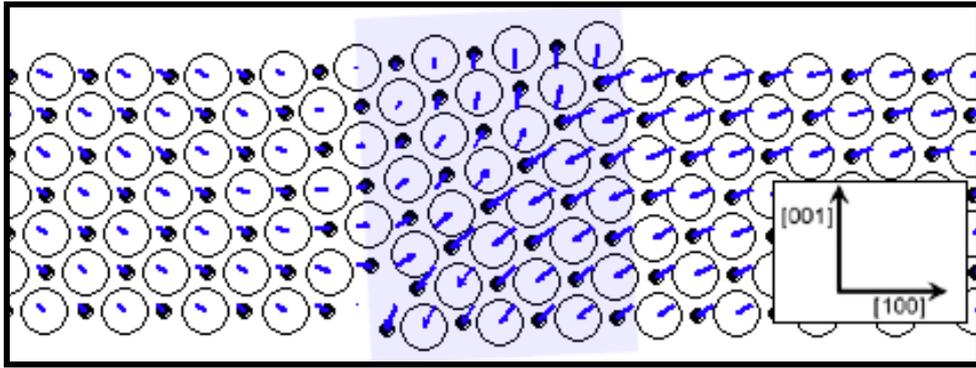


Fig. III-55 – Couche de MgO contenant une dislocation  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle \{110\}$  créée par glissement. Le cœur de la dislocation est localisé à l'interface avec la couche inférieure, tandis que la couche de MgO est libre en surface. Le champ de déformation est calculé d'après [80]. La zone colorée représente la région de glissement.

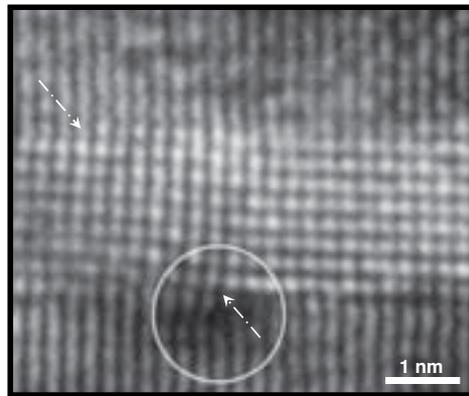


Fig. III-56 – Détail d'une image TEM publiée dans [55]. On distingue une dislocation de type  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle \{110\}$  dans la barrière d'une jonction Fe/MgO(1.8 nm)/Fe. Le cœur de la dislocation est entouré, et le plan de glissement indiqué par les flèches. Les directions cristallographiques sont identiques à celles de la figure Fig. III-55.

### III - 4.3.1. Fluctuations d'épaisseur

On peut s'apercevoir que la couche contient un plan (001) supplémentaire sur toute la zone de glissement (en l'occurrence huit au lieu de sept). Au-delà de l'épaisseur critique, l'épaisseur réelle de la barrière est donc supérieure à celle déterminée par les oscillations d'intensité RHEED ou par microbalance à quartz. Pour un réseau régulier de dislocations espacées d'une longueur  $L$ , une fraction  $1-h/L$  de la couche est épaisse de  $h$  MC, tandis qu'une fraction  $h/L$  est épaisse de  $h+1$  MC. L'épaisseur moyenne est alors égale à  $h(1+1/L)$ . La distance moyenne entre dislocations à l'interface Fe/MgO est de 5.4 nm ( $L = 26$  atomes), ce qui implique une correction de seulement 4% (soit 0.5 MC pour 12 MC). Toutefois la résistance augmente exponentiellement avec l'épaisseur, et il est donc possible que la densité de courant soit localement inhomogène, et ce de façon périodique puisque les dislocations s'organisent en un réseau régulier. Si tel est le cas, des mesures par AFM conducteur pourraient le mettre en évidence. En revanche, comme dans le régime tunnel asymptotique la TMR dépend peu de l'épaisseur de la barrière, ces fluctuations d'épaisseur ont certainement une influence faible sur la polarisation du courant.

### III - 4.3.2. Désorientation des plans (001)

Nous avons montré que la diffraction RHEED permet de mettre en évidence la déformation de la surface au niveau des dislocations : le plan de surface est incliné d'un angle

$\theta \approx 1/h$  sur une longueur  $\sim h$  (cf. § III - 3.2.3). Le calcul du champ de déformation au voisinage d'une dislocation en donne une confirmation et montre par ailleurs que *dans la zone de glissement, toute la couche est désorientée du même angle  $\theta$* . La conséquence sur le transport est immédiate. Dans la barrière, les états de moindre atténuation sont ceux dont le vecteur d'onde est aligné dans la direction normale aux interfaces. Que la barrière soit désorientée ou non, cette direction reste l'axe [001] et correspond aux états de symétrie  $\Delta$ . Dans la limite des fortes épaisseurs, seuls ces états contribuent à la conductance [41]. *La désorientation de la barrière implique que les états  $\Delta$  dans le MgO sont des états dont la composante transverse du vecteur d'onde est non nulle dans l'électrode ( $k_{//} \neq 0$ )* (Fig. III-57). Par conséquent, une fraction  $h/L$  de la jonction est traversée majoritairement par des états  $k_{//} \neq 0$  peu ou pas polarisés, ce qui réduit nécessairement la TMR. Pour une jonction Fe/MgO/Fe dont l'épaisseur de barrière  $h$  est de 13 MC (cas typique), 50% de la jonction contribue à cet effet ! Rappelons tout de même que la zone de glissement contient un plan (001) supplémentaire qui limite la transmission de ces canaux de conduction parasites. Dans une moindre mesure, ce raisonnement s'applique en dehors de la région de glissement car la déformation du MgO s'étend en réalité sur plusieurs nanomètres.

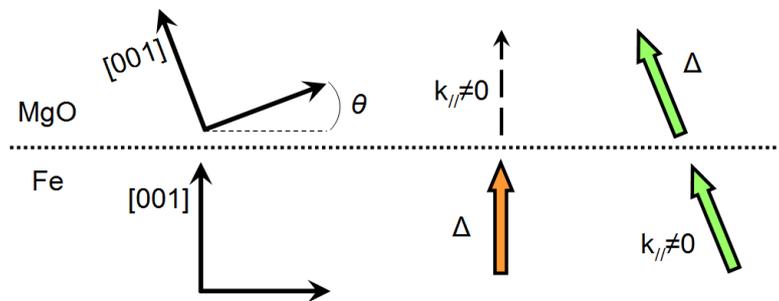


Fig. III-57 – Représentation schématique de la désorientation des plans (001)MgO au niveau des zones de glissement. Les états  $\Delta$  du Fe sont des états  $k_{//} \neq 0$  fortement atténués dans le MgO. Les états  $\Delta$  de moindre atténuation dans le MgO correspondent à des états  $k_{//} \neq 0$  peu polarisés dans le Fe.

Que devient cet effet lorsqu'on fait varier l'épaisseur  $h$  de la barrière ? L'angle d'inclinaison des plans (001) vaut approximativement  $1/h$ . Il atteint donc sa valeur maximale  $\theta_{max} \approx 1/h_c$  lorsque le cœur de la dislocation est à une distance minimale de la surface, soit à l'épaisseur critique  $h_c$ . Plus la désorientation est importante, plus forte est l'atténuation des états  $\Delta$  de l'électrode, car ils deviennent dans le repère du MgO des états dont la composante  $k_{//}$  du vecteur d'onde est élevée. Par conséquent, au niveau des zones de glissement, la contribution relative des états  $k_{//}$  de l'électrode est d'autant plus importante que l'épaisseur de la barrière est proche de  $h_c$ . Dans le cas du système Fe/MgO( $h$ )/Fe, c'est pour une épaisseur  $h$  d'environ 5.5 MC (1.2 nm) que l'effet est maximal ( $\theta_{max} \approx 10^\circ$ ). Il faut néanmoins tenir compte du fait que les régions de glissement représentent une fraction  $h/L$  de la jonction, qui décroît donc lorsqu'on diminue l'épaisseur de barrière ; parallèlement,  $L$  est susceptible d'augmenter. Les résultats expérimentaux concernant l'évolution des conductances et de la TMR en fonction de l'épaisseur de MgO recèlent certainement des informations intéressantes à ce sujet. Par exemple, Yuasa *et al.* ont mis en évidence des oscillations de TMR dans les jonctions Fe/MgO/Fe qui résistent encore aux interprétations [55]. Les dislocations jouent peut-être un rôle important, bien que ce ne soit pas évident *a priori*. Ceci peut être testé simplement en étudiant une série de jonctions dans lesquelles la densité de dislocations est faible, comme par exemple des jonctions  $Fe_{0.75}V_{0.25}/MgO(h)/Fe$ ,  $h$  étant variable. De même, aucun résultat de transport n'a été publié à ce jour pour  $h < h_c$ . Si la déformation du MgO a un impact important sur la TMR, on peut alors imaginer que cette dernière présente un minimum pour  $h = h_c$ .

### III - 4.3.3. Centres diffuseurs

Outre la déformation du MgO, les dislocations introduisent des défauts étendus aux interfaces. La rugosité de l'interface supérieure est augmentée et présente donc une forte densité de marches atomiques. Tout comme les inhomogénéités à l'interface des jonctions Fe/FeO/MgO/Fe, les marches sont autant de centres diffuseurs qui brisent localement la symétrie du cristal. Elles peuvent induire des états localisés dans la bande interdite de la barrière et l'ouverture de canaux de conduction parasites.

### III - 4.3.4. Longueur de cohérence

Nous avons interprété l'évolution de la TMR des jonctions Fe-V/MgO/Fe en fonction de la concentration de vanadium comme résultant d'une compétition entre d'une part l'amélioration structurale de la barrière et d'autre part la chute de polarisation des bandes  $\Delta$  dans les alliages Fe-V. Il est légitime de s'interroger sur la position du maximum de TMR ( $x \approx 10\%$ ), alors que la densité de dislocations à l'interface inférieure n'est diminuée que de 15% par rapport à l'interface Fe/MgO. Surtout, il est surprenant qu'au-delà de 10% de vanadium dans l'électrode inférieure, la TMR chute avec le même taux de décroissance que pour les jonctions Fe/MgO/Fe-V, alors que la densité de dislocations décroît considérablement (-50% à l'interface Fe<sub>0,8</sub>V<sub>0,2</sub>/MgO). *Tout se passe donc comme si l'effet positif du vanadium sur la TMR atteignait une saturation au-delà de 10%*. Nous proposons que cette saturation résulte de la longueur de cohérence finie des états électroniques.

Rappelons les deux observations qui montrent que dans nos multicouches, des effets cohérents interviennent dans le transport tunnel : (i) la TMR augmente avec l'épaisseur de la barrière, ce qui est caractéristique du filtrage en symétrie ; (ii) un modèle de type Jullière prenant en compte des polarisations effectives est incapable de décrire nos résultats de façon consistante : les électrodes et la barrière ne peuvent donc pas être découplées. La longueur de cohérence est l'étendue moyenne sur laquelle la phase des fonctions d'ondes est conservée, et sur laquelle la description des électrons par des ondes de Bloch est correcte. Dans un cristal parfait ou un empilement dans lequel l'épitaxie est parfaite, la longueur de cohérence est infinie. Ce n'est jamais le cas en réalité car des défauts sont inévitablement présents et font subir des collisions aux porteurs mobiles, réduisant ainsi leur longueur de cohérence. Dans le cas du transport tunnel, un moyen simple qui permet d'estimer la longueur de cohérence consiste à insérer une couche non magnétique entre la barrière et l'électrode, et à déterminer l'épaisseur de la couche pour laquelle la TMR disparaît. Par l'étude de jonctions Fe/Cr/MgO/Fe(001), Greullet *et al.* ont montré que la TMR s'annule pour une épaisseur de chrome de 3 nm [61], ce qui donne un ordre de grandeur de quelques nanomètres pour la longueur de cohérence. Notre hypothèse est la suivante : *tant que la distance moyenne  $L$  entre dislocations est comparable à la longueur de cohérence  $L_\phi$ , une réduction de la densité de dislocations a des effets importants sur le transport tunnel cohérent ; en revanche, lorsque  $L$  devient grand devant  $L_\phi$ , réduire davantage la densité de dislocations a des effets négligeables et l'évolution de la TMR est alors déterminée par la polarisation des bandes  $\Delta$  dans les alliages.*

Rappelons que les longueurs moyennes entre dislocations sont de 5.4 nm à l'interface Fe/MgO, 6.6 nm à l'interface Fe<sub>0,9</sub>V<sub>0,1</sub>/MgO et 11.4 nm à l'interface Fe<sub>0,8</sub>V<sub>0,2</sub>/MgO. Pour une longueur de cohérence de quelques nanomètres, la situation peut alors être résumée par la figure Fig. III-58.

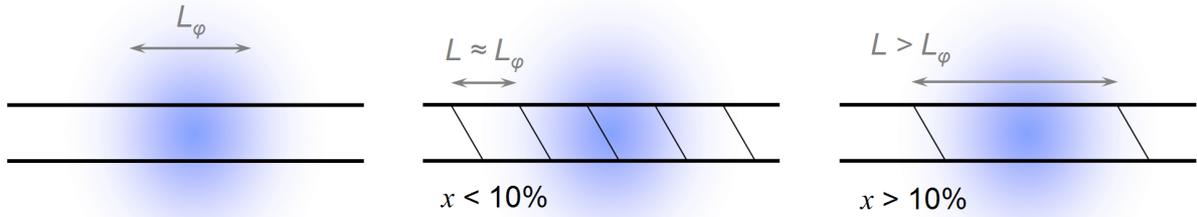


Fig. III-58 – Représentation schématique de la zone de cohérence des électrons tunnel. Dans les jonctions  $Fe_{1-x}V_x/MgO/Fe$  la distance  $L$  entre dislocations est de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence transverse  $L_\phi$  lorsque  $x < 10\%$ , et supérieure lorsque  $x > 10\%$ .

Selon cette hypothèse, au-delà de 10% de vanadium dans l'électrode inférieure, la TMR ne dépend plus de la densité de dislocations. Par conséquent, la *décroissance* de la TMR est identique pour les jonctions  $Fe-V/MgO/Fe$  et  $Fe/MgO/Fe-V$ . Il est alors possible d'extrapoler la valeur de TMR que devrait présenter une jonction  $Fe/MgO/Fe$  idéale, sans dislocations (Fig. III-59) : à température ambiante, celle-ci s'élève à 270% alors qu'on ne mesure que 180% en réalité. On peut également justifier le fait que la TMR des jonctions symétriques  $Fe-V/MgO/Fe-V$  soit supérieure à celle des jonctions  $Fe/MgO/Fe-V$  pour  $x < 10\%$  (l'effet néfaste des dislocations diminue), mais inférieure au-delà (la polarisation des *deux* électrodes diminue tandis que l'effet des dislocations est constant).

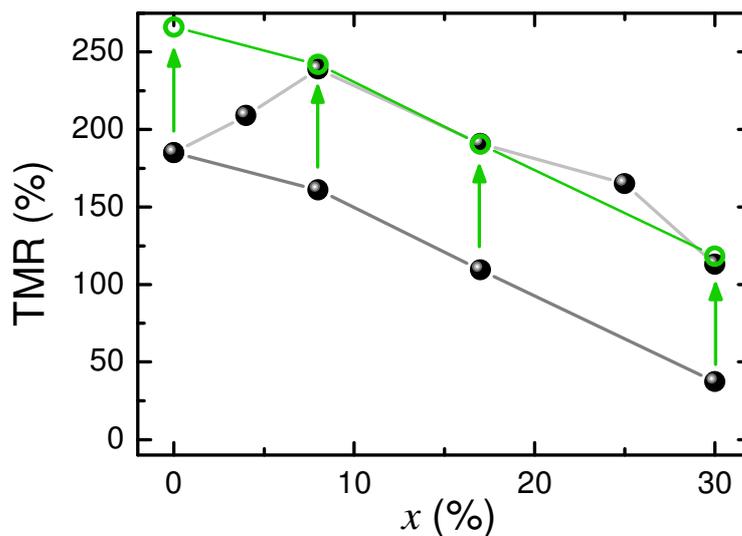


Fig. III-59 – TMR des jonctions  $Fe/MgO(2.4\text{ nm})/Fe_{1-x}V_x/Co$  (gris sombre) et  $Fe_{1-x}V_x/MgO(2.4\text{ nm})/Fe/Co$  (gris clair). En supposant que l'effet des dislocations diminue la TMR d'une quantité constante pour  $x > 10\%$ , il est possible d'extrapoler la TMR que présenterait une jonction  $Fe/MgO/Fe$  avec une faible densité de dislocations.

Considérer que la TMR ne dépend plus de la densité de dislocations pour  $x > 10\%$  est une hypothèse qui peut sembler forte, mais dont la justification est la suivante. Lorsque la distance entre dislocations est comparable à la longueur de cohérence, les sections planes de la barrière et celles qui sont désorientées *interfèrent* sur la transmission des fonctions d'onde. En revanche, lorsque la distance entre dislocations est supérieure à la longueur de cohérence, ces zones sont *indépendantes*, et il est permis de schématiser la barrière par deux résistances en parallèle, comme indiqué sur la figure Fig. III-60. Pour que l'effet des sections désorientées puisse être négligé, il faut que leur résistance soit grande devant celle des sections planes, ce qui est effectivement le cas, puisque les zones de glissement contiennent un plan (001) supplémentaire qui atténue fortement la transmission des fonctions d'onde.

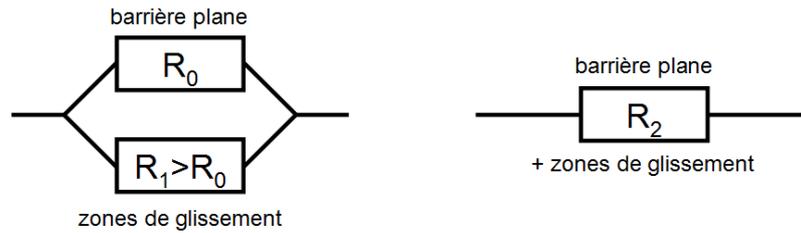


Fig. III-60 – Schéma électrique des jonctions tunnel dans le cas où  $L > L_\phi$  (à gauche) et dans le cas où  $L \approx L_\phi$  (à droite). Chaque résistance représentée est déterminée par des processus cohérents.

Si l'on prend en considération la cohérence des fonctions d'onde, il faut reconsidérer les fluctuations d'épaisseur de la barrière, la désorientation des plans (001) et les centres diffuseurs comme des défauts localisés qui ont des conséquences étendues sur le transport. De façon imagée, un électron traversant la barrière *entre* deux dislocations est sensible à leur présence et en subit les effets, à condition que celles-ci soient situées dans le rayon de cohérence de l'électron.

Terminons par deux remarques concernant la longueur de cohérence. Premièrement, rien n'autorise à penser que celle-ci est isotrope car la présence des interfaces réduit la symétrie du système. Ainsi, la réfraction aux interfaces implique que la composante  $k_{//}$  du vecteur d'onde est généralement conservée, contrairement à la composante normale  $k_{\perp}$ . De même, la nature et la densité des défauts (qui induisent la perte de cohérence) sont différentes suivant la direction considérée. Ceci nous amène à la seconde remarque : en principe, la longueur de cohérence transverse (parallèle aux interfaces) n'est pas constante d'un échantillon à l'autre, et doit dépendre en particulier de la densité de dislocations.

### III - 4.3.5. Quelques conséquences et perspectives

Une conséquence importante est que les défauts de structure ne sont néfastes pour la TMR que si la distance moyenne les séparant est de quelques nanomètres. Evidemment, ceci n'est vrai que s'ils constituent des canaux plus résistifs que la barrière parfaite, car dans le cas contraire, ils court-circuitent la jonction. Une question qui se pose actuellement est l'origine des TMR géantes obtenues dans les JTM élaborées par pulvérisation cathodique (604% à température ambiante) [59]. En particulier, l'utilisation d'alliages Fe-Co-B permet d'obtenir des barrières de MgO texturées (001). Ces barrières épitaxiées contiennent de nombreux joints de grains, et sont donc supposées de moindre qualité en comparaison avec les empilements élaborés par MBE. Pour cette raison, leurs fortes TMR demeurent un mystère. Etant donné que les mécanismes de croissance sont radicalement différents de ceux à l'œuvre dans les dépôts par MBE, il est probable que les dislocations ou autres défauts répartis à l'échelle du nanomètre y aient une densité beaucoup plus faible. A condition que les joints de grains soient des régions très résistives, ceci pourrait contribuer à expliquer les résultats rapportés.

Les interprétations (ou simplement réflexions) que nous proposons nécessitent évidemment une validation par des mesures complémentaires et un appui théorique. Un moyen de les tester serait par exemple de remplacer les alliages Fe-V par des alliages Fe-Cr. Etant donné que les propriétés de ces alliages sont très similaires, des comportements identiques à ceux que nous avons présentés sont attendus dans les jonctions Fe-Cr/MgO/Fe. Le paramètre de maille du chrome (0.291 nm) étant intermédiaire entre celui du vanadium et celui du fer, il faut en principe davantage de Cr que de V pour diminuer d'une même valeur la densité de dislocations. Bien que les quantités de Cr à introduire pour supprimer la contribution des dislocations soient importantes (> 35%), une augmentation de la TMR est prévue pour des

concentrations de Cr (très) modérées. De même, diminuer la température est le moyen le plus simple d'augmenter la longueur de cohérence des électrons. On peut ainsi s'attendre à ce qu'à basse température, le maximum de TMR soit atteint pour une concentration en vanadium supérieure à 10%.

# IV – ALLIAGES FE-V ET FE-CO : STRUCTURE ELECTRONIQUE ET SPECTROSCOPIE PAR EFFET TUNNEL

## IV - 1. INTRODUCTION

La grande qualité cristallographique des jonctions épitaxiées assure en principe une contribution faible des processus tunnel inélastiques. Pour cette raison, les conductances des JTM sont supposées refléter principalement des détails fins de la DOS. Nous avons vu ainsi dans le chapitre I que les interprétations actuelles font intervenir la position des bandes  $\Delta$  ou la contribution d'états de surface. Tout questionnement est légitime quant à la validité de ces interprétations car elles justifient des détails fins dans les conductances à l'aide d'approximations fortes (filtrage parfait du MgO, bandes et états d'interface non perturbés par le champ électrique, etc.). D'autre part, peu de données sont encore disponibles à ce jour, et nous avons montré dans le chapitre II que les phénomènes diffusifs ont en réalité un effet sensible sur le transport. Un moyen d'étudier les effets liés aux densités d'états consiste à modifier la DOS des électrodes de façon contrôlée et à en étudier les conséquences sur le transport. L'utilisation d'alliages riches en Fe est la méthode que nous avons retenue.

Deux types d'alliages ont été considérés : Fe-V et Fe-Co. Nous verrons plus loin que ces matériaux sont représentatifs des alliages entre métaux de transition 3d. Ils possèdent par ailleurs des caractéristiques individuelles intéressantes. L'utilisation d'alliages Fe-V permet ainsi de modifier la structure de la barrière, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent. Les alliages Fe-Co sont quant à eux supposés fournir des TMR importantes, bien que les résultats publiés à ce jour ne l'aient pas confirmé. Leur étude peut aussi se révéler pertinente pour éclairer les résultats obtenus avec les alliages Co-Fe-B.

Dans cette étude, il est nécessaire de connaître *a priori* la structure électronique des alliages en fonction de leur composition. Avant de discuter nos résultats de transport, nous commencerons donc par présenter les caractéristiques électroniques des alliages Fe-V et Fe-Co. A titre d'illustration, les bandes  $\Delta$  des matériaux purs dans leur phase *bcc* sont représentées sur la figure Fig. IV-1. La question centrale à laquelle nous tenterons de donner des éléments de réponse est la suivante : *que deviennent les bandes lorsque du vanadium ou du cobalt est introduit dans le fer, et par ailleurs lorsque l'alliage est désordonné ?*

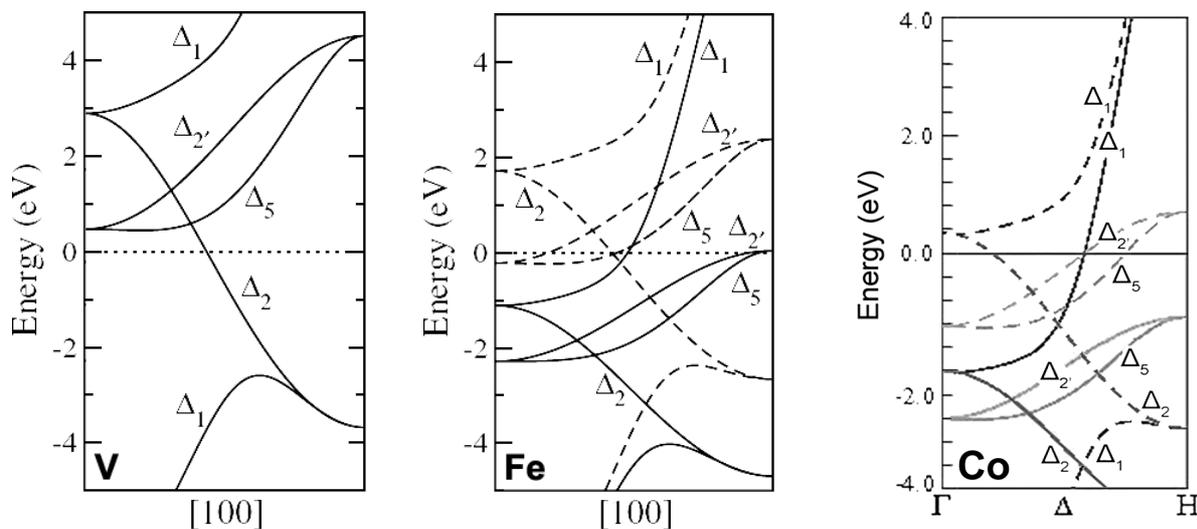


Fig. IV-1 – Diagrammes de bandes de *bcc* V, *bcc* Fe (d’après [152]) et *bcc* Co dans la direction  $\Delta$ .

La réponse précise à cette question peut être apportée par le calcul. Cependant, nous ne disposons pas de résultats théoriques extensifs à l’heure de cette rédaction. Une collaboration a débuté récemment avec le CEMES (Toulouse) dans l’objectif d’étudier ces alliages par la méthode *ab initio* CPA. En parallèle, nous avons initié au laboratoire l’utilisation de la technique SQS, qui devrait porter ses fruits dans un avenir proche et compléter nos résultats expérimentaux. Nous passerons en revue les principes généraux de ces méthodes de calcul ainsi que leurs intérêts respectifs.

Notre description des alliages sera donc essentiellement basée sur des études concernant les *densités d’états intégrées sur tout le réseau réciproque*. Nous insisterons notamment sur les relations entre la structure électronique, les propriétés magnétiques et les propriétés de transport dépendant du spin. En ce qui concerne les bandes  $\Delta$  des alliages, une étude expérimentale approfondie sera donnée dans le prochain chapitre, consacré à la photoémission résolue en spin.

## IV - 2. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ALLIAGES FERROMAGNETIQUES

### IV - 2.1. Hybridation

#### IV - 2.1.1. Alliages *bcc* Fe-Co

Le diagramme d’énergie d’un alliage peut être représenté très schématiquement en considérant que les niveaux atomiques correspondant à chaque élément sont hybridés, à l’instar d’une molécule diatomique [142]. L’exemple du Fe-Co est donné sur la figure Fig. IV-2. Cette représentation est extrêmement simplifiée car en réalité les bandes sont étendues sur plusieurs électronvolts, mais il est ainsi possible de mettre en évidence les principales évolutions de la DOS et des moments magnétiques portés par les différents constituants. Nous illustrerons ces caractéristiques par les résultats de calculs de structure électronique.

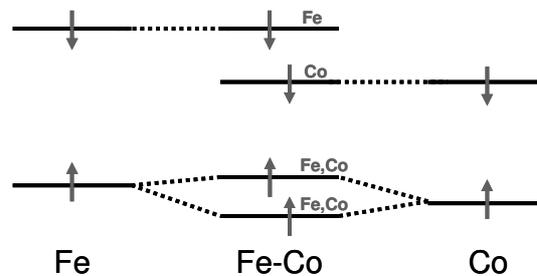


Fig. IV-2 – Représentation schématique du diagramme d’énergie d’un alliage Fe-Co.

Sur la figure Fig. IV-2, les niveaux discrets marquent le centre des bandes *d* et sont séparés en deux sous-niveaux  $d_{\uparrow}$  et  $d_{\downarrow}$  par l’interaction d’échange. Ce décalage est plus important pour le Fe que pour le Co, ce qui rend compte de la différence des moments magnétiques ( $\mu_{Fe} = 2.15 \mu_B/\text{atome}$  et  $\mu_{Co} = 1.65 \mu_B/\text{atome}$ ). Pour avoir une idée des niveaux d’énergie dans les alliages, il s’agit d’aligner virtuellement les niveaux de Fermi des éléments purs. Pour le Fe comme pour le Co, le pic principal des états majoritaires  $d_{\uparrow}$  est situé immédiatement au-dessous de l’énergie de Fermi. Les niveaux  $d_{Fe\uparrow}$  et  $d_{Co\uparrow}$  sont donc quasiment alignés et fortement hybridés dans l’alliage. Ceci donne lieu à une bande commune, ou en d’autres termes, le potentiel local pour les majoritaires est identique sur les deux types d’atomes. Les calculs de structure électronique confirment cette caractéristique [153]. On peut ainsi voir sur la figure Fig. IV-3 la DOS majoritaire d’alliages désordonnés *bcc*  $Fe_xCo_{1-x}$ . La structure de la

DOS n'évolue quasiment pas avec la composition de l'alliage, et se trouve être identique sur les sites de Fe et de Co. L'ajout de Co a pour seul effet d'élever le niveau de Fermi et par conséquent de remplir graduellement la bande  $d_{\uparrow}$  (le Co possède un électron par atome de plus que le Fe). Le remplissage de la bande  $d_{\uparrow}$  a lieu jusqu'à une concentration de Co d'environ 30% ; au-delà, seule la DOS minoritaire évolue.

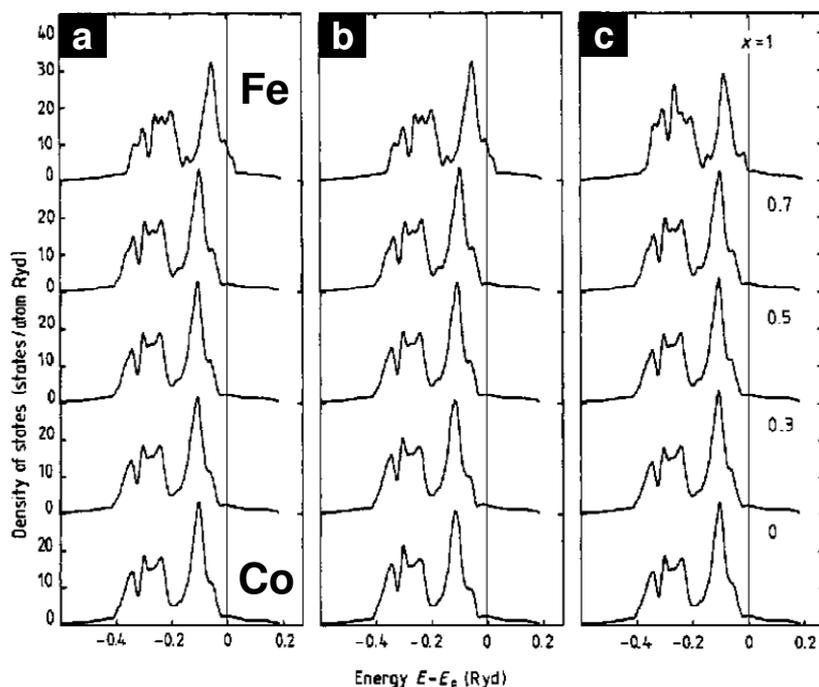


Fig. IV-3 – Densité d'états majoritaire dans les alliages bcc  $Fe_xCo_{1-x}$  désordonnés (calcul LCAO-CPA d'après [153]). (a) DOS totale ; (b) LDOS sur un site de Fe ; (c) LDOS sur un site de Co.

La séparation en énergie importante des états minoritaires  $d_{Fe\downarrow}$  et  $d_{Co\downarrow}$  n'autorise quant à elle qu'une très faible hybridation. Le Fe et le Co conservent donc leurs niveaux propres (Fig. IV-2), plus ou moins décalés en énergie selon la densité électronique moyenne de l'alliage. Cette situation est illustrée par la figure Fig. IV-4 qui confirme que les densités d'état de spin minoritaire sur les deux sites sont effectivement différentes. Les bandes du Fe et du Co se comportent donc *séparément* en bandes rigides. La DOS résultante de l'alliage est une moyenne pondérée des DOS partielles, et présente distinctement les deux contributions : le pic principal est dédoublé, le poids respectif de chaque pic évoluant avec la composition de l'alliage (flèche sur la figure Fig. IV-2).

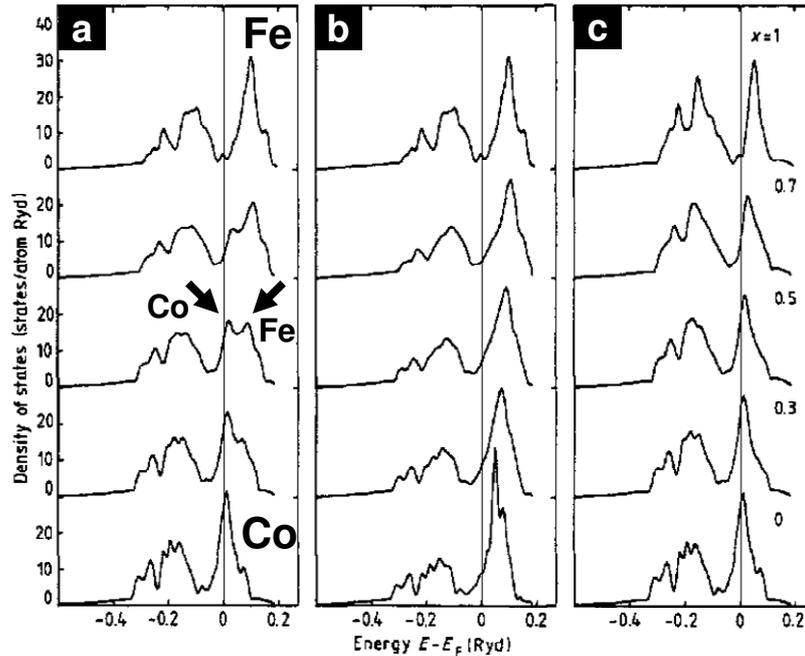


Fig. IV-4 – Densité d'états minoritaire dans les alliages bcc  $Fe_xCo_{1-x}$  désordonnés (calcul LCAO-CPA d'après [153]). (a) DOS totale ; (b) LDOS sur un site de Fe ; (c) LDOS sur un site de Co.

En ce qui concerne le magnétisme, le schéma de la figure Fig. IV-2 indique que les moments portés par le Fe et le Co doivent être colinéaires, le moment du Co demeurant légèrement plus faible que celui du Fe.

#### IV - 2.1.2. Alliages bcc Fe-V

Un raisonnement similaire s'applique aux alliages Fe-V. Leur diagramme d'énergie simplifié est représenté sur la figure Fig. IV-5.

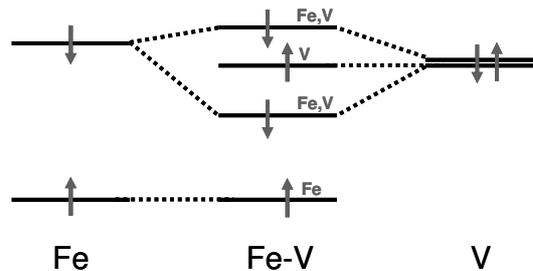


Fig. IV-5 – Représentation schématique du diagramme d'énergie d'un alliage Fe-V. (D'après [142]).

Le V massif étant paramagnétique, la dégénérescence des états  $d$  n'est pas levée et les niveaux  $d_{\uparrow}$  et  $d_{\downarrow}$  ont la même énergie. Comme le V ne possède que 23 électrons, sa bande  $d$  n'est qu'à moitié remplie et son centre réside environ 2 eV au-dessus du niveau de Fermi. Cette position en énergie est proche du centre de la bande  $d_{Fe\downarrow}$ , et autorise une hybridation importante. En revanche, les bandes  $d_{Fe\uparrow}$  et  $d_{V\uparrow}$  sont relativement éloignées et donc peu hybridées. Cette situation est illustrée par la figure Fig. IV-7 : un atome de V isolé dans une matrice de Fe présente une LDOS minoritaire similaire à celle du Fe [154, 155], ce qui signifie qu'une bande  $d^{\downarrow}$  commune se forme. On note que la LDOS majoritaire du V est

fortement dépeuplée : il se forme un état inoccupé et fortement localisé sur les sites de V, dénommé état de liaison virtuelle (VBS<sup>1</sup>).

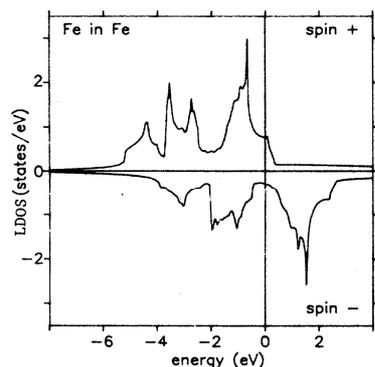


Fig. IV-6 – DOS du Fe (calcul KKR-CPA d'après [154]).

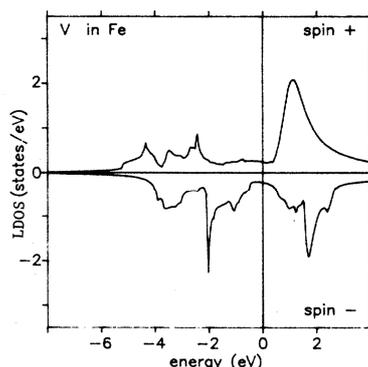


Fig. IV-7 – LDOS sur un atome de V isolé dans une matrice de Fe (calcul KKR-CPA d'après [154]).

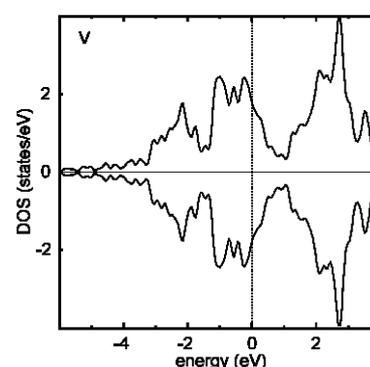


Fig. IV-8 – DOS du V paramagnétique (d'après [156])

Ce qui vaut pour les états minoritaires dans les alliages Fe-Co s'applique ici aux états majoritaires, et vice versa. On s'attend donc à la formation d'une bande unique pour les spins minoritaires, et à la présence d'une bande double pour les majoritaires. Les DOS majoritaires propres au Fe et au V doivent donc donner lieu à deux contributions distinctes, se manifestant respectivement sous et au-dessus du niveau de Fermi. Cette situation est confirmée par les résultats de calculs montrés sur les figures Fig. IV-9 et Fig. IV-10.

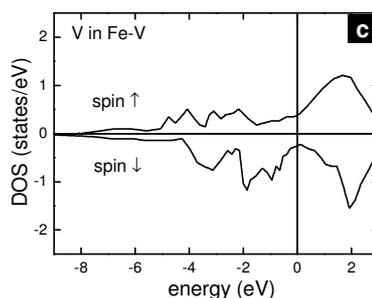
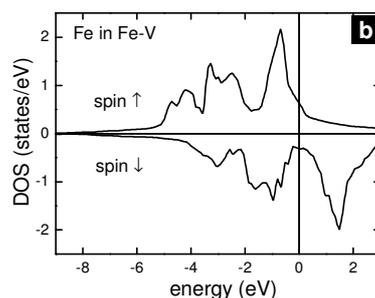
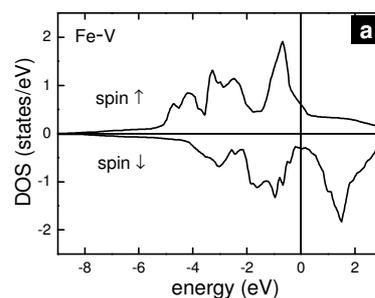


Fig. IV-9 – (a) DOS d'un alliage bcc  $Fe_{87}V_{13}$  désordonné, et LDOS sur les sites de (b) Fe et de (c) V (calcul KKR-CPA d'après [142]).

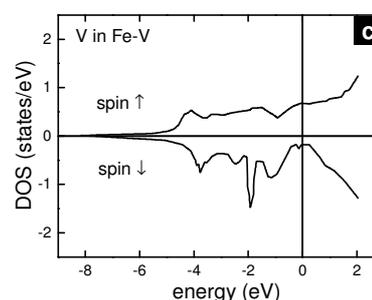
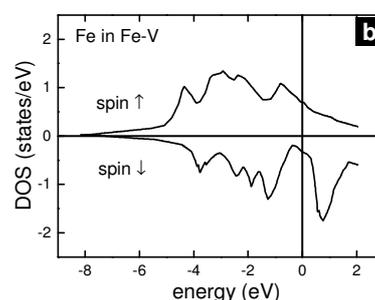
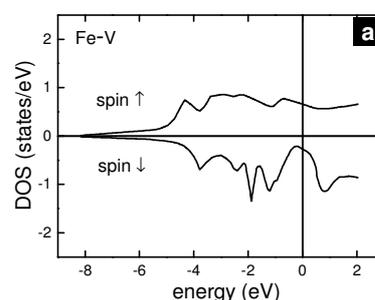


Fig. IV-10 – (a) DOS d'un alliage bcc  $Fe_{50}V_{50}$  désordonné, et LDOS sur les sites de (b) Fe et de (c) V (calcul KKR-CPA d'après [138]).

Enfin, le schéma de la figure Fig. IV-5 montre que l'environnement ferromagnétique du V induit un décalage de ses bandes et donc l'apparition d'un moment magnétique. Comme la

<sup>1</sup> VBS : virtual bound state.

bande  $d_{V\downarrow}$  est poussée vers les basses énergies et que la bande  $d_{V\uparrow}$  est dépeuplée, le moment porté localement par le V se trouve être antiparallèle à celui du Fe, ce qui est bien observé expérimentalement (cf. § III - 2.3.4).

## IV - 2.2. Quelques conséquences sur les propriétés physiques

### IV - 2.2.1. Moments magnétiques et courbe de Slater-Pauling

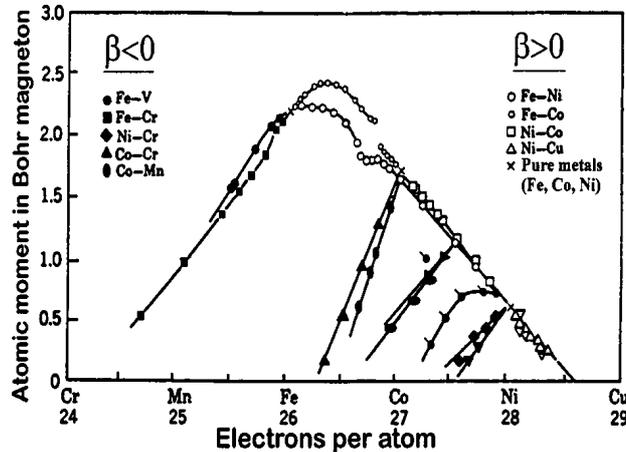


Fig. IV-11 – Courbe de Slater-Pauling des alliages de métaux 3d, et signe du coefficient d'asymétrie de diffusion dépendant du spin  $\beta$  (d'après [157]).

La courbe de Slater-Pauling (Fig. IV-11) représente le moment magnétique d'alliages de métaux de transition en fonction de la densité moyenne d'électrons par atome  $Z$ . Elle est caractérisée par une branche de pente négative ( $-1 \mu_B/\text{électron}$ ) et plusieurs branches de pente positive ( $\sim 1 \mu_B/\text{électron}$ ). Cette courbe présente un caractère universel, le moment de la plupart des alliages appartenant à l'une de ces branches, que les matériaux soient *bcc*, *fcc* ou *hcp*. Un fait remarquable est que pour tous les alliages d'éléments appartenant à la fin de la série 3d (Fe, Co, Ni, Cu, Zn), le moment appartient à la branche de pente négative. En revanche, l'ajout aux métaux ferromagnétiques d'un élément du début de la série (Sc, Ti, V, Cr, Mn) donne lieu aux branches de pente positive. Ces propriétés sont justifiées par la structure électronique des alliages [138, 158].

Le moment par atome vaut  $M(\mu_B) = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$ , où  $N_{\uparrow(\downarrow)}$  décrit l'occupation des spins majoritaires (minoritaires). On peut réécrire  $M$  en utilisant le fait que le numéro atomique moyen  $Z$  s'écrit  $Z = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ , et en séparant d'autre part la contribution des états à caractère  $s$ ,  $p$  et  $d$  :

$$M = 2N_{\uparrow} - Z = 2N_{d\uparrow} + 2N_{s,p\uparrow} - Z \quad (IV-1)$$

De manière équivalente :

$$M = Z - 2N_{\downarrow} = Z - 2N_{d\downarrow} - 2N_{s,p\downarrow} \quad (IV-2)$$

Comme l'occupation des états  $s$  et  $p$  varie peu sur la ligne de la série 3d,  $N_{s,p\uparrow(\downarrow)}$  est constant. Les derniers métaux de la série 3d sont caractérisés par une bande  $d^{\uparrow}$  complètement occupée. Par conséquent, et en vertu de la relation (IV-1),  $M \approx 10 + 2N_{s,p\uparrow} - Z$  pour leurs alliages, ce qui correspond à la branche de pente négative. Dans le cas du Fe, la bande  $d^{\uparrow}$  n'est pas totalement occupée (le fer est un ferromagnétique doux) ; c'est pourquoi le moment du Fe ne correspond pas au maximum de la courbe de Slater-Pauling. L'ajout de Co à hauteur de 30% permet de remplir la bande et conduit à une augmentation du moment magnétique. Pour des concentrations supérieures, l'occupation des états minoritaires augmente et le moment diminue en conséquence.

