

# THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité: Physique

Présentée par :

**MARIE-ALIX LEROY**

---

## **Films minces épitaxiés de chrome pour l'électronique de spin : propriétés de volume et d'interface**

---

Thèse soutenue publiquement le 20 septembre 2013 à Nancy devant le jury composé de :

M. Kristiaan Temst	Professeur, Université Catholique de Louvain	Rapporteur
M. Fausto Sirotti	Directeur de recherche, Synchrotron Soleil	Rapporteur
M. Eric Fullerton	Professeur, Université de Californie	Examineur (Président)
M. Stéphane Mangin	Professeur, Université de Lorraine	Examineur
M. Stéphane Andrieu	Professeur, Université de Lorraine	Directeur de thèse
M. Alexandre Bataille	Chercheur, CEA Saclay	Co-directeur de thèse

*Institut Jean Lamour –UMR 7198- Département P2M – Equipe 101  
Parc de Saurupt - CS 50840- 54011 NANCY Cedex*

*Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique*



# Remerciements

Avant de clore un rideau pudique sur trois ans de recherche pour partie relatés dans ce manuscrit, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers les protagonistes de de cette aventure.

Commençons, une fois n'est pas coutume, par son aboutissement, la soutenance de ce travail qui s'est déroulée le 20 septembre 2013 en la riante ville de Nancy. Je remercie à cette occasion les membres de mon jury, qui ont accepté d'examiner cet ouvrage, et de tendre une oreille bienveillante à mon discours professé dans un anglais un peu téméraire : le professeur Temst et le docteur Sirotti en tant que rapporteurs, et les professeurs Mangin et Fullerton en tant qu'examineurs et président de jury. Ce remerciement chaleureux s'étend également aux nombreux auditeurs qui m'ont fait la gentillesse d'assister à ma présentation à Nancy ou à Saclay.

J'ai eu la chance de pouvoir effectuer cette thèse en cotutelle entre deux laboratoires renommés, et aux compétences complémentaires pour mon domaine, le Laboratoire Léon Brillouin au CEA Saclay, et l'Institut Jean Lamour (département physique de la matière et des matériaux) à l'Université de Lorraine. Je tiens donc à témoigner ma sincère reconnaissance à la direction du LLB, Christiane Alba-Simionesco, Jean-Paul Visticot et Susanna Gota-Goldmann pour m'avoir accueillie et avoir soutenu le développement d'une thématique de recherche un peu originale -les couches minces épitaxiées- dans ce laboratoire de diffusion neutronique. Mes remerciements vont aussi à l'IJL et à sa direction, qui m'ont fait profiter de leur expertise et de leurs moyens de croissance et de caractérisation. Bien que principalement basée au LLB, j'y suis tant allée que les dédales du campus de Vandoeuvre n'ont plus de secret pour moi...

Je n'oublie évidemment pas mon duo de choc de directeurs de thèse qui m'ont encadrée, canalisée et supportée pendant toutes ces années. Grâce à eux, j'ai pu plonger en profondeur le monde merveilleux de la physique expérimentale, et en découvrir au jour le jour les exigences et les satisfactions. Merci à Alex, dit "le chef", pour sa bonne humeur, sa gentillesse et sa patience. Malgré ses projets titanesques et tentaculaires, si je n'ai pas fui devant l'ampleur de la tâche, c'est grâce à ses habiles manœuvres de manipulation à base de plaquettes de chocolat. J'espère que le "hall of fame" de chocolat du bureau du chef ne souffre pas trop de mon absence... Merci à Stéphane de nous avoir fait bénéficier de sa longue expérience en croissance et en techniques synchrotron. Merci surtout d'avoir toujours été prêt à bousculer le planning serré de la MBE pour nos échantillons, au gré des expériences projetées sur grand instrument. Merci à tous les deux de m'avoir accordé votre confiance, beaucoup de liberté au sein de mon sujet de thèse, et de m'avoir soutenu avec constance dans les orientations choisies. J'espère que le chef me pardonnera de lui avoir parfois une peu rué dans les brancards, bonne opportunité pour lui de se former au management d'autres charmantes thésardes "douces comme des agneaux".

Après ce petit hommage à mes deux "papas" de thèse, j'étends à présent mes remerciements à mes complices du LLB. D'abord, à mon acolyte principal ès mauvais coups et jeux stupides, j'ai nommé Florence, dite "la rombière" (entre autres). Si elle a en vain essayé de m'inculquer un minimum de jargon cristallographique, elle a pu, grâce à mon entraînement, perfectionner sa technique de tir et de survie en milieu hostile (après des essais dévastateurs pour sa réputation et un vieillissement prématuré de son muscle cardiaque). Merci à Madame Florence de m'avoir fourni un logement décent à Nancy, avec la plupart du temps l'eau chaude (que je n'ai pas inventée, je t'entends d'ici) !

Bien sûr, il y aussi Julie (je tairai ici son surnom pour des raisons évidentes de bienséance), ma co-bureau et autre cible préférée. Rappeler nos multiples frasques serait superflu, hormis pour établir que nous partageons des goûts esthétiques très sûrs. Il est salutaire pour le laboratoire et ses membres qu'on n'ait pas accompli la moitié des méfaits qu'on avait projetés ! C'est ensuite Carlito qui est venu combler le vide laissé par son départ, et je dois bien admettre qu'on y a gagné en vitesse de réaction sous les projectiles ennemis, mais pas en esthétique (sans compter ce désastreux penchant pour les sports de simulateurs...) Pour continuer la revue de mes collègues thésards, je dois une fière chandelle à Amina, ma camarade l'IJL, qui m'a maintes fois assistée pour la croissance d'échantillons de jour comme de nuit. Une partie des résultats de cette thèse auxquels je tiens beaucoup n'existerait pas sans elle. Bon courage à tous les deux pour cette dernière année de thèse ! Une petite pensée pour notre stagiaire Sara : merci pour le travail accompli au labo, j'espère que cette expérience te sera utile pour ta thèse !

Je n'oublie pas non plus la sympathie de mes collègues du LLB égayant le premier étage