Les premiers métaux de la série  $3d$  ont quant à eux une bande  $d^\uparrow$  partiellement occupée. La conséquence est que dans leurs alliages,  $N_{d^\uparrow}$  varie avec la composition et donne lieu aux variations du moment magnétique. En revanche, le niveau de Fermi est généralement fixé dans une pseudo-bande interdite (zone fortement dépeuplée) de la DOS minoritaire, ce qui contraint  $N_{d^\uparrow}$  à demeurer constant [142, 154]. Cette particularité est illustrée par les figures Fig. IV-9 et Fig. IV-10. On constate d'ailleurs un comportement similaire dans les alliages Fe-Co riches en Fe (Fig. IV-4). Pour cette raison, le taux d'occupation  $N_{d^\uparrow}$  est approximativement égal à 3 dans le cas du Fe et de ses alliages avec par exemple le Cr ou le V. L'expression (IV-2) donne alors  $M \approx Z - 6 - 2N_{s,p\downarrow}$ , ce qui rend compte de la branche à pente positive de la courbe de Slater-Pauling. La formation de VBS dans les états inoccupés peut induire des variations de cette pente. Nous conseillons au lecteur de consulter la référence [158] pour une discussion plus détaillée.

Les moments individuels dans les alliages Fe-Co et Fe-V sont donnés sur les figures Fig. IV-12 et Fig. IV-13. Le Co conserve un moment constant d'environ  $1.5 \mu_B$ /atome [153]. Le moment du Fe augmente dans un premier temps (sa bande  $d^\uparrow$  se peuple) puis se stabilise à  $\sim 2.7 \mu_B$ /atome. La chute du moment moyen est simplement due à un effet de dilution. Pour les alliages Fe-V, l'effet de dilution est accentué par le fait que le V acquiert un moment opposé à celui du Fe, et qui est de l'ordre de  $1 \mu_B$ /atome dans les alliages dilués [145, 146]. Les conclusions obtenues à partir des diagrammes d'énergie simplifiés trouvent ici confirmation.

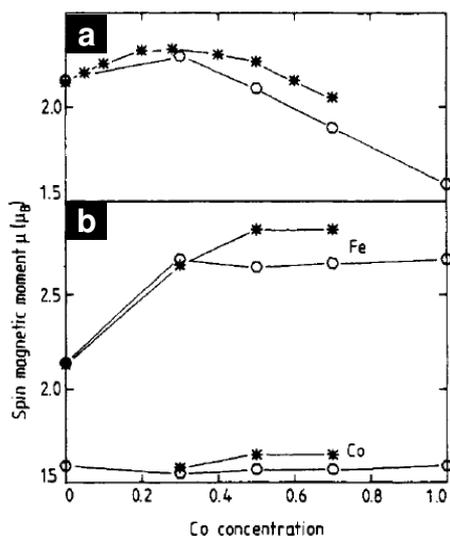


Fig. IV-12 – (a) Moments magnétiques de spin des alliages Fe-Co calculés (o) et mesurés (\*); (b) moments individuels portés par les atomes de Fe et de Co (d'après [153]).

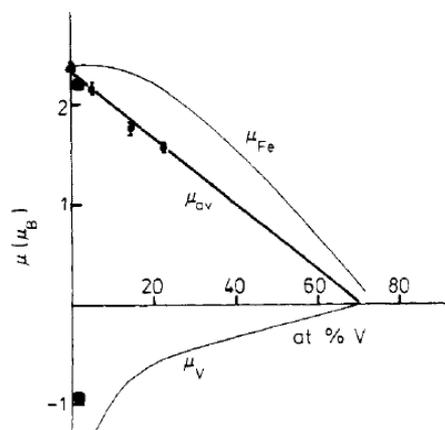


Fig. IV-13 – Moments magnétiques des alliages Fe-V calculés (traits) et mesurés (symboles). Les moments individuels du Fe et du V sont également rapportés (d'après [145]).

#### IV - 2.2.2. Diffusion dépendant du spin

Nous avons vu que l'alliage de métaux de transition  $3d$  produit des bandes communes si les états initiaux sont proches en énergie, et des bandes distinctes pour chaque élément si les états initiaux sont d'énergies très différentes. Dans le cas où une bande commune se forme, les électrons évoluent dans un milieu effectif périodique, et ce malgré le désordre éventuel de l'alliage. Cette situation concerne les porteurs majoritaires dans le Fe-Co et les porteurs minoritaires dans le Fe-V. Leur diffusion est donc faible, et leur relation de dispersion bien définie. Une conséquence qui peut être vérifiée sur les figures Fig. IV-3 et Fig. IV-10, est que leurs bandes respectives sont très structurées. En revanche, lorsque l'hybridation est faible, les porteurs sont plongés dans un milieu périodique en moyenne, mais dont les fluctuations

locales sont importantes. Ainsi, les spins minoritaires du Fe-Co et les spins majoritaires du Fe-V sont fortement diffusés. Ceci se traduit par un élargissement et un lissage des bandes de l'alliage (Fig. IV-4 et Fig. IV-10).

Ces caractéristiques de la DOS ont des répercussions importantes sur la résistivité des alliages. Celle-ci provient principalement de la diffusion des électrons de conduction  $s$  sur les états  $d$  localisés, aux énergies proches du niveau de Fermi. Plus la densité d'états  $N_d(E_F)$  est importante, plus la probabilité de diffusion et la résistivité sont élevées, ce qui est valable pour chaque direction de spin. On peut définir un coefficient  $\beta$  représentant l'asymétrie de diffusion dépendant du spin traduisant les contributions respectives des spins majoritaires et minoritaires dans la résistivité  $\rho$  totale [159].  $\beta$  est positif lorsque les spins majoritaires sont moins diffusés que les spins minoritaires, et négatif dans le cas contraire :

$$\rho_{\uparrow} = 2(1 - \beta)\rho \quad \text{et} \quad \rho_{\downarrow} = 2(1 + \beta)\rho \quad (IV-3)$$

$$\beta \propto N_{d\downarrow}(E_F) - N_{d\uparrow}(E_F) \quad (IV-4)$$

L'élargissement des bandes dû au désordre, la présence de bandes doubles, et notamment la formation de VBS près de  $E_F$ , impliquent  $\beta < 0$  pour les alliages des premiers éléments de la série  $3d$ , et  $\beta > 0$  pour les alliages contenant les derniers éléments [157, 160]. Il existe donc une relation étroite entre la courbe de Slater-Pauling et le signe de l'asymétrie de diffusion (Fig. IV-11). En particulier, cette propriété donne lieu au phénomène de GMR inverse (Fig. IV-14) [157, 161, 162].

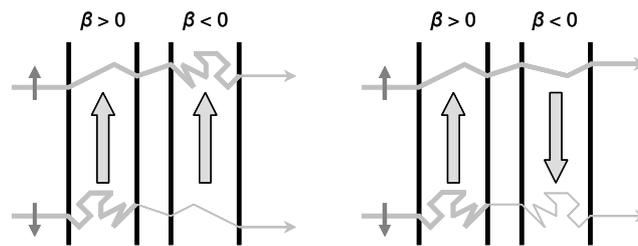


Fig. IV-14 – Illustration de la GMR inverse dans une vanne de spin. Les deux électrodes ferromagnétiques ont des coefficients  $\beta$  de signes opposés. Contrairement à l'effet de GMR habituel, la résistance est maximale lorsque les aimantations sont parallèles.

Comme le désordre n'affecte pas seulement les états proches de  $E_F$  mais les bandes sur toute leur étendue, une asymétrie de diffusion est également attendue dans le transport d'électrons chauds donc dans le transport tunnel. Ainsi, Zhang et Butler [50] ont remarqué que dans les JTM Fe-Co/MgO/Fe-Co, la TMR doit être réduite par l'effet du désordre malgré la polarisation totale des bandes  $\Delta$ . En configuration antiparallèle, les états majoritaires  $\Delta_1$  dans l'électrode émettrice sont évanescents dans l'électrode collectrice et ne participent donc pas à la conductance. Toutefois, en présence de désordre chimique la diffusion doit avoir pour effet de convertir une fraction du flux incident dans des états propagatifs, augmentant ainsi la conductance et réduisant la TMR (Fig. IV-15). Si en revanche on utilise un alliage pour lequel  $\beta < 0$  (p. ex. Fe-V), ce mécanisme n'est *a priori* important qu'en configuration parallèle (Fig. IV-16). Dans ce cas, l'amplitude de la TMR ne doit pas être altérée, mais des effets sur les dépendances en tension seront éventuellement observés. Ces considérations demeurent très qualitatives, car elles n'ont fait l'objet d'aucune étude théorique ni expérimentale à ce jour.

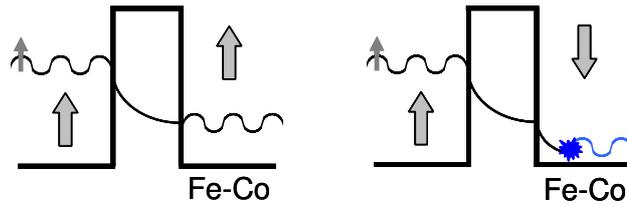


Fig. IV-15 – Profil de potentiel perçu par un état  $\Delta_1^\uparrow$  à la traversée d'une barrière tunnel de MgO vers une électrode de Fe-Co. En configuration antiparallèle, l'état est évanescence dans le Fe-Co, mais peut être soumis à un processus de diffusion le convertissant en état propagatif.

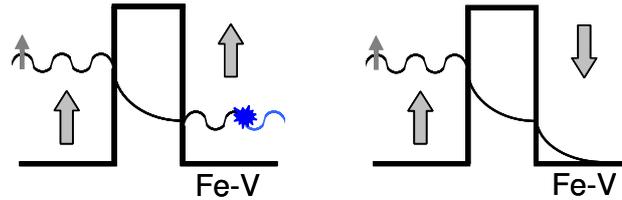


Fig. IV-16 – Profil de potentiel perçu par un état  $\Delta_1^\uparrow$  à la traversée d'une barrière tunnel de MgO vers une électrode de Fe-V. Dans les jonctions contenant une électrode de Fe-V, les processus de diffusion ne sont importants qu'en configuration parallèle.

### IV - 3. MODELISATION DES ALLIAGES ET METHODES DE CALCUL

Nous avons considéré jusqu'ici les DOS intégrées sur toute la zone de Brillouin. Une extrapolation aux bandes électroniques peut être tentée, mais la question se pose de savoir si de telles bandes aux relations de dispersion bien définies existent réellement dans un alliage désordonné<sup>1</sup>.

En effet, la principale difficulté pour modéliser la structure de bandes des alliages désordonnés est qu'ils ne présentent pas d'invariance par translation : le théorème de Bloch n'est donc plus valide. Rappelons que d'après le théorème de Bloch, un état électronique dans un cristal peut être décrit par une fonction d'onde  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ , où  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  est une fonction périodique des coordonnées de l'espace, dont la périodicité est identique à celle du réseau cristallin. Le problème posé par les solutions solides est que précisément, le potentiel cristallin n'est plus périodique. Différentes approches ont été proposées, que nous allons brièvement passer en revue.

#### IV - 3.1. Modèles des bandes rigides et du cristal virtuel

Une des premières tentatives théoriques pour décrire la structure électronique des alliages est le modèle des bandes rigides, formulé initialement par Mott et Jones [163]. Il s'agit du modèle le plus simple, qui stipule que la structure électronique d'un alliage demeure inchangée, tandis que l'énergie de Fermi varie linéairement en fonction de la composition. En pratique, il s'agit de calculer uniquement la DOS du matériau de référence (p. ex. le Fe pour les alliages Fe-X où X est un élément quelconque), et de connaître la valence des constituants. Bien que difficilement justifiable (et en toute rigueur, faux !), ce modèle jouit d'un succès relatif de par son extrême simplicité et sa capacité à justifier certaines propriétés, notamment le comportement de Slater-Pauling. Remarquons que dans ce dernier cas, le modèle des

<sup>1</sup> Les mesures de diffraction sur les alliages désordonnés donnent un indice fort en faveur de l'existence d'une périodicité effective, et laissent donc supposer que des bandes peuvent être définies comme dans les matériaux ordonnés.

bandes rigides n'est pas *nécessaire* pour expliquer l'évolution des moments magnétiques, et ne peut pas en capter tous les aspects [158]. Nous avons vu précédemment que *ce modèle peut décrire l'évolution des sous-bandes peu hybridées*, en l'occurrence les LDOS minoritaires respectives du Fe et du Co dans les alliages Fe-Co, et les LDOS majoritaires du Fe et du V dans les alliages Fe-V. Ici encore son intérêt demeure limité car il ne prévoit pas la formation des VBS et ne tient pas compte de la distorsion importante des bandes causée par le désordre.

En parallèle, Nordheim a énoncé l'approximation du cristal virtuel (VCA<sup>1</sup>) [164]. On considère ici que le potentiel cristallin est identique sur chaque site (donc périodique), et défini comme la moyenne pondérée des potentiels atomiques des métaux purs. Pour un alliage A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>, le potentiel s'écrit donc :

$$\bar{V}_{VCA}(\vec{r}) = (1-x)V_A(\vec{r}) + xV_B(\vec{r}) \quad (IV-5)$$

*Ce modèle décrit assez correctement l'évolution des bandes fortement hybridées*, comme la DOS majoritaire dans le Fe-Co et la DOS minoritaire dans le Fe-V.

### IV - 3.2. Approximations ATA et CPA

D'une manière générale, les modèles précédents sont incapables de prévoir le comportement des bandes faiblement hybridées, qui conduisent à la formation de bandes doubles dans les alliages. Une amélioration importante a été apportée par l'approximation de la matrice  $t$  moyenne (ATA<sup>2</sup>) et l'approximation du potentiel cohérent (CPA<sup>3</sup>) [165]. Au lieu d'établir directement un *potentiel moyen*, ces deux méthodes proposent de modéliser l'alliage désordonné par un milieu effectif dans lequel les électrons possèdent en moyenne les mêmes *propriétés de mouvement* que dans l'alliage réel. Le formalisme mathématique est ici celui des fonctions de Green, et utilise la notion de matrice  $t$ . Dans la théorie de la diffusion, la matrice  $t$  caractérise complètement les propriétés de diffusion d'un centre diffuseur : elle permet pour une onde incidente quelconque de calculer les composantes de l'onde diffusée sur une base d'ondes définies *a priori*, généralement sphériques. Les méthodes ATA et CPA considèrent les sites atomiques comme autant de centres diffuseurs, et leur attribuent individuellement une matrice  $t$ .

L'approximation ATA consiste à supposer qu'un alliage A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub> peut être décrit par un milieu moyen constitué d'un seul type d'atomes, et dont la matrice  $t$  individuelle est la moyenne pondérée des matrices  $t_A$  et  $t_B$  propres aux matériaux purs :

$$\bar{t}_{ATA} = (1-x)t_A + xt_B \quad (IV-6)$$

Ainsi, il est possible de construire un potentiel périodique effectif qui reproduit les propriétés de diffusion moyennes des constituants individuels. La méthode ATA se révèle correcte lorsque la diffusion est faible, ou en d'autres termes, lorsque la séparation en énergie des sous-bandes est petite [165].

La méthode CPA diffère de la méthode ATA dans la construction du potentiel effectif. Celui-ci est obtenu de façon auto-consistante<sup>4</sup>, et choisi de sorte que si l'on introduit une impureté de potentiel  $v_A$  ou  $v_B$  dans le milieu effectif, les propriétés de diffusion moyennes demeurent inchangées (la méthode CPA est donc une théorie de champ moyen). La méthode

---

<sup>1</sup> VCA : *virtual crystal approximation*.

<sup>2</sup> ATA : *average T-matrix approximation*.

<sup>3</sup> CPA : *coherent potential approximation*.

<sup>4</sup> On peut considérer la méthode ATA comme la première itération dans la détermination du potentiel CPA.

CPA est aujourd'hui largement utilisée. Elle se montre capable de prédire des structures électroniques très réalistes, même dans le cas d'une faible hybridation.

Comme ces deux théories considèrent un milieu périodique, elles permettent de définir des bandes d'énergie pour les électrons. Ces méthodes sont cependant beaucoup plus sophistiquées que les modèles des bandes rigides et VCA, car pour un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  donné, les énergies propres  $E(\mathbf{k})$  calculées sont complexes. Par conséquent, les états électroniques ne sont pas stationnaires et ont un temps de vie  $\Delta t(\mathbf{k})$  fini. En vertu du principe d'indétermination d'Heisenberg,  $\Delta E(\mathbf{k}) \neq 0$ , ce qui signifie que *les bandes possèdent une largeur finie* [165-167]. Il est courant de représenter cet élargissement par la partie imaginaire des énergies [166, 167]. Comme celles-ci fluctuent, l'élargissement des bandes traduit donc des processus de *diffusion inélastique* dans l'alliage. En incluant cette contribution, les méthodes ATA et CPA prédisent correctement le lissage des DOS dû au désordre (de même que la formation de bandes doubles). La relation  $\Delta \mathbf{k}(E) \neq 0$  permet également de définir une longueur de cohérence pour chaque état :

$$l_{coh} = \frac{\hbar}{\Delta \|\mathbf{k}\|} \quad (IV-7)$$

Bien que formellement,  $l_{coh}$  soit d'origine quantique, cette grandeur s'apparente en réalité au libre parcours moyen inélastique des électrons, qui est de nature statistique [165]. A titre d'exemple, Stocks et Butler [168] ont ainsi montré que la résistivité résiduelle des alliages Ag-Pd peut être calculée correctement par la méthode CPA.

### IV - 3.3. Special quasi-random structures (SQS)

#### IV - 3.3.1. Présentation de la méthode

Les approximations ATA et CPA souffrent de quelques limitations. L'une d'entre elles tient au fait que l'on définit un milieu périodique contenant un seul type d'atomes effectifs : ces méthodes sont donc peu adaptées pour traiter les effets d'ordre local. Or l'environnement local (distances interatomiques, nature des premiers voisins, etc.) détermine plusieurs propriétés, notamment le transfert de charge entre constituants, l'interaction d'échange ou l'effet du champ cristallin. Le CPA permet de prendre en compte certaines propriétés *moyennes* d'origine statistique (p. ex. l'élargissement des bandes). D'autres méthodes existent, dites méthodes *structurales*, qui sont basées sur des principes radicalement différents et permettent de calculer des propriétés *locales*. Un moyen de prendre en compte explicitement la structure locale est de considérer une super-cellule (un cluster) contenant plusieurs centaines d'atomes répartis aléatoirement. Cette méthode, rigoureusement exacte si le cluster est de taille infinie, est cependant très demandeuse en termes de temps et de ressources informatiques. La méthode SQS propose une solution astucieuse à ce problème [169, 170]. Elle consiste à construire une super-cellule de taille modeste (quelques mailles du réseau) qui répétée périodiquement, permet de reproduire les propriétés statistiques d'un alliage partiellement ou totalement désordonné. L'intérêt de cette méthode est qu'une fois la super-cellule définie, il est possible d'utiliser un code de calcul DFT<sup>1</sup> simple (p. ex. VASP ou Wien2k) permettant de calculer les propriétés électroniques d'une structure périodique en un temps raisonnable. Nous expliquons ici comment définir une super-cellule SQS appropriée.

Un alliage de substitution A-B est décrit par l'occupation des atomes A et B sur les sites d'un réseau. On nomme *configuration* une disposition donnée des atomes. En considérant

---

<sup>1</sup> DFT : density functional theory.

toutes les compositions possibles de l'alliage et  $N$  sites du réseau, il existe  $2^N$  configurations différentes. Deux configurations inéquivalentes se distinguent par des *corrélations* entre sites différents. Considérons par exemple un alliage équimolaire AB. Cet alliage peut avoir une structure parfaitement ordonnée de type A-B-A-B-A-etc. Dans ce cas, si l'on connaît la nature d'un site, occupé par exemple par un atome A, le site voisin est entièrement déterminé (B) ainsi que le second voisin (A), etc.: les corrélations entre sites sont fortes. Si l'alliage est parfaitement désordonné, la connaissance d'un site ne donne aucune information sur la nature des sites voisins : les corrélations sont nulles.

Le moyen de formaliser ces considérations est donné par le modèle d'Ising, qui consiste à attribuer un spin fictif  $\hat{S}$  à chaque site du réseau. Ce spin vaut  $-1$  si le site est occupé par un atome A,  $+1$  s'il est occupé par un atome B (Fig. IV-17).

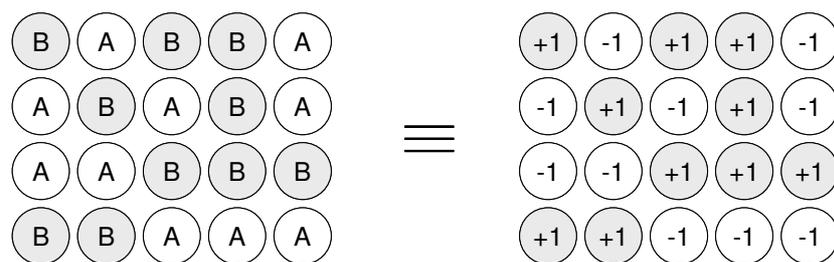


Fig. IV-17 – Modélisation d'Ising d'un alliage binaire A-B.

Nous définissons ensuite des *figures* (notées  $f$ ), qui sont des groupes de  $k$  sites. Par exemple,  $k = 1$  définit un site seul ;  $k = 2$  définit une paire de sites ;  $k = 3$ , un triplet ;  $k = 4$ , un quadruplet. Chaque figure s'étend jusqu'à un  $m^{i\text{ème}}$  voisin. Quelques exemples sont donnés sur la figure Fig. IV-18, où nous considérons un réseau carré et indexons chaque figure par le couple  $(k, m)$ . La généralisation pour un réseau tridimensionnel est directe.

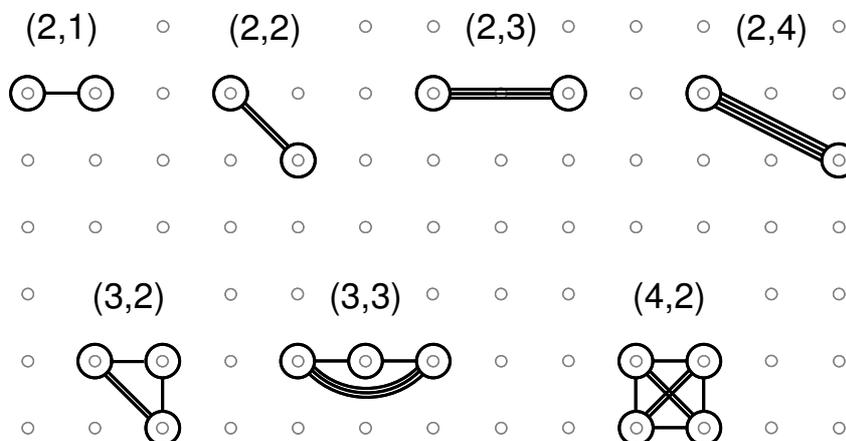


Fig. IV-18 – Quelques paires, triplets et quadruplets d'un réseau carré. Pour chaque figure, le couple  $(k, m)$  est indiqué.

Comme le groupe ponctuel du réseau possède des symétries bien définies, une même figure est dégénérée  $D_f$  fois (p. ex. il existe ici quatre paires de premiers voisins pour un site donné). Des figures non équivalentes caractérisées par le même couple  $(k, m)$  peuvent également exister. Pour chaque figure, nous notons  $\Pi_f(l, \sigma)$  le produit de ses spins. Cette grandeur est propre à chaque site  $l$  d'une configuration  $\sigma$  et permet de quantifier les corrélations entre sites d'une même figure:

$$\Pi_f(l, \sigma) = \prod_{i=1}^k \hat{S}_i \quad (IV-8)$$

Par sommation sur les  $N$  sites du réseau, il est maintenant possible de définir une *fonction de corrélation* caractérisant une configuration atomique :

$$\bar{\Pi}_f(\sigma) = \frac{1}{ND_f} \sum_{l=1}^N \Pi_f(l, \sigma) \quad (IV-9)$$

La méthode SQS consiste alors à construire une super-cellule  $S$  de  $N$  atomes disposés selon une configuration  $\sigma$  dont les *fonctions de corrélation* sont proches de celles d'une *configuration donnée* (p. ex. d'une disposition aléatoire). Plus précisément, les fonctions de corrélation  $\bar{\Pi}_f(S)$  de la structure  $S$  doivent approcher les fonctions de corrélation de l'alliage réel  $R$  moyennées sur toutes les configurations possibles :

$$\forall f, \bar{\Pi}_f(S) \approx \langle \bar{\Pi}_f(R) \rangle \quad (IV-10)$$

Le cas d'un alliage  $A_{1-x}B_x$  totalement désordonné et s'étendant à l'infini est très simple, puisque les fonctions  $\langle \bar{\Pi}_f(R) \rangle$  sont connues *a priori* :

$$\langle \bar{\Pi}_f(R) \rangle = \langle \bar{\Pi}_{k,m}(R) \rangle = \bar{\Pi}_{k,m}(R) = [(+1)x + (-1)(1-x)]^k = (2x-1)^k \quad (IV-11)$$

On vérifie bien que pour un alliage équimolaire ( $x = 0.5$ ), toutes les corrélations sont nulles. Dans le cas limite d'un élément pur, toutes les corrélations sont extrémales et valent  $\pm 1$ . Pour construire la super-cellule, il s'agit en pratique de fixer  $N$ ,  $k$  et  $m$  aux valeurs voulues, puis de minimiser la quantité  $\sum_{k,m} [(2x-1)^k - \bar{\Pi}_{k,m}(S)]$ . Alternativement, on peut choisir de privilégier les corrélations entre premiers voisins, seconds voisins, etc.

Les approximations de la méthode SQS consistent à considérer un nombre de sites  $N$  et un nombre de figures finis. Ainsi pour un réseau *bcc*, une structure  $S$  pourra par exemple contenir huit atomes (SQS-8, soit quatre mailles conventionnelles), et nous serons libres de restreindre les figures prises en compte aux paires de premiers voisins ( $k = 2$  et  $m = 1$ ). La troncation de  $k$  et  $m$  est justifiée dans une certaine mesure car on peut démontrer dans le cas de SQS-8 que les corrélations entre premiers voisins sont égales à celles entre seconds, sixièmes ou neuvièmes voisins. Il demeure évident que plus la cellule contiendra d'atomes, plus l'erreur introduite par ces approximations sera faible ; de même pour le nombre de figures. Ce dernier est d'ailleurs limité par la taille de la cellule : dans le cas d'un réseau *bcc*,  $N = 64$  est nécessaire pour prendre en compte les corrélations entre troisièmes voisins.

Bien qu'aucun théorème ne le justifie, l'expérience montre que des cellules de quelques atomes permettent de calculer de manière très satisfaisante plusieurs propriétés physiques, notamment la structure électronique des alliages et leur géométrie d'équilibre (distances interatomiques locales) [169-171]. Pour un réseau *bcc*, des cellules de 8 ou 16 atomes sont généralement suffisantes. Remarquons que la structure SQS finale étant périodique, des corrélations additionnelles à grande distance sont introduites et génèrent des erreurs de périodicité.

#### IV - 3.3.2. Illustration du SQS pour $Fe_{0.5}Co_{0.5}$

La figure Fig. IV-19 montre une cellule élémentaire SQS-8 pour un alliage binaire désordonné.

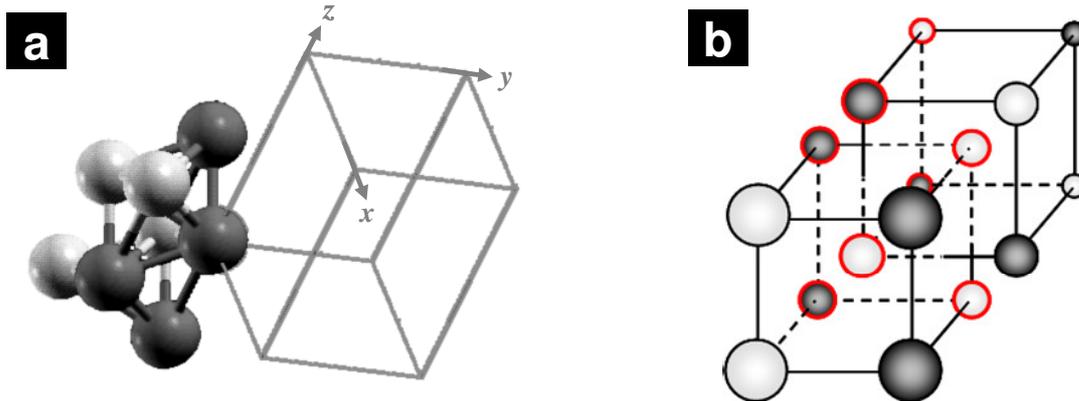


Fig. IV-19 – (a) Cellule élémentaire SQS-8 pour un alliage binaire désordonné. La cellule est répétée dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ . (b) Représentation avec des mailles conventionnelles cubiques. Les atomes cerclés de rouge constituent le motif de la figure (a).

Sur la figure Fig. IV-20, la DOS calculée pour  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$  est comparée à celle obtenue par la méthode CPA. On constate la formation d'une bande double très marquée pour les spins minoritaires. Certains détails sont moyennement bien reproduits, notamment pour les spins majoritaires. Cependant, d'autres cellules peuvent être définies et la moyenne des densités d'états obtenues donne généralement un résultat plus précis.

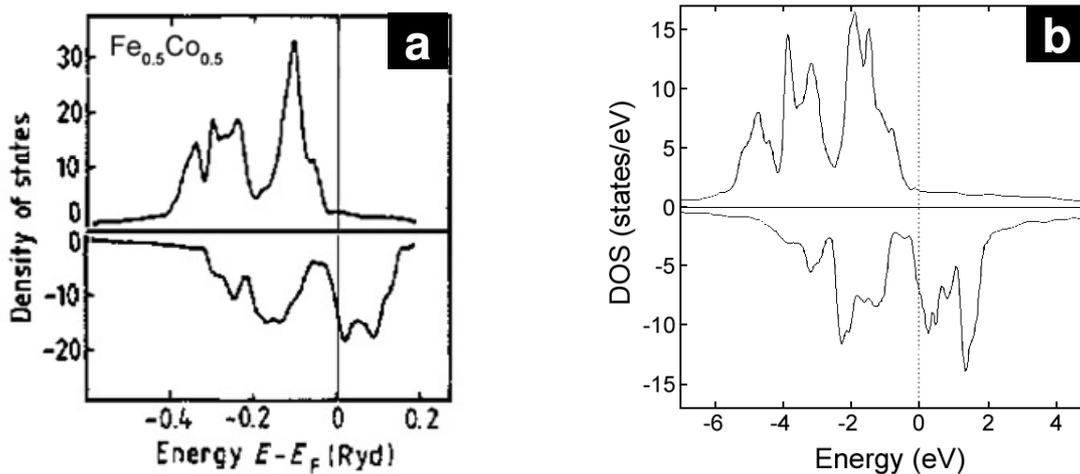


Fig. IV-20 – DOS de l'alliage désordonné  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$  calculée par (a) CPA, (b) SQS-8.

La figure Fig. IV-21(a) représente les densités d'états sur différents atomes de la cellule SQS-8. On constate que la DOS dépend fortement de l'environnement des atomes, deux atomes de Fe ou de Co n'ayant pas la même densité d'états. La figure Fig. IV-21(b) montre le résultat obtenu pour un alliage ordonné. Dans ce cas, la DOS ressemble à celle des alliages désordonnés mais plusieurs caractéristiques sont toutefois différentes : le pic principal des états majoritaires est plus éloigné du niveau de Fermi et la bande double des états minoritaires est peu prononcée. La méthode SQS avec une maille de 16 atomes devrait également donner des résultats plus précis et permettre de calculer une DOS correcte pour les états  $\Delta$ , une grandeur pertinente pour l'interprétation des résultats de transport dans les jonctions tunnel.

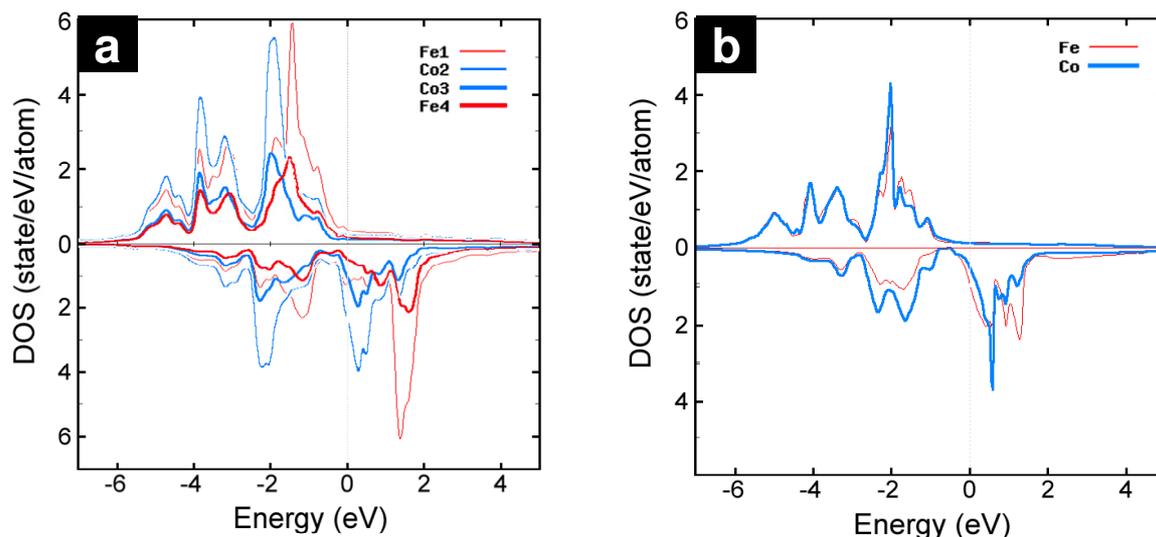


Fig. IV-21 – (a) DOS sur différents sites de la maille SQS-8 pour l’alliage désordonné  $Fe_{0.5}Co_{0.5}$ . (b) DOS sur les sites de Fe et de Co pour l’alliage ordonné.

Nous avons présenté les caractéristiques de la DOS des alliages Fe-Co et Fe-V. Dans la section suivante, nous nous basons sur ces discussions pour interpréter les résultats de transport dans les JTM épitaxiées contenant l’un ou l’autre de ces alliages comme électrode. Nous nous y réfèrerons également dans le prochain chapitre.

## IV - 4. SPECTROSCOPIE TUNNEL

### IV - 4.1. Jonctions Fe-Co/MgO/Fe-Co

Paradoxalement, si un grand nombre d’études sur l’emploi d’alliages Fe-Co-B ont été publiées, il n’existe que très peu de travaux sur les alliages Fe-Co épitaxiés. Nous avons réalisé des JTM dont l’une ou les deux électrodes sont constituées de ces alliages et avons étudié l’évolution de la TMR et des conductances en fonction de la concentration en Co.

Les alliages Fe-Co peuvent être stabilisés dans une structure *bcc* jusqu’à une concentration en Co d’environ 50%. Le *bcc* Co possède un paramètre de maille de l’ordre de 2.82 Å. Les alliages Fe-Co ont donc un paramètre très proche de celui du Fe et par conséquent la densité de dislocations reste importante et dépend peu de la composition de l’électrode inférieure.

#### IV - 4.1.1. Magnétorésistance

Les TMR de jonctions contenant une ou deux électrodes de Fe-Co sont données sur la figure Fig. IV-22 en fonction de la concentration en Co. La tendance générale est une augmentation de la TMR par rapport au système Fe/MgO/Fe, un résultat prédit initialement par Zhang et Butler [50] et confirmé ici pour la première fois. Cet effet a pour origine l’augmentation de la polarisation des bandes  $\Delta$  au niveau de Fermi. Plus précisément, lorsque l’alliage est suffisamment riche en Co, seule la bande  $\Delta_1$  totalement polarisée est présente à l’énergie de Fermi pour les majoritaires. Par conséquent, *tous* les états  $\Delta$  sont réfléchis aux interfaces en configuration antiparallèle. Seuls contribuent à la conductance AP les états de vecteur d’onde  $k_{//}$  non nul, dont le taux de décroissance est important dans la barrière.

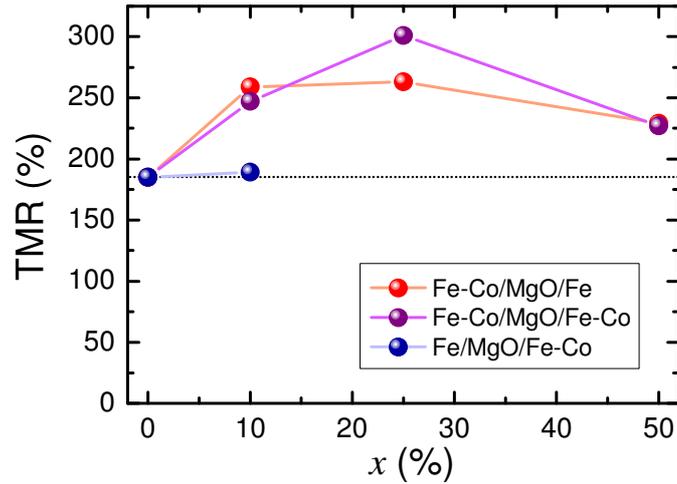


Fig. IV-22 – TMR des jonctions  $Fe_{1-x}Co_x/MgO/Fe$ ,  $Fe_{1-x}Co_x/MgO/Fe_{1-x}Co_x$  et  $Fe/MgO/Fe_{1-x}Co_x$  (300 K, tension appliquée : 10 mV).

Au-delà de cet accord qualitatif avec les résultats théoriques, l'évolution de la TMR présente un comportement singulier. Premièrement, la TMR des jonctions Fe-Co/MgO/Fe est plus élevée que celle des jonctions Fe/MgO/Fe-Co. Ceci signifie clairement que les deux interfaces avec le MgO sont différentes. La densité de dislocations variant peu, il s'agit très certainement d'un effet de la rugosité de l'interface supérieure. Comme la TMR des jonctions Fe/MgO/Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub> est identique à celle de Fe/MgO/Fe, il semble que la TMR soit déterminée principalement par l'électrode inférieure. Les JTM symétriques ne présentent d'ailleurs des TMR que très légèrement supérieures à celles des JTM Fe-Co/MgO/Fe.

Deuxièmement, un maximum de 300% est atteint pour une concentration en Co de 25%. Il n'est pas nécessairement étonnant d'observer un maximum car les calculs *ab initio* indiquent que les alliages Fe-Co doivent donner des TMR plus importantes que le *bcc* Co [50]. En revanche, il est étonnant que la valeur maximale de TMR soit bien inférieure à celle obtenue sur les JTM Co/MgO/Co (410%) [60]. Les études théoriques portent cependant sur l'alliage ordonné Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub> ; comme le remarquent Zhang et Butler, le désordre chimique doit introduire une diffusion importante des spins minoritaires [50]. Nous en avons discuté plus haut les implications néfastes pour la TMR, il est donc probable que la diffusion dans l'alliage soit à l'origine de ce résultat. Un moyen de tester cette hypothèse serait d'élaborer des jonctions contenant des alliages ordonnés, dont la synthèse et la stabilité à température ambiante ont été démontrées [172]. Bien que l'utilisation d'alliages ordonnés introduise des contraintes sur les températures de recuit, il doit être possible de révéler ainsi l'influence du désordre chimique.

Nous constatons également que les jonctions Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>/MgO/Fe présentent une TMR de 230%, supérieure aux valeurs publiées antérieurement. Les résultats précurseurs de Bowen *et al.* (27% à 300K) ont été obtenus avec des JTM dont la barrière a été déposée à 673 K [52]. Une telle barrière est probablement de moins bonne qualité qu'une barrière déposée à 300 K. Miao *et al.* [173] prétendent qu'un dépôt à chaud du MgO peut modifier sa stœchiométrie. Par ailleurs, la nucléation/propagation des dislocations dans le MgO est un phénomène activé thermiquement [39]. Enfin, la température de dépôt peut éventuellement modifier la chimie interfaciale. Yuasa *et al.* rapportent quant à eux une TMR de 180 % à 300 K [81]. A la différence de nos échantillons dont l'électrode inférieure de Fe-Co est épaisse de 50 nm, leurs JTM contiennent 3 nm de Fe-Co déposés sur une couche tampon de Fe. Il est possible qu'une telle épaisseur soit insuffisante pour écranter la couche inférieure de Fe.

#### IV - 4.1.2. Comportement en tension

Les conductances des jonctions  $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}/\text{MgO}/\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$  et  $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}/\text{MgO}/\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$  sont représentées sur la figure Fig. IV-23. Des différences sont constatées au-delà de  $\pm 0.5$  V, mais il est probable qu'elles proviennent d'épaisseurs de barrière légèrement différentes. A plus faible tension, les conductances sont très similaires à celles des jonctions  $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ .

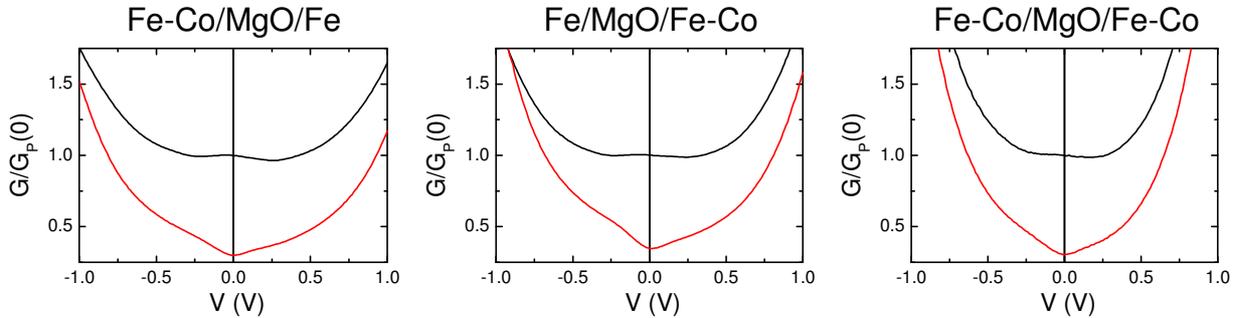


Fig. IV-23 – Conductances normalisées dans les configurations parallèle (noir) et antiparallèle (rouge). La concentration de l'alliage est  $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$ .

L'utilisation d'alliages riches en Co induit des modifications importantes de la conductance P (Fig. IV-24). Dans le cas des jonctions  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{MgO}/\text{Fe}$ , un minimum très prononcé apparaît en tension positive vers 0.4 V, tandis que la conductance est relativement inchangée en tension négative. Les jonctions  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{MgO}/\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$  exhibent quant à elles des conductances symétriques.

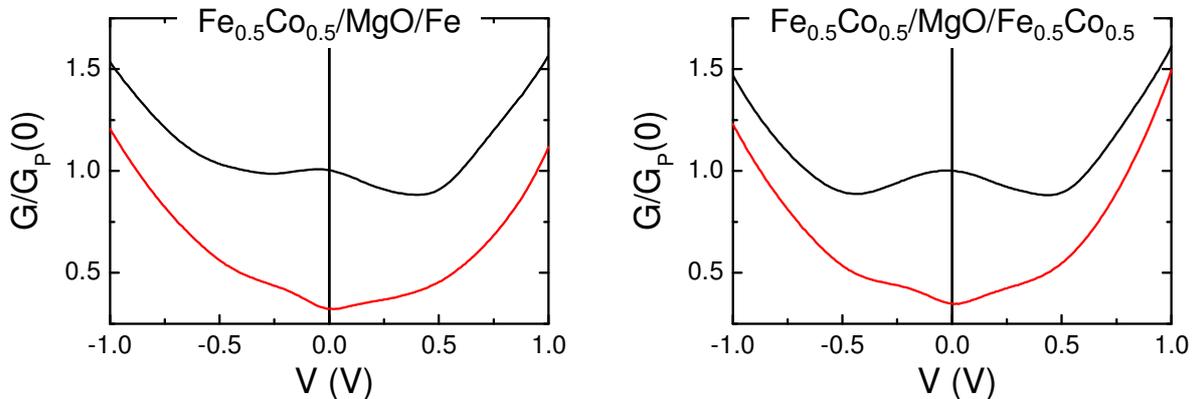


Fig. IV-24 – Conductances normalisées dans les configurations parallèle (noir) et antiparallèle (rouge).

Une première remarque est que dans le cas des jonctions symétriques, la conductance P est très similaire à celle observée pour les jonctions  $\text{Co}/\text{MgO}/\text{Co}$  [174]. Or selon les calculs CPA présentés au début de ce chapitre, les bandes majoritaires du Fe-Co sont identiques à celles du *bcc* Co lorsque la concentration en cobalt est supérieure à environ 30% [153]. Cela suggère que les variations de la conductance P sont effectivement dues à l'évolution de la structure de bandes majoritaires. Le maximum local à 0 V a été attribué à un canal  $\Delta_5$  dans le cas de  $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$  [57]. Or les états  $\Delta_5$  ne sont présents au niveau de Fermi<sup>1</sup> ni dans l'alliage  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ , ni dans le *bcc* Co. L'origine du maximum local reste donc une question ouverte.

<sup>1</sup> Les mesures de photoémission présentées dans le chapitre V montrent que les états  $\Delta_5$  sont absents du niveau de Fermi dans l'alliage  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ . Par ailleurs, l'état de surface vide du Fe devient un état occupé au point  $\bar{\Gamma}$ .

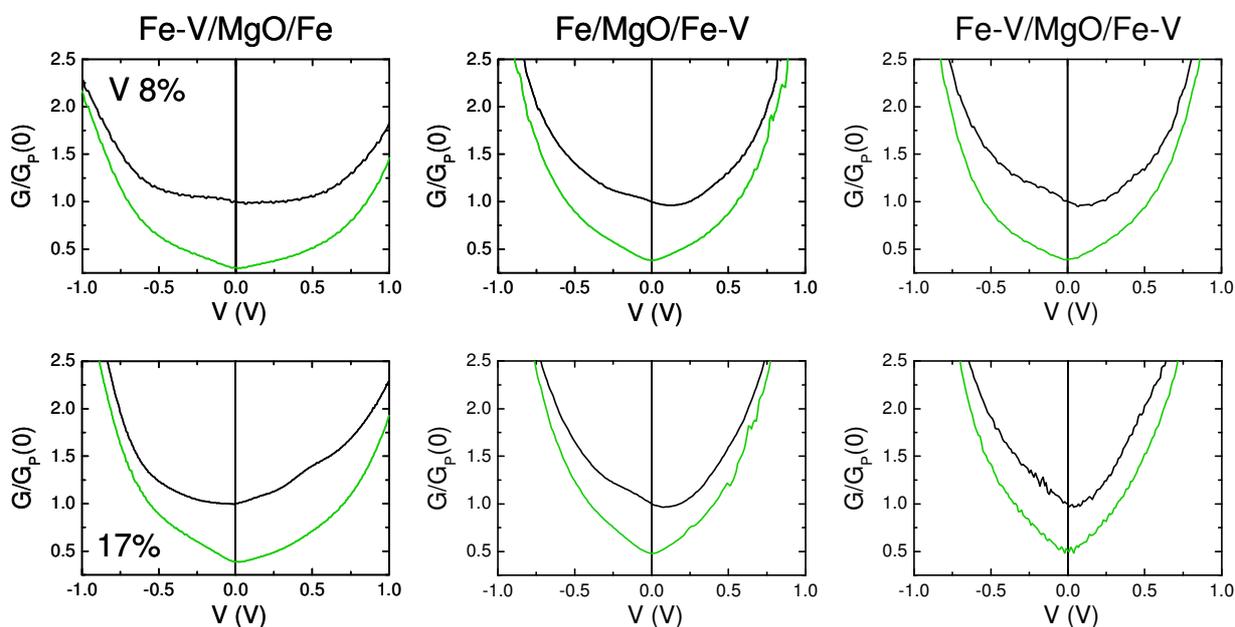
D'autre part, les variations de la conductance  $P$  selon le signe de la tension suggèrent que les états occupés se manifestent davantage que les états inoccupés. La branche en tension négative, à laquelle contribuent les états occupés du Fe et les états vides du Fe-Co, est en effet identique pour les jonctions Fe/MgO/Fe. Cette observation surprenante peut s'expliquer simplement si l'on suppose que les états  $\Delta_1$  dominent le transport tunnel. Les états  $\Delta_1$  *vacants* ont en effet une dispersion parabolique<sup>1</sup> : leur densité d'états est donc constante<sup>2</sup> et ne doit pas avoir d'effet sur les dépendances en tension. Si cet argument se révèle correct, la dépendance en tension de la conductance  $P$  doit pouvoir être expliquée uniquement par les propriétés des états  $\Delta_1$ . Cependant, les structures de bandes ne présentent pas de caractéristique permettant de donner une explication simple à nos résultats.

En ce qui concerne les conductances AP, les inflexions à  $\pm 0.2$  V sont présentes comme dans le cas de Fe/MgO/Fe. Le fait que ces inflexions ne se déplacent ni ne s'éteignent ne semble pas compatible avec la contribution d'un état de résonance interfaciale<sup>1</sup> [63]. Par ailleurs, Zhang et Butler [50] remarquent que contrairement au système Fe/MgO/Fe, les états de surface doivent peu contribuer à la conductance AP si l'on utilise le *bcc* Co ou l'alliage  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ .

## IV - 4.2. Jonctions Fe-V/MgO/Fe-V

### IV - 4.2.1. Faible tension

La figure Fig. IV-25 présente les conductances des jonctions Fe-V/MgO/Fe (première colonne), Fe/MgO/Fe-V (colonne centrale) et Fe-V/MgO/Fe-V (troisième colonne). Chaque ligne correspond à une concentration en vanadium donnée dans une ou dans les deux électrodes : 8%, 17% et 30% (à partir du haut). Comme les conductances AP ne montrent pas de structure fine, nous nous focaliserons sur les conductances  $P$ .



<sup>1</sup> Cela n'est pas vrai au voisinage du bas de bande, qui contribue uniquement pour les états occupés. Le poids relatif des états  $d_{z^2}$  étant plus important, la masse effective est plus élevée et la dispersion dévie d'une simple parabole.

<sup>2</sup> La ligne  $\Delta$  du réseau réciproque est équivalente à la famille de *plans* (001) du réseau réel. Des électrons libres confinés en deux dimensions ont une densité d'états constante.

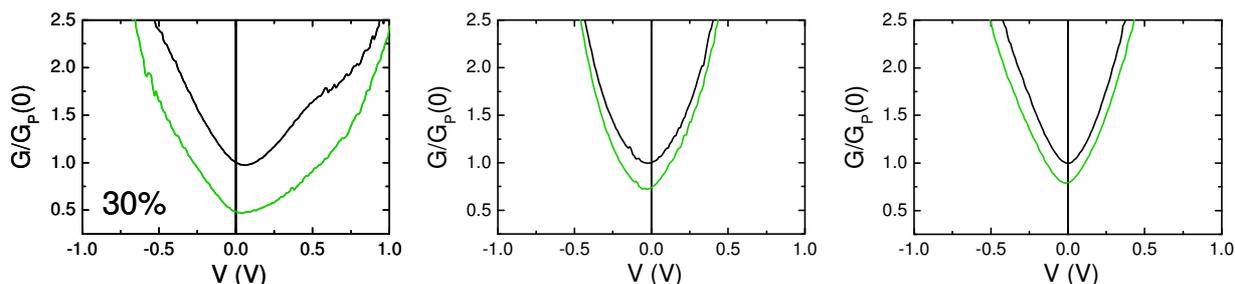


Fig. IV-25 – Conductances normalisées dans les configurations parallèle (noir) et antiparallèle (vert). Sur chaque ligne, la concentration en vanadium des électrodes Fe-V est la même.

Considérons tout d'abord les jonctions Fe-V/MgO/Fe (première colonne). Ici, seule l'électrode inférieure varie. Par conséquent, la modification des conductances en tension positive (négative) reflète la modification des états occupés (vacants) lorsqu'on ajoute du vanadium au fer. A la différence des jonctions contenant du Fe-Co, des changements sont observés en tension positive comme en tension négative. Cette observation est cohérente avec la description des alliages que nous avons donnée. En effet, la présence de vanadium se manifeste dans la DOS majoritaire par l'apparition d'un état de liaison virtuelle (état vide). Il contribue probablement à l'augmentation de conductance observée en tension négative. Pour des concentrations en vanadium suffisamment élevées, les états occupés sont également altérés car les bandes du Fe s'élargissent et s'hybrident peu à peu à celles du vanadium. Un pic de conductance apparaît clairement à 0.5 V. Ne disposant pas de la structure de bandes des alliages dans la direction  $\Delta$ , son interprétation est délicate.

Les conductances des jonctions Fe/MgO/Fe-V (colonne centrale) sont relativement différentes, alors qu'on attendrait des conductances similaires aux précédentes, au signe de la tension près. D'une manière générale, les conductances sont moins structurées. On pourrait invoquer ici la différence des interfaces de part et d'autre de la barrière, mais les résultats obtenus avec les jonctions Fe/MgO/Fe et Fe-Co/MgO/Fe-Co ne présentent pas une telle asymétrie. Selon nous, le fait que des détails plus fins soient observés avec les jonctions Fe-V/MgO/Fe est dû à l'amélioration structurale du MgO. Dans les jonctions symétriques cependant, les conductances sont peu structurées, mais dans ce cas la DOS majoritaire des deux électrodes est lissée par l'ajout de vanadium.

Remarquons enfin la grande similitude entre les conductances des jonctions Fe/MgO/Fe<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>, Fe<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>/MgO/Fe<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub> et Fe/Fe-O/MgO/Fe : toutes sont parfaitement paraboliques. Dans le cas des JTM contenant de l'oxygène interfacial, nous avons interprété ce résultat par une diffusion importante due au désordre. Il est possible d'appliquer la même interprétation aux jonctions contenant du vanadium. Les couches de Fe-V sont bien ordonnées en structure *bcc*, le désordre structural n'est donc pas à mettre en cause ici. En revanche, nous avons évoqué plus haut l'effet du désordre chimique, qui introduit une diffusion importante au point de lisser considérablement la DOS des alliages. L'observation de conductances paraboliques avec les alliages Fe-V contenant 30 % de vanadium, mais pas avec les alliages Fe-Co contenant 50% de cobalt, est cohérente avec le fait que les états majoritaires sont peu diffusés dans ces derniers [50].

#### IV - 4.2.2. Forte tension

Les jonctions contenant une ou deux électrodes de Fe-V présentent également une caractéristique intéressante à plus forte tension. Cette caractéristique est visible sur les conductances de la figure Fig. IV-26, qui sont les courbes précédentes tracées sur une gamme de tensions plus large.

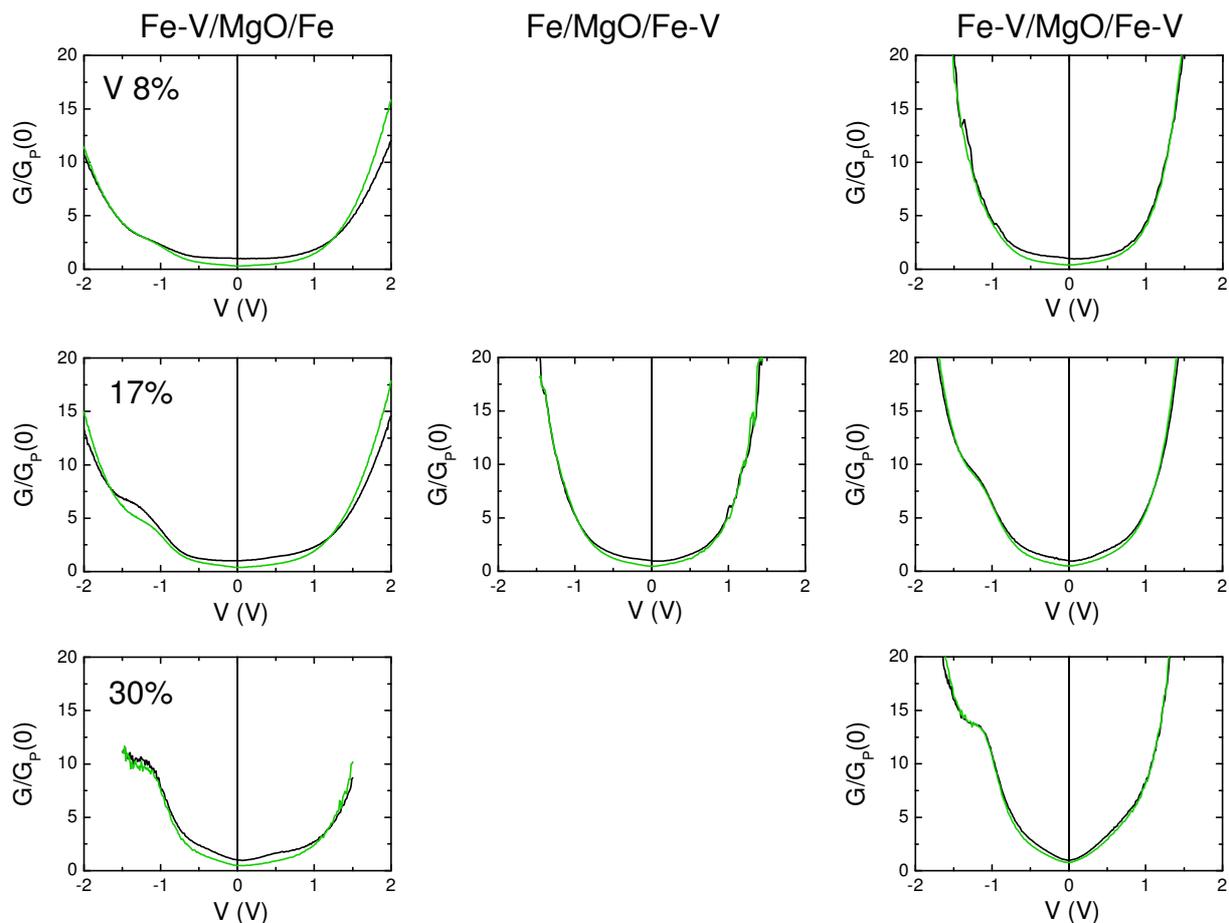


Fig. IV-26 – Conductances normalisées dans les configurations parallèle (noir) et antiparallèle (vert). Sur chaque ligne, la concentration en vanadium des électrodes Fe-V est la même.

Un fort pic de conductance est observé à  $-1.2$  V. Ses caractéristiques sont les suivantes : sa position ne varie pas, il apparaît aussi bien dans la conductance P que dans la conductance AP, il n'est présent que si l'électrode inférieure est constituée de Fe-V, enfin son intensité augmente avec la concentration de vanadium.

Ce pic ne peut pas traduire la contribution d'un *état de volume* car étant donné sa forte intensité, il devrait apparaître en tension positive pour les jonctions Fe/MgO/Fe-V, et en tensions positive et négative pour les jonctions symétriques. Logiquement, sa position devrait également varier.

Il pourrait s'agir d'un *état inoccupé présent à l'interface inférieure* Fe-V/MgO. Pour contribuer aux conductances P et AP, sa polarisation en spin devrait être positive. Il pourrait être intrinsèque aux alliages Fe-V ou provenir par exemple de l'oxydation du vanadium à l'interface<sup>1</sup>. Cependant, l'absence totale de cet état à l'interface supérieure serait étonnante, de même que sa position fixe en énergie. En revanche, il est possible qu'un ordre chimique particulier s'établisse à la surface des alliages Fe-V, par exemple un excès de vanadium. Dans ce cas, les interfaces seraient nécessairement différentes, ce qui pourrait justifier l'asymétrie en tension.

<sup>1</sup> Le vanadium s'oxyde plus facilement que le fer. Cependant, nous n'avons pas détecté d'oxydation par XPS avec un échantillon Fe/V(1 MC)/MgO.

Bien qu'une modification du potentiel de la barrière produise généralement des effets symétriques vis-à-vis de la tension, une troisième explication serait que ce pic soit lié à la *modification structurale de la barrière* lorsque l'électrode inférieure est constituée de Fe-V.

#### IV - 4.3. Conclusions, perspectives

En ce qui concerne les jonctions à base de Fe-Co, les résultats de spectroscopie sont clairs et paraissent invalider les interprétations antérieures du système Fe/MgO/Fe, notamment la contribution directe de la bande  $\Delta_5$  en configuration P et la contribution d'un état de surface en configuration AP. Nous avons par ailleurs confirmé que ces alliages permettent d'obtenir de fortes TMR, jusqu'à 300% à température ambiante, ce qui n'avait pas encore été observé à ce jour avec des jonctions élaborées par MBE. Selon des études théoriques, cette propriété résulte de la polarisation totale des bandes  $\Delta$  et de l'altération de l'IRS.

Globalement, les dépendances en tension des conductances en configuration parallèle sont en accord avec les modifications de la structure électronique du Fe par insertion de vanadium ou de cobalt. Certaines observations suggèrent également que le désordre de substitution affecte le transport tunnel en limitant la TMR des jonctions à base de Fe-Co et en lissant les conductances des JTM constituées de Fe-V. Des tests expérimentaux peuvent être imaginés, avec par exemple l'emploi d'alliages ordonnés.

Actuellement, il ne nous est pas possible de donner une interprétation précise des variations observées avec la tension, un travail important tant expérimental que théorique restant à faire. Dans un premier temps, il sera important d'affiner nos observations à l'aide de mesures à basse température. En particulier, les conductances des jonctions constituées de Fe-V sont visiblement très sensibles à la concentration de vanadium comme à la séquence d'empilement, mais il n'est pas évident de distinguer leurs évolutions à faible tension. D'autre part, les conductances AP semblent ne présenter aucune caractéristique notable, et ce pour toutes les JTM étudiées. Or la conductance AP limite généralement l'amplitude de la TMR ; la connaissance des canaux de conduction y contribuant est donc essentielle. L'étude théorique des alliages a quant à elle débuté récemment. Il s'agira de déterminer leurs structures électroniques, en particulier dans la direction  $\Delta$ , de même que les propriétés électroniques de leurs surfaces (001), voire de leurs interfaces avec le MgO. La méthode CPA permet de plus d'accéder aux propriétés de diffusion intrinsèques des alliages et devrait s'avérer utile dans la compréhension des effets de désordre.

Les alliages Fe-V et Fe-Co présentent chacun une caractéristique intéressante pour le transport tunnel. Les premiers permettent d'améliorer l'efficacité de filtrage du MgO, les seconds permettent d'optimiser la polarisation des électrodes. Il est tentant de combiner ces caractéristiques dans une même JTM. Nous avons pour cela élaboré des alliages ternaires Fe-Co-V. Cependant, il est apparu que ces alliages ne se stabilisent pas simplement dans une phase *bcc*, du moins pour des concentrations en Co supérieures à 40%. Une multicouche hybride  $\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}/\text{MgO}/\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$  fournit en revanche une TMR de 270% à température ambiante. Cette valeur est inférieure à la TMR des jonctions  $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{MgO}/\text{Fe}$  (le Fe-Co donne des performances optimales lorsqu'il constitue l'électrode inférieure), mais nettement supérieure à la TMR des jonctions  $\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}/\text{MgO}/\text{Fe}$ .



# V – ALLIAGES FE-V ET FE-CO, LEUR INTERFACE AVEC MgO : ETUDE PAR PHOTOEMISSION RESOLUE EN SPIN

## V - 1. INTRODUCTION

Ce chapitre présente notre étude par photoémission résolue en spin (SR-PES) des surfaces (001) du Fe et des alliages Fe-Co et Fe-V, recouvertes ou non de MgO. Les expériences ont été réalisées sur la ligne de lumière CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL, en collaboration avec F. Bertran, P. Lefèvre et A. Taleb, et avec l'assistance technique de D. Ragonnet et J. Pinon. Nous avons été les premiers utilisateurs de la partie SR-PES de cette ligne, mise en service en 2008. Nos mesures ont notamment permis de tester *puis* de démontrer ses potentialités. Nous avons également contribué (modestement) à la mise en service de la chambre de dépôt.

L'étude porte sur l'évolution des bandes  $\Delta$  lorsque le fer est allié au cobalt ou au vanadium, avec une résolution en spin et en symétries. Nos résultats confirment les discussions du chapitre précédent, basées sur les densités d'états totales des alliages. Nous discutons également les importants effets qu'induit une couche de MgO déposée sur ces surfaces.

## V - 2. PRINCIPE DE LA PHOTOEMISSION

### V - 2.1. L'interaction rayonnement-matière

De manière générale, une expérience de photoémission consiste à mesurer l'énergie cinétique des électrons émis par un matériau dans une direction donnée lorsqu'il est excité par un rayonnement. Pour une énergie de photon  $h\nu$ , la conservation de l'énergie impose que l'énergie  $E_C$  des photoélectrons soit égale à (Fig. V-1) :

$$E_C = h\nu + E_L - \Phi \quad (V-1)$$

$E_L$  est l'énergie de liaison du niveau excité et  $\Phi$  le travail de sortie du matériau, qui est nul pour un atome libre (cas d'un gaz) et de l'ordre de quelques eV pour une surface solide. Evidemment, cette relation n'est valable que pour des *transitions directes* : un photon n'excite qu'un électron, et chaque photoélectron n'est excité que par un seul photon. L'expérience montre que ce cas de figure est effectivement le plus courant. Par la suite, nous repérerons les énergies des états initial ( $i$ ) et final ( $f$ ) par rapport au niveau de Fermi :

$$E_i = E_L \text{ et } E_f = E_C + \Phi \quad (V-2)$$

La relation (V-1) s'écrit alors :

$$E_f = h\nu + E_i \quad (V-3)$$

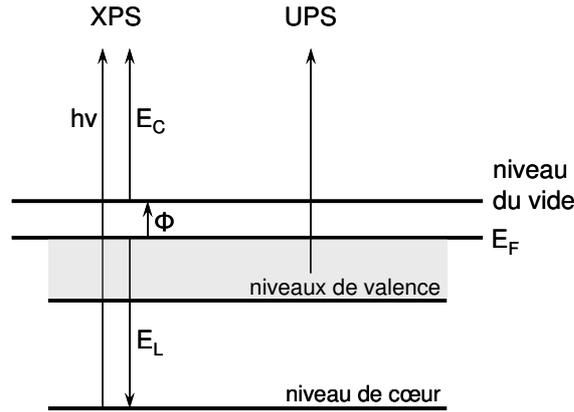


Fig. V-1 – Diagramme d'énergie schématisé d'un métal et des énergies mises en jeu dans la photoémission.

L'utilisation de rayons X ( $10^2 \text{ eV} < h\nu < 10^5 \text{ eV}$ ) permet de sonder les niveaux de cœur et donne lieu à la technique XPS dont nous avons vu quelques applications précédemment. Comme l'excitation des états de valence ne nécessite pas des énergies aussi élevées, on utilise habituellement un rayonnement UV pour leur étude ( $10 \text{ eV} < h\nu < 10^2 \text{ eV}$ ), d'où l'abréviation UPS pour *ultraviolet photoelectron spectroscopy*.

L'hamiltonien quantique d'un électron qui interagit avec le rayonnement incident s'écrit [175-177]:

$$H = \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - q\mathbf{A}]^2 + V(\mathbf{r}) - \frac{q}{m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = H_0 + H_{\text{int}} \quad (\text{V-4})$$

Les champs électrique et magnétique du rayonnement dérivent du potentiel vecteur  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  (la jauge est choisie de sorte que le potentiel scalaire est nul) :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{V-5.a})$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{V-5.b})$$

Cet hamiltonien peut être séparé en une partie non perturbée  $H_0$  qui décrit le système au repos et une partie correspondant à l'interaction avec l'onde plane  $H_{\text{int}}$  :

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (\text{V-6})$$

$$H_{\text{int}} = -\frac{q}{2m} [\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}] - \frac{q}{m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \frac{q^2}{2m} \mathbf{A}^2 \quad (\text{V-7})$$

Généralement, l'intensité des sources d'excitation est suffisamment faible pour pouvoir négliger le terme en  $\mathbf{A}^2$  dans le développement de  $H_{\text{int}}$ . Le second terme représente l'interaction du spin avec le champ magnétique oscillant et peut conduire à un renversement du spin lors d'une transition<sup>1</sup>. Il est généralement négligeable aux énergies des UV et X mous. A ces énergies, il est aussi habituel de faire l'approximation dipolaire, qui consiste à négliger les variations spatiales de l'onde incidente devant les dimensions atomiques, et donc à poser  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0$ . Par ces approximations, l'hamiltonien d'interaction se réduit à :

<sup>1</sup> Un terme de couplage spin-orbite autoriserait également des transitions ne conservant pas le moment de spin. Toutefois, ce terme est faible pour les métaux de transition 3d.

$$H_{\text{int}} \approx -\frac{q}{2m} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} \quad (\text{V-8})$$

Le terme  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$  contient des contributions de volume et de surface. En toute rigueur, le terme  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}$  est non nul à la surface puisqu'il y a une discontinuité dans les propriétés diélectriques (donc réfraction du rayonnement). L'approximation dipolaire n'est donc réellement justifiée que pour des transitions de volume [176, 177].

Enfin, la probabilité de transition  $P_{i \rightarrow f}$  entre un état initial  $|i\rangle$  et un état final  $|f\rangle$  (i.e. la section efficace) est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$P_{i \rightarrow f} \propto |M_{i \rightarrow f}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (\text{V-9})$$

$$M_{i \rightarrow f} = \langle f | H_{\text{int}} | i \rangle \propto \langle f | \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} | i \rangle \quad (\text{V-10})$$

On peut être tenté de considérer simplement l'état initial  $|i\rangle$  comme un état du matériau (orbitale atomique pour un gaz, état de Bloch pour un cristal), et l'état final  $|f\rangle$  comme une onde plane. Un traitement rigoureux du problème nécessite cependant de traiter le matériau, la surface et le demi-espace vide comme un système inséparable [176-178]. Dans ce cas, l'état final est la superposition d'une onde plane dans le vide, d'un état de Bloch et d'une onde évanescente dans le matériau. L'état initial est quant à lui la superposition d'un état de Bloch et d'une onde évanescente en surface (Fig. V-2). Ces états sont nommés *time-reversed LEED states*, car le problème est similaire à celui du LEED dont la théorie fut développée antérieurement (le rayonnement incident est alors un faisceau d'électrons, d'où la notion de renversement du temps).

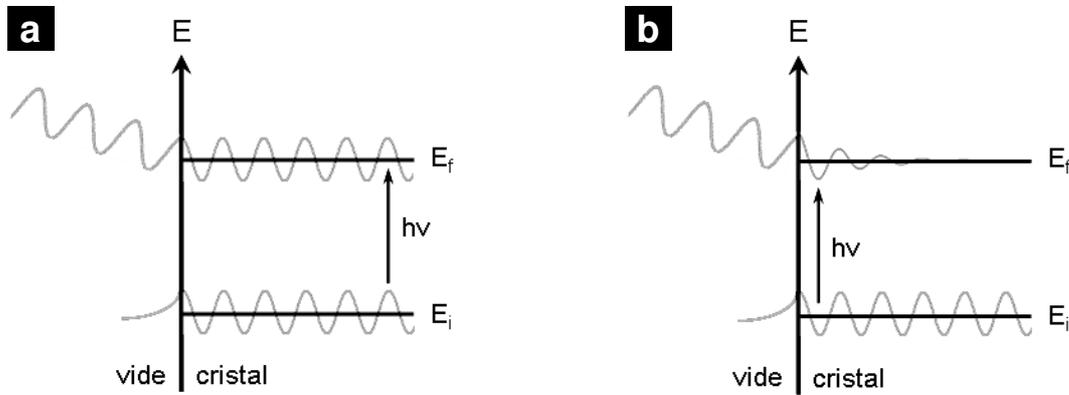


Fig. V-2 – Fonctions d'onde d'états LEED impliquées dans une transition de volume. (a) Lorsque le libre parcours moyen inélastique du photoélectron est infini, les transitions qui ont lieu en profondeur sont détectables. (b) Cas d'un libre parcours moyen faible : une transition détectable ne peut avoir lieu que dans le voisinage de la surface.

L'évanescence des états LEED *finals* dans le matériau rend compte de la sensibilité de la photoémission à la surface. Celle-ci est liée au *libre parcours moyen inélastique* des électrons (d'énergie  $E_f$ ) qui, comme dans la théorie CPA, est représenté phénoménologiquement par une composante imaginaire du vecteur d'onde. Le libre parcours moyen des électrons dépend principalement de leur énergie cinétique, comme l'indique la courbe universelle de la figure Fig. V-3.

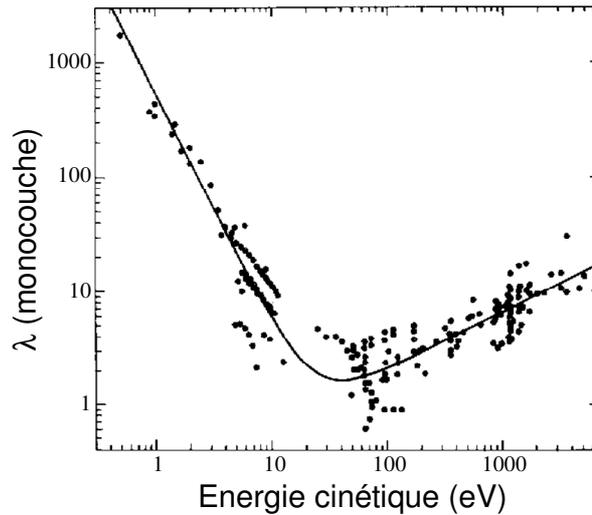


Fig. V-3 – Libre parcours moyen inélastique des électrons en fonction de leur énergie cinétique. Les points correspondent à la mesure sur différents matériaux.

L'énergie cinétique des photoélectrons est généralement de l'ordre de grandeur de  $h\nu$ . La figure Fig. V-3 indique ainsi que la technique XPS permet de sonder les premiers nanomètres de l'échantillon sous la surface, tandis que l'UPS sonde seulement quelques Angströms. Dans le cas où le libre parcours moyen est grand devant les dimensions atomiques, on peut supposer que la plupart des transitions se produisent suffisamment en profondeur dans le matériau pour être considérées comme un pur effet du massif (Fig. V-2). Cette approximation courante permet de décrire la photoémission intuitivement par un processus qui met en jeu trois étapes successives.

## V - 2.2. Le modèle à trois étapes

Ce modèle décompose la photoémission en trois mécanismes indépendants : la transition optique dans le volume, le transport du photoélectron jusqu'à la surface, enfin sa transmission à travers cette dernière.

### V - 2.2.1. Transition optique

La transition a lieu dans le volume du matériau, où le potentiel  $V(\mathbf{r})$  est périodique dans les trois directions de l'espace. Cette invariance par translation se traduit par la conservation des trois composantes du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  (l'impulsion du photon est négligeable) :

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i \quad (V-11)$$

La figure Fig. V-4 (a) montre que dans le cas où le potentiel est spatialement uniforme, il ne peut pas y avoir de conservation simultanée du vecteur d'onde et de l'énergie : ainsi, un électron libre dans le vide ne peut pas absorber de photon. La situation est différente dans un solide car le potentiel n'est pas uniforme. D'un point de vue classique, la vitesse d'un électron varie localement (périodiquement dans un monocristal), ce qui revient à dire que son impulsion  $\mathbf{p}$  n'est pas conservée. En d'autres termes, l'opérateur  $\mathbf{p}$  possède des éléments de matrice non diagonaux ( $\propto M_{i \rightarrow f}$ ) non nuls dans la base des états propres de l'hamiltonien. D'après (V-10), la photoémission est donc possible. Une transition directe doit alors faire intervenir un vecteur  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque (effet d'umklapp), comme illustré par la figure Fig. V-4 (b). La condition de conservation du vecteur d'onde s'écrit alors :

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G} \quad (V-12)$$

Cette expression se réduit à la relation (V-11) si l'on projette les relations de dispersion dans la première zone de Brillouin [Fig. V-4 (c)]. En disposant de la structure de bandes du matériau étudié, les transitions permises peuvent donc être identifiées graphiquement. Pour un monocristal, un spectre d'émission sera composé de pics de Dirac, chacun correspondant à une transition interbande permise.

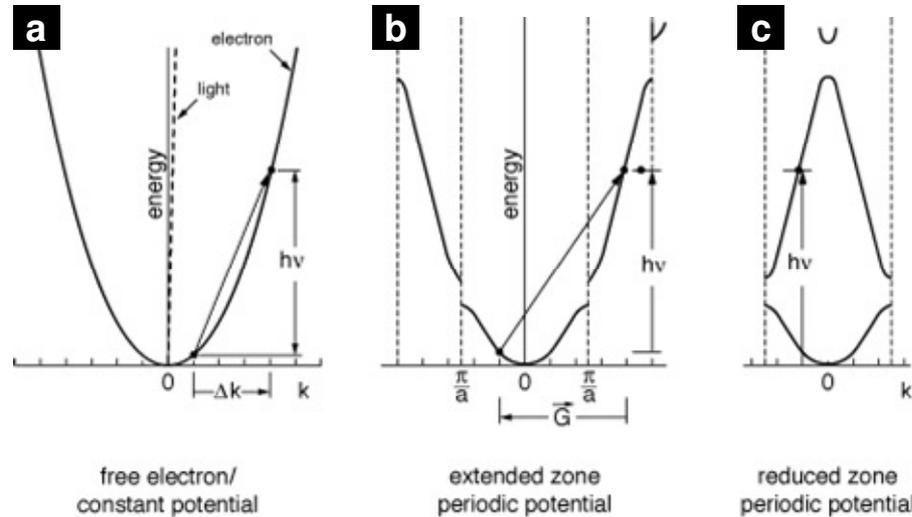


Fig. V-4 – Conservation du vecteur d'onde en photoémission.

### V - 2.2.2. Transport

Lors de leur déplacement jusqu'en surface, les photoélectrons subissent des collisions avec d'autres électrons, avec le réseau cristallin (phonons) et diverses impuretés. Le modèle à trois étapes suppose que ces mécanismes sont de second ordre. Cependant, ils ne sont jamais complètement négligeables et se traduisent par une largeur finie des pics d'émission. Le temps de vie des photoélectrons n'est pas le seul facteur d'élargissement naturel des raies. Il s'agit de considérer également le temps de vie de l'état initial – un trou, c'est-à-dire un état à  $N-1$  électrons. Le temps de vie du trou dépend du rendement des mécanismes de désexcitation (recombinaison Auger, fluorescence). Dans les métaux de transition  $3d$ , cette contribution est importante du fait de l'interaction du trou avec les bandes  $d$  localisées.

### V - 2.2.3. Emission

La surface représente une discontinuité du potentiel dans la direction normale à la surface. Par conséquent, la composante  $k_{\perp}$  du vecteur d'onde n'est pas conservée (les fonctions d'onde sont réfractées). En revanche, la composante  $k_{\parallel}$  n'est pas affectée, à condition bien sûr que la structure possède la même périodicité en surface que dans le volume. Ceci est illustré par la figure Fig. V-5. Rappelons que dans ce modèle simple, la *transition* conserve le vecteur d'onde total.

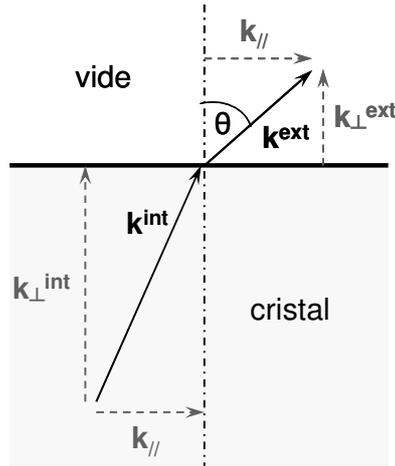


Fig. V-5 – Réfraction de la fonction d'onde à la traversée de la surface.

Une mesure de photoémission permet donc d'accéder d'une part à l'énergie de liaison des états excités [relation (V-3)], et d'autre part à leur composante  $k_{||}$  à travers la relation suivante (en supposant que les photoélectrons sont libres dans le vide) :

$$k_{||} = \left( \frac{2mE_c}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \quad (V-13)$$

### V - 2.3. Etats de surface

Certains états électroniques sont localisés en surface et peuvent être mis en évidence par photoémission [167, 179]. Dans ce cas, la conservation de  $k_{\perp}$  n'est plus assurée lors de leur excitation. Ce problème apparent peut cependant être ignoré. En effet, si une fonction d'onde est localisée sur une distance interatomique, le principe d'indétermination stipule qu'elle est délocalisée sur tous les  $k_{\perp}$  de la zone de Brillouin. En d'autres termes, son énergie  $E(k_{||}, k_{\perp})$  ne dépend pas de  $k_{\perp}$  (bande plate) et on ne se soucie pas de cette composante. On peut ainsi établir un critère (nécessaire mais non suffisant) permettant d'identifier une transition qui implique un état de surface. Si pour une énergie  $E_i$  donnée, on fait varier l'énergie d'excitation  $h\nu$  et l'angle de détection  $\theta$ , de sorte que  $E_c^{1/2} \sin \theta$  soit constant, alors  $k_{||}$  est constant [relation (V-13)] ; en revanche,  $k_{\perp}$  varie. Si l'état initial appartient à une bande plate, la position en énergie du pic d'émission ne doit pas varier.

Un deuxième critère, valable uniquement pour un pur état de surface, est que ce dernier doit résider dans une bande interdite des états de volume. Il peut toutefois exister des états de résonance interfaciale couplés aux états du volume, auquel cas ce critère ne s'applique pas. Enfin, on peut vérifier que la transition est très sensible à la rugosité ou à l'adsorption d'une espèce chimique.

L'émission de surface est un processus en une seule étape car il n'y a pas de transport du photoélectron. Par conséquent, les pics d'excitation des états de surface sont généralement plus fins que ceux du volume. Le temps de vie du trou demeure quant à lui un facteur d'élargissement des raies.

## V - 2.4. Quelles informations donne un spectre de photoémission ?

### V - 2.4.1. Travail de sortie

Les états initiaux qui contribuent au signal ont des énergies dans la gamme  $[E_F - h\nu + \Phi ; E_F]$ . Ainsi, la largeur en énergie totale  $\Delta E_{tot}$  des spectres d'émission est une mesure du travail de sortie du matériau :

$$\Phi = h\nu - \Delta E_{tot} \quad (V-14)$$

L'énergie cinétique *mesurée* tient compte du travail de sortie de l'*analyseur*  $\Phi_a$  [129]:

$$E_C^{mes} = E_C + \Phi - \Phi_a \quad (V-15)$$

Les états occupés au niveau de Fermi ont une énergie cinétique  $E_C^0 = h\nu - \Phi$  après excitation. Un seuil de photoémission est donc observé à l'énergie  $E_C^{0mes} = h\nu - \Phi_a$ , ce qui permet de mesurer le travail de sortie du détecteur.

### V - 2.4.2. Relations de dispersion

Comme les transitions conservent simultanément l'énergie et le vecteur d'onde, les spectres de photoémission permettent en théorie de reconstituer les relations de dispersion  $E(\mathbf{k})$  des états électroniques. Dans l'approximation où les états initial et final sont indépendants, l'état final dans le vide est un pur électron libre, dont l'énergie s'exprime :

$$E_C = \frac{\hbar^2 k_{ext}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_{\perp ext}^2}{2m} \quad (V-16)$$

Les notations sont celles de la figure Fig. V-5. Comme  $k_{//} = k_{ext} \sin \theta$  et  $k_{\perp} = k_{ext} \cos \theta$ , il vient :

$$k_{//} = \left( \frac{2mE_C}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \quad (V-13)$$

$$k_{\perp ext} = \left( \frac{2mE_C}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta \quad (V-17)$$

Le problème majeur provient de la méconnaissance de  $k_{\perp}$  à l'intérieur du matériau. Une solution consiste à calculer le diagramme de bandes et à identifier les états finals sur celui-ci. Une seconde possibilité, dont l'avantage est de simplifier l'analyse, est de supposer que les états finals appartiennent à une bande d'électrons quasi-libres à l'intérieur du matériau. Cette bande possède la dispersion suivante :

$$E_f = \frac{\hbar^2 k_{int}^2}{2m} - U_0 + \Phi = \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_{\perp int}^2}{2m} - U_0 + \Phi \quad (V-18)$$

$U_0$  est le potentiel interne qui représente la marche de potentiel franchie à la traversée de la surface. Le potentiel interne repère le minimum  $\mu$  de la bande parabolique par rapport au niveau de Fermi :

$$U_0 = \Phi - \mu \quad (V-19)$$

Ces notations sont explicitées sur la figure Fig. V-6.

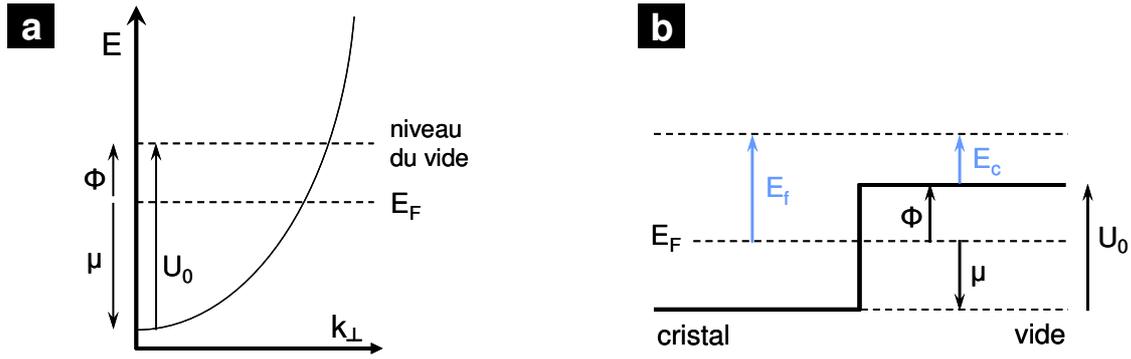


Fig. V-6 – (a) Bande d'électrons quasi-libres dans un métal. (b) Profil de potentiel au voisinage de la surface.

La composante  $k_{\perp \text{int}}$  s'obtient à l'aide des relations précédentes et en posant  $E_f = E_c + \Phi$  :

$$k_{\perp \text{int}} = \left[ \frac{2m}{\hbar^2} (E_c \cos^2 \theta + U_0) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V-20})$$

Dans le cas où la détection se fait dans la direction normale à la surface ( $\theta = 0$ ) :

$$k_{\parallel} = 0$$

$$k_{\perp \text{int}} = \left[ \frac{2m}{\hbar^2} (E_c + U_0) \right]^{\frac{1}{2}} = \left[ \frac{2m}{\hbar^2} (E_i + h\nu - \mu) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V-21})$$

### V - 2.4.3. Largeur des pics d'émission

La largeur des pics possède plusieurs origines :

(i) La résolution en énergie finie du détecteur d'électrons produit un élargissement gaussien.

(ii) D'après la relation (V-13), la résolution angulaire  $\Delta\theta$  finie induit une incertitude sur  $k_{\parallel}$  qui s'exprime :

$$\Delta k_{\parallel} = \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} (h\nu)^{\frac{1}{2}} \cos \theta \Delta \theta \quad (\text{V-22.a})$$

$$\text{soit } \Delta k_{\parallel} (\text{nm}^{-1}) \approx \left[ \frac{h\nu(\text{eV})}{124} \right]^{\frac{1}{2}} \cos \theta \Delta \theta(^{\circ}) \quad (\text{V-22.b})$$

Cette incertitude est à l'origine d'un élargissement supplémentaire des pics, généralement gaussien en émission normale. Comme l'élargissement en énergie est lié à la dispersion des bandes en  $k_{\parallel}$ , les pics peuvent devenir asymétriques.

(iii) L'indétermination de  $k_{\perp}$  induit un effet similaire, à condition que les bandes dispersent dans cette direction du réseau réciproque. C'est le cas des états de volume, mais pas des états de surface. Ce point est développé plus bas.

(iii) Comme nous l'avons évoqué plus haut, l'élargissement naturel provient en partie des temps de vie du trou et du photoélectron. Le temps de vie du trou est déterminé par les temps

caractéristiques des processus de désexcitation, tandis que celui du photoélectron est lié à sa longueur de diffusion inélastique<sup>1</sup>  $\lambda(E_f, \mathbf{k})$ . L'élargissement résultant est lorentzien [180, 181].

(iv) Dans les alliages, un second élargissement lorentzien provient du désordre chimique (cf. § IV - 3.2). Celui-ci ne contribue pas seulement à réduire le temps de vie du photoélectron (l'état final) mais élargit également les bandes initiales.

En principe, on peut donc extraire de la forme des pics d'émission plusieurs informations. Le traitement est facilité dans le cas d'un état de surface car d'une part sa dispersion en  $k_{\perp}$  est nulle, et d'autre part le temps de vie des électrons émis est infini. Ainsi, l'élargissement dû au désordre a pu être mesuré sur un état de surface de  $\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_{0.1}(001)$  [167]. Lorsque la résolution en énergie est suffisamment élevée, l'étude des transitions de volume est également permise [181].

**Remarque : origine de  $\Delta k_{\perp}$  et conséquences** – On suppose dans le modèle à trois étapes des transitions entre états de Bloch purs, dans lesquelles l'influence de la surface est négligée. Ces transitions de volume sont caractérisées par la conservation des composantes  $k_{\parallel}$  et  $k_{\perp}$  du vecteur d'onde. Pour des énergies de photon (et de photoélectron) de quelques dizaines d'électronvolts, le libre parcours moyen  $\lambda$  est minimal. L'approximation de trois processus indépendants est donc discutable. Dans le modèle à trois étapes, la méconnaissance de  $k_{\perp}$  est simplement due à la réfraction en surface :  $k_{\perp}$  n'est pas indéterminé (au sens quantique), mais simplement méconnu. En réalité, il existe bien une indétermination qui implique que le bon nombre quantique est uniquement  $k_{\parallel}$  : au fur et à mesure que l'on diminue  $\lambda$ , les transitions pouvant contribuer au signal ont lieu de plus en plus près de la surface (Fig. V-2) ; les fonctions d'onde sont alors de plus en plus perturbées par la brisure de symétrie dans la direction normale à la surface. Par conséquent, la conservation de  $k_{\perp}$  est de moins en moins assurée dans le processus de transition, jusqu'au cas où  $\lambda$  est réduit à 1 MC : l'indétermination sur  $k_{\perp}$  est alors aussi large que la zone de Brillouin<sup>2</sup>. Il n'y a alors aucune contrainte sur la conservation de  $k_{\perp}$ , tous les états finals pouvant être atteints, à condition bien sûr que l'énergie de la transition soit celle du photon. Dans le cas particulier de l'émission dans la direction normale à la surface, les spectres  $I(E_i, k_{\parallel}=0, h\nu)$  reflètent alors la distribution en énergie d'une densité d'états unidimensionnelle jointe [178, 182]:

$$I(E, k_{\parallel} = 0, h\nu) \propto \sum_i N_i(E, k_{\parallel} = 0) f(E) N_f(E + h\nu, k_{\parallel} = 0) f(E + h\nu) \quad (\text{V-23})$$

$f(E)$  est la distribution de Fermi-Dirac, qui permet d'assurer que les états initiaux sont des états occupés et que les états finals sont vacants<sup>3</sup>.  $N_{i(f)}(E, k_{\parallel}=0)$  est la densité d'états de la bande  $i$  ( $f$ ) pour  $k_{\parallel}$  nul. Il s'agit donc d'une densité d'états sur une ligne du réseau réciproque (unidimensionnelle), qui correspond par conséquent à la densité d'états répartis en deux dimensions dans l'espace réel. Si on suppose une bande finale d'électrons libres, la densité d'états  $N_f(E, k_{\parallel}=0)$  est constante : dans le cas où le libre parcours moyen inélastique est faible, les spectres de photoémission en émission normale reflètent simplement la densité d'états occupés dans la direction du réseau réciproque définie par  $k_{\parallel}=0$  :

<sup>1</sup> La longueur de diffusion inélastique est fonction de  $\mathbf{k}$ . Le libre parcours moyen inélastique est sa valeur moyenne  $\langle \lambda(E, \mathbf{k}) \rangle_{\mathbf{k}}$ . On ne fera pas la distinction par la suite.

<sup>2</sup> On remarque la grande similitude avec l'excitation d'un état de surface. Cependant, un état de surface est un état initial confiné en surface, tandis que les processus de diffusion confinent l'état final dans le matériau.

<sup>3</sup> Pour simplifier, on néglige ici le travail de sortie.

$$I(E, k_{\parallel} = 0) \propto \sum_i N_i(E, k_{\parallel} = 0) f(E) f(E + h\nu) \quad (V-24)$$

Par exemple, en émission normale dans la direction [001] d'un réseau cubique, on mesurera la densité des états  $\Delta$  occupés dans la gamme d'énergies  $[E_F - h\nu + \Phi; E_F]$ , et non uniquement quelques transitions interbande directes (Fig. V-7).

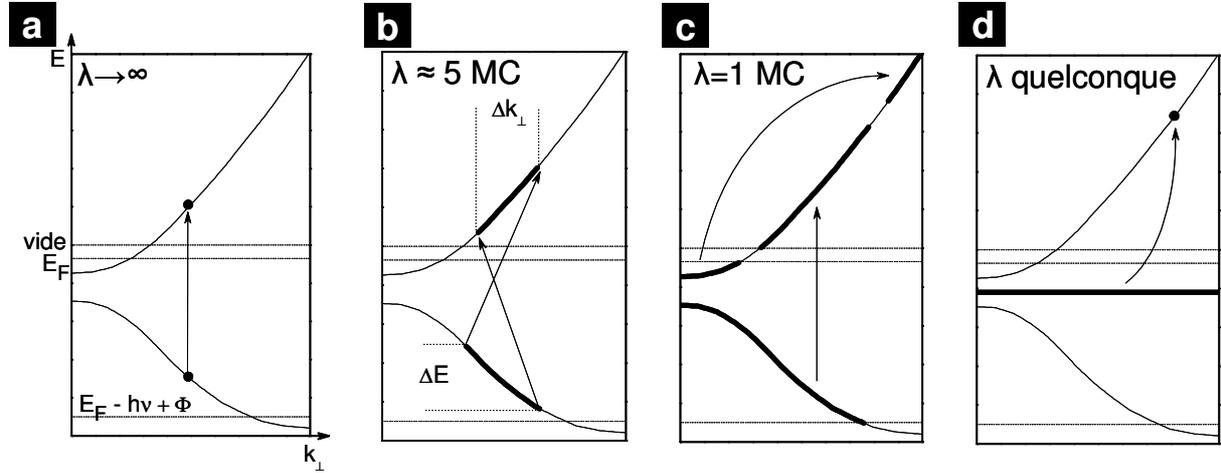


Fig. V-7 – Diagramme de bandes schématisé d'un métal dans la direction normale à la surface. Les états impliqués dans la photoémission sont représentés par les traits épais pour différentes valeurs de  $\lambda$ . (a-c) Transitions de volume. L'indétermination de  $k_{\perp}$  augmente lorsque  $\lambda$  diminue : des transitions interdites dans le modèle à trois étapes sont alors autorisées, ce qui a pour effet d'élargir les pics d'émission ( $\Delta E$ ). Pour  $\lambda = 1$  MC, la mesure reflète la densité d'états occupés. (d) Dans le cas où l'état initial est un état de surface (état dans une bande interdite des états de volume, qui ne disperse pas en  $k_{\perp}$ )  $\Delta E$  est nul quel que soit  $\lambda$ .

Dans les relations (V-23) et (V-24), il s'agit de pondérer le rendement de chaque transition par les éléments de matrice de transition  $|M_{i \rightarrow f}|^2$  correspondants. Ceux-ci sont soumis à des règles de sélection et peuvent d'ailleurs être nuls dans certaines conditions. La section suivante présente ces règles de sélection. Nous ferons le lien entre la symétrie des fonctions de Bloch et les transitions permises en photoémission, en nous concentrant sur le cas des états  $\Delta$  d'un réseau cubique.

## V - 2.5. Règles de sélection et symétries électroniques

Nous avons vu que les éléments de matrice de transition dans l'approximation dipolaire électrique s'écrivent :

$$M_{i \rightarrow f} = \langle f | H_{\text{int}} | i \rangle \propto \langle f | \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} | i \rangle \quad (V-10)$$

Il est toujours possible de choisir une jauge différente caractérisant les potentiels vecteur et scalaire de l'onde incidente [175] de sorte que l'on puisse écrire :

$$M_{i \rightarrow f} \propto \langle f | \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} | i \rangle = \iiint \Psi_f^{\dagger} (E_x x + E_y y + E_z z) \Psi_i \, dx \, dy \, dz \quad (V-25)$$

Le changement de jauge ne modifie pas le contenu physique de ces relations. Nous introduisons cette notation car elle fait intervenir explicitement le champ électrique  $\mathbf{E}$  de l'onde incidente (sa direction définit la polarisation du rayonnement). Les composantes du champ sont notées  $E_x$ ,  $E_y$  et  $E_z$  en coordonnées cartésiennes. Rappelons que dans l'approximation dipolaire,  $\mathbf{E}$  est supposé uniforme. Les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final sont notées respectivement  $\Psi_i$  et  $\Psi_f$  (l'obèle  $\dagger$  dénote le complexe conjugué).

**Electron dans un potentiel central** – Le système le plus simple pouvant être excité est l'atome d'hydrogène. Dans ce cas, les éléments de matrice s'expriment à partir des dépendances radiale et angulaire des orbitales atomiques. Leurs propriétés permettent de dériver des règles de sélection, c'est-à-dire les conditions pour lesquelles l'intégrale (V-25) est différente de zéro :

$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1 \quad (V-26.a)$$

$$\Delta m = m_f - m_i = 0, \pm 1 \quad (V-26.b)$$

$l$  et  $m$  sont les nombres quantiques qui caractérisent les états propres des opérateurs  $L^2$  et  $L_z$ . En remarquant que l'hamiltonien dipolaire électrique n'agit pas sur le moment de spin, une troisième règle s'applique<sup>1</sup> :

$$\Delta s = s_f - s_i = 0 \quad (V-26.c)$$

La démonstration de ces règles peut être trouvée dans de nombreux ouvrages, en particulier dans la référence [175].

**Electron dans un cristal** – Dans un potentiel central, les états  $|l, m\rangle$  sont états propres de l'hamiltonien. Ce n'est plus nécessairement le cas en présence d'une perturbation extérieure, comme par exemple l'environnement cristallin. Que deviennent alors les règles de sélection ? Un potentiel parfaitement aléatoire mélange les états  $|l, m\rangle$ , de sorte que les règles précédentes ne s'appliquent plus ( $l$  et  $m$  ne sont plus de bons nombres quantiques pour classer les états électroniques). La situation est différente dans un solide cristallin : le potentiel étant périodique, le mélange des états propres atomiques est dicté par la symétrie du cristal.

Pour illustrer ceci, commençons par examiner les orbitales atomiques, représentées sur la figure Fig. V-8. On remarque que les orbitales  $s$ ,  $p_z$  et  $d_{z^2}$  ( $m = 0$ ) sont toutes trois invariantes par rotation autour de l'axe ( $Oz$ ) ; les orbitales  $p_x$  et  $d_{xz}$  ( $m = -1$ ) sont symétriques (paires) par rapport au plan ( $xOz$ ) et antisymétriques (impaires) par rapport au plan ( $yOz$ ). En poursuivant le raisonnement, on remarque ainsi que pour un  $m$  donné, toutes les orbitales possèdent la même symétrie par rotation autour de l'axe ( $Oz$ ). Ceci provient du fait que l'opérateur  $L_z$  et ses valeurs propres  $m\hbar$  caractérisent justement la rotation d'un système quantique autour de cet axe.

---

<sup>1</sup> En considérant le couplage spin-orbite, les règles de sélection deviennent (avec  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ) :

$$\Delta J = 0, \pm 1 ; \Delta l = \pm 1 ; \Delta m_J = 0, \pm 1$$

$\Delta J = 0$  est autorisé, sauf si  $J_i = J_f = 0$ .

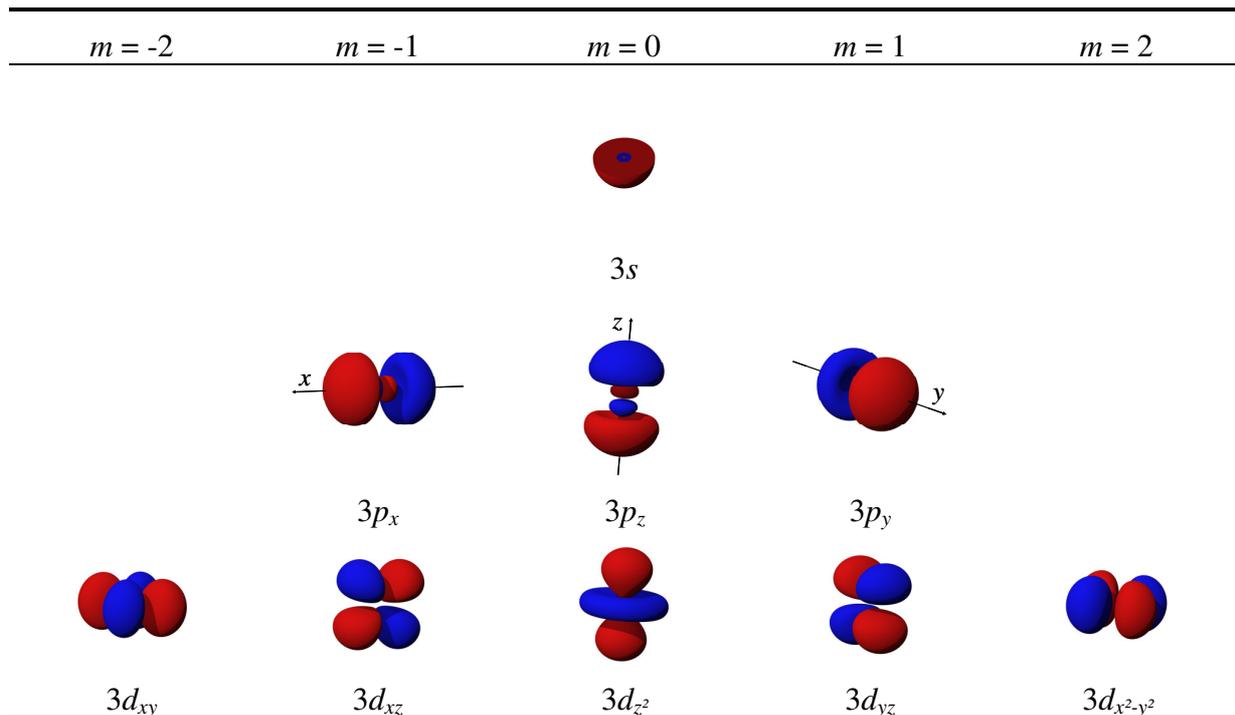


Fig. V-8 – Orbitales de l'atome d'hydrogène pour le niveau  $n = 3$ . Seule une coupe de l'orbitale  $3s$  est représentée. Celle-ci est de symétrie sphérique et change de signe à l'intérieur de la sphère.

Considérons maintenant un réseau à maille cubique et faisons coïncider l'axe ( $Oz$ ) avec la direction cristallographique  $[001]$ . Rappelons que les plans  $(001)$  correspondent à la ligne  $\Delta$  du réseau réciproque. Les directions ( $Ox$ ) et ( $Oy$ ) sont équivalentes aux directions  $[100]$  et  $[010]$  respectivement. Les plans  $(xOz)$  et  $(yOz)$  sont des plans miroirs qui laissent le cristal inchangé, de même que le couple de plans tournés de  $45^\circ$  et contenant ( $Oz$ ) (Fig. V-9) ; ce sont les caractéristiques du groupe ponctuel  $4mm$  (en notation internationale, ou  $C_{4v}$  en notation de Schoenflies).

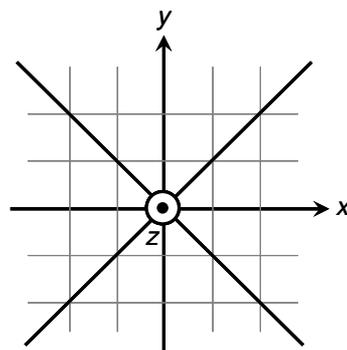


Fig. V-9 – Plan  $(001)$  d'un réseau à maille cubique. Les quatre plans de symétrie sont représentés en traits épais.

Si l'on applique ces réflexions miroir aux orbitales atomiques, il apparaît que (i) seules les orbitales  $m = 0$  demeurent inchangées ; (ii) les orbitales  $m = -1$  changent de signe ou se transforment en orbitales  $m = 1$  ; (iii) les orbitales  $m = -2$  sont invariantes au signe près ; (iv) les orbitales  $m = 2$  sont invariantes au signe près. Si la symétrie réduite du cristal mélange les états atomiques, tous ne sont donc pas couplés pour autant :  $m$  demeure un bon nombre quantique (contrairement à  $l$ ). Les états de même symétrie sont répertoriés dans la table Tab. V-1. On retrouve la classification  $\Delta_1, \Delta_5, \Delta_2, \Delta_2'$  utilisée jusqu'ici. D'autre part, le potentiel

cristallin lève les dégénérescences : ainsi, les états  $\Delta$  ont des relations de dispersion différentes dans le cristal.

$\Delta_1$	$s, p_z, d_{z^2}$	$m = 0$
$\Delta_5$	$p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz}$	$m = \pm 1$
$\Delta_2$	$d_{x^2-y^2}$	$m = 2$
$\Delta_2'$	$d_{xy}$	$m = -2$

Tab. V-1 – Etats de Bloch dans la direction  $\Delta$  du réseau réciproque. Pour chacun d'entre eux, le caractère orbital et le nombre quantique  $m$  correspondants sont indiqués.

Puisque le nombre quantique  $m$  est en partie conservé, les règles de sélection de transition dipolaire s'appliquent. Il convient de faire ici une remarque importante concernant l'état final : celui-ci doit être compatible avec une onde plane à l'extérieur du cristal. L'état LEED final est en effet la superposition d'une onde plane dans le vide, d'un état de Bloch et d'une onde évanescence dans le cristal. Il doit donc être totalement symétrique dans le cristal, c'est-à-dire de symétrie  $\Delta_1$ , ce qui est d'ailleurs compatible avec l'approximation faite au § V - 2.4.2 d'un état final quasi-libre. Comme la symétrie  $\Delta_1$  mélange des états  $s, p$  et  $d$ , la règle  $\Delta l = \pm 1$  est toujours satisfaite. La règle  $\Delta m = 0, \pm 1$  n'autorise quant à elle que les transitions  $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$  et  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$ . La direction du champ électrique favorise l'une ou l'autre de ces transitions.

Considérons le cas où  $\mathbf{E}$  est aligné dans la direction  $(Ox)$ . L'élément de matrice de transition s'écrit alors :

$$M_{i \rightarrow f} \propto \langle \Delta_1 | \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | \Delta_i \rangle = E_x \iiint \Psi_{\Delta_1}^\dagger(x, y, z) x \Psi_{\Delta_i}(x, y, z) dx dy dz \quad (V-27)$$

$\Psi_{\Delta_1}$  est une fonction paire selon  $x$ , tandis que  $x$  est évidemment une fonction impaire. L'intégrale sera donc non nulle si l'état initial est impair par rapport à  $x$  (en revanche il ne doit pas l'être par rapport à  $y$ , sinon l'intégrale s'annule<sup>1</sup>). Seuls les états  $\Delta_5$  présentent cette caractéristique (ils possèdent le caractère  $p_x$  et  $d_{xz}$  donc  $m = -1$ ) : ce sont les seuls états initiaux autorisés. De manière équivalente, si  $\mathbf{E}$  est aligné dans la direction  $(Oy)$ , seuls les états  $\Delta_5$  sont autorisés (ils possèdent le caractère  $p_y$  et  $d_{yz}$  donc  $m = 1$ ). Enfin, si  $\mathbf{E}$  est aligné dans la direction  $(Oz)$ , le champ électrique ne pourra coupler que des états qui ne sont *pas* impairs selon  $(Ox)$  et  $(Oy)$ , ce qui est le cas des états  $\Delta_1$ . En résumé, l'état initial doit avoir la même symétrie que l'hamiltonien dipolaire électrique, ce qui est schématisé ci-dessous (Fig. V-10).

<sup>1</sup> La parité selon  $(Oz)$  est liée au nombre quantique  $l$ , qui n'intervient pas ici dans les règles de sélection.

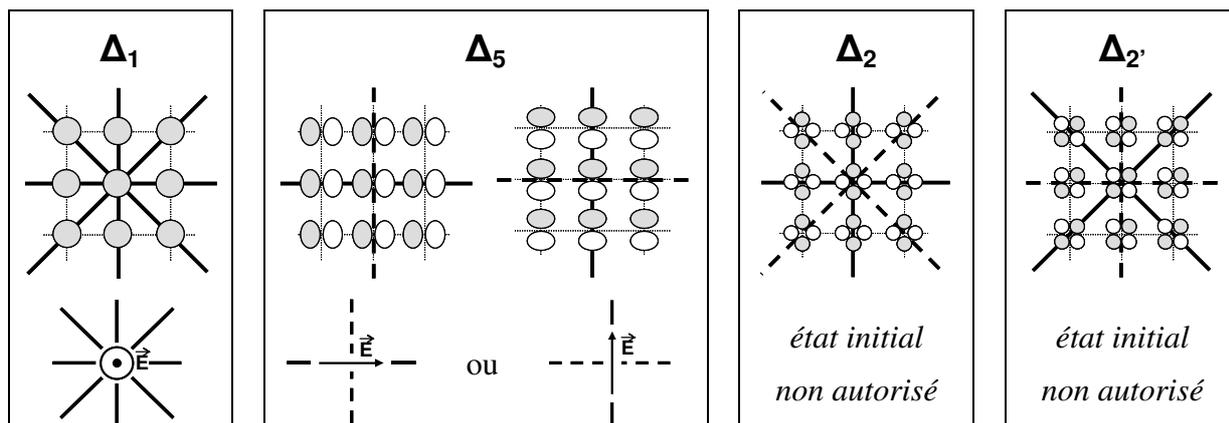


Fig. V-10 – Représentation schématique des états  $\Delta$ , dont les lobes blancs et gris sont de signes opposés. Les plans de symétrie (traits épais continus) et d'antisymétrie (traits épais discontinus) sont indiqués. En photoémission, un état ne peut être impliqué comme état initial que si sa symétrie est identique à celle de la perturbation  $\mathbf{E}$ .

Par un choix judicieux de la polarisation, il est donc possible de sélectionner la symétrie de l'état initial. Le tableau Tab. V-2 résume les transitions possibles [182, 183].

<i>polarisation</i>	<i>transition autorisée</i>
$\mathbf{E} // (\text{Ox})$	$\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$
$\mathbf{E} // (\text{Oy})$	$\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$
$\mathbf{E} // (\text{Oz})$	$\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$

Tab. V-2 – Transitions permises entre états  $\Delta$  en fonction de la polarisation du rayonnement.

En pratique, deux types de polarisation linéaire sont accessibles (Fig. V-11). En polarisation  $s$ , le champ électrique est normal au plan d'incidence, donc dans le plan de la surface. Si  $(\text{Oz})$  est la normale à la surface, seules les composantes  $E_x$  et  $E_y$  sont non nulles. En polarisation  $p$ , le champ électrique est dans le plan d'incidence. Ses trois composantes sont différentes de zéro, sauf en incidence normale, auquel cas les polarisations  $s$  et  $p$  sont équivalentes ( $E_z = 0$ ).

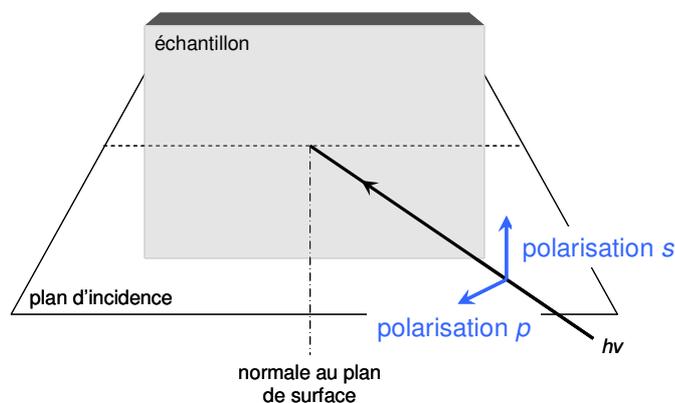


Fig. V-11 – Représentation des polarisations  $s$  ( $\mathbf{E}$  normal au plan d'incidence) et  $p$  ( $\mathbf{E}$  dans le plan d'incidence). Le plan d'incidence est défini par la direction du rayonnement et la normale à la surface de l'échantillon.

En détection normale dans la direction [001], les transitions  $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$  et  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$  seront observées en polarisation  $p$ , tandis que seules les transitions  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$  le seront en polarisation  $s$  (Tab. V-3).

<i>polarisation</i>	<i>transitions autorisées</i>
$s$	$\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$
$p$	$\Delta_5, \Delta_1 \rightarrow \Delta_1$

Tab. V-3 – Transitions permises entre états  $\Delta$  en fonction de la polarisation  $s$  ou  $p$  du rayonnement.

Finissons par signaler que les démonstrations de cette section ne sont ni générales, ni rigoureuses. Ainsi nous n'avons considéré que le cas très particulier de la ligne  $\Delta$  d'un réseau à maille cubique, et fait l'hypothèse que les orbitales atomiques de l'hydrogène sont valables pour un élément quelconque. Toutefois, les arguments liés à la symétrie demeurent corrects. Ces considérations peuvent être formalisées et généralisées dans le cadre de la théorie des groupes, que ce soit pour définir les états de Bloch d'un solide cristallin ou identifier les transitions autorisées en photoémission [182, 183].

### V - 3. MESURE DE LA POLARISATION EN SPIN

Contrairement au moment magnétique des atomes, le spin des électrons ne peut pas être détecté par un appareillage électromagnétique classique comme dans l'expérience de Stern et Gerlach. Cette limitation provient du fait que les électrons étant des particules chargées, ils sont soumis à la force de Lorentz. Or lorsque celle-ci s'exerce sur un faisceau de largeur finie – ce qui est imposé par le principe d'Heisenberg – elle induit une déviation comparable à l'effet du gradient du champ et masque totalement la séparation des électrons selon leur spin. En d'autres termes, il est impossible de mesurer le spin des électrons indépendamment de leur moment orbital à l'aide d'une expérience basée sur le concept classique de trajectoire<sup>1</sup> [184]. Pour cette raison fondamentale, la détection du spin se fait par interaction avec une cible solide, soit par diffusion sur les noyaux atomiques (diffusion de Mott), soit par interaction avec les électrons polarisés d'un film mince ferromagnétique (on utilise alors l'asymétrie d'absorption ou de réflexion).

#### V - 3.1. Polarimétrie de Mott

La diffusion de Mott est exploitée dans différents types de détecteurs, qui se distinguent principalement par la tension d'accélération des électrons dans l'analyseur et le matériau constituant la cible. La ligne de lumière CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL dispose d'un détecteur de Mott traditionnel, dans lequel la diffusion se fait sur une cible d'or.

L'asymétrie de diffusion d'un électron sur un noyau atomique provient de l'interaction spin-orbite. Un électron dévié acquiert lors de sa diffusion un moment cinétique  $\mathbf{L}$  qui peut être parallèle ou antiparallèle au moment de spin de l'électron (Fig. V-12). Le couplage spin-orbite favorise le premier cas, c'est-à-dire que la probabilité de diffusion est supérieure vers l'angle  $\theta$  que vers l'angle  $-\theta$ , relativement au spin de l'électron.

<sup>1</sup> Cette remarque soutenue initialement par N. Bohr, W. Pauli et N. Mott a été nuancée récemment [184].

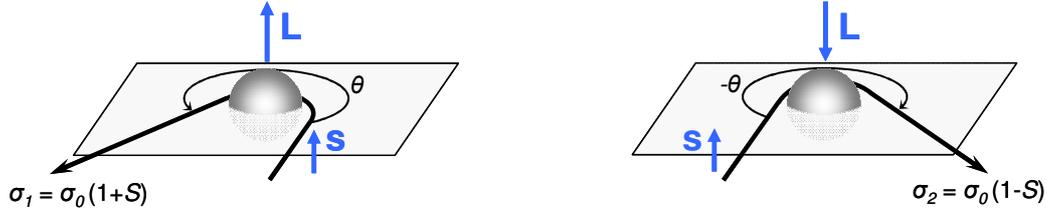


Fig. V-12 – Diffusion de Mott sur un noyau lourd. Le couplage spin-orbite favorise un alignement parallèle du spin  $s$  de l'électron avec le moment cinétique  $L$  de sa trajectoire. Pour un angle  $\theta$  donné, l'asymétrie de diffusion est caractérisée par la fonction de Sherman  $S$ .

Comme l'asymétrie de diffusion est plus élevée à haute énergie, les électrons sont accélérés à plusieurs dizaines de keV. Par ailleurs, l'intensité du couplage spin-orbite étant proportionnelle à la charge du noyau, les cibles constituées d'un élément lourd sont privilégiées. Pour cette raison, les cibles d'or sont largement utilisées, auquel cas un maximum d'asymétrie est obtenu pour un angle  $\theta = \pm 120^\circ$ . Les électrons rétrodiffusés de part et d'autre sont donc comptés par deux détecteurs fixes positionnés à  $\pm 120^\circ$  de la cible. Un tel dispositif ne donne accès qu'à une composante de la polarisation. Il est courant qu'un second couple de détecteurs permette d'en mesurer une deuxième composante. Le détecteur de la ligne CASSIOPEE mesure ainsi la polarisation dans la direction d'émission des électrons (polarisation hors du plan de la surface en émission normale) ainsi qu'une composante à  $90^\circ$  (une composante de la polarisation planaire). Le rendement des analyseurs de spin, défini comme le rapport du nombre d'électrons en sortie par le nombre en entrée, est typiquement de l'ordre de  $10^{-3}$ . Ce type de mesure nécessite par conséquent un signal d'entrée important, donc une source d'excitation très brillante, le rayonnement synchrotron en l'occurrence.

Pour un angle de rétrodiffusion donné, les sections efficaces de diffusion d'un spin up dans les directions gauche et droite (Fig. V-12) s'expriment [185]:

$$\sigma_1 = \sigma_0(1+S) \quad (V-28.a)$$

$$\sigma_2 = \sigma_0(1-S) \quad (V-28.b)$$

Pour un spin down, les relations sont inversées. La fonction de Sherman  $S$  caractérise l'asymétrie de la diffusion. En pratique, on utilise une grandeur effective, caractéristique de l'analyseur dans son ensemble et non uniquement de la cible. Les  $N = N_\uparrow + N_\downarrow$  électrons incidents sont quant à eux caractérisés par leur polarisation statistique  $P$  :

$$P = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} \quad (V-29)$$

$$N_\uparrow = (1+P)N/2 \quad (V-30.a)$$

$$N_\downarrow = (1-P)N/2 \quad (V-30.b)$$

Les détecteurs gauche et droite reçoivent donc respectivement  $N_1$  et  $N_2$  électrons :

$$N_1 = N_\uparrow\sigma_1 + N_\downarrow\sigma_2 = \sigma_0(1+PS)N/2 \quad (V-31.a)$$

$$N_2 = N_\uparrow\sigma_2 + N_\downarrow\sigma_1 = \sigma_0(1-PS)N/2 \quad (V-31.b)$$

Si les détecteurs sont strictement identiques et délivrent respectivement les signaux  $I_1 \propto N_1$  et  $I_2 \propto N_2$ , alors l'asymétrie mesurée est simplement proportionnelle à la polarisation :

$$A = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = PS \quad (V-32)$$

### V - 3.2. Incertitude statistique

Le nombre d'électrons comptés lors d'une mesure étant grand et l'efficacité de comptage faible, les signaux mesurés obéissent à une statistique de Poisson. Ainsi, chaque signal  $I_i$  possède une incertitude statistique  $\Delta I_i \approx \sqrt{I_i}$ , qui définit un intervalle  $I_i \pm \Delta I_i$  à 68% de confiance. L'erreur sur  $A$  est alors :

$$\Delta A \approx \sqrt{\frac{4I_1 I_2}{(I_1 + I_2)^3}} = \sqrt{\frac{1 - A^2}{I_1 + I_2}} \quad (V-33)$$

L'erreur statistique sur la polarisation vaut donc :

$$\Delta P = \frac{\Delta A}{S} \approx \sqrt{\frac{1}{I_1 + I_2} \left( \frac{1}{S^2} - P^2 \right)} \quad (V-34.a)$$

$$\Delta P \leq \frac{1}{S\sqrt{I_1 + I_2}} \quad (V-34.b)$$

Il apparaît que l'erreur est d'autant plus faible que la fonction de Sherman est élevée. Celle-ci peut être ajustée en modifiant les tensions d'accélération dans l'analyseur, mais l'augmentation de  $S$  se fait généralement au détriment du taux de comptage. Or l'intensité des signaux doit également être maximisée. C'est pourquoi l'obtention d'un signal correct nécessite habituellement plusieurs heures de comptage.

### V - 3.3. Correction de l'asymétrie instrumentale

Nous nous sommes intéressés jusqu'ici au cas idéal dans lequel les détecteurs sont identiques et délivrent respectivement les signaux  $I_1 = \alpha N_1$  et  $I_2 = \alpha N_2$ . Il existe en réalité plusieurs sources d'asymétrie instrumentale, en particulier des sensibilités différentes pour chaque détecteur, un alignement imparfait des éléments dans l'analyseur ou des asymétries dans les tensions d'accélération. Il est virtuellement impossible d'éliminer ces facteurs ou de les caractériser indépendamment. Le moyen de s'en affranchir consiste à effectuer deux séries de mesures dans lesquelles le rôle respectif des compteurs est échangé : il suffit de retourner l'aimantation de l'échantillon entre les deux mesures, ou d'inverser la polarisation du rayonnement selon l'expérience réalisée.

Supposons que l'aimantation de l'échantillon est retournée entre les deux acquisitions. Par convention, nous noterons + et - les deux directions opposées de l'aimantation. Lors de la première mesure, les deux détecteurs délivreront les signaux :

$$I_1^+ = (n_1 + \beta_1)\alpha_1 t^+ = \tilde{n}_1^+ \alpha_1 t^+ \quad (V-35.a)$$

$$I_2^+ = (n_2 + \beta_2)\alpha_2 t^+ = \tilde{n}_2^+ \alpha_2 t^+ \quad (V-35.b)$$

$n_1$  et  $n_2$  sont les nombres d'électrons détectés par seconde respectivement aux angles  $\theta$  et  $-\theta$ .  $t^+$  est la durée de l'acquisition,  $\alpha_{1,2}$  est la sensibilité des détecteurs et  $\beta_{1,2}$  caractérise un éventuel offset pour chacun d'eux. La seconde mesure, réalisée sur une durée  $t^-$ , donne les signaux suivants :

$$I_1^- = (n_2 + \beta_1)\alpha_1 t^- = \tilde{n}_2^- \alpha_1 t^- \quad (V-36.a)$$

$$I_2^- = (n_1 + \beta_2)\alpha_2 t^- = \tilde{n}_1^- \alpha_1 t^- \quad (V-36.b)$$

Les quatre grandeurs  $\tilde{n}_{1,2}^{+,-}$  tiennent compte des nombres d'électrons comptés idéalement ainsi que des offsets de chaque détecteur. Si les offsets sont nuls, elles se réduisent à :

$$\tilde{n}_1^+ = \tilde{n}_1^- = n_1 \quad (V-37.a)$$

$$\tilde{n}_2^+ = \tilde{n}_2^- = n_2 \quad (V-37.b)$$

Dans ce cas, on montre facilement que :

$$\tilde{A} = \frac{\sqrt{I_1^+ I_2^-} - \sqrt{I_1^- I_2^+}}{\sqrt{I_1^+ I_2^-} + \sqrt{I_1^- I_2^+}} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} = A \quad (V-38)$$

La moyenne géométrique des signaux permet par conséquent de supprimer les asymétries et fournit un résultat indépendant des sensibilités et des temps d'acquisition. Ainsi, il n'est pas nécessaire que  $t^+ = t^-$  (des temps de comptage longs restent toutefois importants pour limiter l'incertitude statistique).

Si les offsets ne sont pas nuls, l'expression obtenue est plus complexe :

$$\tilde{A} = \frac{\sqrt{I_1^+ I_2^-} - \sqrt{I_1^- I_2^+}}{\sqrt{I_1^+ I_2^-} + \sqrt{I_1^- I_2^+}} = \frac{\tilde{n}_1^+ \tilde{n}_1^- - \tilde{n}_2^+ \tilde{n}_2^-}{\tilde{n}_1^+ \tilde{n}_1^- + \tilde{n}_2^+ \tilde{n}_2^- + 2\sqrt{\tilde{n}_1^+ \tilde{n}_1^- \tilde{n}_2^+ \tilde{n}_2^-}} \quad (V-39)$$

Comme cette expression n'est pas une fonction simple de la polarisation réelle, elle présente finalement peu d'intérêt. Il est donc nécessaire de corriger les offsets *avant* de réaliser les moyennes géométriques. Ceci est réalisable très simplement en soustrayant à chaque signal l'intensité mesurée au-delà du niveau de Fermi, nulle dans le cas idéal. Il s'agit du traitement le plus rigoureux.

Une troisième méthode consiste à choisir l'un des deux détecteurs comme référence, et à soustraire une constante au signal du second détecteur de façon à égaliser leurs intensités au-delà de l'énergie de Fermi. Cette procédure permet de se ramener au cas où  $\beta_1 = \beta_2 = \beta$  :

$$\tilde{A} = \frac{\sqrt{I_1^+ I_2^-} - \sqrt{I_1^- I_2^+}}{\sqrt{I_1^+ I_2^-} + \sqrt{I_1^- I_2^+}} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2 + 2\beta} \quad (V-40)$$

L'intérêt de ce traitement est de limiter artificiellement la dispersion des points de mesure au voisinage et au-delà du niveau de Fermi, ce qui rend les résultats graphiques plus lisibles. En contrepartie, l'incertitude est plus grande et la polarisation est systématiquement sous-estimée :

$$\tilde{A} = CA \quad (V-41.a)$$

$$\text{avec } \frac{1}{C} = 1 + \frac{2\beta}{\rho n_0} \quad (V-41)$$

$n_0$  est ici le nombre d'électrons par seconde en entrée de l'analyseur et  $\rho = (n_1 + n_2)/n_0$  son rendement. Il est clair que plus ces grandeurs sont élevées, plus l'erreur due à l'offset est faible. La constante  $C$  est très générale et peut éventuellement rendre compte d'asymétries supplémentaires. La polarisation réelle des électrons s'écrit finalement :

$$P = \frac{\tilde{A}}{CS} \quad (V-42)$$

L'erreur statistique s'obtient en remplaçant  $I_1$  et  $I_2$  dans les relations (V-34 par  $2\sqrt{I_1^+ I_2^-}$  et  $2\sqrt{I_1^- I_2^+}$  respectivement. Il vient alors :

$$\Delta P = \frac{1}{CS} \sqrt{\frac{1 - (CSP)^2}{2\sqrt{I_1^+ I_2^-} + 2\sqrt{I_1^- I_2^+}}} \approx \frac{1}{CS} \sqrt{\frac{1 - (CSP)^2}{I_{total}}} \quad (V-43.a)$$

$$\Delta P \leq \frac{1}{CS\sqrt{I_{total}}} \quad (V-43.b)$$

Nous supposons ici que l'asymétrie instrumentale est suffisamment faible pour pouvoir faire l'approximation  $I_{total} = I_1^+ + I_2^+ + I_1^- + I_2^- \approx 2\sqrt{I_1^+ I_2^-} + 2\sqrt{I_1^- I_2^+}$ . Finalement, les spectres résolus en spin s'écrivent simplement :

$$I_{\uparrow} = \frac{I_{total}}{2} (1 + P) \quad (V-44.a)$$

$$I_{\downarrow} = \frac{I_{total}}{2} (1 - P) \quad (V-44.b)$$

Afin d'illustrer ce traitement des données brutes, la figure Fig. V-13 montre les quatre signaux mesurés sur un échantillon de Fe(001) à la rémanence. Les offsets, de l'ordre de 100 coups/s au maximum, ont été soustraits. Les signaux  $I_1^+$  et  $I_2^-$  d'une part,  $I_1^-$  et  $I_2^+$  d'autre part sont *a priori* équivalents, mais on peut remarquer que le détecteur 2 délivre systématiquement un signal plus élevé.

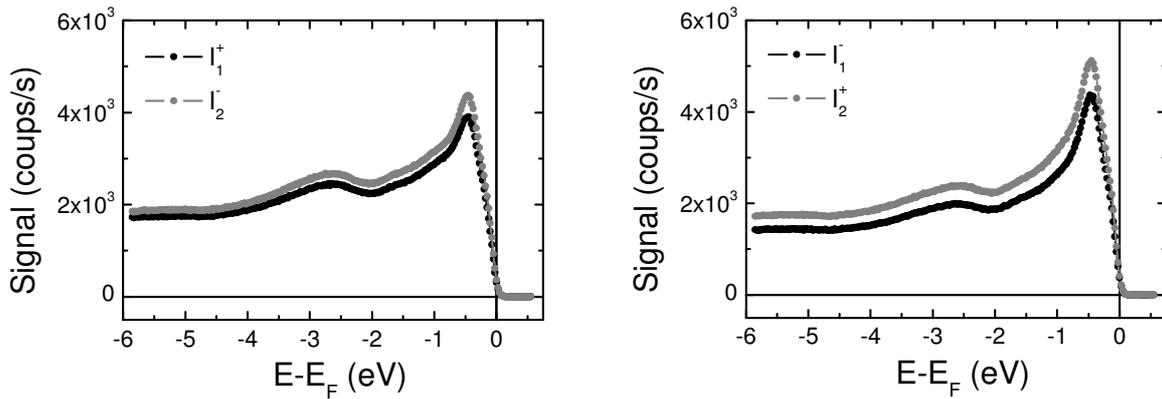


Fig. V-13 – Signaux SR-PES mesurés par chacun des détecteurs (notés 1 et 2) pour deux directions opposées de l'aimantation (notées + et -). Mesure effectuée sur Fe(001) en émission normale ( $h\nu = 60$  eV, polarisation linéaire s).

Le rapport des sensibilités des deux détecteurs s'obtient en traçant par exemple  $I_2^-$  en fonction de  $I_1^+$ . La pente de la droite obtenue donne ici  $\alpha_2 / \alpha_1 = 1.15$  (Fig. V-14).

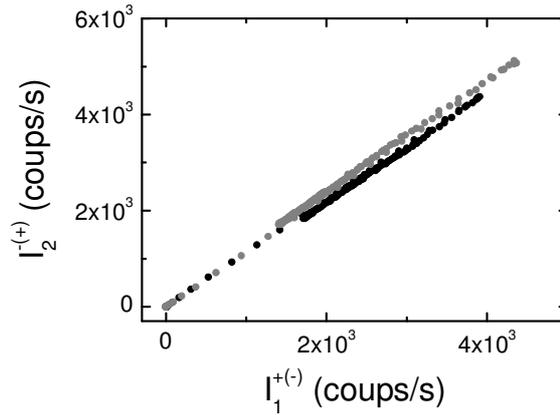


Fig. V-14 – Signal du détecteur 2 en fonction de celui du détecteur 1.

Les spectres finals sont donnés sur la figure Fig. V-15. Un traitement similaire a été réalisé sur les signaux du second couple de détecteurs, qui mesurent en émission normale la composante de la polarisation hors du plan de la surface. Etant donné que l'aimantation est ici dans le plan, la polarisation hors du plan est nulle à toutes les énergies. Ce sera le cas pour tous les échantillons étudiés ; nous ne représenterons donc pas cette composante par la suite.

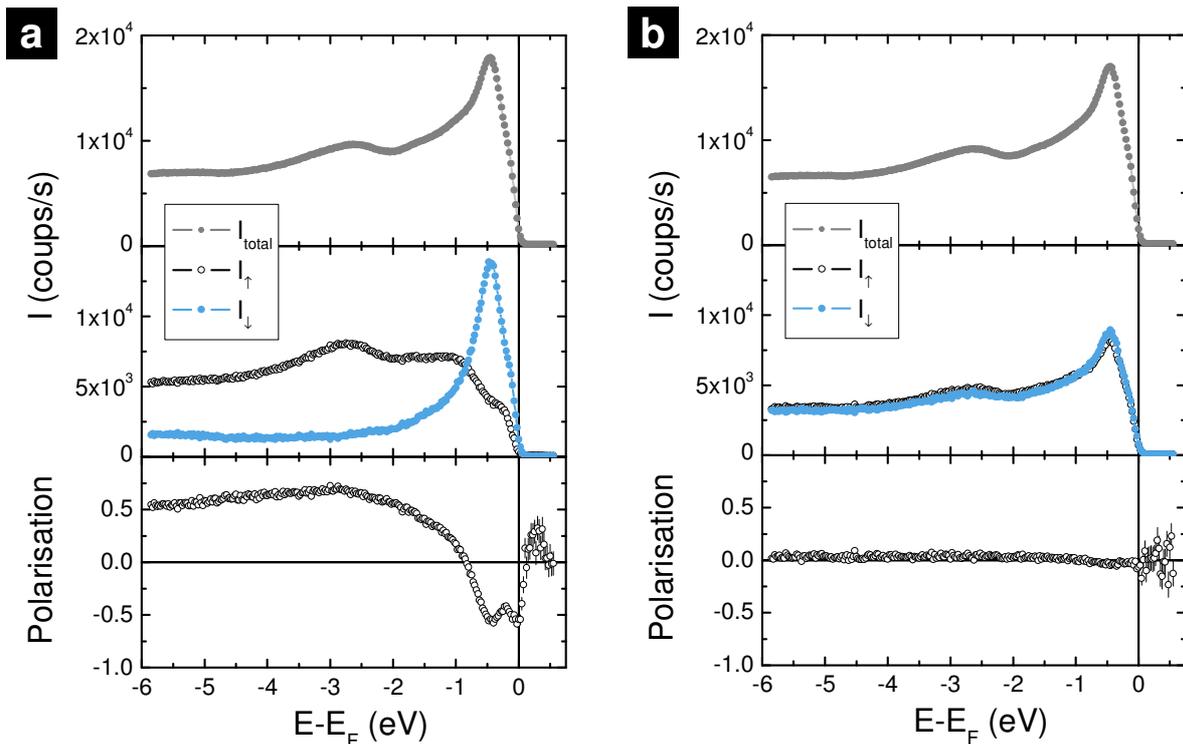


Fig. V-15 – Spectres intégrés (haut), résolus en spin (centre), et polarisation (bas) de Fe(001) obtenus en émission normale ( $h\nu = 60$  eV, polarisation linéaire s). (a) La composante de la polarisation dans la direction de l'aimantation est sondée. (b) Composante de la polarisation normale au plan.

## V - 4. RESULTATS

### V - 4.1. Détails expérimentaux

Tous les échantillons étudiés ont été épitaxiés sur substrats de MgO(001), une couche tampon de MgO étant déposée initialement afin de limiter la ségrégation du carbone en

surface. Le bâti de dépôt de la ligne de lumière CASSIOPEE n'étant pas en service lors de nos premiers séjours à SOLEIL, la plupart des échantillons ont été élaborés à l'Institut Jean Lamour. Ils s'agit de couches simples de Fe-V(001) ou *bcc* Fe-Co(001) de 50 nm, recuites à 825 K et recouvertes de  $2.5 \pm 0.5$  MC de MgO. L'exposition à l'air a été limitée à quelques minutes, les échantillons étant stockés le temps du trajet sous une surpression d'azote sec. Après réintroduction sous vide, les échantillons ont été chauffés deux heures à 425 K afin de désorber l'éventuelle contamination en eau et CO. La chambre d'épitaxie n'était disponible que lors de notre dernier séjour à SOLEIL en mai 2009. Elle dispose en particulier d'un LEED et de deux canons d'évaporation, que nous avons pu mettre en service pour élaborer des couches de Fe-Co(001) libres, épaisses de 20 nm et recuites à 800 K. Les mesures RHEED et LEED confirment la structure cubique centrée des couches pour des concentrations en Co inférieures à 50%.

Les mesures de polarisation requièrent d'imposer un axe de quantification pour le spin des électrons. Ceci est réalisé très simplement dans le cas des matériaux ferromagnétiques, car il suffit d'aligner les domaines magnétiques, la polarisation en spin provenant alors du décalage d'échange des bandes<sup>1</sup>. La chambre d'analyse de CASSIOPEE dispose à cet effet d'un électroaimant. Avant chaque mesure, l'aimantation des échantillons est saturée par application d'un champ de  $\pm 300$  Oe dans l'axe [100]. Les mesures de SR-PES sont ensuite réalisées à la rémanence et à température ambiante.

La fonction de Sherman  $S = 0.12$  a été déterminée par comparaison de la polarisation du Fe(001) avec les résultats rapportés dans la littérature. La résolution en énergie est ajustable et tient compte des réglages de l'optique, de l'analyseur hémisphérique et du détecteur de Mott. Nous l'avons limitée à 150 meV afin de conserver un taux de comptage suffisamment élevé. Tous les spectres sont obtenus en émission normale suivant la direction [001] et sont donc dominés par des transitions entre bandes  $\Delta$ . Toutefois, l'ouverture angulaire du détecteur est finie ( $\Delta\theta = \pm 1.8^\circ$ ), ce qui implique une contribution non nulle de l'émission hors-normale. La résolution en  $k_{//}$  est donnée par l'expression suivante en émission normale [on peut également utiliser les relations (V-22)] :

$$\Delta k_{//} = \left( \frac{2mE_c}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \Delta\theta < \left[ \frac{2m(h\nu)}{\hbar^2} \right]^{\frac{1}{2}} \sin \Delta\theta \quad (V-45)$$

Le tableau Tab. V-4 consigne les valeurs de  $\Delta k_{//}$  pour les trois énergies de photon utilisées. Les valeurs données en unités  $2\pi/a$  sont aussi valables pour les alliages *bcc* Fe-Co et *bcc* Fe-V, dont les paramètres de maille sont très proches de celui du Fe.

	$h\nu = 20$ eV	$h\nu = 40$ eV	$h\nu = 60$ eV
$\Delta k_{//} (\text{\AA}^{-1})$	0.07	0.10	0.13
$\Delta k_{//} (2\pi/a_{Fe})$	3%	5%	6%

<sup>1</sup> Le domaine d'étude de la photoémission résolue en spin ne se limite pas aux matériaux ferromagnétiques. Dans le cas d'un matériau non magnétique, la direction de quantification peut être imposée par le spin des photons : il est alors nécessaire d'utiliser un rayonnement polarisé circulairement. Quelques exemples sont donnés dans la référence [184].

Tab. V-4 – Résolution en  $k_{//}$  pour les différentes énergies de photon utilisées.

Nous avons enfin utilisé un rayonnement polarisé linéairement, alternativement  $s$  ou  $p$ . La polarisation est dans le plan de la surface en polarisation  $s$ , alignée en l'occurrence avec la direction cristallographique  $[010]$ , et n'autorise que les transitions  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$ . L'angle d'incidence étant de  $45^\circ$ , la polarisation possède une composante normale à la surface en polarisation  $p$  et peut donc exciter des transitions  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$  et  $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$ .

## V - 4.2. Fe(001)

Plusieurs études ont été consacrées à l'étude de la surface Fe(001) par le passé, que ce soit par photoémission haute-résolution [179, 186, 187] ou SR-PES [188, 189]. Des travaux concernant la surface Fe(001) oxydée [179, 186], voire avec la reconstruction  $p(1 \times 1)$ -O [190] ont également été publiés. Les travaux les plus récents datent de 2008 et s'intéressent principalement aux états  $\Delta$  sondés par SR-PES. L'étude présentée dans cette section leur étant très similaire, le lecteur pourra trouver des résultats et discussions complémentaires dans cet article de Tong *et al.* [149]. L'interface Fe/MgO(001) a quant à elle été étudiée par plusieurs groupes suite aux résultats de transport polarisé en spin dans les jonctions Fe/MgO/Fe(001) [73, 143, 149, 191-193]. Les premiers travaux ont été menés dès 2003 par Muriel Sicot, alors en thèse au laboratoire [143, 144].

### V - 4.2.1. Observations

Commençons par illustrer les effets de polarisation, qui permettent de déterminer pour chaque pic d'émission la symétrie de l'état initial. Les spectres du Fe(001) pour  $h\nu = 60$  eV en donnent un exemple clair (Fig. V-16). Trois pics sont présents sur le spectre des états majoritaires, respectivement à  $-0.3$  eV,  $-1.2$  eV et  $-2.6$  eV par rapport au niveau de Fermi. Seul le poids spectral du pic à  $-1.2$  eV diminue considérablement en polarisation  $s$  : il correspond donc à un état initial de symétrie  $\Delta_1$ , tandis que les deux autres pics correspondent à des états de symétrie  $\Delta_5$ . On note cependant que le pic à  $-1.2$  eV demeure visible en polarisation  $s$ , ce qui traduit la contribution de l'émission hors-normale. En ce qui concerne les états minoritaires, deux pics sont présents en polarisation  $p$ , à  $-0.4$  eV et  $-3.1$  eV, tandis que seul subsiste en polarisation  $s$  le pic à  $-0.4$  eV. Il s'agit donc d'un état de symétrie  $\Delta_5$ , le pic à  $-3.1$  eV correspondant quant à lui à une transition  $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$ .

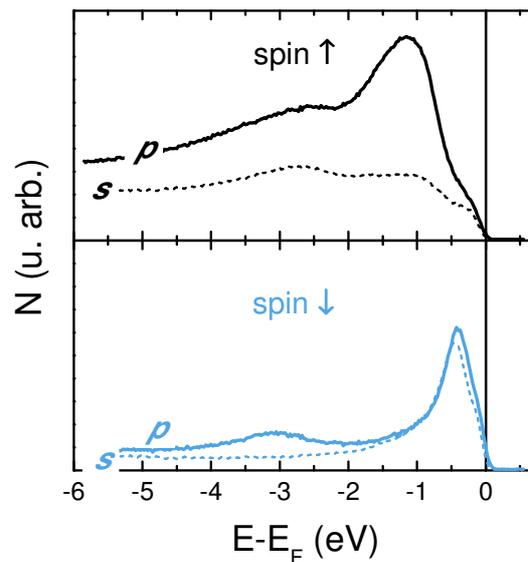


Fig. V-16 – Spectres SR-PES de Fe(001) obtenus en émission normale en polarisations linéaires p et s ( $h\nu = 60$  eV).

La figure Fig. V-17 présente les spectres obtenus pour différentes énergies de photon. Les pics sont identifiés par les lettres A-D pour les majoritaires, E-H pour les minoritaires. Certains d'entre eux sont présents sur plusieurs spectres, à des énergies de liaison parfois différentes. Dans la plupart des cas, l'assignement des transitions en termes de symétries est direct et ne sera pas détaillé. Pour certains pics, l'attribution d'une symétrie précise peut être questionnable et sera discutée plus bas. L'ensemble des observations est consigné dans le tableau Tab. V-5, où les symboles ++, + et 0 signifient respectivement un pic intense, un pic de faible intensité ou l'absence de pic.

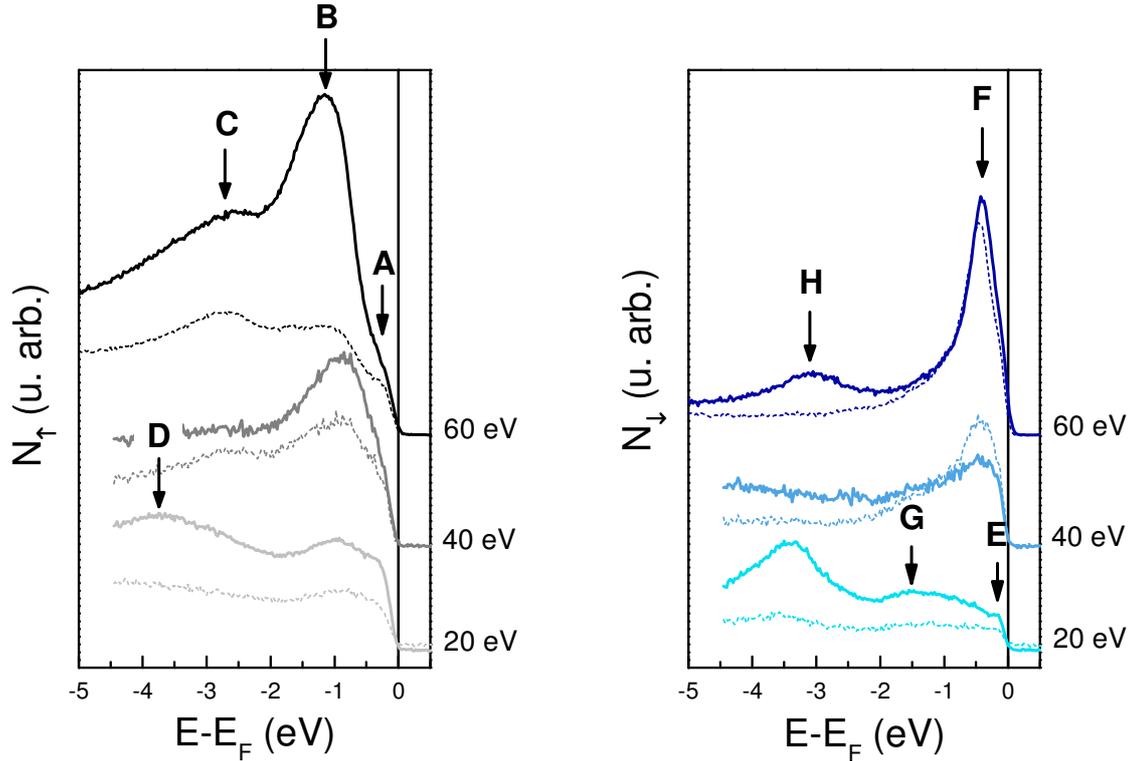


Fig. V-17 – Spectres SR-PES de Fe(001) en émission normale pour trois énergies d'excitation différentes. Traits continus : polarisation p ; traits discontinus : polarisation s.

Pic d'émission	Etat initial	$h\nu = 20$ eV	$h\nu = 40$ eV	$h\nu = 60$ eV
A	$\Delta_5^\uparrow$	++	+	+
B	$\Delta_1^\uparrow$	+	++	++
C	$\Delta_5^\uparrow$	0	+	++
D	$\Delta_1^\uparrow$	++	0	0
E	$\downarrow$ hors-normale	+	0	0
F	$\Delta_5^\downarrow$	+	++	++
G	$\downarrow$ hors-normale	+	+	0
H	$\Delta_1^\downarrow$	++	0	++

Tab. V-5 – Pics d'émission (notés A-H) observés sur les spectres SR-PES de Fe(001) et états initiaux associés. Pour chacune des énergies de photon, l'intensité d'un pic peut être forte (\*\*), modérée (+) ou nulle (0).

#### V - 4.2.2. Transitions de volume $\Delta_{1,5} \rightarrow \Delta_1$

Neuf transitions principales sont observées, que nous attribuons à des transitions de volume  $\Delta_{1,5} \rightarrow \Delta_1$ . Cette supposition peut être vérifiée par comparaison avec le diagramme de bandes du Fe dans la direction  $\Delta$  du réseau réciproque (Fig. V-18) : il s'agit de contrôler que pour une énergie de liaison  $E_i$  et une symétrie  $\Delta_i$  données, une transition directe est permise vers une bande  $\Delta_1$  à l'énergie  $E_f = E_i + h\nu$ . Ce travail de comparaison a notamment été réalisé par Tong *et al.* [149].

Dans le but de simplifier l'analyse quantitative, nous proposons d'utiliser la méthode présentée au § V - 2.4.2, qui rappelons-le, consiste à décrire l'état final par une bande parabolique dont le minimum est situé à l'énergie  $\mu$  sous le niveau de Fermi, soit à l'énergie  $-U_0 = \mu - \Phi$  par rapport au niveau du vide. Dans le cas du Fe(001), le travail de sortie est d'environ 4.6 eV [40]. Turner *et al.* considèrent un potentiel interne  $U_0$  de 9.35 eV [187], Plucinski *et al.* de 10 eV [73]. Nous retiendrons donc un bas de bande  $\mu = -5$  eV ainsi qu'une masse effective égale à celle de l'électron dans le vide. Il faut noter qu'une précision de l'ordre de 1 eV sur  $\mu$  est suffisante compte tenu des énergies de photon élevées. La bande d'équation  $E = \hbar^2 k_{\perp}^2 / 2m - \mu$  est représentée sur la figure Fig. V-18. On remarque au voisinage du niveau de Fermi une forte déviation par rapport aux bandes  $\Delta_1$  calculées, d'une part à cause du décalage d'échange, et d'autre part à cause du caractère prononcé  $d_{z^2}$  des états  $\Delta_1$  à ces énergies. Ces problèmes d'ajustement ont peu d'importance dans notre cas car les états finals ont au minimum des énergies de l'ordre de 20 eV. Le panneau supérieur de la figure Fig. V-18 montre en revanche qu'à haute énergie ce modèle est une approximation correcte des bandes  $\Delta_1$ , bien qu'assez incomplète. Si d'une manière générale un résultat incohérent est obtenu, il s'agit donc de contrôler en premier lieu si l'origine provient de cette approximation. La bande des états finals étant définie, la composante  $k_{\perp}$  d'un état initial se manifestant par un pic d'émission à l'énergie  $E_i$  est donnée par la relation (cf. § V - 2.4.2) :

$$k_{\perp} = \left[ \frac{2m}{\hbar^2} (E_i + h\nu - \mu) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (V-46)$$

Nous obtenons de cette manière un couple  $(E_i, k_{\perp})$  pour chacune des neuf transitions principales, notées + + dans le tableau Tab. V-5. Les résultats sont tracés sur le diagramme de la figure Fig. V-19.

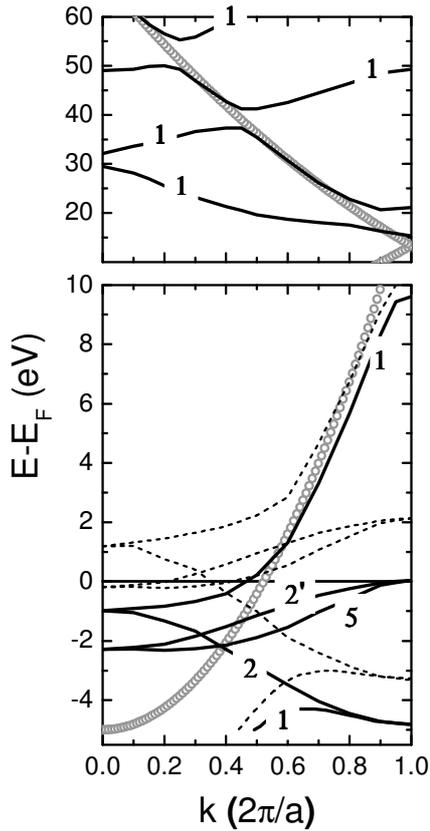


Fig. V-18 – Diagramme de bandes de bcc Fe dans la direction  $\Gamma$ - $\Delta$ -H. Pour les spins majoritaires (lignes continues) la symétrie des bandes est indiquée (1, 2, 2' ou 5). Lignes discontinues : spins minoritaires. A haute énergie, le décalage des bandes est comparable à l'épaisseur des traits. Seules les bandes majoritaires ont été représentées. (D'après [149]).

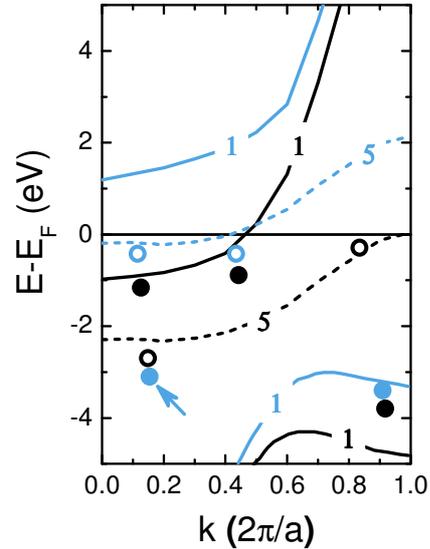


Fig. V-19 – Bandes et états détectés de symétries  $\Delta_1$  (ligne continue/symboles pleins) et  $\Delta_5$  (ligne discontinue/symboles évidés), pour les spins majoritaires (noir) et minoritaires (clair).

L'accord général avec les relations de dispersions calculées est très bon, ce qui inclut également le spin et la symétrie des bandes. Malgré sa simplicité, l'approximation d'une bande finale d'électrons libres produit ici des résultats corrects. De même, le modèle à trois étapes, qui suppose la conservation de  $k_{\perp}$  lors de la transition, permet de rendre compte de la plupart des transitions.

Néanmoins, il demeure que la position du pic H sur le spectre des minoritaires n'est pas totalement justifiable par ces approximations. Ainsi, ce pic est visible pour  $h\nu = 20$  eV car une transition directe est permise. Pour  $h\nu = 40$  eV, ce pic doit être présent vers -5 eV, hors de notre gamme d'énergies. Enfin, il devrait être présent à une énergie de l'ordre de -10 eV pour  $h\nu = 60$  eV. Or nous l'observons clairement à -3.1 eV alors qu'*a priori*, aucune transition directe ne l'autorise. Par conséquent, le calcul du vecteur d'onde donne  $k_{\perp} = 0.16 \times 2\pi/a$ , soit une valeur erronée puisque le point (-3.1 eV,  $0.16 \times 2\pi/a$ ) ne correspond à aucune bande. Ce point est indiqué par une flèche sur la figure Fig. V-19.

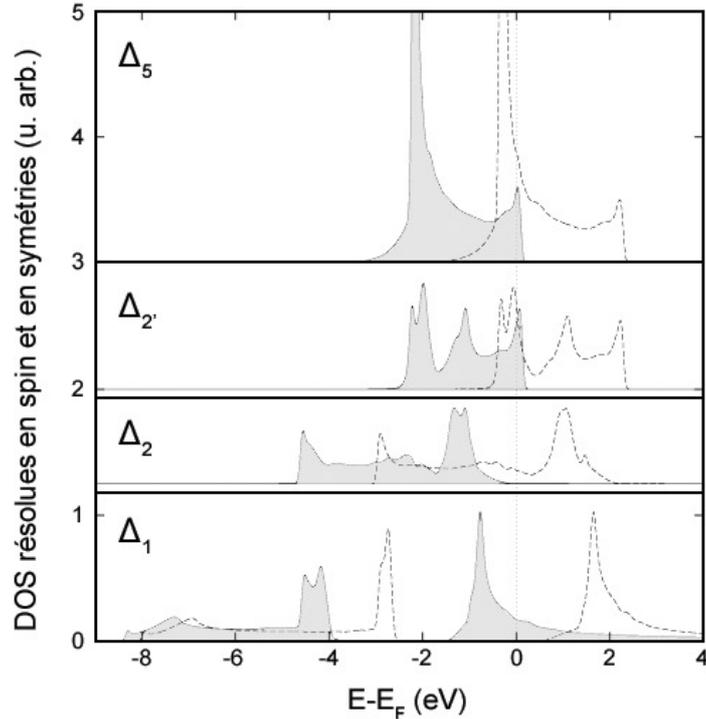


Fig. V-20 – Densités d'états de bcc Fe résolues en spin et en symétries dans la direction  $\Gamma$ - $\Delta$ -H (ligne continue et zones grisées : spin majoritaires, ligne discontinue : spins minoritaires).

On remarque sur la figure Fig. V-20 que les DOS résolues en spin et en symétrie dans la direction  $\Delta$  présentent toutes les caractéristiques des spectres obtenus à 60 eV, *notamment un pic prononcé à -3 eV pour les  $\Delta_1$  minoritaires*. On vérifie par ailleurs que les règles de sélection sont toujours valides puisque les états  $\Delta_2$  et  $\Delta_2'$  ne contribuent pas aux spectres d'émission alors que leurs DOS sont non nulles dans la gamme d'énergies étudiée. Il semble donc que les spectres d'émission reflètent la DOS totale des états occupés  $\Delta_1$  et  $\Delta_5$  plutôt que des transitions directes entre bandes. Nous avons vu au § V - 2.4.3 que ce cas de figure peut survenir lorsque la composante  $k_{\perp}$  du vecteur d'onde est entachée d'une indétermination importante, c'est-à-dire lorsque le libre parcours moyen inélastique est faible. Bien qu'on ne puisse pas l'affirmer avec certitude, cette interprétation suggère que dans le cas du Fe, le modèle à trois étapes n'est pas suffisant lorsque l'énergie de photon atteint 60 eV. Ainsi pour des énergies inférieures,  $\Delta k_{\perp}$  est faible : il contribue à l'élargissement des pics d'émission, mais n'affecte pas leur position. Pour  $h\nu = 60$  eV, ce qui correspond au minimum du libre parcours moyen (Fig. V-3),  $\Delta k_{\perp}$  serait suffisamment élevé pour que ses effets ne soient plus négligeables, en particulier le déplacement en énergie des pics. Ce raisonnement peut également s'appliquer au pic A dans le spectre des états majoritaires, qui ne devrait pas être visible à 60 eV mais qui correspond bien à un pic dans la DOS des états  $\Delta_5$ .

#### V - 4.2.3. Emission hors-normale

Si l'indétermination  $\Delta k_{\perp}$  fournit une interprétation possible aux positions des pics A et H, les transitions secondaires notées + dans le tableau Tab. V-5 proviennent pour la plupart de l'émission hors-normale. Comme nous l'avons remarqué plus haut, ceci est visible si l'on examine le pic B pour  $h\nu = 60$  eV : sa contribution est observée en polarisation  $s$  alors que les transitions  $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$  sont interdites. Ceci traduit le fait que dans une direction quelconque du réseau réciproque, les états électroniques sont totalement mélangés de sorte que les règles de

sélection ne s'appliquent plus. Seuls les états émis dans un plan miroir de la surface ont une parité bien définie et observent les règles de sélection (à ce titre, la direction [001] est un cas particulier puisqu'il s'agit de l'intersection de tous les plans miroirs du réseau de surface). Ainsi, les pics secondaires peuvent être assimilés à des transitions entre états  $\Delta$  obéissant à des règles de sélection assouplies.

Les pics E et G ont tous deux pour origine la contribution de l'émission hors-normale. Nos résultats confirment cette interprétation avancée par Tong *et al.* [149]. Les spectres publiés par ces derniers sont représentés sur la figure Fig. V-22 pour des énergies de photon de l'ordre de 20 eV. On remarque une nette différence avec nos résultats : les pics E et G ont une intensité beaucoup plus élevée, au point de masquer le pic H qui n'est quasiment pas résolu.

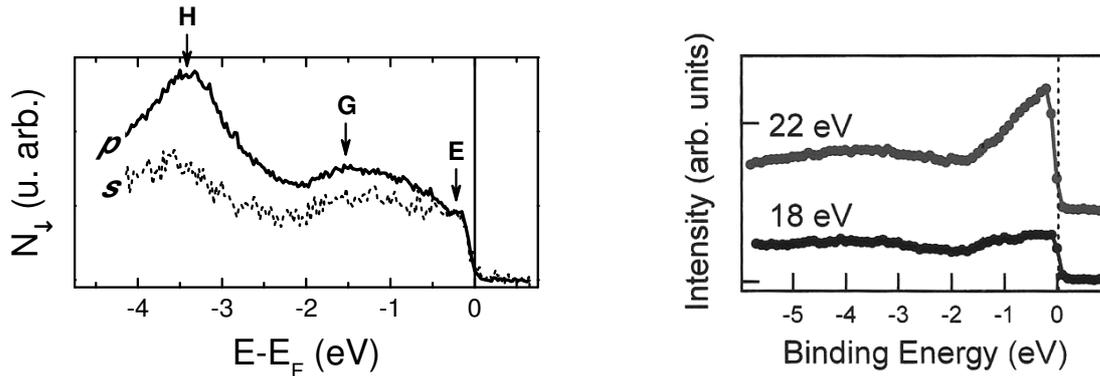


Fig. V-21 – Spectres des états minoritaires de Fe(001) en polarisations linéaires  $s$  et  $p$  pour  $h\nu = 20$  eV.

Fig. V-22 – Spectres des états minoritaires de Fe(001) en polarisation  $p$  pour  $h\nu = 18$  eV et  $h\nu = 20$  eV mesurés par Tong *et al.* [149].

La principale différence entre nos mesures et celles de Tong *et al.* est la résolution angulaire de l'analyseur, de  $\pm 6^\circ$  dans le second cas. Par conséquent, les spectres de la figure Fig. V-22 intègrent la contribution des états initiaux sur 10% de la zone de Brillouin. Le fait que l'intensité des pics E et G varie fortement avec l'ouverture angulaire confirme donc que leur composante  $k_{\parallel}$  est non nulle.

Tong *et al.* assignent une transition de volume au pic G, et interprètent le pic E par une transition impliquant un état de surface du Fe(001). Il s'agit en l'occurrence de l'état de surface supposé se manifester dans les conductances des jonctions tunnel Fe/MgO/Fe(001) [63]. Dans la direction  $\Delta$ , ou plus précisément au point  $\bar{\Gamma}$  du réseau de surface, cet état est inoccupé et ne devrait pas contribuer à la photoémission. Toutefois, il disperse fortement au voisinage du point  $\bar{\Gamma}$  et se situe sous le niveau de Fermi dans la majeure partie de la zone de Brillouin, en particulier dans la direction  $\bar{\Gamma} - \bar{\Delta} - \bar{X}$ . Cette dispersion est visible sur la figure Fig. V-23. Nos mesures sont consistantes avec l'interprétation de Tong *et al.*, la faible intensité du pic observé étant due au fait que seulement 3% de la zone de Brillouin sont sondés dans notre cas.

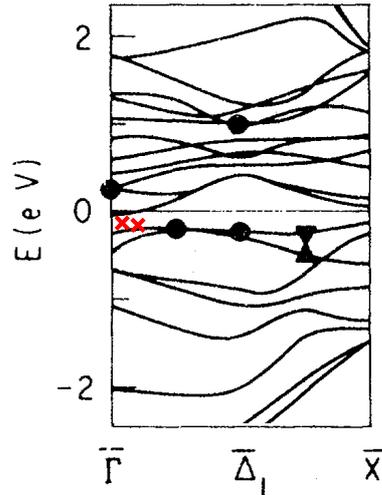


Fig. V-23 – Structure électronique de bcc Fe dans la direction  $\bar{\Gamma}-\bar{\Delta}_1-\bar{X}$  du réseau réciproque de surface [44]. Les symboles noirs dénotent des états de surface. Les croix sont une estimation des points mesurés dans ce travail et par Tong et al. [149].

#### V - 4.2.4. Polarisation en spin

La figure Fig. V-24 réunit les polarisations en spin mesurées aux différentes énergies de photon et pour chacune des polarisations  $s$  et  $p$ . L'allure des courbes reflète l'importance relative des multiples transitions que nous avons décrites. En particulier, la polarisation est généralement positive (60% au maximum) aux énergies de liaison élevées car peu d'états minoritaires participent à la photoémission. En revanche, la polarisation s'inverse au voisinage du niveau de Fermi car les états  $\Delta_5$  minoritaires contribuent fortement à ces énergies.

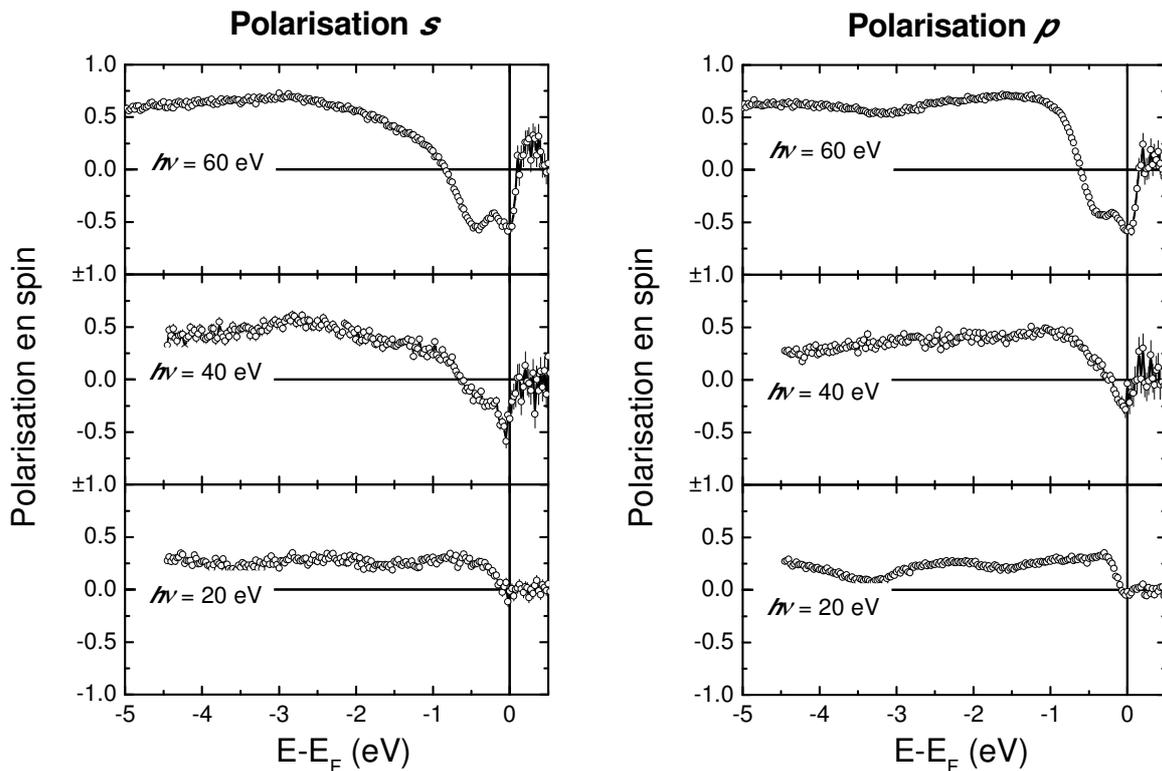


Fig. V-24 – Polarisation en spin de Fe(001) mesurée en émission normale.

### V - 4.3. Fe-Co(001)

#### V - 4.3.1. L'alliage Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>(001)

Les spectres résolus en spin pour l'alliage Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub> sont représentés sur la figure Fig. V-25, les transitions observées énumérées dans le tableau Tab. V-6. La comparaison des spectres en polarisation *s* et *p* indique que ces transitions sont similaires à celles observées dans le cas du Fe. Par conséquent, les notations A-H conservent ici leur signification.

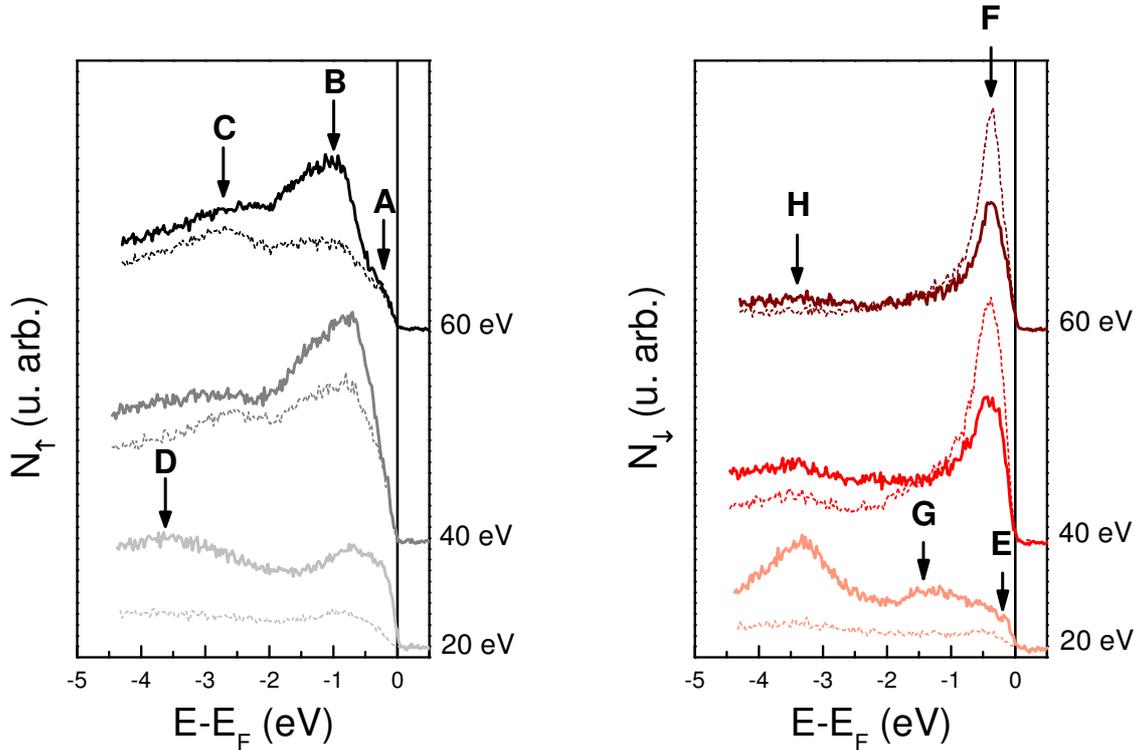


Fig. V-25 – Spectres SR-PES de Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>(001) en émission normale pour trois énergies d'excitation différentes. Traits continus : polarisation *p* ; traits discontinus : polarisation *s*.

Pic d'émission	Etat initial	$h\nu = 20$ eV	$h\nu = 40$ eV	$h\nu = 60$ eV
A	$\Delta_5^\uparrow$	++	+	+
B	$\Delta_1^\uparrow$	+	++	++
C	$\Delta_5^\uparrow$	0	+	++
D	$\Delta_1^\uparrow$	++	0	0
E	$\downarrow$ hors-normale	+	0	0
F	$\Delta_5^\downarrow$	+	++	++
G	$\downarrow$ hors-normale	+	+	0
H	$\Delta_1^\downarrow$	++	+	+

Tab. V-6 – Pics d'émission (notés A-H) observés sur les spectres SR-PES de Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>(001) et états initiaux associés. Pour chacune des énergies de photon, l'intensité d'un pic peut être forte (++) , modérée (+) ou nulle (0).

La symétrie des états initiaux n'est pas la seule similitude avec les résultats obtenus sur Fe(001) : la position en énergie des pics est également comparable. On s'aperçoit par conséquent que les points sondés dans la structure de bande se superposent à ceux du Fe (Fig. V-26). Pour ce traitement, nous avons considéré une largeur de bande  $\mu = -5.25$  eV et un paramètre de maille  $a = 2.855$  Å (nous supposons que les alliages obéissent à une loi de Vegard, avec  $a_{Fe} = 2.867$  Å et  $a_{Co} = 2.819$  Å).

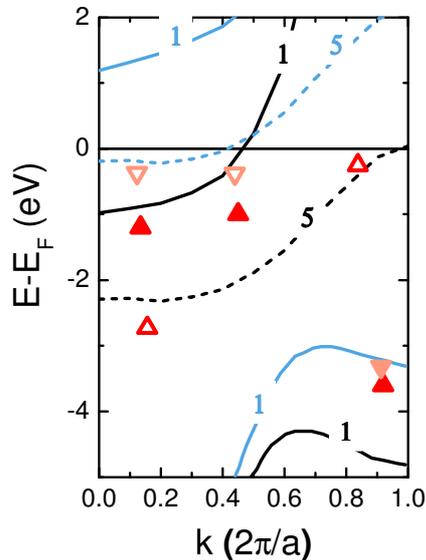


Fig. V-26 – Bandes du bcc Fe (lignes) et états détectés de  $Fe_{0.75}Co_{0.25}$  (symboles) de spin majoritaire ( $\blacktriangle$ ) et minoritaire ( $\blacktriangledown$ ). Les symboles pleins représentent la symétrie  $\Delta_1$ , les symboles évidés la symétrie  $\Delta_5$ . Le diagramme de bandes est extrait de [149].

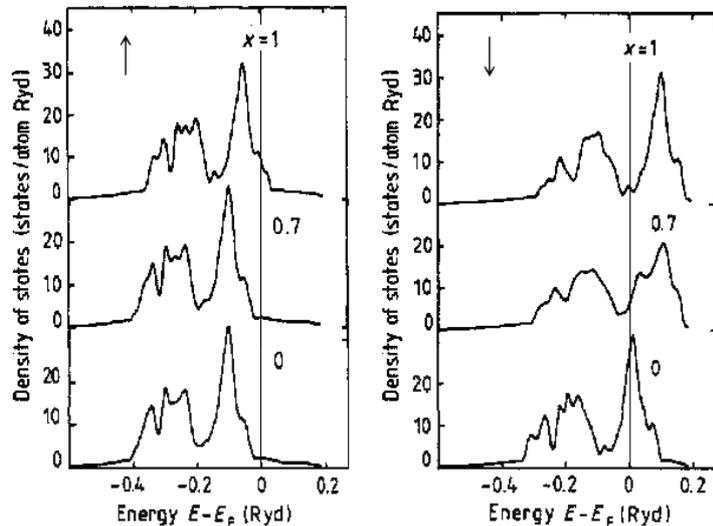


Fig. V-27 – Densités d'états des alliages bcc  $Fe_xCo_{1-x}$  pour les spins majoritaires (à gauche) et minoritaires (à droite). (Calcul CPA d'après [153]).

En examinant les spectres plus en détail, nous remarquons cependant deux différences avec Fe(001). La première est la faible intensité du pic H pour  $h\nu = 60$  eV. Nous avons vu plus haut qu'à cette énergie, le pic H doit refléter la DOS partielle des états  $\Delta_1$  minoritaires. Nous ne disposons pas actuellement des calculs de DOS résolues en symétries pour cet alliage, mais il est probable qu'ils puissent justifier cette observation. En l'occurrence, nous pouvons nous attendre à ce que les bandes minoritaires soient élargies sous l'effet du désordre chimique, la DOS et les pics d'émission associés étant par conséquent plus diffus.

La seconde différence se remarque sur les spectres des états majoritaires : le pic B relatif à des transitions  $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$  présente une asymétrie prononcée dans le cas du  $Fe_{0.75}Co_{0.25}$  et s'étend vers les énergies de liaison élevées (en valeur absolue). Cela traduit un léger décalage des bandes majoritaires, ou en d'autres termes, l'élévation du niveau de Fermi. Il est aussi important de constater que cette caractéristique n'apparaît pas dans les spectres des états minoritaires, ce qui est en accord avec les discussions du IV. Pour rappel, la DOS du bcc Fe, du bcc Co et de l'alliage bcc  $Fe_{0.7}Co_{0.3}$  sont représentées sur la figure Fig. V-27. Ainsi aux faibles concentrations en Co, les états majoritaires se peuplent graduellement tandis que le niveau de Fermi est bloqué dans une déplétion de la DOS pour les états minoritaires. Ce comportement semble s'appliquer aux bandes  $\Delta$  en particulier.

La figure Fig. V-28 résume enfin les polarisations en spin mesurées, qui globalement présentent des allures comparables à celles du Fe.

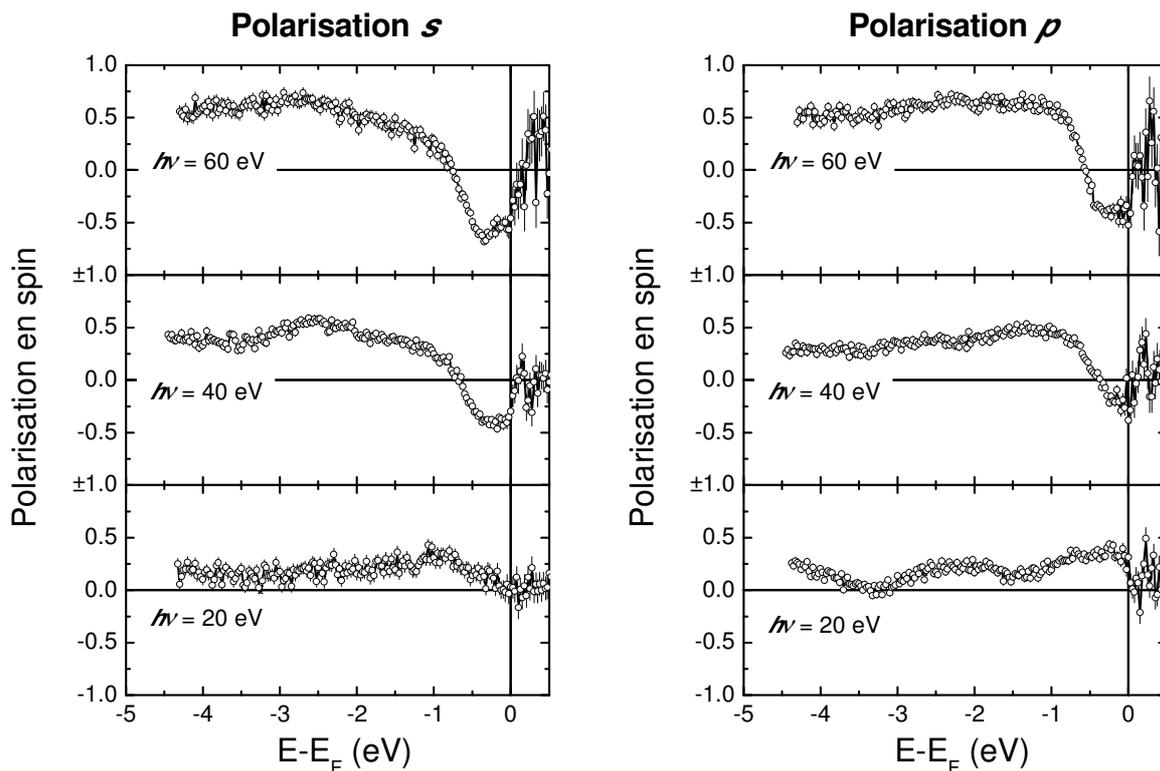


Fig. V-28 – Polarisation en spin de  $Fe_{0.75}Co_{0.25}(001)$  mesurée en émission normale.

#### V - 4.3.2. L'alliage $Fe_{0.5}Co_{0.5}(001)$

Le cas de l'alliage  $Fe_{0.5}Co_{0.5}$  est plus complexe. De nombreuses transitions sont identiques à celles de Fe et de  $Fe_{0.75}Co_{0.25}$ , mais largement décalées en énergie. On note par ailleurs la disparition du pic D ainsi que l'apparition des pics I et J (Fig. V-29 et Tab. V-7).

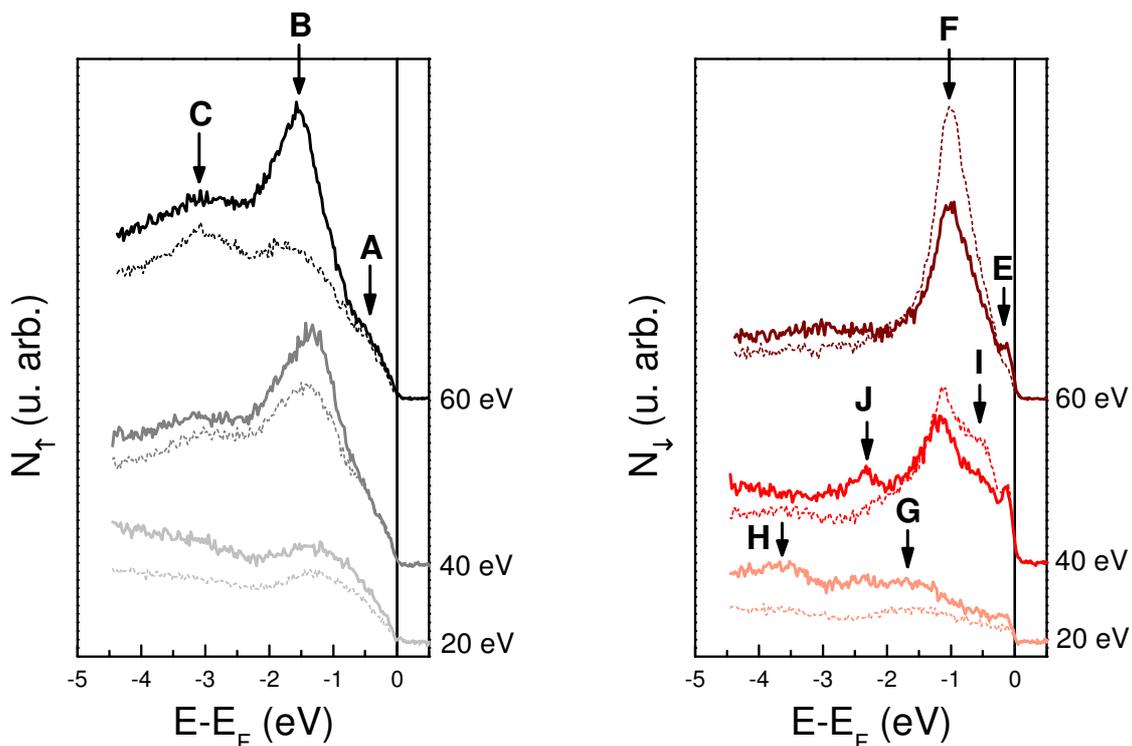
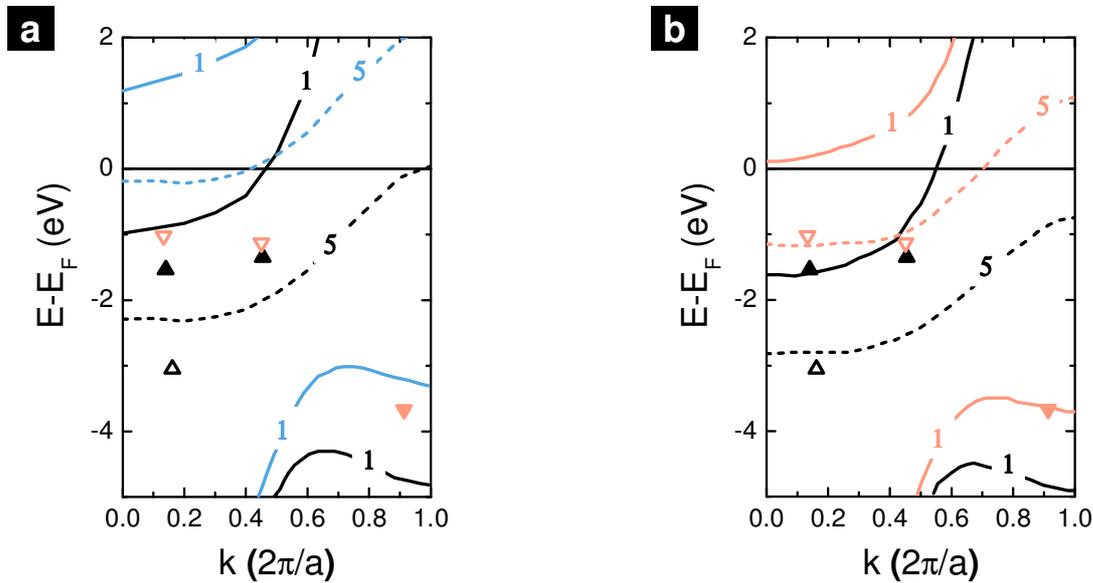


Fig. V-29 – Spectres SR-PES de  $Fe_{0.5}Co_{0.5}(001)$  en émission normale pour trois énergies d'excitation différentes. Traits continus : polarisation  $p$  ; traits discontinus : polarisation  $s$ .

Pic d'émission	Etat initial	$h\nu = 20$ eV	$h\nu = 40$ eV	$h\nu = 60$ eV
A	$\Delta_5^\uparrow$	+	+	+
B	$\Delta_1^\uparrow$	+	++	++
C	$\Delta_5^\uparrow$	0	+	++
E	état de surface $\Delta_1^\downarrow$	++	++	++
F	$\Delta_5^\downarrow$	0	++	++
G	$\downarrow$ hors-normale	+	0	0
H	$\Delta_1^\downarrow$	++	0	+
I	$\Delta_5^\downarrow$	0	++	0
J	$\Delta_1^\downarrow$	+	++	0

Tab. V-7 – Pics d'émission (notés A-J) observés sur les spectres SR-PES de  $Fe_{0.5}Co_{0.5}(001)$  et états initiaux associés. Pour chacune des énergies de photon, l'intensité d'un pic peut être forte (++), modérée (+) ou nulle (0).

Examinons tout d'abord les transitions A, B, C, F et H, identifiées comme transitions de volume entre bandes  $\Delta$ . Nous appliquons la méthode utilisée jusqu'ici, en posant  $\mu = -5.5$  eV et  $a = 2.843$  Å. Les points obtenus sont représentés sur les diagrammes de bandes du Fe et du  $bcc$  Co (Fig. V-30). L'accord entre les points expérimentaux et les dispersions calculées est nettement meilleur si l'on considère les bandes du Co plutôt que celles du Fe<sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Les relations de dispersion sont similaires pour les deux matériaux. Ceci provient simplement du fait que la structure est  $bcc$  dans les deux cas. En revanche, les bandes sont décalées en énergie de 1 eV, ce qui justifie d'ailleurs les valeurs que nous avons utilisées pour la largeur de bande  $\mu$ . Le décalage d'échange est de 2.1 eV pour le Fe et de 1.8 eV pour le Co.

Fig. V-30 – Bandes et états détectés de symétries  $\Delta_1$  (trait continu/symboles pleins) et  $\Delta_5$  (trait discontinu/symboles évidés), pour les spins majoritaires (noir,  $\blacktriangle$ ) et minoritaires (clair,  $\blacktriangledown$ ). Les points de mesure correspondent à l'alliage  $Fe_{0.5}Co_{0.5}$ . (a) Diagramme de bandes de bcc Fe (d'après [149]). (b) Diagramme de bandes de bcc Co (d'après [194]).

Il n'est pas surprenant que pour les spins majoritaires, l'accord avec les bandes du Co soit très correct. En effet, la DOS majoritaire des alliages est totalement peuplée pour des concentrations en Co supérieures à 30% (Fig. V-31), la conséquence étant que la position du niveau de Fermi est fixe dans cette gamme de concentrations. Nos mesures indiquent que cette situation est valable pour les bandes  $\Delta_1^\uparrow$  en particulier. La disparition du pic D est liée au fait que les pics majoritaires sont repoussés aux énergies de liaisons plus élevées. On peut néanmoins deviner sa contribution pour  $h\nu = 20$  eV.

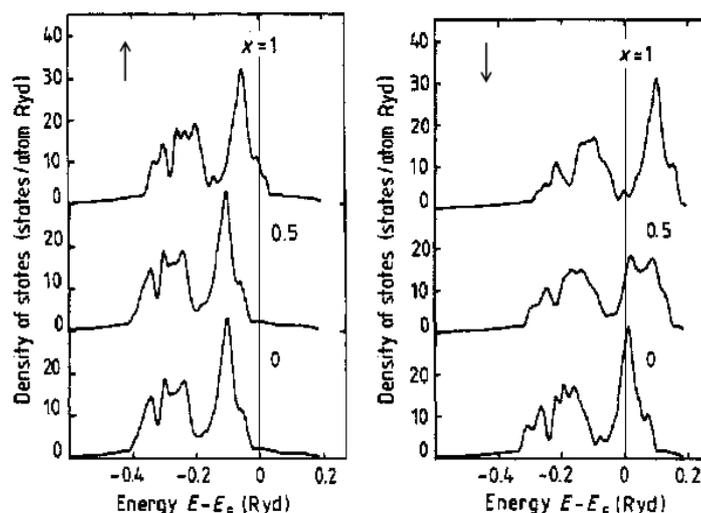


Fig. V-31 – Densités d'états des alliages désordonnés bcc  $Fe_xCo_{1-x}$  pour les spins majoritaires (à gauche) et minoritaires (à droite). (Calcul CPA d'après [153]).

Comme la DOS minoritaire des alliages ne suit pas le même comportement que la DOS majoritaire, il est plus étonnant que la structure de bandes du Co soit une approximation correcte pour les transitions F et H impliquant des états minoritaires. Il convient toutefois de remarquer que les spectres minoritaires sont caractérisés par les pics supplémentaires I et J. Le pic I est présent pour les deux polarisations  $s$  et  $p$  : il correspond donc à une transition  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$ . Par conséquent, les pics F et I sont de même nature et sont l'expression d'un même pic dédoublé. L'existence de bandes doubles dans les alliages a été discutée dans le chapitre précédent. Celles-ci apparaissent lorsque l'hybridation entre les états électroniques des constituants individuels est faible, ce qui est en l'occurrence le cas des états minoritaires dans les alliages Fe-Co. Cela apparaît très clairement sur les DOS de la figure Fig. V-31. Localement cependant, les DOS sont différentes sur les sites de Fe et les sites de Co (Fig. V-32).

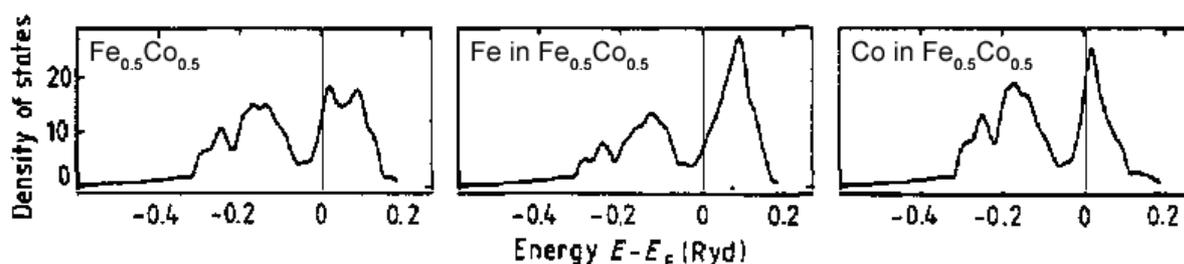


Fig. V-32 – A gauche : densité d'états minoritaires de l'alliage désordonné bcc  $Fe_{0.5}Co_{0.5}$ . Au centre et à droite : LDOS sur les sites de Fe et de Co, respectivement. (Calcul CPA d'après [153]).

Comme l'état  $\Delta_5$  correspondant au pic F est en accord avec la structure de bandes du Co, il s'agit très probablement d'un état localisé sur les sites de Co. Le pic I est situé exactement à l'énergie du pic F du Fe (cf. Fig. V-17) : il correspond donc à l'excitation d'un état  $\Delta_5$  localisé principalement sur les sites de Fe. Tong *et al.* ont étudié la surface du bcc Co(001) par SR-PES [194] et n'observent pas ce dédoublement de pic, qui est bien par conséquent une propriété de l'alliage. Pour y avoir accès expérimentalement, il est nécessaire que la résolution en énergie soit suffisamment élevée, mais également que des transitions précises soient mesurées, c'est-à-dire que la composante  $k_{\perp}$  doit être relativement bien conservée lors de la transition. C'est le cas pour des énergies de photon modérées, le modèle à trois étapes étant alors approprié pour décrire les processus de photoémission. En revanche, l'indétermination de  $k_{\perp}$  étant grande pour  $h\nu = 60$  eV, il n'est pas possible d'observer ces détails fins. On ne mesure alors qu'un seul pic de largeur importante, qui reflète la DOS  $\Delta_5$  totale.

Le pic J n'est présent quant à lui qu'en polarisation  $p$ . On serait tenté de l'attribuer à un état initial  $\Delta_1$ , mais aucun état  $\Delta_1$  n'est présent à cette énergie dans les structures de bandes du Fe et du Co. Il provient donc soit d'un état de surface, soit de l'émission hors-normale. S'il s'agit d'un état de surface *au point*  $\bar{\Gamma}$  (analogue à la direction  $\Delta$  du massif), il devrait être observé à la même énergie pour  $h\nu = 60$  eV, ce qui n'est pas le cas. Selon toute vraisemblance, il provient donc d'un état  $k_{\parallel} \neq 0$ , pair dans un plan miroir du réseau de surface (ce qui d'ailleurs n'est pas incompatible avec un état de surface). Ceci pourrait être vérifié par des mesures en émission hors-normale.

Discutons enfin la nature du pic E, que nous avons attribué dans le cas du Fe à l'émission *hors-normale* d'un état de surface au *voisinage* du point  $\bar{\Gamma}$ . Dans le cas du  $Fe_{0.5}Co_{0.5}$ , cette interprétation n'est pas aussi directe. En effet, on remarque sur la figure Fig. V-31 que la DOS minoritaire au voisinage du niveau de Fermi augmente avec la concentration de Co et pourrait contribuer à nos spectres d'émission. Plusieurs observations indiquent qu'il peut s'agir ici encore de l'état de surface. Premièrement, le pic E est particulièrement fin, ce qui est caractéristique des états de surface et lié à leur absence de dispersion en  $k_{\perp}$ . On vérifie ceci en remarquant que le pic est présent à la même énergie (-0.2 eV) pour les trois longueurs d'onde utilisées. Il correspond donc à une bande plate sur la gamme  $0.12 \times 2\pi/a \leq k_{\perp} \leq 0.83 \times 2\pi/a$ , alors qu'aucune bande de volume ne présente cette propriété. On peut enfin s'assurer qu'il s'agit d'un état pair (présent uniquement en polarisation  $p$ ), en accord avec les prédictions pour l'état de surface des métaux bcc [30, 195]. La différence notable avec les mesures sur Fe(001) est que le pic E est ici très marqué à toutes les énergies de photon, *ce qui suggère que l'état de surface est présent dans les états occupés au point*  $\bar{\Gamma}$  (il est alors de symétrie  $\Delta_1$ ), et qu'il suit par conséquent la même tendance que les états de volume par ajout de Co (élévation du niveau de Fermi). Une confirmation par le calcul est tout de même désirable. Alternativement, le pic E peut être interprété comme une contribution de la bande  $\Delta_1$  minoritaire tronquée à l'énergie de Fermi, ce qui expliquerait la très faible largeur du pic. Des mesures de photoémission en émission hors normale pourraient permettre d'étudier la dispersion des états correspondants et de conclure sur leur nature. L'utilisation d'une technique complémentaire comme la spectroscopie tunnel est également envisageable. Il est important de remarquer que cette contribution minoritaire au niveau de Fermi implique que les états de symétrie  $\Delta_1$  ne sont pas totalement polarisés en spin dans l'alliage équimolaire. Il s'agit probablement de la raison pour laquelle la TMR obtenue avec cet alliage est peu différente de celle des jonctions Fe/MgO/Fe.

Enfin, les polarisations en spin sont données sur la figure Fig. V-33. Les états mis en jeu en photoémission étant globalement identiques pour Fe, Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub> et Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>, nous observons toujours la même allure : une polarisation négative près du niveau de Fermi, positive et relativement constante aux énergies de liaison élevées. Seuls les spectres obtenus avec  $h\nu = 20\text{ eV}$  ne présentent pas d'inversion de polarisation car les états  $\Delta_5$  minoritaires ne sont pas sondés. Par rapport au Fe, la polarisation maximale diminue d'environ 10% pour 50% de Co.

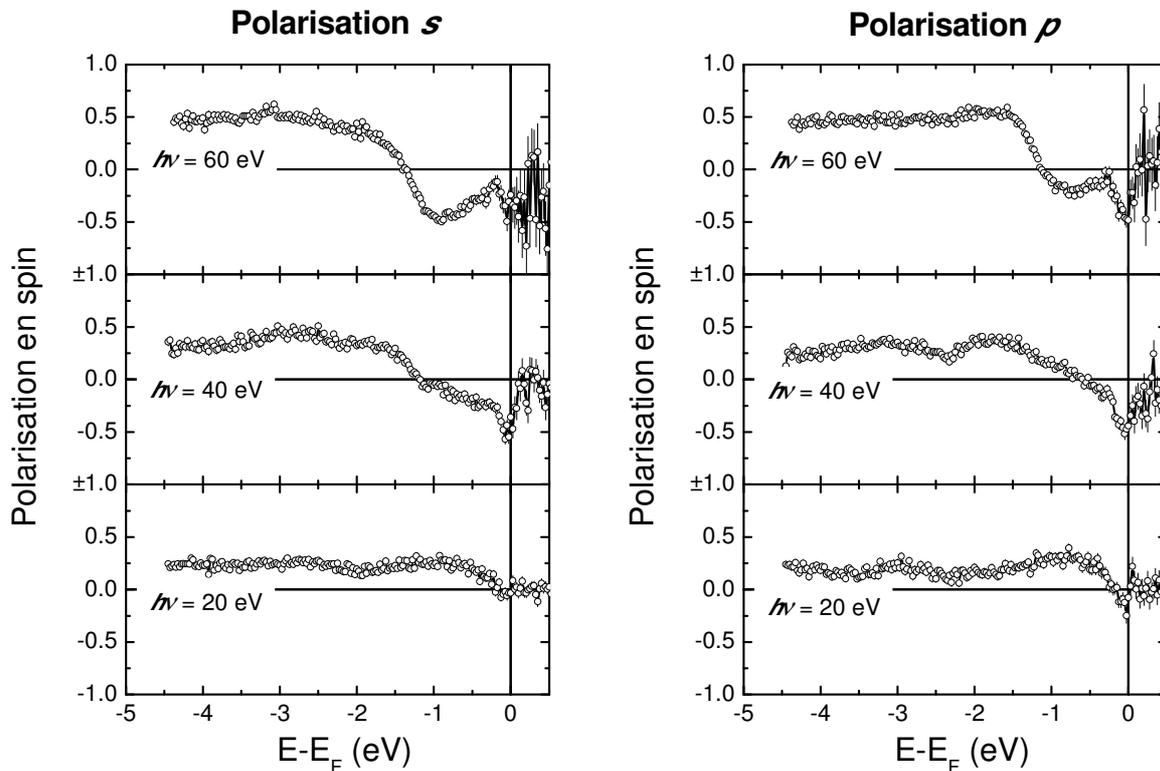


Fig. V-33 – Polarisation en spin de Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>(001) mesurée en émission normale.

#### V - 4.4. Interface avec MgO

Tous les mesures présentées par la suite ont été réalisées avec un rayonnement de 60 eV polarisé  $p$ , de façon à ce que les transitions  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$  et  $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$  soient toutes deux permises. Pour tous les échantillons, la couverture de MgO est de  $2.5 \pm 0.5$  MC. L'exemple du système Fe/MgO est donné sur la figure Fig. V-34. La principale différence avec les spectres obtenus sur la surface libre est un pic intense centré approximativement à  $-5.2$  eV, caractéristique des niveaux O  $2p$  et Mg  $1s$  du MgO. Ce pic reflète donc les états de valence de l'isolant. Il ne présente pas de polarisation, signe selon Plucinski *et al.* de l'absence d'oxydation à l'interface [73]. En effet, il a été prédit que de l'oxygène hybridé avec le Fe porte un moment de  $0.19 \mu_B$ , ce qui devrait se traduire par un dédoublement du pic sur les spectres résolus en spin. La gamme d'environ 4 eV sous le niveau de Fermi correspond quant à elle à la bande interdite du MgO, fenêtre dans laquelle seul le Fe possède des états occupés. On remarque cependant que le large pic du MgO s'étend dans cette zone, probablement parce que le MgO ne forme une bande interdite stable que vers 2-3 MC d'épaisseur [40, 196].

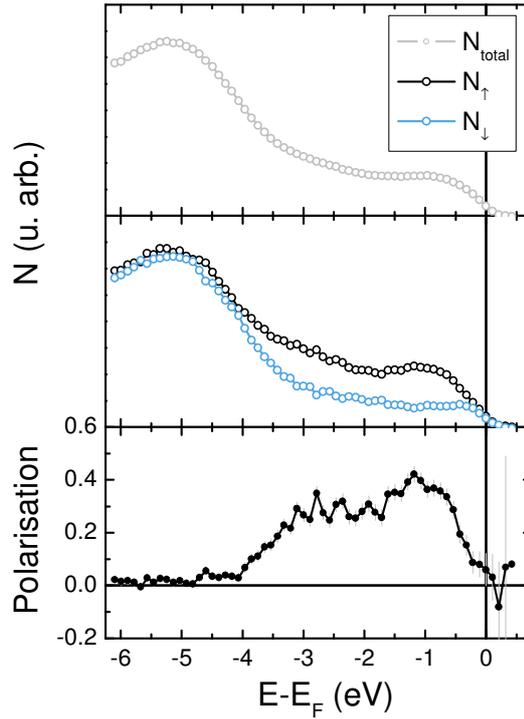


Fig. V-34 – Spectres SR-PES et polarisation de Fe/MgO(2.5 MC) mesurés en émission normale (polarisation  $p$ ,  $h\nu = 60$  eV).

Notre choix de 60 eV pour l'énergie de photon répond à deux contraintes. Comme l'objectif est ici d'étudier les états du Fe ou des alliages, le signal provenant des états O  $2p$  doit être limité. Il s'agit donc d'utiliser une énergie d'excitation pour laquelle la section efficace de photoionisation de l'oxygène est faible par rapport à celle du Fe. Cette condition est réalisée à haute énergie (Fig. V-35). Il est cependant nécessaire de maximiser le signal en entrée du détecteur de Mott pour s'assurer d'un signal élevé. La section efficace du Fe atteignant un maximum vers 45 eV, une énergie de 60 eV représente ainsi un compromis valable.

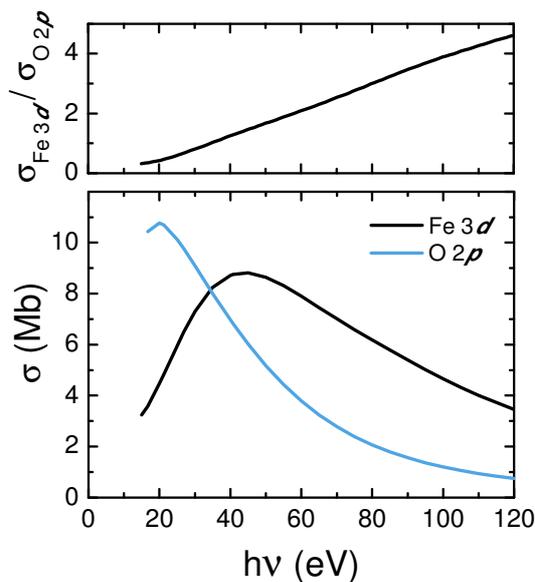


Fig. V-35 – Sections efficaces de photoionisation des niveaux Fe 3d (noir) et O 2p (clair) exprimées en Méga-barn (1 barn  $\equiv 10^{-28} \text{ m}^2$ ). (D'après [197]).

D'une manière générale, l'émission des états du Fe est fortement atténuée. L'examen des spectres obtenus sur les échantillons Fe-Co/MgO conduit à un constat identique. Nous retrouvons sur ces spectres les principales caractéristiques des surfaces libres : les pics B ( $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$ ) et C ( $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$ ) pour les spins majoritaires, ainsi que le pic F ( $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$ ) pour les minoritaires. L'élévation du niveau de Fermi avec l'ajout de Co apparaît ici clairement.

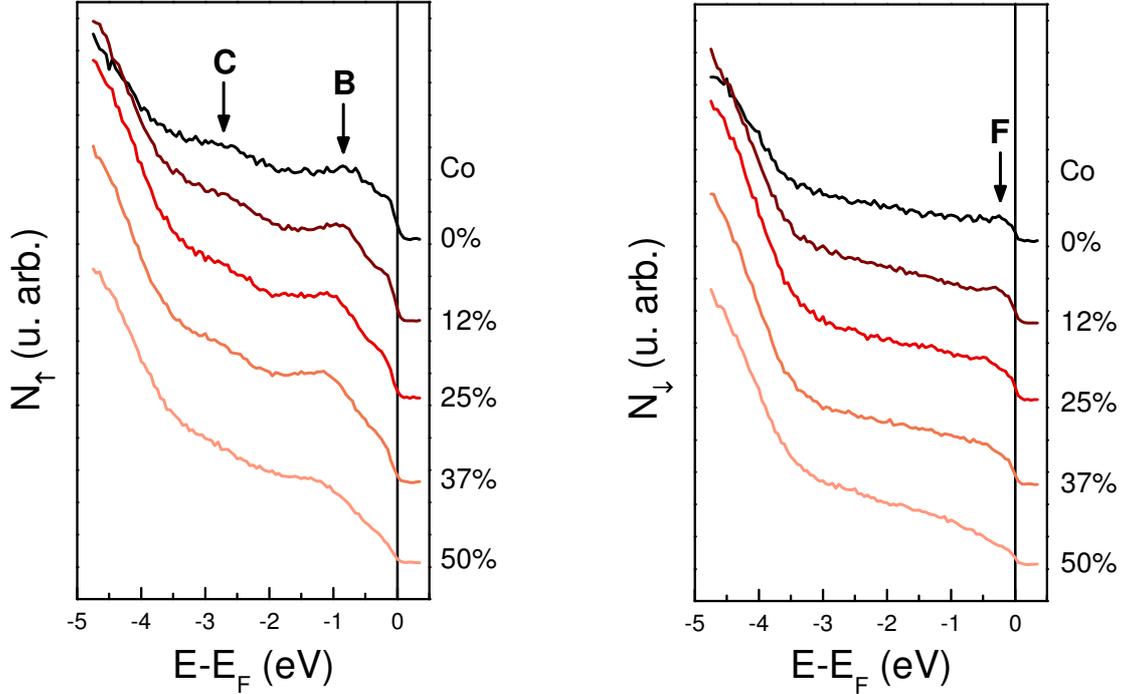


Fig. V-36 – Spectres résolus en spin des alliages Fe-Co(001) recouverts par 2.5 MC de MgO (émission normale, polarisation p,  $h\nu = 60 \text{ eV}$ ).

Les détails fins apparaissent davantage sur les spectres des états majoritaires que sur ceux des minoritaires, ce qui suggère que l'atténuation par le MgO dépend du spin. Il est cependant possible que cette observation soit un artefact dû à la contribution non nulle du pic O 2p jusqu'au voisinage du niveau de Fermi. Si un offset identique s'ajoute aux spectres, celui des minoritaires doit paraître plus atténué, puisque son intensité est généralement inférieure à celle du spectre des majoritaires. L'évolution des polarisations permet de lever cette incertitude. En effet, nous avons vu précédemment que la relation (V-40) donne la polarisation  $P$  mesurée en présence d'un offset  $\beta$  :

$$P = \frac{1}{S} \times \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2 + 2\beta} \quad (\text{V-40})$$

L'offset diminue systématiquement la polarisation (en valeur absolue), mais ne peut pas inverser son signe. Or comme le montre la figure Fig. V-37, la polarisation du Fe au voisinage du niveau de Fermi devient positive lorsqu'il est recouvert de MgO. Cela ne peut s'expliquer que par une atténuation dépendant du spin. Le même raisonnement pourrait être tenu pour les alliages Fe-Co, mais la polarisation n'est pas altérée au point de s'inverser (Fig. V-37 et Fig. V-38).

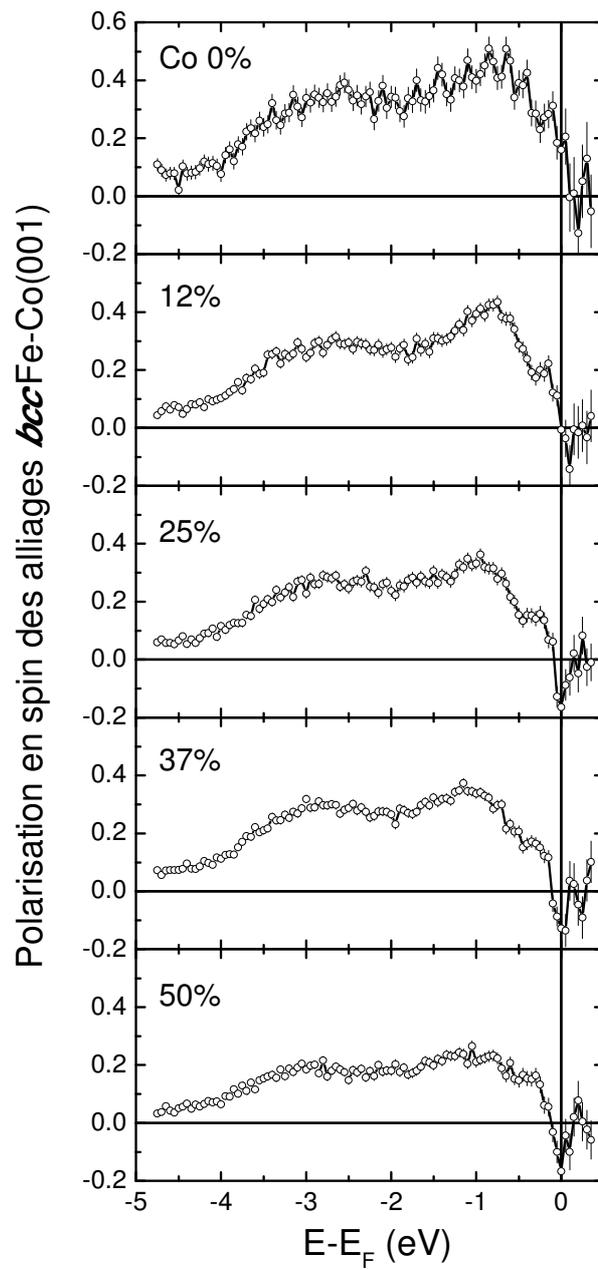


Fig. V-37 – Polarisation en spin des alliages Fe-Co(001) recouverts par 2.5 MC de MgO (émission normale, polarisation p,  $h\nu = 60$  eV).

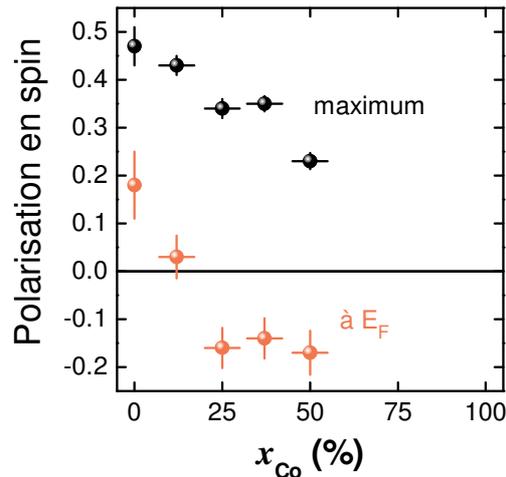


Fig. V-38 – Polarisation en spin des alliages Fe-Co(001) recouverts par 2.5 MC de MgO (émission normale, polarisation p,  $h\nu = 60$  eV). Sont tracés le maximum de polarisation (mesuré vers -1 eV) et la valeur au niveau de Fermi.

Ces observations sont en parfait accord avec les études antérieures obtenues sur Fe/MgO(001). Pour expliquer cet effet, Plucinski *et al.* évoquent la présence éventuelle de défauts dans le MgO, à cause notamment du désaccord paramétrique [73]. D'autres origines possibles ont été proposées [149, 191]. Premièrement, il se pourrait que le MgO perturbe les états de volume du Fe au voisinage de la surface, et ce différemment selon le spin. Des effets de diffusion dans le MgO et à l'interface devraient également affecter différemment les temps de vie et les intensités d'émission. Ceci pourrait provenir en partie du fait que les bandes finales sont (faiblement) polarisées dans le Fe et les alliages, mais pas dans le MgO ; le raccordement pourrait donc être différent à l'interface pour les deux directions de spin. Enfin, l'oxydation du Fe à l'interface a été envisagée, le FeO ayant la particularité intéressante de pouvoir justifier la plupart des résultats surprenants obtenus sur ce système.

Des calculs de photoémission en une étape (calculs LEED) sont nécessaires pour prendre en compte tous ces phénomènes et déterminer celui dont l'effet prédomine. *Nous voudrions cependant remarquer que l'influence du MgO semble être une atténuation des pics en fonction de la symétrie plutôt que du spin des états excités.* Nos mesures ne permettent pas de le mettre en évidence car les spectres majoritaires sont dominés par une transition  $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$ , tandis que les spectres minoritaires le sont par une transition  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$ . En revanche, un résultat éloquent concernant l'interface *bcc* Co/MgO est rapporté dans l'article de Tong *et al.* [194] ; leurs spectres sont montrés sur la figure Fig. V-39. Sans entrer dans le détail, les spectres du Co libre présentent deux pics pour les majoritaires, assignés tous deux à des transitions  $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$ . Les états minoritaires donnent également deux pics d'émission : le premier, situé à -1.0 eV, provient d'une transition  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$  ; le second, plus intense et situé à -0.2 eV, d'une transition<sup>1</sup>  $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$ . Ces deux derniers pics induisent chacun une réduction conséquente de la polarisation. *Il apparaît clairement sur la figure Fig. V-39 (d) que le MgO n'atténue fortement que le pic lié à une transition  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$ , bien que des états minoritaires soient impliqués.* La polarisation ne présente alors qu'une déplétion au voisinage du niveau de

<sup>1</sup> Le diagramme de bandes du *bcc* Co ne permet pas d'expliquer cette transition, qui n'est d'ailleurs pas visible dans les spectres du  $Fe_{0.5}Co_{0.5}$ . Toutefois, le bas de la bande  $\Delta_1$  minoritaire est situé sous le niveau de Fermi pour le *bcc* Co. La tétragonalisation du Co dans cette phase métastable a déjà été rapportée et ne serait pas surprenante.

Fermi, qui atteint la valeur de -0.6 avec ou sans couverture de MgO. Cela signifie bien que l'atténuation par le MgO est liée à la symétrie plutôt qu'au spin. Sur nos spectres, seul le pic C semble déroger à cette règle (Fig. V-36).

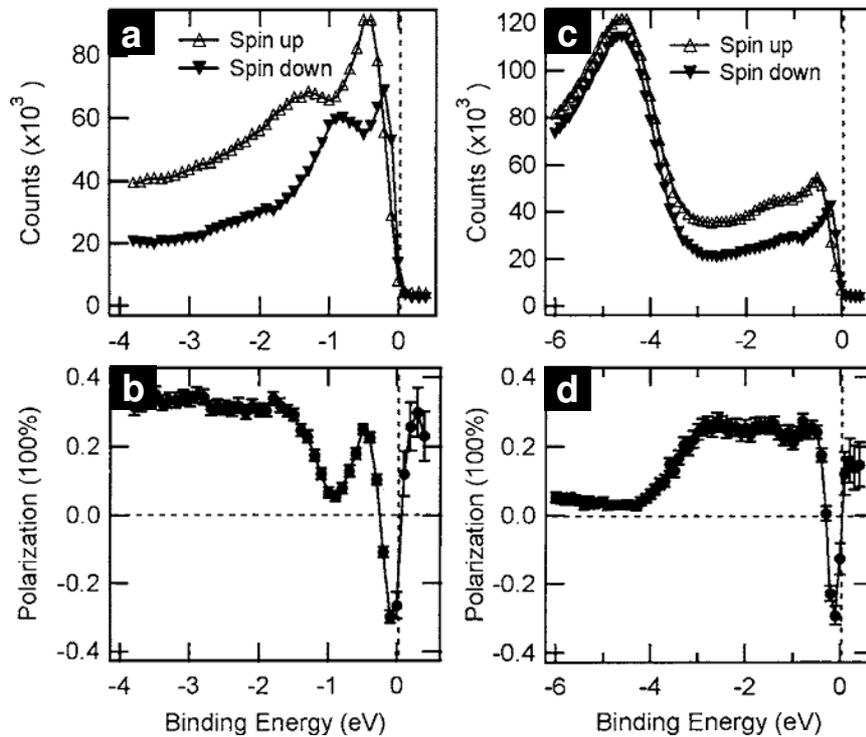


Fig. V-39 – (a et c) Spectres résolus en spin et polarisation correspondante de bcc Co(001). (c et d) Idem pour bcc Co/MgO(1 MC) (émission normale, polarisation p,  $h\nu = 40$  eV). (D'après [194]).

Actuellement, il n'est pas possible de donner une explication définitive à ces observations. Cependant, plusieurs interprétations peuvent être avancées. La première serait que le MgO perturbe davantage les états  $\Delta_5$  que les états  $\Delta_1$ , mais ceci ne semble soutenu par aucune étude théorique ni par nos résultats (les pics B, C et F sont toujours présents, aux mêmes énergies). Une seconde interprétation, qui d'ailleurs n'exclut pas la première, serait que les mesures reflètent le taux d'atténuation dépendant de la symétrie des fonctions d'onde,  $\kappa$ , c'est-à-dire celui qui intervient dans le transport tunnel. En effet, lorsque le MgO est en contact avec le Fe, des états apparaissent dans sa bande interdite : il s'agit des MIGS (cf. § I - 3.2.4). Ces états sont le prolongement de ceux du Fe, et ont une densité qui décroît exponentiellement dans l'isolant avec un taux  $\exp(-2\kappa_i d)$ ,  $d$  étant la distance à l'interface. Dans le MgO, et au voisinage de l'énergie de Fermi, les taux d'atténuation pour les états  $\Delta_1$  et  $\Delta_5$  sont respectivement  $\kappa_1 = 3.3 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  et  $\kappa_5 = 8.3 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui signifie que dans le premier plan de MgO à l'interface, la DOS des états  $\Delta_1$  est égale à 25% de celle dans un plan de Fe (ce qui n'est pas négligeable), tandis que la DOS des états  $\Delta_5$  n'en représente que 5%. Si les MIGS constituent une portion importante du signal, alors les pics relatifs aux états  $\Delta_1$  doivent être plus intenses que ceux dus aux états  $\Delta_5$ . Cependant, pour que ce soit le cas, il est nécessaire que les MIGS ne soient pas masqués par les états de volume. Il faut donc que l'épaisseur de matériau sondée soit très faible (libre parcours inélastique des photoélectrons de quelques Angströms) et/ou que ces états du MgO possèdent une section efficace élevée. Des mesures ou calculs complémentaires sont nécessaires pour approfondir cette question.

### V - 4.5. Fe-V(001)/MgO

Nous terminons cette section sur la photoémission résolue en spin par l'étude des alliages Fe-V. Comme en février 2009 la possibilité ne s'offrait pas encore de les élaborer sur la ligne CASSIOPEE, nous n'avons pu étudier que les alliages recouverts de MgO. La figure Fig. V-40 présente les spectres obtenus pour des concentrations en vanadium comprises entre 0% et 20%.

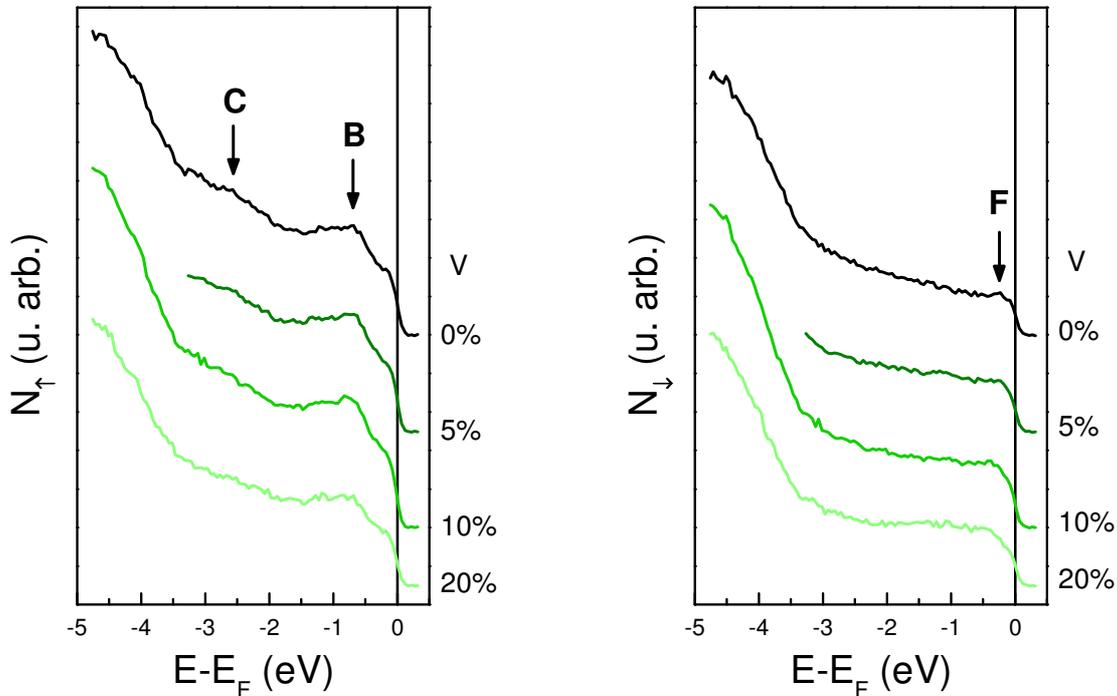


Fig. V-40 – Spectres résolus en spin des alliages Fe-V(001) recouverts par 2.5 MC de MgO (émission normale, polarisation  $p$ ,  $h\nu = 60$  eV).

Le cas des alliages Fe-V est extrêmement simple, puisque les pics caractéristiques du Fe demeurent présents aux mêmes énergies. Du moins ceci est exact pour les états majoritaires, car on peut noter un faible déplacement du pic F des minoritaires vers les énergies de liaisons plus élevées, ainsi qu'une légère augmentation d'intensité vers -1.2 eV pour l'alliage  $\text{Fe}_{0.8}\text{V}_{0.2}$ . On constate également que les spectres des états majoritaires sont caractérisés par une structure très marquée, tandis que ceux des états minoritaires semblent particulièrement atténués par la présence du MgO. Cette observation, nous l'avons également faite pour les alliages Fe-Co et le Fe en particulier. Il s'agit donc d'une propriété caractéristique de ces surfaces (001) lorsqu'elles sont couvertes de MgO.

Les polarisations sont logiquement très similaires à celle de Fe/MgO (Fig. V-41). On retrouve notamment la manifestation du pic F (diminution vers -0.4 eV) et celle des pics B et C (maxima respectifs vers -0.7 eV et -2.6 eV).

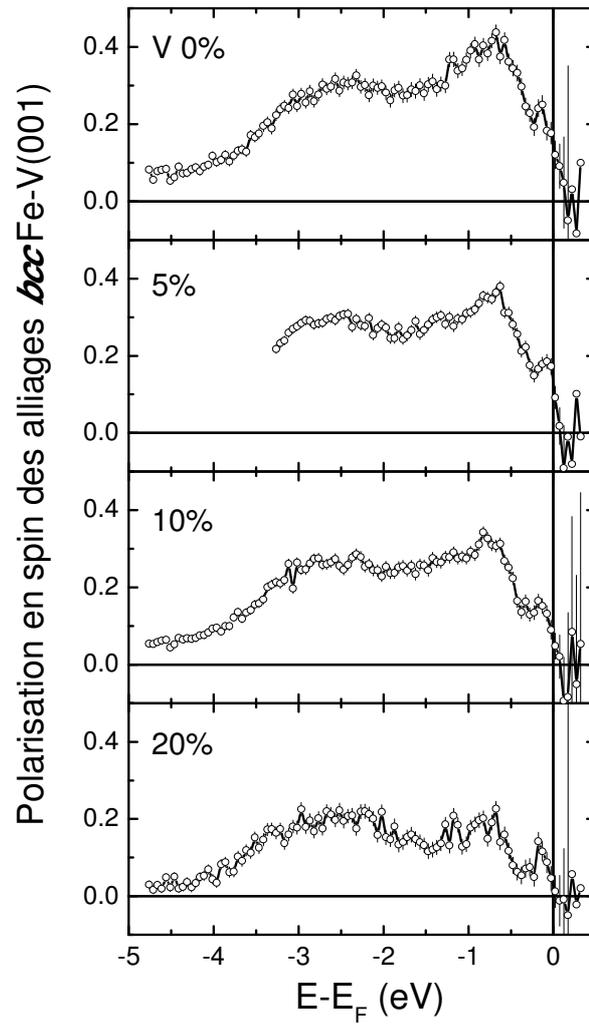


Fig. V-41 – Polarisation en spin des alliages Fe-V(001) recouverts par 2.5 MC de MgO (émission normale, polarisation p,  $h\nu = 60$  eV).

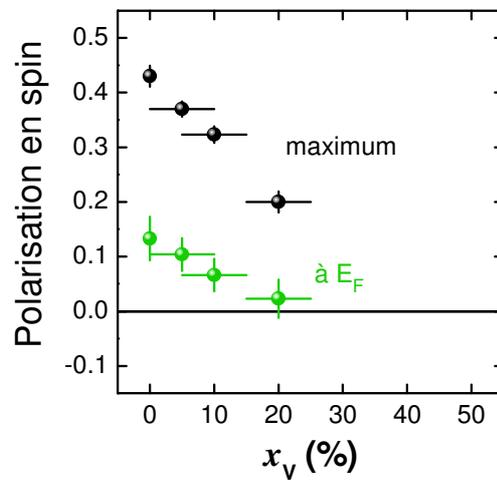


Fig. V-42 – Polarisation en spin des alliages Fe-V(001) recouverts par 2.5 MC de MgO (émission normale, polarisation p,  $h\nu = 60$  eV). Sont tracés le maximum de polarisation (mesuré vers -1 eV) et la valeur au niveau de Fermi.

Le fait que les spectres soient tous très semblables peut s'expliquer simplement à partir des DOS intégrées (cf. chapitre IV). Pour rappel, la DOS du Fe et celle de l'alliage  $Fe_{0.87}V_{0.13}$  sont données sur la figure Fig. V-43. A l'inverse des alliages Fe-Co, les états minoritaires dans Fe-V sont fortement hybridés (bande simple), tandis que les états majoritaires forment une bande double. Ainsi pour les majoritaires, les états occupés restent relativement identiques à ceux du Fe, tandis que la contribution du V se limite aux états inoccupés, dont la densité augmente (formation d'un état de liaison virtuelle). Comme la photoémission ne peut sonder que les états occupés, l'effet du vanadium n'est pas détecté. La répartition de la DOS minoritaire est quant à elle légèrement affectée par la présence de vanadium, mais le niveau de Fermi demeurant fixé dans une pseudo-bande interdite, aucune modification importante n'a lieu. La chute de polarisation et la légère altération des spectres minoritaires traduisent probablement la diminution de l'échange et des décalages de bandes associés. Des détails plus fins devraient pouvoir être révélés par l'étude de surfaces Fe-V(001) libres.

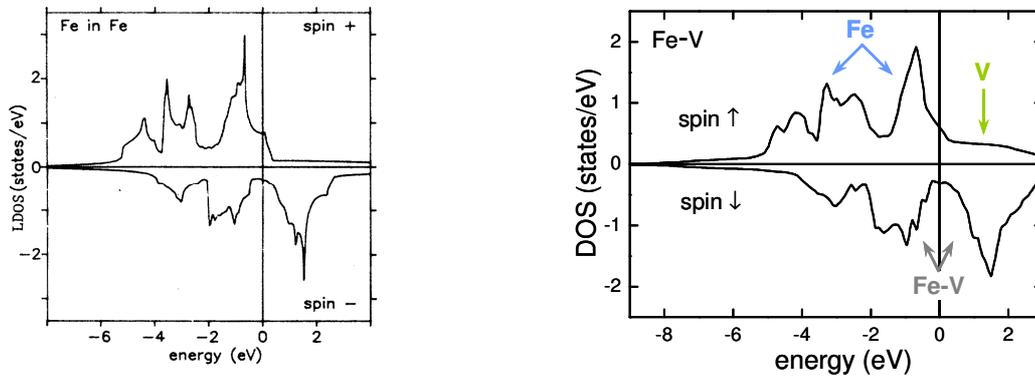


Fig. V-43 – DOS de bcc Fe [154] et de l'alliage désordonné bcc  $Fe_{0.87}V_{0.13}$  [142].

#### V - 4.6. Conclusions, perspectives

Nous avons présenté dans ce chapitre une application de la technique SR-PES, seule technique permettant actuellement l'étude de la polarisation en spin résolue en symétries. La photoémission met en jeu des processus complexes, et nous espérons avoir montré la richesse des informations auxquelles cette technique permet d'accéder. En ce qui concerne les surfaces libres d'alliages Fe-Co(001), l'évolution observée des bandes  $\Delta$  est en accord avec le modèle d'hybridation présenté dans le chapitre précédent. En particulier, nous souhaitons insister sur les précautions à prendre lorsqu'on utilise des modèles simples, comme le modèle des bandes rigides pour décrire la structure électronique des alliages et le modèle de photoémission en trois étapes.

La présence d'une couche de MgO en surface modifie profondément les spectres. Les pics d'émission sont fortement atténués, au point que la polarisation de Fe(001) change de signe. Bien que cette atténuation semble dépendre du *spin des états finals*, il peut également s'agir d'une atténuation dépendant de la *symétrie* et de l'*énergie des états initiaux*, ce qui signifierait que la photoémission permet de sonder la TDOS des états  $\Delta_1$  et  $\Delta_5$  dans le MgO. Des mesures ou calculs complémentaires sont nécessaires pour tester cette interprétation.

Nos résultats montrent en particulier que la bande  $\Delta_1$  conserve sa demi-métalllicité dans les alliages Fe-V et  $Fe_{0.75}Co_{0.25}$ , une propriété essentielle pour garantir de fortes TMR lorsque ces

matériaux sont utilisés dans des jonctions tunnel magnétiques. En revanche, l'alliage  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$  présente une contribution  $\Delta_1$  minoritaire au niveau de Fermi susceptible d'expliquer les TMR inférieures à celles obtenues avec l'alliage  $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ . Un résultat qui peut paraître surprenant est l'évolution de la polarisation, qui dans les systèmes Fe-Co/MgO diminue par rapport à celle de Fe/MgO, alors que la TMR se trouve renforcée. Pour ces alliages, les variations de la polarisation sont dues au *déplacement* des pics d'émission. Or les éléments de matrice de transition étant différents en photoémission et en régime tunnel, comparer, même qualitativement, la polarisation du courant et celle mesurée par SR-PES n'a pas de sens. En ce qui concerne les alliages Fe-V, la situation est différente car la position des pics d'émission de Fe/MgO n'est pas altérée par l'inclusion de vanadium. Dans ce cas, une comparaison *qualitative* paraît permise. Nous avons ainsi confirmé qu'une diminution de la polarisation induit une diminution de la TMR.

L'étude des surfaces libres Fe-V(001) serait intéressante dans le but d'éclairer nos résultats de transport. D'autres perspectives peuvent être envisagées. Par exemple, des études récentes consacrées aux jonctions Fe/Cr/Fe/MgO/Fe(001) ont montré l'émergence d'états de puits quantiques par filtrage en symétrie. Ce sujet fait actuellement l'objet de recherches additionnelles ; dans ce cadre, la photoémission résolue en spin et en symétrie peut s'avérer complémentaire. En effet, l'observation d'états de puits quantiques par (SR-)PES a été démontrée par le passé, en l'occurrence sur des hétérostructures métal non magnétique/métal non magnétique et métal ferromagnétique/métal non magnétique. Dans ce dernier cas, la technique a pu apporter des informations essentielles à la compréhension du couplage magnétique dans les multicouches à l'équilibre [198]. Ce type d'études pourrait être étendu et contribuer à la compréhension du transport tunnel dans les systèmes épitaxiés.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail de thèse était d'apporter de nouveaux éléments de compréhension du transport dans les JTM épitaxiées. Il s'agissait de tester certaines des interprétations actuelles et d'identifier en détail le rôle des défauts. Nous avons donc étudié successivement les interfaces, la barrière et les électrodes, en déployant les moyens de caractérisation nécessaires pour une mise en évidence claire des phénomènes associés aux imperfections chimiques et topologiques.

Deux résultats essentiels ressortent de l'étude de l'oxygène interfacial. Le premier est une confirmation des travaux théoriques de Butler *et al.* Nous avons montré qu'il est possible de réaliser un empilement modèle  $Fe/p(1\times 1)-O/MgO/Fe(001)$ . Pour ce système, l'asymétrie de la conductance parallèle montre que l'oxygène interfacial constitue une barrière de potentiel supplémentaire pour les états de symétrie  $\Delta_1$ . Cette barrière conduit à une réduction de la conductance d'un ordre de grandeur, comme le prévoient les calculs *ab initio*. Par ailleurs, l'étude en fonction de l'épaisseur de MgO montre que le canal dominant est effectivement le canal  $\Delta_1$ , avec ou sans oxygène, et que l'effet de ce dernier est donc confiné à l'interface.

Le second résultat est que dans les JTM  $Fe/MgO/Fe(001)$ , l'oxygène n'est *pas* responsable des faibles TMR mesurées. Nous avons tout d'abord présenté des résultats d'EELS et de STM confirmant la faible interaction du Fe et du MgO. En ce qui concerne le transport, la TMR est très peu diminuée par la présence d'oxygène interfacial. Ceci provient du fait que la conductance antiparallèle perd un ordre de grandeur au même titre que la conductance parallèle. Cette observation va à l'encontre des attentes théoriques, et signifie qu'un canal de conduction  $\Delta_1$  existe en configuration antiparallèle. Cela justifie pourquoi les TMR mesurées ne sont pas de plusieurs milliers de pourcents. Nous avons montré par ailleurs que des interfaces désordonnées rendent les conductances paraboliques en fonction de la tension, ce qui suggère que d'une manière générale, le désordre fait apparaître des canaux de conduction dont le taux d'atténuation est minimal dans la barrière de MgO, donc compatibles avec la symétrie  $\Delta_1$ . Le canal  $\Delta_1$  parasite en configuration antiparallèle est donc certainement dû à la présence de défauts supplémentaires qui favorisent des processus de diffusion.

Une deuxième étape a consisté à améliorer la structure de l'empilement en diminuant le désaccord paramétrique entre la barrière de MgO et l'électrode supportrice. Nous avons utilisé pour cela des alliages *bcc* Fe-V de paramètre ajustable, dont nous avons caractérisé les propriétés structurales et magnétiques. Les mesures de diffraction RHEED effectuées pendant la croissance du MgO nous ont permis de montrer que l'épaisseur de relaxation plastique est sensiblement augmentée tandis que la rugosité du MgO est amoindrie. La densité de dislocations est par ailleurs fortement réduite, ce que nous avons mis en évidence par HR-TEM. Les mesures de TMR montrent une compétition entre l'amélioration des propriétés structurales et la chute de polarisation des alliages, ce qui conduit à un maximum de TMR de 240% à température ambiante pour les jonctions  $Fe_{0,9}V_{0,1}/MgO/Fe(001)$ . L'importance de la séquence d'empilement démontre indubitablement que l'augmentation de TMR possède une origine structurale. Nous estimons qu'une jonction  $Fe/MgO/Fe(001)$  sans dislocations présenterait une TMR de 270% au lieu des 180% mesurés : le désaccord paramétrique fait donc perdre un tiers de la TMR. Le réduire est un levier efficace pour améliorer les performances des jonctions tunnel.

Un deuxième levier est évidemment d'agir directement sur la polarisation en spin des électrodes, ou plus précisément sur celle de leurs bandes  $\Delta$ . Nous avons ainsi utilisé des

alliages *bcc* Fe-Co, et avons démontré pour la première fois leur capacité à fournir des TMR élevée, jusqu'à 300% à température ambiante (pour des JTM élaborées par MBE). La dépendance en tension des conductances est en revanche une question complexe. Dans l'objectif de tester les interprétations actuelles, nous avons étudié le transport dans les jonctions contenant les alliages Fe-V ou Fe-Co. Si l'évolution des conductances reflète globalement les modifications de la DOS, certaines observations sont encore à élucider. Le fait est que nos résultats ne semblent pas confirmer les interprétations s'appuyant sur la dispersion des bandes  $\Delta$  et de l'IRS. La dépendance en tension des conductances demeure donc un problème ouvert. Néanmoins, deux observations suggèrent que le désordre joue un rôle sensible sur le transport. Premièrement, des conductances paraboliques sont observées lorsque des quantités importantes de vanadium sont ajoutées au fer. Comme dans le cas du désordre à l'interface, nous l'interprétons par la présence de phénomènes diffusifs, dus ici au désordre de substitution dans l'alliage. Deuxièmement, la TMR des jonctions contenant du Fe-Co est inférieure à celle des jonctions contenant du *bcc* Co. Ce résultat est contraire à ceux des calculs *ab initio* qui supposent un alliage ordonné.

L'étude du Fe et alliages Fe-Co et Fe-V par photomission résolue en spin apporte des renseignements précieux sur la dispersion et la polarisation des bandes  $\Delta$ . Nos observations éclairent dans une certaine mesure les résultats de transport. En effet, nous avons confirmé la demi-métalllicité de la bande  $\Delta_1$  dans ces alliages, du moins pour des concentrations en vanadium inférieures à 30% et en cobalt inférieures à 50%, ce qui justifie les fortes TMR obtenues. D'autre part, nos résultats suggèrent que la position en énergie de l'état de surface minoritaire du Fe(001) est modifiée par ajout de Co. La présence de ces états  $\Delta_1$  minoritaires au niveau de Fermi dans l'alliage équimolaire  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$  est une origine probable des TMR limitées obtenues avec cet alliage. Enfin, nous avons observé un pic de photoémission dédoublé avec l'alliage  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ , que nous assignons à une bande électronique minoritaire double, en accord avec les calculs de structure électronique disponibles. Cette observation est une confirmation indirecte que les processus diffusifs sont favorisés dans les alliages, car l'apparition de bandes doubles traduit les variations locales du potentiel atomique (différent sur les sites de Fe et ceux de Co). Nous avons enfin montré que la présence de MgO ne modifie pas la position des pics d'émission. En revanche, le MgO atténue fortement leur intensité, un phénomène qui semble lié à la symétrie des états impliqués et qui demande un approfondissement.

Ce travail de thèse ouvre plusieurs perspectives. La première est une continuation directe des recherches que nous avons menées dans l'étude des mécanismes de transport. L'influence des dislocations et du désordre mérite ainsi d'être étudiée de façon théorique. Nous avons également initié l'utilisation de la méthode SQS, qui permet de calculer la structure électronique d'alliages désordonnés à l'aide de codes DFT classiques disponibles au laboratoire. D'une manière générale, cette technique devrait s'avérer utile dans l'avenir pour éclairer les résultats expérimentaux de transport. Avant tout, un travail préliminaire dédié au SQS est requis.

En ce qui concerne l'oxygène interfacial, nous maîtrisons dorénavant la synthèse d'une couche  $p(1\times 1)$ -O de grande qualité. Cette couche de surface présente des propriétés de surfactant intéressantes pour la croissance de phases métastables comme le *bcc* Co. Il a été rapporté que la couche  $p(1\times 1)$ -O permet d'augmenter la relaxation plastique du Co et de le stabiliser dans sa phase *bcc* sur une épaisseur importante [107]. Comme dans le système Fe/MgO/Fe(001), l'effet de l'oxygène sur la TMR devrait être faible. En revanche, augmenter l'épaisseur de *bcc* Co devrait permettre d'augmenter considérablement la TMR.

Dans le régime des faibles épaisseurs de barrière, l'oxygène interfacial permet d'augmenter très fortement l'intensité du couplage antiferromagnétique entre les électrodes de fer (cf. Annexe A). A ce jour, l'effet d'une tension sur le couplage n'est pas connu car les épaisseurs de MgO sont beaucoup trop faibles pour permettre une étude en tension. L'oxygène interfacial devrait ainsi permettre de réaliser des JTM présentant du couplage avec une épaisseur de barrière suffisamment élevée.

L'amélioration structurale de la barrière par l'emploi d'alliages Fe-V présente un grand intérêt car d'autres caractéristiques électriques importantes peuvent être améliorées de cette manière, notamment la tenue en tension des JTM et le bruit électronique. Nos mesures de transport semblent indiquer que la tension de claquage de ces jonctions est supérieure à celle des jonctions Fe/MgO/Fe(001). Des mesures sont prévues pour le valider. Concernant le bruit électronique, une collaboration avec l'Universidad Autónoma de Madrid est en cours. Les premiers résultats indiquent que diminuer le désaccord paramétrique dans les JTM permet de réduire le niveau de bruit d'un ordre de grandeur, ce qui présente un grand intérêt du point de vue des applications.

Les alliages Fe-V présentent par ailleurs des qualités intrinsèques, en particulier un très faible coefficient de relaxation magnétique (*damping*). Une collaboration avec le Laboratoire de Magnétisme de Bretagne nous a permis de confirmer cette propriété par des mesures de résonance ferromagnétique. Les alliages Fe-V sont pour cette raison un matériau émergent pour l'électronique de spin, et considérés par certains comme le nouveau permalloy. L'intérêt est évident dans le domaine du transfert de spin. Les JTM Fe-V/MgO/Fe(001) sont ainsi des candidats potentiels pour réaliser par exemple des oscillateurs hyperfréquences performants. Une collaboration sur ce sujet a débuté récemment avec l'UMR mixte CNRS-THALES.

Enfin, nous avons démontré les grandes potentialités de la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL et l'intérêt de la photoémission pour éclairer les résultats de transport tunnel polarisé en spin et en symétrie. Il est certain que cette ligne de lumière peut apporter une contribution importante au domaine de l'électronique de spin.



## ANNEXE A – EFFET DE L'OXYGÈNE INTERFACIAL SUR LE COUPLAGE D'ÉCHANGE PAR EFFET TUNNEL

Outre son influence sur le transport tunnel, nous avons étudié l'effet de l'oxygène interfacial sur le couplage par effet tunnel. Les empilements étudiés sont de type MgO//MgO(7.5 nm)/Fe(30 nm)/O( $t_O$ )/MgO( $t_{MgO}$ )/Fe(10 nm)/MgO(7.5 nm). En l'absence d'oxygène et pour des barrières de MgO suffisamment fines (< 3 MC), les aimantations des deux électrodes sont antiparallèles en champ nul. Il s'agit donc d'un système antiferromagnétique artificiel (AAF).

Un cycle d'hystérésis magnétique typique d'un tel système est représenté sur la figure Fig. A-1. Le champ de saturation  $H_S$  est la valeur minimale pour laquelle les aimantations sont toutes deux saturées. Lorsque le champ est réduit, mais toujours positif, l'aimantation de la couche la plus fine se retourne. Le retournement est complet lorsque le champ de plateau  $H_P$  est atteint, le système étant alors dans la configuration antiparallèle. On définit le champ d'échange par  $H_{ex} = (H_S + H_P)/2$ .  $H_{ex}$  augmente avec l'intensité  $|J|$  du couplage antiferromagnétique. Pour un couplage nul ou ferromagnétique ( $J \geq 0$ ), le champ d'échange est nul.

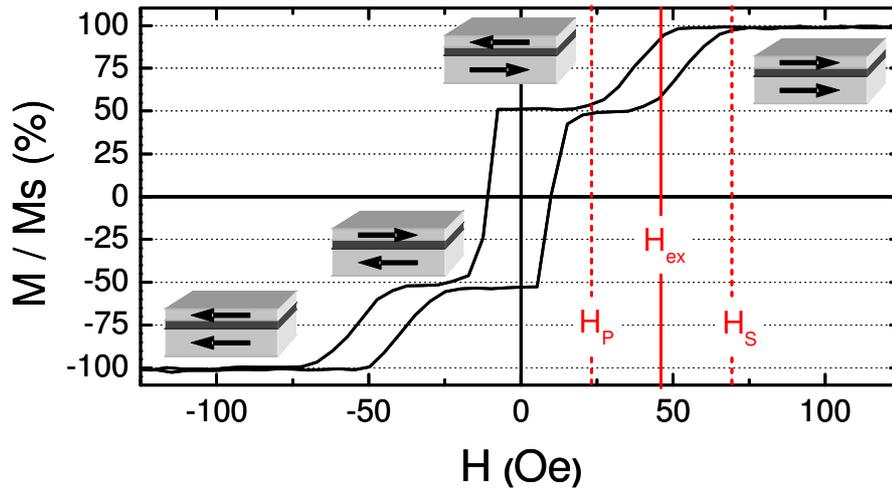


Fig. A-1 – Cycle d'aimantation d'une jonction Fe(30 nm)/MgO(2.5 MC)/Fe(10 nm) mesuré par VSM à 300 K.

Dans l'approximation où les aimantations sont décrites par deux macrospins couplés, les expressions analytiques exactes des champs de plateau et de saturation sont les suivantes :

$$H_S = -\frac{J}{M} \left( \frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} \right) - \frac{2K}{M} \quad (A-1.a)$$

$$H_P = -\frac{J}{M} \frac{t_1 - t_2}{2t_1 t_2} \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{8t_1 t_2 (t_1 + t_2)}{(t_1 - t_2)^2} \frac{K}{J} + \frac{16t_1^2 t_2^2}{(t_1 - t_2)^2} \frac{K^2}{J^2}} \right] \quad (A-1.b)$$

$M = 1714 \text{ emu/cm}^3$  est l'aimantation volumique du Fe,  $K = 4.7 \times 10^5 \text{ erg/cm}^2$  son anisotropie d'ordre quatre à 300 K.  $t_1 = 30 \text{ nm}$  et  $t_2 = 10 \text{ nm}$  sont les épaisseurs des deux électrodes. Si  $|J|$  est suffisamment faible, les champs de plateau et d'échange valent approximativement :

$$H_p \approx \frac{2K}{M} - \frac{J}{Mt_2} \quad (A-2)$$

$$H_{ex} \approx -\frac{J}{2M} \left( \frac{1}{t_1} + \frac{2}{t_2} \right) \quad (A-3.a)$$

$$J \left( \text{erg/cm}^2 \right) \approx -1.5 \times 10^{-3} H_{ex} \left( \text{Oe} \right) \quad (A-3.b)$$

Cette expression permet d'estimer simplement le couplage à partir du champ d'échange. La figure Fig. A-2 montre que pour  $|J| < 1 \text{ erg/cm}^2$  cette approximation est valable ( $1 \text{ erg/cm}^2 \equiv 1 \text{ mJ/m}^2$ ). Une relation similaire entre  $J$  et  $H_{ex}$  est obtenue numériquement. Les cycles calculés de la figure Fig. A-3 indiquent par ailleurs que les aimantations se stabilisent perpendiculairement l'une à l'autre ( $M/M_S = 75\%$ ) dans une gamme de champs d'autant plus large que le couplage est fort. Cette configuration provient de l'anisotropie d'ordre quatre du Fe.

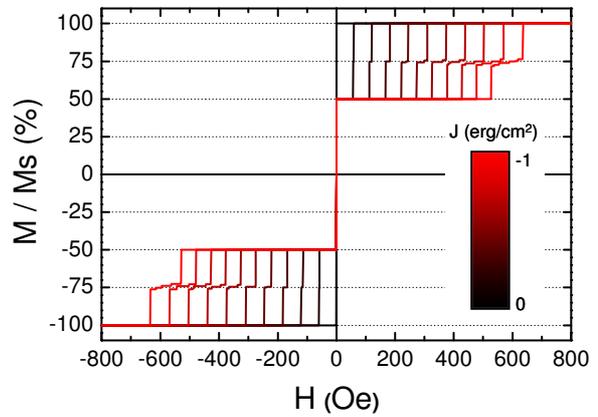
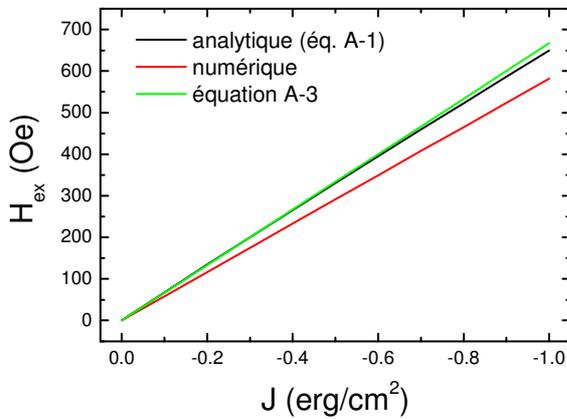


Fig. A-2 – Champ d'échange en fonction du couplage obtenu analytiquement ou numériquement par minimisation de l'énergie magnétique totale. Fig. A-3 – Cycles d'aimantation calculés pour  $J$  variant entre  $0 \text{ erg/cm}^2$  et  $-1 \text{ erg/cm}^2$ .

Nous avons élaboré dans un premier temps des couples d'échantillons Fe/MgO/Fe et Fe/O/MgO/Fe. Comme expliqué au § II - 4.3, les barrières de MgO et les électrodes sont ici strictement identiques car déposées simultanément sur les deux échantillons. A la différence des échantillons dédiés aux mesures de transport, l'électrode supérieure n'est pas recuite. La figure Fig. A-4 montre les cycles obtenus pour une quantité d'oxygène équivalente à 1.6 MC et deux épaisseurs de MgO différentes : 2.9 MC et 2.1 MC.

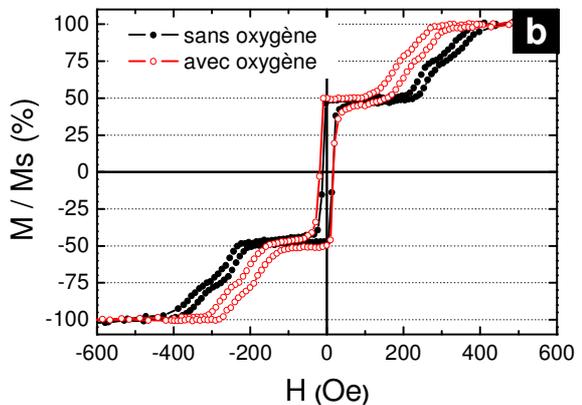
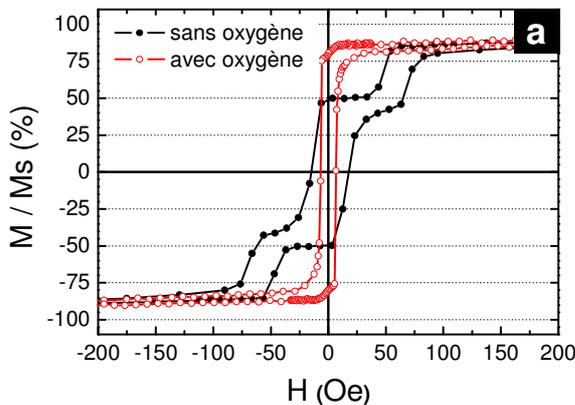


Fig. A-4 – Cycles d'aimantation de jonctions  $Fe(30\text{ nm})/MgO(t_{MgO})/Fe(10\text{ nm})$  (en noir) et  $Fe(30\text{ nm})/O(1.6\text{ MC})/MgO(t_{MgO})/Fe(10\text{ nm})$  (en rouge). (a)  $t_{MgO} = 2.8\text{ MC}$ . (b)  $t_{MgO} = 2.1\text{ MC}$ .

Le champ d'échange – donc le couplage – est systématiquement diminué par l'effet de l'oxygène. D'autre part, le couplage est d'autant plus élevé que la barrière est fine (avec une dépendance exponentielle), ce qui est caractéristique du couplage par effet tunnel (Fig. A-5). On constate également que lorsque la barrière est discontinue ( $t_{MgO} < 1\text{ MC}$ ), les « trous d'épingle » favorisent un couplage ferromagnétique. Pour des épaisseurs de MgO supérieures à 2 MC, la valeur estimée du couplage est inférieure à  $0.5\text{ erg/cm}^2$ , en accord avec les résultats publiés [65]. Nous obtenons enfin un très fort couplage de  $1\text{ erg/cm}^2$  pour une épaisseur de barrière de 1.9 MC.

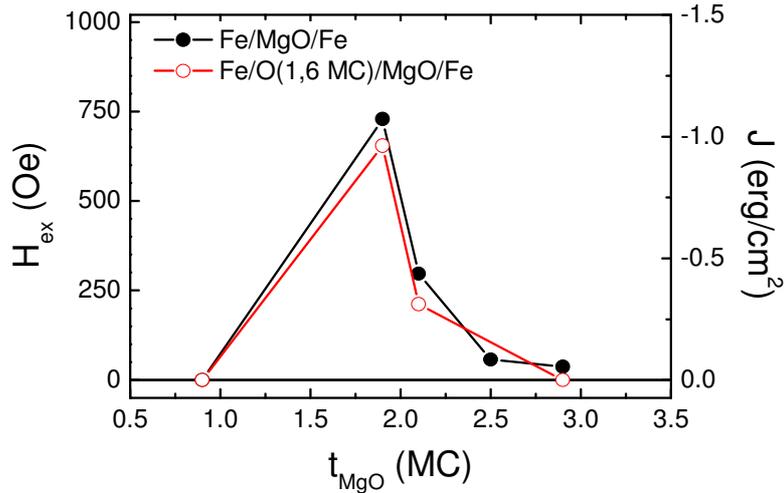


Fig. A-5 – Champ d'échange mesuré en fonction de l'épaisseur de barrière pour les jonctions  $Fe/MgO/Fe$  (en noir) et  $Fe/O(1.6\text{ MC})/MgO/Fe$  (en rouge). Le couplage  $J$  est obtenu à l'aide de la relation (A-3).

Dans une deuxième campagne de mesures, nous avons élaboré des couples d'échantillons dont chacun contient une quantité d'oxygène différente à l'interface. Pour cela, l'oxygène est tout d'abord adsorbé sur les deux échantillons. L'un d'eux est ensuite désolidarisé du porte-échantillon et stocké sous vide, tandis que nous poursuivons l'adsorption sur le second. Les deux échantillons sont ensuite réunis et les taux de couverture en oxygène sont vérifiés par XPS. Le dépôt de la barrière et de l'électrode supérieure se fait ensuite simultanément sur ces deux surfaces.

De façon surprenante, le couplage est systématiquement plus fort dans la jonction contenant la plus grande quantité d'oxygène à l'interface (Fig. A-6). L'ensemble des mesures est donné sur la figure Fig. A-7. Les barres d'erreur sont estimées à partir de la dépendance exponentielle de  $H_{ex}(t_{MgO})$  et en tenant compte d'une incertitude sur l'épaisseur de la barrière de 0.25 MC. Nous insistons sur le fait qu'entre deux couples d'échantillons, l'épaisseur de la barrière est susceptible de varier légèrement, ce qui peut avoir d'importantes conséquences sur le couplage mesuré. En revanche, les deux échantillons d'un même couple ont strictement la même barrière.

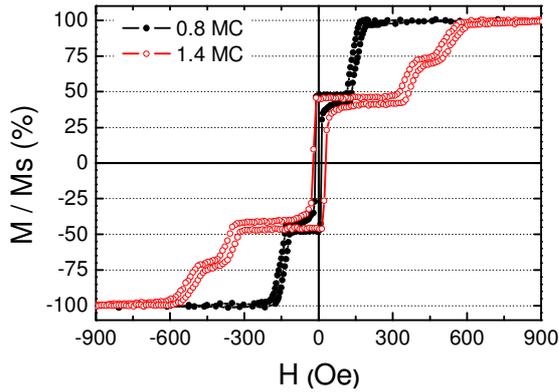


Fig. A-6 – Cycles d'aimantation des jonctions Fe/O(0.8 MC)/MgO(2.0 MC)/Fe et Fe/O(1.4 MC)/MgO(2.0 MC)/Fe.

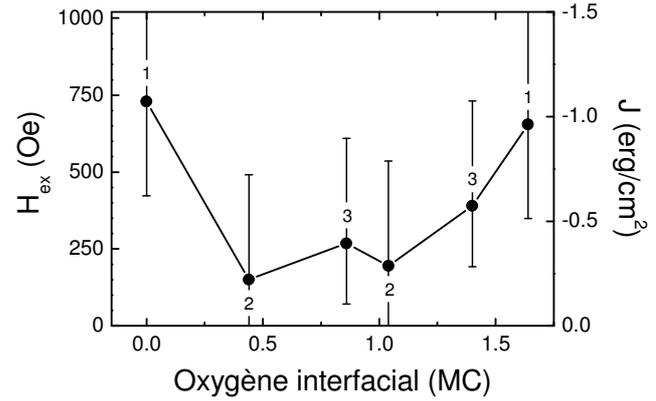


Fig. A-7 – Champ d'échange mesuré des jonctions Fe/O/MgO(2.0±0.12 MC)/Fe en fonction de la quantité d'oxygène à l'interface. Le couplage  $J$  est obtenu à l'aide de la relation (A-3). Les points correspondants aux deux échantillons d'un même couple (cf. texte) sont indiqués par le même numéro.

Le fait que le couplage augmente avec la quantité d'oxygène semble contradictoire avec le fait qu'il soit systématiquement inférieur à celui d'une jonction Fe/MgO/Fe classique. Cela suggère que deux effets sont en compétition, en l'occurrence l'effet des liaisons chimiques Fe-O, qui augmenteraient le couplage, et celui du désordre, qui le réduirait. Un test est permis à l'aide de la reconstruction ordonnée  $p(1\times 1)$ -O. On observe dans ce cas que le couplage est considérablement augmenté (Fig. A-8) : pour une épaisseur de MgO de 2.5 MC, un champ de 1700 Oe est nécessaire pour saturer l'AAF, alors que 70 Oe sont suffisants en l'absence d'oxygène. L'intensité estimée du couplage est ici supérieure à 1.8 erg/cm<sup>2</sup>. Remarquons que dans toutes ces mesures, l'interface inférieure Fe/MgO conditionne le retournement de la couche supérieure de Fe.

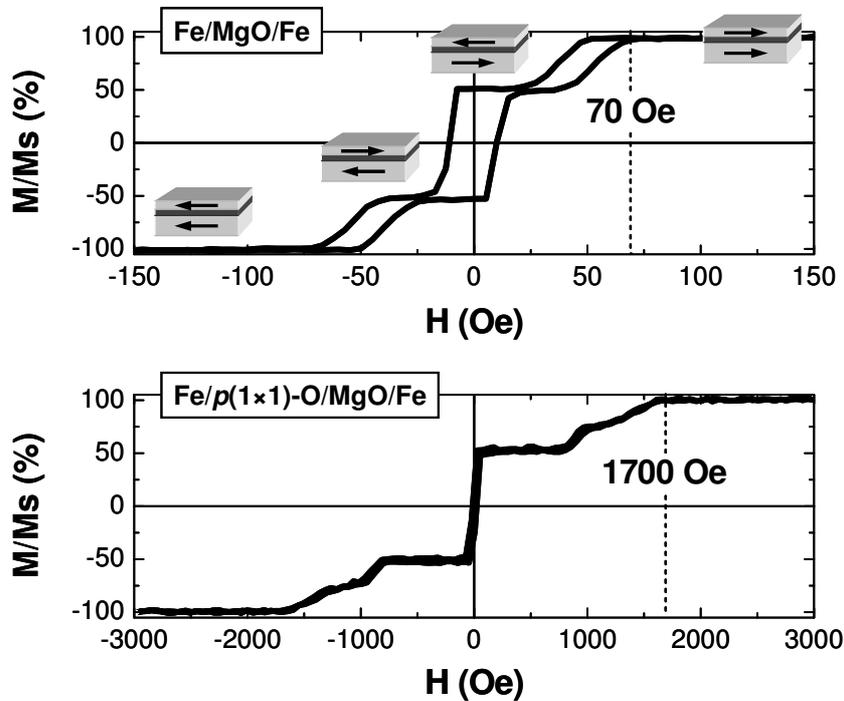


Fig. A-8 – Cycles d'aimantation des jonctions  $Fe/MgO(2.5\text{ MC})/Fe$  et  $Fe/p(1\times 1)\text{-O}/MgO(2.5\text{ MC})/Fe$ .

L'intensité du couplage est généralement obtenue à partir d'échantillons dont l'une des deux électrodes est durcie. On peut pour cela utiliser le couplage direct dans une biouche  $Fe/Co$ . La figure Fig. A-9 présente les résultats obtenus avec de tels échantillons, avec ou sans la couche  $p(1\times 1)\text{-O}$  à l'interface.

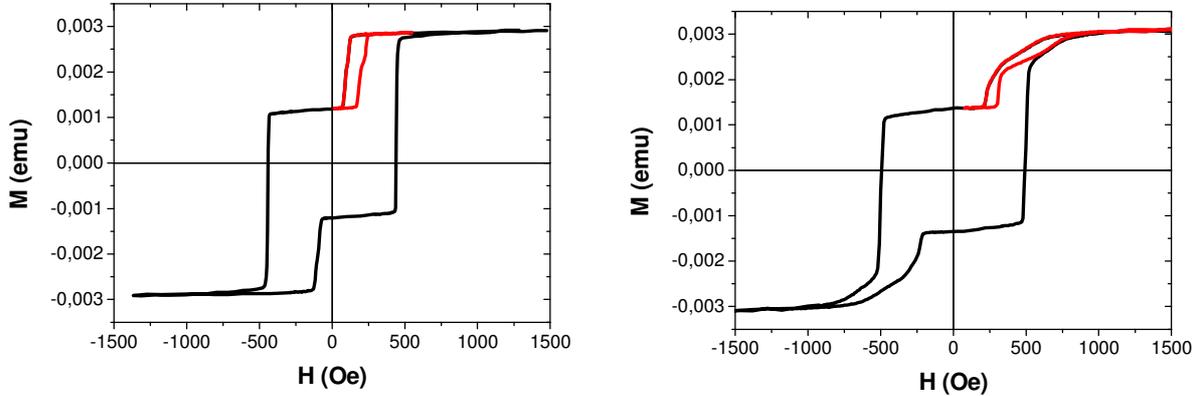


Fig. A-9 – Cycles d'aimantation des jonctions  $Fe(21\text{ nm})/MgO(2.0\text{ MC})/Fe(7.0\text{ nm})/Co(50\text{ nm})$  et  $Fe(21\text{ nm})/p(1\times 1)\text{-O}/MgO(2.0\text{ MC})/Fe(7.0\text{ nm})/Co(50\text{ nm})$  (en noir) et cycles mineurs (en rouge).

Le champ d'échange est ici le centre du cycle mineur correspondant au retournement de la couche douce d'épaisseur  $t_1$ . Tant que  $H_{ex}$  est inférieur au champ coercitif de la bicouche  $Fe/Co$  ( $\approx 500\text{ Oe}$ ), le couplage vaut :

$$|J| = |H_{ex} M t_1| \quad (I-21)$$

Pour la jonction  $Fe/MgO(2.0\text{ MC})/Fe/Co$ , le couplage s'élève à  $0.59\text{ erg/cm}^2$ . Avec la couche interfaciale  $p(1\times 1)\text{-O}$ , le couplage est trop fort pour pouvoir extraire simplement sa valeur à l'aide de la relation (I-21). Ainsi, l'aimantation de la couche douce perturbe celle de la couche dure lorsqu'elle se retourne, ce qui donne lieu à un cycle mineur « étalé » qui s'étend au-delà du champ coercitif de la bicouche  $Fe/Co$ . Toutefois, si l'on estime grossièrement le champ d'échange à  $500\text{ Oe}$ , on extrait une valeur de couplage de  $3\text{ erg/cm}^2$ .

L'origine exacte du couplage par effet tunnel dans les jonctions  $Fe/MgO/Fe$  est encore débattue. Une étude *ab initio* indique que l'oxygène interfacial doit favoriser un couplage antiferromagnétique, mais la raison précise n'est pas donnée [76]. Si l'on se réfère à la publication originale de Slonczewski [4], le couplage doit augmenter si la hauteur de la barrière tunnel augmente et/ou si son épaisseur diminue. Dans les jonctions  $Fe/p(1\times 1)\text{-O}/MgO/Fe$ , la barrière composite  $FeO/MgO$  est en moyenne plus basse et plus large que la barrière de  $MgO$  seule. L'effet de l'oxygène est donc surprenant, et ne semble pas pouvoir être expliqué dans le cadre simple du modèle des électrons libres.

Nous avons cherché à savoir si la variation du couplage pourrait provenir d'une modification de l'anisotropie à l'interface  $Fe/p(1\times 1)\text{-O}/MgO$ . En effet, il a été montré théoriquement que la compétition entre l'antiferromagnétisme du  $FeO$  et le couplage ferromagnétique avec la couche de  $Fe$  peut induire une désorientation du moment magnétique qui présenterait alors une composante hors du plan à l'interface [198]. Nous avons choisi d'étudier par XMCD les deux échantillons suivants :  $Fe/Co(10\text{ MC})/Fe(1\text{ MC})/MgO(2\text{ MC})$  et  $Fe/Co(10\text{ MC})/Fe(1\text{ MC})/p(1\times 1)\text{-O}/MgO(2\text{ MC})$ . Comme il a été dit au § II - 2.2.3, la couche de  $Co$  sert à écranter le signal provenant de la couche tampon de  $Fe$ . Le signal obtenu aux seuils  $L_{2,3}$  du  $Fe$  est donc dû principalement à la couche interfaciale. Les spectres mesurés sont donnés sur la figure Fig. A-10 pour deux angles d'incidence du rayonnement :  $45^\circ$  et  $70^\circ$ .

Si un traitement quantitatif est difficile compte tenu de la complexité des échantillons, il est néanmoins possible de comparer les résultats obtenus avec et sans oxygène. Quel que soit l'angle d'incidence, il apparaît que les différences sont négligeables. C'est en particulier le cas du rapport des moments orbital et de spin, dont des variations auraient pu permettre de mettre en évidence une augmentation de l'anisotropie perpendiculaire au plan des couches. Ces résultats suggèrent que l'oxygène perturbe peu le moment du fer à l'interface. Remarquons que dans ces échantillons, le champ démagnétisant est important et l'influence exacte du Co méconnu.

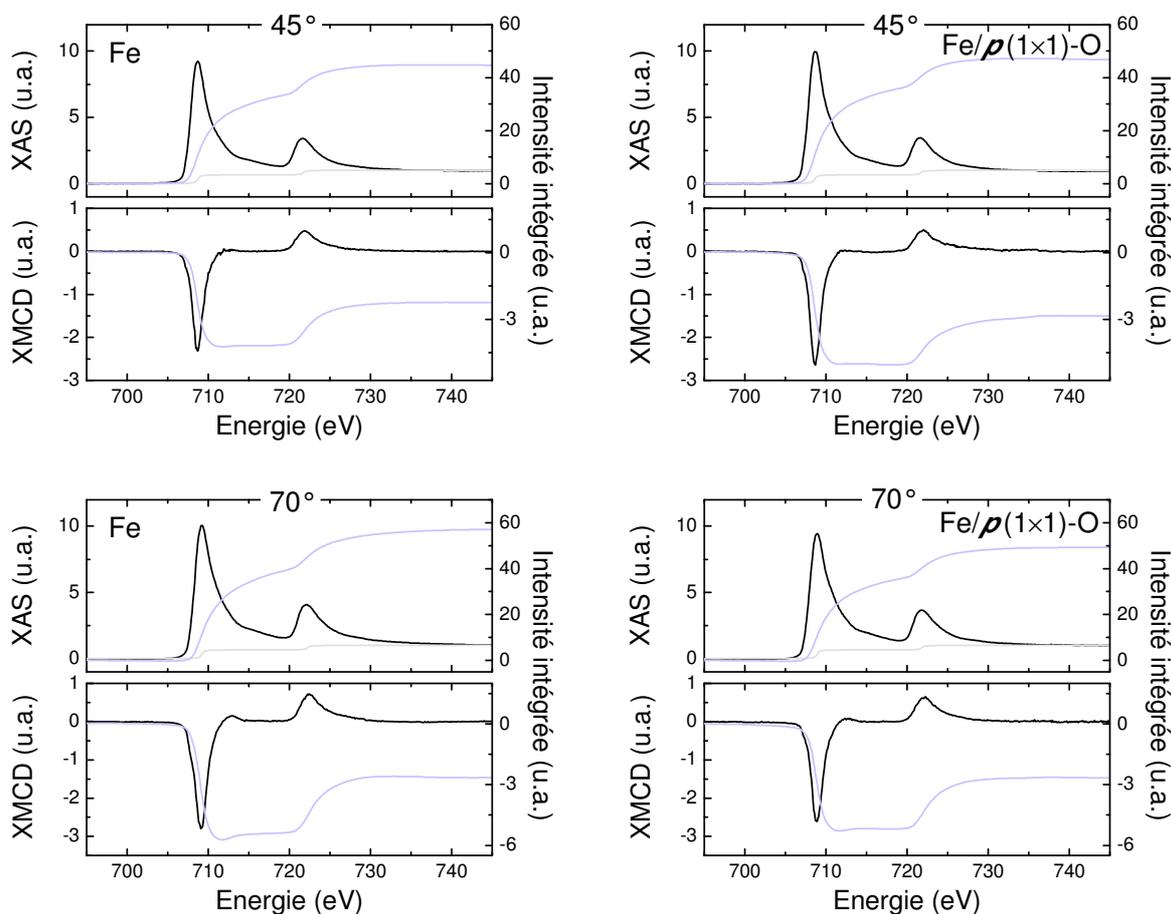


Fig. A-10 – Spectres XAS et XMCD de  $Fe/Co(10\text{ MC})/Fe(1\text{ MC})/MgO(2\text{ MC})$  et  $Fe/Co(10\text{ MC})/Fe(1\text{ MC})/p(1\times 1)\text{-O}/MgO(2\text{ MC})$  pour un angle d'incidence de  $45^\circ$  (en haut) et  $70^\circ$  (en bas).

Les questions de l'origine du couplage et du rôle de l'oxygène interfacial nécessitent un approfondissement ultérieur. La forte amplitude du couplage en présence de la couche  $p(1\times 1)\text{-O}$  permet d'envisager une étude du couplage hors équilibre (en tension) puisqu'il est en principe possible d'augmenter l'épaisseur de la barrière. Il sera également intéressant dans l'avenir d'étudier le couplage avec des électrodes de Fe-V et de Fe-Co et de mettre en parallèle les résultats avec ceux concernant le transport tunnel et la structure électronique de ces alliages.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. M. Tedrow and R. Meservey  
*Spin-dependant tunneling into ferromagnetic nickel*  
Phys. Rev. Lett. **26**, 192 (1971)
- [2] M. Julliere  
*Tunneling between ferromagnetic films*  
Phys. Lett. A **54**, 225 (1975)
- [3] M. B. Stearns  
*Simple explanation of tunneling spin polarization of Fe, Co, Ni and its alloys*  
J. Magn. Magn. Mater. **5**, 167 (1977)
- [4] J. C. Slonczewski  
*Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier*  
Phys. Rev. B **39**, 6995 (1989)
- [5] X. G. Zhang and W. H. Butler  
*Band structure, evanescent states, and transport in spin tunnel junctions*  
J. Phys.: Cond. Matt. **15**, R1603 (2003)
- [6] N. Beletskii, G. Berman, A. Bishop, S. Borysenko and V. Yakovenko  
*Magnetoresistance and spin polarization of electron current in magnetic tunnel junctions*  
Phys. Rev. B **75**, 174418 (2007)
- [7] A. H. Davis and J. M. MacLaren  
*Spin dependent tunneling at finite bias*  
J. Appl. Phys. **87**, 5224 (2000)
- [8] S. S. Liu and G. Y. Guo  
*Voltage-dependence of magnetoresistance in ferromagnetic tunneling junctions: a rigorous free electron model study*  
J. Magn. Magn. Mater. **209**, 135 (2000)
- [9] F. Montaigne, M. Hehn and A. Schuhl  
*Tunnel barrier parameters and magnetoresistance in the parabolic band model*  
Phys. Rev. B **64**, 144402 (2001)
- [10] J. G. Simmons  
*Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*  
J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963)
- [11] W. F. Brinkman, R. C. Dynes and J. M. Rowell  
*Tunneling Conductance of Asymmetrical Barriers*  
J. Appl. Phys. **41**, 1915 (1970)

- [12] S. Zhang and P. Levy  
*Models for magnetoresistance in tunnel junctions*  
Eur. Phys. J. B **10**, 599 (1999)
- [13] F. Montaigne, M. Hehn and A. Schuhl  
*To which extent is the influence of each electrode of a magnetic tunnel junction separable?*  
J. Appl. Phys. **91**, 7020 (2002)
- [14] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong and R. Meservey  
*Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions*  
Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995)
- [15] T. Miyazaki and N. Tezuka  
*Spin polarized tunneling in ferromagnet insulator ferromagnet junctions*  
J. Magn. Magn. Mater. **151**, 403 (1995)
- [16] S. G. Wang, R. C. C. Ward, G. X. Du, X. F. Han, C. Wang and A. Kohn  
*Temperature dependence of giant tunnel magnetoresistance in epitaxial Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*  
Phys. Rev. B **78**, 180411 (2008)
- [17] J. S. Moodera and L. R. Kinder  
*Ferromagnetic-insulator-ferromagnetic tunneling: Spin-dependent tunneling and large magnetoresistance in trilayer junctions (invited)*  
J. Appl. Phys. **79**, 4724 (1996)
- [18] P. Rottlander, M. Hehn, O. Lenoble and A. Schuhl  
*Tantalum oxide as an alternative low height tunnel barrier in magnetic junctions*  
Appl. Phys. Lett. **78**, 3274 (2001)
- [19] E. Tsymbal, O. Mryasov and P. LeClair  
*Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions*  
J. Phys.: Cond. Matt. **15**, R109 (2003)
- [20] J. S. Moodera, E. F. Gallagher, K. Robinson and J. Nowak  
*Optimum tunnel barrier in ferromagnetic-insulator-ferromagnetic tunneling structures*  
Appl. Phys. Lett. **70**, 3050 (1997)
- [21] P. LeClair, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten and W. J. M. de Jonge  
*Interfacial density of states in magnetic tunnel junctions*  
Phys. Rev. Lett. **86**, 1066 (2001)
- [22] S. Zhang, P. M. Levy, A. C. Marley and S. S. P. Parkin  
*Quenching of magnetoresistance by hot electrons in magnetic tunnel junctions*  
Phys. Rev. Lett. **79**, 3744 (1997)
- [23] H. Ding, W. Wulfhekel, J. Henk, P. Bruno and J. Kirschner  
*Absence of zero-bias anomaly in spin-polarized vacuum tunneling in Co(0001)*  
Phys. Rev. Lett. **90**, 116603 (2003)

- [24] L. Sheng, D. Xing and D. Sheng  
*Theory of the zero-bias anomaly in magnetic tunnel junctions: Inelastic tunneling via impurities*  
Phys. Rev. B **70**, 094416 (2004)
- [25] D. Bagrets, A. Bagrets, A. Vedyayev and B. Dieny  
*Influence of s-d interfacial scattering on the magnetoresistance of magnetic tunnel junctions*  
Phys. Rev. B **65**, 064430 (2002)
- [26] E. Tsymbal and D. Pettifor  
*Spin-polarized electron tunneling across a disordered insulator*  
Phys. Rev. B **58**, 432 (1998)
- [27] J. Mathon and A. Umerski  
*Theory of tunneling magnetoresistance in a junction with a nonmagnetic metallic interlayer*  
Phys. Rev. B **60**, 1117 (1999)
- [28] Y. Lu, M. Tran, H. Jaffres, P. Seneor, C. Deranlot, F. Petroff, J. George, B. Lepine, S. Ababou and G. Jezequel  
*Spin-polarized inelastic tunneling through insulating barriers*  
Phys. Rev. Lett. **102**, 176801 (2009)
- [29] J. M. MacLaren, X. G. Zhang and W. H. Butler  
*Validity of the Julliere model of spin-dependent tunneling*  
Phys. Rev. B **56**, 11827 (1997)
- [30] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, A. Davies, R. J. Celotta and M. Weinert  
*Tunneling spectroscopy of bcc(001) surface states*  
Phys. Rev. Lett. **75**, 2960 (1995)
- [31] O. Wunnicke, N. Papanikolaou, R. Zeller, P. H. Dederichs, V. Drchal and J. Kudrnovsky  
*Effects of resonant interface states on tunneling magnetoresistance*  
Phys. Rev. B **65**, 064425 (2002)
- [32] E. Tsymbal and D. Pettifor  
*Modelling of spin-polarized electron tunnelling from 3d ferromagnets*  
J. Phys.: Cond. Matt. **9**, L411 (1997)
- [33] J. M. De Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne and P. Seneor  
*Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions*  
Science **286**, 507 (1999)
- [34] J. M. De Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor and A. Vaures  
*Inverse tunnel magnetoresistance in Co/SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>: New ideas on spin-polarized tunneling*  
Phys. Rev. Lett. **82**, 4288 (1999)

- [35] I. I. Oleinik, E. Y. Tsymbal and D. G. Pettifor  
*Structural and electronic properties of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co magnetic tunnel junction from first principles*  
Phys. Rev. B **62**, 3952 (2000)
- [36] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou and P. Dederichs  
*Complex band structure and tunneling through ferromagnet/insulator/ferromagnet junctions*  
Phys. Rev. Lett. **85**, 1088 (2000)
- [37] S. Yuasa, T. Sato, E. Tamura, Y. Suzuki, H. Yamamori, K. Ando and T. Katayama  
*Magnetic tunnel junctions with single-crystal electrodes: A crystal anisotropy of tunnel magneto-resistance*  
Eur. Phys. Lett. **52**, 344 (2000)
- [38] J. M. MacLaren, X. G. Zhang, W. H. Butler and X. D. Wand  
*Layer KKR approach to Bloch-wave transmission and reflection: Application to spin-dependent tunneling*  
Phys. Rev. B **59**, 5470 (1999)
- [39] J. L. Vassent, M. Dynna, A. Marty, B. Gilles and G. Patrat  
*A study of growth and the relaxation of elastic strain in MgO on Fe(001)*  
J. Appl. Phys. **80**, 5727 (1996)
- [40] M. Klaua, D. Ullmann, J. Barthel, W. Wulfhekel, J. Kirschner, R. Urban, T. L. Monchesky, A. Enders, J. F. Cochran and B. Heinrich  
*Growth, structure, electronic, and magnetic properties of MgO/Fe(001) bilayers and Fe/MgO/Fe(001) trilayers*  
Phys. Rev. B **64**, 134411 (2001)
- [41] 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 (2001)
- [42] J. Mathon and A. Umerski  
*Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe(001) junction*  
Phys. Rev. B **63**, 220403 (2001)
- [43] C. Li and A. J. Freeman  
*Giant monolayer magnetization of Fe on MgO - A nearly ideal 2-dimensional magnetic system*  
Phys. Rev. B **43**, 780 (1991)
- [44] J. Callaway and C. S. Wang  
*Energy bands in ferromagnetic iron*  
Phys. Rev. B **16**, 2095 (1977)
- [45] R. C. Whited, C. J. Flaten and W. C. Walker  
*Exciton thermoreflectance of MgO and CaO*  
Solid State Commun. **13**, 1903 (1973)

- [46] P. H. Dederichs, P. Mavropoulos, O. Wunnicke, N. Papanikolaou, V. Bellini, R. Zeller, V. Drchal and J. Kudrnovsky  
*Importance of complex band structure and resonant states for tunneling*  
J. Magn. Magn. Mater. **240**, 108 (2002)
- [47] V. Heine  
*Some theory about surface states*  
Surf. Sci. **2**, 1 (1964)
- [48] W. H. Butler, X. G. Zhang, T. C. Schulthess and J. M. MacLaren  
*Reduction of electron tunneling current due to lateral variation of the wave function*  
Phys. Rev. B **63**, 092402 (2001)
- [49] J. P. Velev, K. D. Belashchenko, D. A. Stewart, M. van Schilfgaarde, S. S. Jaswal and E. Y. Tsybal  
*Negative spin polarization and large tunneling magnetoresistance in epitaxial  $\text{Co|SrTiO}_3|\text{Co}$  magnetic tunnel junctions*  
Phys. Rev. Lett. **95**, 216601 (2005)
- [50] X. G. Zhang and W. H. Butler  
*Large magnetoresistance in bcc  $\text{Co/MgO/Co}$  and  $\text{FeCo/MgO/FeCo}$  tunnel junctions*  
Phys. Rev. B **70**, 172407 (2004)
- [51] Y. Wang, X. F. Han and X. G. Zhang  
*Effect of Co interlayers in  $\text{Fe/MgO/Fe}$  magnetic tunnel junctions*  
Appl. Phys. Lett. **93**, 172501 (2008)
- [52] M. Bowen, V. Cros, F. Petroff, A. Fert, C. M. Boubeta, J. L. Costa-Kramer, J. V. Anguita, A. Cebollada, F. Briones, J. M. de Teresa, L. Morellon, M. Ibarra, F. Guell, F. Peiro and A. Cornet  
*Large magnetoresistance in  $\text{Fe/MgO/FeCo}(001)$  epitaxial tunnel junctions on  $\text{GaAs}(001)$*   
Appl. Phys. Lett. **79**, 1655 (2001)
- [53] J. Faure-Vincent, C. Tiusan, E. Jouguelet, F. Canet, M. Sajieddine, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne and A. Schuhl  
*High tunnel magnetoresistance in epitaxial  $\text{Fe/MgO/Fe}$  tunnel junctions*  
Appl. Phys. Lett. **82**, 4507 (2003)
- [54] S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando and Y. Suzuki  
*High tunnel magnetoresistance at room temperature in fully epitaxial  $\text{Fe/MgO/Fe}$  tunnel junctions due to coherent spin-polarized Tunneling*  
Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2 **43**, L588 (2004)
- [55] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando  
*Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal  $\text{Fe/MgO/Fe}$  magnetic tunnel junctions*  
Nat. Mater. **3**, 868 (2004)

- [56] C. Tiusan, M. Sicot, J. Faure-Vincent, M. Hehn, C. Bellouard, F. Montaigne, S. Andrieu and A. Schuhl  
*Static and dynamic aspects of spin tunnelling in crystalline magnetic tunnel junctions*  
J. Phys.: Cond. Matt. **18**, 941 (2006)
- [57] C. Tiusan, F. Greullet, M. Hehn, F. Montaigne, S. Andrieu and A. Schuhl  
*Spin tunnelling phenomena in single-crystal magnetic tunnel junction systems*  
J. Phys.: Cond. Matt. **19**, 165201 (2007)
- [58] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant and S. H. Yang  
*Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers*  
Nat. Mater. **3**, 862 (2004)
- [59] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura and H. Ohno  
*Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature*  
Appl. Phys. Lett. **93**, 082508 (2008)
- [60] S. Yuasa, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki and K. Ando  
*Giant tunneling magnetoresistance up to 410% at room temperature in fully epitaxial Co/MgO/Co magnetic tunnel junctions with bcc Co(001) electrodes*  
Appl. Phys. Lett. **89**, 042505 (2006)
- [61] F. Greullet, C. Tiusan, F. Montaigne, M. Hehn, D. Halley, O. Bengone, M. Bowen and W. Weber  
*Evidence of a symmetry-dependent metallic barrier in fully epitaxial MgO based magnetic tunnel junctions*  
Phys. Rev. Lett. **99**, 187202 (2007)
- [62] Y. Ando, T. Miyakoshi, M. Oogane, T. Miyazaki, H. Kubota, K. Ando and S. Yuasa  
*Spin-dependent tunneling spectroscopy in single-crystal Fe/MgO/Fe tunnel junctions*  
Appl. Phys. Lett. **87**, 112503 (2005)
- [63] C. Tiusan, J. Faure-Vincent, C. Bellouard, M. Hehn, E. Jouguelet and A. Schuhl  
*Interfacial resonance state probed by spin-polarized tunneling in epitaxial Fe/MgO/Fe tunnel junctions*  
Phys. Rev. Lett. **93**, 106602 (2004)
- [64] P. Bruno  
*Theory of interlayer magnetic coupling*  
Phys. Rev. B **52**, 411 (1995)
- [65] J. Faure-Vincent, C. Tiusan, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne and A. Schuhl  
*Interlayer magnetic coupling interactions of two ferromagnetic layers by spin polarized tunneling*  
Phys. Rev. Lett. **89**, 107206 (2002)

- [66] M. Y. Zhuravlev, E. Y. Tsymbal and A. V. Vedyayev  
*Impurity-assisted interlayer exchange coupling across a tunnel barrier*  
Phys. Rev. Lett. **94**, 026806 (2005)
- [67] T. Katayama, S. Yuasa, J. Velez, M. Y. Zhuravlev, S. S. Jaswal and E. Y. Tsymbal  
*Interlayer exchange coupling in Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*  
Appl. Phys. Lett. **89**, 112503 (2006)
- [68] C. Heiliger, P. Zahn, B. Y. Yavorsky and I. Mertig  
*Thickness dependence of the tunneling current in the coherent limit of transport*  
Phys. Rev. B **77**, 224407 (2008)
- [69] H. L. Meyerheim, R. Popescu, N. Jedrecy, M. Vedpathak, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchoux, B. Heinrich and J. Kirschner  
*Surface x-ray diffraction analysis of the MgO/Fe(001) interface: Evidence for an FeO layer*  
Phys. Rev. B **65**, 144433 (2002)
- [70] X. G. Zhang, W. H. Butler and A. Bandyopadhyay  
*Effects of the iron-oxide layer in Fe-FeO-MgO-Fe tunneling junctions*  
Phys. Rev. B **68**, 092402 (2003)
- [71] C. Heiliger, P. Zahn and I. Mertig  
*Influence of interface oxidation on the TMR ratio of Fe/MgO/Fe tunnel junctions*  
J. Magn. Magn. Mater. **316**, 478 (2007)
- [72] P. Luches, S. Benedetti, M. Liberati, F. Boscherini, I. I. Pronin and S. Valeri  
*Absence of oxide formation at the Fe/MgO(001) interface*  
Surf. Sci. **583**, 191 (2005)
- [73] L. Plucinski, Y. Zhao, B. Sinkovic and E. Vescovo  
*MgO/Fe(100) interface: A study of the electronic structure*  
Phys. Rev. B **75**, 214411 (2007)
- [74] K. Miyokawa, S. Saito, T. Katayama, T. Saito, T. Kamino, K. Hanashima, Y. Suzuki, K. Mamiya, T. Koide and S. Yuasa  
*X-ray absorption and X-ray magnetic circular dichroism studies of a monatomic Fe(001) layer facing a single-crystalline MgO(001) tunnel barrier*  
Jpn J. Appl. Phys. Pt 2 **44**, L9 (2005)
- [75] M. Sicot, S. Andrieu, C. Tiusan, F. Montaigne and F. Bertran  
*On the quality of molecular-beam epitaxy grown Fe/MgO and Co/MgO(001) interfaces*  
J. Appl. Phys. **99**, 08D301 (2006)
- [76] H. C. Wu, S. K. Arora, O. N. Mryasov and I. V. Shvets  
*Antiferromagnetic interlayer exchange coupling between Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> layers across a nonmagnetic MgO dielectric layer*  
Appl. Phys. Lett. **92**, 182502 (2008)

- [77] P. G. Mather, J. C. Read and R. A. Buhrman  
*Disorder, defects, and band gaps in ultrathin (001) MgO tunnel barrier layers*  
Phys. Rev. B **73**, 205412 (2006)
- [78] S. Guezo, P. Turban, C. Lallaizon, J. C. Le Breton, P. Schieffer, B. Lepine and G. Jezequel  
*Spatially resolved electronic properties of MgO/GaAs(001) tunnel barrier studied by ballistic electron emission microscopy*  
Appl. Phys. Lett. **93**, 172116 (2008)
- [79] J. P. Velev, K. D. Belashchenko, S. S. Jaswal and E. Y. Tsymbal  
*Effect of oxygen vacancies on spin-dependent tunneling in Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*  
Appl. Phys. Lett. **90**, 072502 (2007)
- [80] M. Dynna, J. L. Vassent, A. Marty and B. Gilles  
*A low-energy electron diffraction investigation of the surface deformation induced by misfit dislocations in thin MgO films grown on Fe(001)*  
J. Appl. Phys. **80**, 2650 (1996)
- [81] S. Yuasa, T. Katayama, T. Nagahama, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki and K. Ando  
*Giant tunneling magnetoresistance in fully epitaxial body-centered-cubic Co/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*  
Appl. Phys. Lett. **87**, 222508 (2005)
- [82] C. Y. You, T. Ohkubo, Y. K. Takahashi and K. Hono  
*Boron segregation in crystallized MgO/amorphous-Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub> thin films*  
J. Appl. Phys. **104**, 033517 (2008)
- [83] J. D. Burton, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymbal, O. N. Mryasov and O. G. Heinonen  
*Atomic and electronic structure of the CoFeB/MgO interface from first principles*  
Appl. Phys. Lett. **89**, 142507 (2006)
- [84] S. Pinitsoontorn, A. Cerezo, A. K. Petford-Long, D. Mauri, L. Folks and M. J. Carey  
*Three-dimensional atom probe investigation of boron distribution in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions*  
Appl. Phys. Lett. **93**, 071901 (2008)
- [85] F. Bonell, A. M. Bataille, S. Andrieu, C. Tiusan, B. Kierren, G. Lengaigne and D. Lacour  
*Influence of interfacial oxygen on single-crystal magnetic tunnel junctions*  
Eur. Phys. J. - Appl. Phys. **43**, 357 (2008)
- [86] V. Serin, S. Andrieu, R. Serra, F. Bonell, C. Tiusan, L. Calmels, M. Varela, S. J. Pennycook, E. Snoeck, M. Walls and C. Colliex  
*TEM and EELS measurements of interface roughness in epitaxial Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*  
Phys. Rev. B **79**, 144413 (2009)

- [87] F. Bonell, S. Andrieu, A. M. Bataille, C. Tiusan and G. Lengaigne  
*Consequences of interfacial Fe-O bonding and disorder in epitaxial Fe/MgO/Fe(001) magnetic tunnel junctions*  
Phys. Rev. B **79**, 224405 (2009)
- [88] Y. Sakisaka, T. Miyano and M. Onchi  
*Electron-energy-loss-spectroscopy study of oxygen-chemisorption and initial oxidation of Fe(100)*  
Phys. Rev. B **30**, 6849 (1984)
- [89] G. Leibbrandt, G. Hoogers and F. H. P. M. Habraken  
*Thin oxide film growth on Fe(001)*  
Phys. Rev. Lett. **68**, 1947 (1992)
- [90] P. Sewell, D. Mitchell and M. Cohen  
*Early stages of oxidation of Fe(001) observed by electron diffraction and X-ray emission*  
Surf. Sci. **33**, 535 (1972)
- [91] C. R. Brundle  
*Oxygen-adsorption and thin oxide formation at iron surfaces – XPS-UPS study*  
Surf. Sci. **66**, 581 (1977)
- [92] C. F. Brucker and T. N. Rhodin  
*Oxygen-chemisorption and reaction on  $\alpha$ -Fe(100) using photoemission and low energy electron-diffraction*  
Surf. Sci. **57**, 523 (1976)
- [93] S. J. Roosendaal, B. van Asselen, J. W. Elsenaar, A. M. Vredenberg and F. H. P. M. Habraken  
*The oxidation state of Fe(100) after initial oxidation in O<sub>2</sub>*  
Surf. Sci. **442**, 329 (1999)
- [94] G. W. Simmons and D. J. Dwyer  
*LEED-AES study of initial-stages of oxidation of Fe(001)*  
Surf. Sci. **48**, 373 (1975)
- [95] V. Stambouli, C. Palacio, H. J. Mathieu and D. Landolt  
*Comparison of in-situ low-pressure oxidation of pure iron at room temperature in O<sub>2</sub> and in O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixtures using XPS*  
Appl. Surf. Sci. **70-71**, 240 (1993)
- [96] M. Kurahashi, X. Sun, S. Entani and Y. Yamauchi  
*Observation of a high negative spin polarization at the Fe/MgO(100) surface oxidized at room temperature*  
Appl. Phys. Lett. **93**, 132505 (2008)
- [97] A. Fromhold and E. Cook  
*Kinetics of oxide film growth on metal crystals - Electron tunneling and ionic diffusion*  
Phys. Rev. **158**, 600 (1967)

- [98] A. Fromhold and E. Cook  
*Kinetics of oxide film growth on metal crystals - Thermal electron emission and ionic diffusion*  
Phys. Rev. **163**, 650 (1967)
- [99] S. Roosendaal, A. Vredenberg and F. H. P. M. Habraken  
*Oxidation of iron: The relation between oxidation kinetics and oxide electronic structure*  
Phys. Rev. Lett. **84**, 3366 (2000)
- [100] J. P. Lu, M. R. Albert, S. L. Bernasek and D. J. Dwyer  
*The adsorption of oxygen on the Fe(100) surface*  
Surf. Sci. **215**, 348 (1989)
- [101] P. Błoński, A. Kiejna and J. Hafner  
*Dissociative adsorption of O<sub>2</sub> molecules on O-precovered Fe(110) and Fe(100): Density-functional calculations*  
Phys. Rev. B **77**, 155424 (2008)
- [102] R. L. Headrick, P. Konarski, S. M. Yalisove and W. R. Graham  
*Medium-energy ion-scattering study of the initial-stage of oxidation of Fe(001)*  
Phys. Rev. B **39**, 5713 (1989)
- [103] K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen and P. M. Marcus  
*Early stages of oxidation of Fe(001) surface - Atomic-structure of first monolayer*  
Phys. Rev. B **16**, 5271 (1977)
- [104] S. R. Chubb and W. E. Pickett  
*First-principles determination of giant adsorption-induced surface relaxation in p(1×1)-O/Fe(001)*  
Phys. Rev. Lett. **58**, 1248 (1987)
- [105] F. Bisio, R. Moroni, M. Canepa, L. Mattera, R. Bertacco and F. Ciccacci  
*Structural versus magnetic properties at the surface of Fe films during oxygen-assisted homoepitaxial growth*  
Phys. Rev. Lett. **83**, 4868 (1999)
- [106] C. Sorg, N. Ponpandian, M. Bernien, K. Baberschke, H. Wende and R. Q. Wu  
*Induced magnetism of oxygen in surfactant-grown Fe, Co, and Ni monolayers*  
Phys. Rev. B **73**, 064409 (2006)
- [107] L. Duò, R. Bertacco, G. Isella, F. Ciccacci and M. Richter  
*Electronic and magnetic properties of the Co/Fe(001) interface and the role of oxygen*  
Phys. Rev. B **61**, 15294 (2000)
- [108] M. P. Seah and W. A. Dench  
*Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*  
Surf. Interf. Anal. **1**, 2 (1979)

- [109] F. Dulot  
*Etude par microscopie en champ proche et diffraction d'électrons rapides des premiers stades de croissance de systèmes métalliques. Application aux systèmes Fe/Fe(100), Cu/Fe(100) et Fe/Fe(100)*  
 Thèse de l'université Henri Poincaré - Nancy I (2000)
- [110] P. Turban  
*Epitaxie de films minces métalliques : (i) Relation élastique pendant la croissance pseudomorphe, (ii) Epitaxie d'hétérostructures NiMnSb/MgO/NiMnSb pour l'électronique de spin*  
 Thèse de l'université Henri Poincaré - Nancy I (2001)
- [111] P. Muller, P. Turban, L. Lapena and S. Andrieu  
*Elastic relaxation during 2D epitaxial growth: a study of in-plane lattice spacing oscillations*  
 Surf. Sci. **488**, 52 (2001)
- [112] P. Turban, L. Hennet and S. Andrieu  
*In-plane lattice spacing oscillatory behaviour during the two-dimensional hetero- and homoepitaxy of metals*  
 Surf. Sci. **446**, 241 (2000)
- [113] P. Sautet  
*Atomic adsorbate identification with the STM: A theoretical approach*  
 Surf. Sci. **374**, 406 (1997)
- [114] M. O. Pedersen, L. Osterlund, J. J. Mortensen, M. Mavrikakis, L. B. Hansen, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, J. K. Norskov and F. Besenbacher  
*Diffusion of N adatoms on the Fe(100) surface*  
 Phys. Rev. Lett. **84**, 4898 (2000)
- [115] K. von Bergmann, M. Bode, A. Kubetzka, M. Heide, S. Blugel and R. Wiesendanger  
*Spin-polarized electron scattering at single oxygen adsorbates on a magnetic surface*  
 Phys. Rev. Lett. **92**, 046801 (2004)
- [116] J. L. Vassent, A. Marty, B. Gilles and C. Chatillon  
*Thermodynamic analysis of molecular beam epitaxy of MgO(s) I. MgO vaporization by electron bombardment*  
 J. Cryst. Growth **219**, 434 (2000)
- [117] J. L. Vassent, A. Marty, B. Gilles and C. Chatillon  
*Thermodynamic analysis of molecular beam epitaxy of MgO(s) II. Epitaxial growth of MgO layers on Fe(001) substrates*  
 J. Cryst. Growth **219**, 444 (2000)
- [118] A. Cattoni, D. Petti, S. Brivio, M. Cantoni, R. Bertacco and F. Ciccacci  
*MgO/Fe(001) and MgO/Fe(001)-p(1x1)O interfaces for magnetic tunnel junctions: A comparative study*  
 Phys. Rev. B **80**, 104437 (2009)

- [119] H. L. Meyerheim, R. Popescu, J. Kirschner, N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, B. Heinrich and R. Pinchaux  
*Geometrical and compositional structure at metal-oxide interfaces: MgO on Fe(001)*  
Phys. Rev. Lett. **87**, 076102 (2001)
- [120] G. Geneste, J. Morillo and F. Finocchi  
*Adsorption and diffusion of Mg, O, and O<sub>2</sub> on the MgO(001) flat surface*  
J. Chem. Phys. **122**, 174707 (2005)
- [121] X. Zhang and W. H. Butler  
*Band structure, evanescent states, and transport in spin tunnel junctions*  
J. Phys.: Cond. Matt. **15**, R1603 (2003)
- [122] C. Zhang, X. G. Zhang, P. S. Krstic, H. P. Cheng, W. H. Butler and J. M. MacLaren  
*Electronic structure and spin-dependent tunneling conductance under a finite bias*  
Phys. Rev. B **69**, 134406 (2004)
- [123] J. P. Velev, K. D. Belashchenko and E. Y. Tsybal  
*Comment on "Destructive effect of disorder and bias voltage on interface resonance transmission in symmetric tunnel junctions"*  
Phys. Rev. Lett. **96**, 119601 (2006)
- [124] X. G. Zhang, Y. Wang and X. F. Han  
*Theory of nonspecular tunneling through magnetic tunnel junctions*  
Phys. Rev. B **77**, 144431 (2008)
- [125] P. J. Zermatten, G. Gaudin, G. Maris, M. Miron, A. Schuhl, C. Tiusan, F. Greullet and M. Hehn  
*Experimental evidence of interface resonance states in single-crystal magnetic tunnel junctions*  
Phys. Rev. B **78**, 033301 (2008)
- [126] J. Faure-Vincent  
*Transport tunnel polarisé en spin dans dans le système épitaxié Fe/MgO/Fe : Interactions magnétiques et symétries électroniques*  
Thèse de l'université Henri Poincaré - Nancy I (2004)
- [127] K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka, R. Goto, S. Sugimoto, M. Wojcik and E. Jedryka  
*Highly spin-polarized materials and devices for spintronics*  
Science and Technology of Advanced Materials **9**, 014101 (2008)
- [128] M. V. Nevitt and A. T. Aldred  
*Ferromagnetism in V-Fe and Cr-Fe alloys*  
J. Appl. Phys. **34**, 463 (1963)
- [129] S. Andrieu and P. Müller  
*Les surfaces solides : concepts et méthodes*  
EDP Sciences. CNRS EDITIONS (2005)
- [130] <http://www.phy.cuhk.edu.hk/~surface/XPSPEAK/>
- [131] <http://www.lasurface.com>

- [132] W. S. M. Werner  
*Electron transport in solids for quantitative surface analysis*  
Surf. Interf. Anal. **31**, 141 (2001)
- [133] <http://eaps4.iap.tuwien.ac.at/~WERNER/data.html>
- [134] J. Zhang, Y. Zhang, K. Xu and V. Ji  
*Representation surfaces of Young's modulus and Poisson's ratio for BCC transition metals*  
Phys. B: Cond. Matt. **390**, 106 (2007)
- [135] G. Fournet  
*Etude de la loi de Vegard*  
J. Phys. Radium **14**, 374 (1953)
- [136] J. Sanchez, M. Cadeville, V. PierronBohnes and G. Inden  
*Experimental and theoretical determination of the metastable Fe-V phase diagram*  
Phys. Rev. B **54**, 8958 (1996)
- [137] J. Martin and A. George  
*Caractérisation expérimentale des matériaux II*  
Presses polytechniques et universitaires romandes. EPFL Press (1997)
- [138] D. D. Johnson, F. J. Pinski and J. B. Staunton  
*The Slater-Pauling curve: First principles calculations of the moments of  $Fe_{1-c}Ni_c$  and  $V_{1-c}Fe_c$*   
J. Appl. Phys. **61**, 3715 (1987)
- [139] V. Pierron-Bohnes, E. Kentzinger, M. C. Cadeville, J. M. Sanchez, R. Caudron, F. Solal and R. Koyubski  
*Experimental determination of pair interactions in a  $Fe_{0.804}V_{0.196}$  single-crystal*  
Phys. Rev. B **51**, 5760 (1995)
- [140] Y. Kakehashi and O. Hosohata  
*Curie-temperature "Slater-Pauling curve"*  
J. Phys. Colloques **49**, C8-73-C8-74 (1988)
- [141] Y. Kakehashi  
*Finite-temperature magnetism of disordered Fe-V alloys*  
Phys. Rev. B **32**, 3035 (1985)
- [142] J. B. Staunton, S. S. A. Razee, M. F. Ling, D. D. Johnson and F. J. Pinski  
*Magnetic alloys, their electronic structure and micromagnetic and microstructural models*  
J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 2355 (1998)
- [143] M. Sicot, S. Andrieu, P. Turban, Y. Fagot-Revurat, H. Cercellier, A. Tagliaferri, C. De Nadai, N. B. Brookes, F. Bertran and F. Fortuna  
*Polarization of  $Fe(001)$  covered by  $MgO$  analyzed by spin-resolved X-ray photoemission spectroscopy*  
Phys. Rev. B **68**, 184406 (2003)

- [144] M. Sicot  
*Des interfaces réelles métal/MgO(001) au transport dans les jonctions tunnel épitaxiées*  
Thèse de l'université Henri Poincaré - Nancy I (2006)
- [145] F. Kajzar  
*Application of multiband CPA to the ferromagnetic BCC Fe-V alloys*  
J. Phys. F: Met. Phys. **7**, 1623 (1977)
- [146] Y. Guan, C. Scheck and W. E. Bailey  
*Element-specific spin and orbital moments in  $Fe_{1-x}V_x$  alloys*  
J. Magn. Magn. Mater. **321**, 1039 (2009)
- [147] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. Vanderlaan  
*X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization*  
Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992)
- [148] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli and X. D. Wang  
*X-ray circular dichroism and local magnetic fields*  
Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993)
- [149] L. N. Tong, F. Matthes, M. Mueller, C. M. Schneider and C. G. Lee  
*Influence of MgO overlayers on the electronic states of Fe(001) thin films grown on GaAs(001)*  
Phys. Rev. B **77**, 064421 (2008)
- [150] M. J. Hytch, E. Snoeck and R. Kilaas  
*Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs*  
Ultramicroscopy **74**, 131 (1998)
- [151] F. Montaigne  
*Effet tunnel dépendant du spin : Des simples aux doubles jonctions*  
Thèse de l'université Denis Diderot - Paris VII (1999)
- [152] X. Feng, O. Bengone, M. Alouani, I. Rungger and S. Sanvito  
*Interface and transport properties of Fe/V/MgO/Fe and Fe/V/Fe/MgO/Fe magnetic tunneling junctions*  
Phys. Rev. B **79**, 214432 (2009)
- [153] R. Richter and H. Eschrig  
*Spin-polarized electronic structure of disordered bcc FeCo alloys from LCAO-CPA*  
J. Phys. F: Met. Phys. **18**, 1813 (1988)
- [154] B. Drittler, N. Stephanou, S. Blugel, R. Zeller and P. H. Dederichs  
*Electronic-structure and magnetic-properties of dilute Fe alloys with transition-metal impurities*  
Phys. Rev. B **40**, 8203 (1989)

- [155] V. I. Anisimov, V. P. Antropov, A. I. Liechtenstein, V. A. Gubanov and A. V. Postnikov  
*Electronic structure and magnetic properties of 3d impurities in ferromagnetic metals*  
Phys. Rev. B **37**, 5598 (1988)
- [156] I. G. Kim and J. I. Lee  
*Thickness dependence of magnetism in the vanadium overlayers on Ag(001): a first-principles study*  
J. Magn. Magn. Mater. **272**, 1188 (2004)
- [157] C. Vouille, A. Barthelemy, F. E. Mpondo, A. Fert, P. A. Schroeder, S. Y. Hsu, A. Reilly and R. Loloee  
*Microscopic mechanisms of giant magnetoresistance*  
Phys. Rev. B **60**, 6710 (1999)
- [158] A. P. Malozemoff, A. R. Williams and V. L. Moruzzi  
*Band-gap theory of strong ferromagnetism - Application to concentrated crystalline and amorphous Fe metalloid and Co metalloid alloys*  
Phys. Rev. B **29**, 1620 (1984)
- [159] T. Valet and A. Fert  
*Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers*  
Phys. Rev. B **48**, 7099 (1993)
- [160] A. Fert and I. A. Campbell  
*Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron based alloys*  
J. Phys. F: Met. Phys. **6**, 849 (1976)
- [161] J. P. Renard, P. Bruno, R. Megy, B. Bartenlian, P. Beauvillain, C. Chappert, C. Dupas, E. Kolb, M. Mulloy, P. Veillet and E. Velu  
*Inverse magnetoresistance in the simple spin-valve system Fe<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>/Au/Co*  
Phys. Rev. B **51**, 12821 (1995)
- [162] J. P. Renard, P. Bruno, R. Megy, B. Bartenlian, P. Beauvillain, C. Chappert, C. Dupas, E. Kolb, M. Mulloy, J. Prieur, P. Veillet and E. Velu  
*Inverse giant magnetoresistance*  
J. Appl. Phys. **79**, 5270 (1996)
- [163] N. F. Mott and H. Jones  
*The theory of the properties of metals and alloys*  
Oxford University Press. Oxford (1936)
- [164] L. Nordheim  
*Zur Elektronentheorie der Metalle. I*  
Ann. Phys. (Lipz.) **9**, 607 (1931)
- [165] E. Bruno, B. Ginatempo, E. S. Giuliano, A. V. Ruban and Y. K. Vekilov  
*Fermi surfaces and electronic topological transitions in metallic solid solutions*  
Phys. Rep. - Rev. Sect. Phys. Lett. **249**, 353 (1994)

- [166] A. Bansil, H. Ehrenreich, L. Schwartz and R. E. Watson  
*Complex energy bands in alpha-brass*  
Phys. Rev. B **9**, 445 (1974)
- [167] M. Pessa, H. Asonen, R. S. Rao, R. Prasad and A. Bansil  
*Observation of a Tamm-type state on  $Cu_{0.9}Al_{0.1}(100)$  surface: disorder effects and bulk electronic structure of an alloy*  
Phys. Rev. Lett. **47**, 1223 (1981)
- [168] G. M. Stocks and W. H. Butler  
*Mass and lifetime enhancement due to disorder on  $Ag_cPd_{1-c}$  alloys*  
Phys. Rev. Lett. **48**, 55 (1982)
- [169] A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira and J. E. Bernard  
*Special quasirandom structures*  
Phys. Rev. Lett. **65**, 353 (1990)
- [170] S. H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard and A. Zunger  
*Electronic properties of random alloys: special quasirandom structures*  
Phys. Rev. B **42**, 9622 (1990)
- [171] K. Tarafder, S. Ghosh, B. Sanyal, O. Eriksson, A. Mookerjee and A. Chakrabarti  
*Electronic and magnetic properties of disordered Fe-Cr alloys using different electronic structure methods*  
J. Phys.: Cond. Matt. **20**, 445201 (2008)
- [172] I. Chu, Y. Saki, S. Kawasaki, M. Doi and M. Sahashi  
*Structural properties of alternate monatomic layered  $[Fe/Co]_n$  epitaxial films on MgO substrate*  
Jpn J. Appl. Phys. **47**, 4511 (2008)
- [173] G. Miao, Y. Park, J. Moodera, M. Seibt, G. Eilers and M. Munzenberg  
*Disturbance of tunneling coherence by oxygen vacancy in epitaxial Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*  
Phys. Rev. Lett. **100**, 246803 (2008)
- [174] S. Nishioka, R. Matsumoto, H. Tomita, T. Nozaki, Y. Suzuki, H. Itoh and S. Yuasa  
*Spin dependent tunneling spectroscopy in single crystalline bcc-Co/MgO/bcc-Co(001) junctions*  
Appl. Phys. Lett. **93**, 122511 (2008)
- [175] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë  
*Mécanique quantique*  
Herman (1973)
- [176] A. Damascelli  
*Probing the electronic structure of complex systems by ARPES*  
Phys. Scr. **T109**, 61 (2004)

- [177] R. Williams, G. P. Srivastava and I. T. McGovern  
*Photoelectron spectroscopy of solids and their surfaces*  
Rep. Progr. Phys. **43**, 1357 (1980)
- [178] P. J. Feibelman and D. E. Eastman  
*Photoemission spectroscopy - Correspondence between quantum theory and experimental phenomenology*  
Phys. Rev. B **10**, 4932 (1974)
- [179] A. M. Turner and J. L. Erskine  
*Surface electronic properties of Fe(001)*  
Phys. Rev. B **30**, 6675 (1984)
- [180] S. D. Kevan and D. A. Shirley  
*High-resolution angle-resolved photoemission studies of the M point surface state on Cu(001)*  
Phys. Rev. B **22**, 542 (1980)
- [181] R. Matzdorf  
*UV-photoelectron spectroscopy at highest resolution - Direct access to lifetime effects in solids?*  
Appl. Phys. A: Mat. Sci. Process **63**, 549 (1996)
- [182] J. Hermanson  
*Final-state symmetry and polarization effects in angle-resolved photoemission spectroscopy*  
Solid State Commun. **22**, 9 (1977)
- [183] W. Eberhardt and F. J. Himpsel  
*Dipole selection rules for optical transitions in the fcc and bcc lattices*  
Phys. Rev. B **21**, 5572 (1980)
- [184] H. Batelaan, T. Gay and J. Schwendiman  
*Stern-Gerlach effect for electron beams*  
Phys. Rev. Lett. **79**, 4517 (1997)
- [185] P. D. Johnson  
*Spin-polarized photoemission*  
Rep. Progr. Phys. **60**, 1217 (1997)
- [186] A. M. Turner, Y. J. Chang and J. L. Erskine  
*Surface states and the photoelectron spin polarization of Fe(100)*  
Phys. Rev. Lett. **48**, 348 (1982)
- [187] A. M. Turner, A. W. Donoho and J. L. Erskine  
*Experimental bulk electronic properties of ferromagnetic iron*  
Phys. Rev. B **29**, 2986 (1984)

- [188] E. Kisker, K. Schröder, M. Campagna and W. Gudat  
*Temperature dependance of the exchange splitting of Fe by spin-resolved photoemission spectroscopy with synchrotron radiation*  
Phys. Rev. Lett. **52**, 2285 (1984)
- [189] E. Kisker, K. Schröder, W. Gudat and M. Campagna  
*Spin-polarized angle-resolved photoemission study of the electronic structure of Fe(001) as a function of temperature*  
Phys. Rev. B **31**, 329 (1985)
- [190] G. Panzner, D. R. Mueller and T. N. Rhodin  
*Angle-resolved photoemission studies of oxygen adsorbed on Fe(001)*  
Phys. Rev. B **32**, 3472 (1985)
- [191] F. Matthes, L. N. Tong and C. M. Schneider  
*Spin-polarized photoemission spectroscopy of the MgO/Fe interface on GaAs(100)*  
J. Appl. Phys. **95**, 7240 (2004)
- [192] M. Muller, F. Matthes and C. M. Schneider  
*Photoemission study of the Fe(001)/MgO interface for varying oxidation conditions of magnesium oxide*  
J. Appl. Phys. **101**, 09G519 (2007)
- [193] M. Müller, F. Matthes and C. M. Schneider  
*Spin polarization at ferromagnet-insulator interfaces: The important role of stoichiometry in MgO/Fe(001)*  
Eur. Phys. Lett. **80**, 17007 (2007)
- [194] L. N. Tong, C. L. Deng, F. Matthes, M. Muller, C. M. Schneider and C. G. Lee  
*Influence of MgO overlayers on the electronic states of bct Co(001) thin films grown on bcc Fe(001)/GaAs(001)*  
Phys. Rev. B **73**, 214401 (2006)
- [195] C. S. Wang and A. J. Freeman  
*Surface states, surface magnetization, and electron spin-polarization: Fe(001)*  
Phys. Rev. B **24**, 4364 (1981)
- [196] Y. Z. Wu, A. K. Schmid and Z. Q. Qiu  
*Spin-dependent quantum interference from epitaxial MgO thin films on Fe(001)*  
Phys. Rev. Lett. **97**, 217205 (2006)
- [197] <http://ulisse.elettra.trieste.it/services/elements/WebElements.html>
- [198] T. C. Chiang  
*Photoemission studies of quantum well states in thin films*  
Surf. Sci. Rep. **39**, 181 (2000)

## **Analyse du transport dans les jonctions tunnel magnétiques épitaxiées à barrière de MgO(001) par manipulation des interfaces, de la barrière et des électrodes.**

Les jonctions tunnel magnétiques épitaxiées sont des systèmes modèles permettant de confronter l'expérience à la théorie de l'effet tunnel polarisé en spin. Celles à barrière de MgO(001) font à ce titre l'objet de nombreuses études, dont certaines ont permis d'établir expérimentalement l'existence de phénomènes tunnel cohérents dépendant de la symétrie des états de Bloch. Les expériences réalisées au cours de cette thèse visent à identifier et contrôler plusieurs propriétés des interfaces, de la barrière et des électrodes qui s'expriment dans le transport tunnel. Nous étudions les conséquences d'un excès d'oxygène à l'interface Fe/MgO dans les jonctions Fe/MgO/Fe(001). La réalisation d'un empilement modèle Fe/p(1×1)-O/MgO/Fe(001) nous permet de confirmer certains effets attendus, notamment la formation d'une barrière additionnelle à l'interface pour les états de symétrie  $\Delta_1$ . Cependant, et contre toute attente, la magnétorésistance dépend peu de la présence d'oxygène. Elle est en revanche très sensible à la qualité cristallographique des interfaces. Nous démontrons ainsi les influences néfastes du désordre et du désaccord paramétrique entre la barrière de MgO et l'électrode sous-jacente. L'emploi d'alliages Fe-V de composition variable permet de réduire le désaccord paramétrique et de diminuer la densité de dislocations, ce qui conduit à une forte augmentation de la magnétorésistance. Nous étudions enfin comment les structures électroniques des alliages Fe-Co et Fe-V se manifestent dans le transport tunnel. Des mesures de photoémission résolue en spin nous permettent de sonder directement les bandes  $\Delta$  et les états de résonance interfaciale des surfaces (001) libres ou recouvertes de MgO.

***Mots-clés** : jonction tunnel magnétique, magnétorésistance, polarisation en spin, symétrie électronique, épitaxie par jets moléculaires, dislocation, alliages Fe-V et Fe-Co, photoémission résolue en spin.*

Epitaxial magnetic tunnel junctions are model systems in order to test the spin polarized tunnel effect theory. MgO(001) based junctions are thus subject of many studies. Some of them experimentally established the existence of coherent tunnelling involving the symmetry of Bloch states. However quantitatively, characteristics of real junctions strongly deviate from predictions. The role of imperfections in the barrier and at the interfaces is suspected but the current knowledge of dominant mechanisms is still limited. This thesis experiments aim at identifying and controlling several properties of the interfaces, of the barrier and of the electrodes which influence tunnelling. We study the consequences of an excess of oxygen at the Fe/MgO interface in Fe/MgO/Fe(001) junctions. Preparing a model Fe/p(1×1)-O/MgO/Fe(001) stacking allows us to confirm some expected effects, namely the appearance of an additional potential barrier at the interface for states with  $\Delta_1$  symmetry. However, and unexpectedly, the magnetoresistance little depends on the presence of oxygen. On the other hand, it is very sensitive to the crystallographic quality of interfaces. We show evidence for the detrimental influence of disorder and of the misfit between the MgO barrier and the supporting electrode. Using Fe-V alloys with variable composition allows us to reduce the misfit and the dislocations density, which in turn induces a great enhancement of the magnetoresistance. We finally investigate how the electronic structures of Fe-Co and Fe-V alloys express themselves in tunnelling. In addition, we probe by spin resolved photoemission the  $\Delta$  bands and interfacial resonance states of free and MgO covered (001) surfaces.

***Keywords** : magnetic tunnel junction, magnetoresistance, spin polarization, electronic symmetry, molecular beam epitaxy, misfit dislocation, Fe-V and Fe-Co alloys, spin resolved photoemission.*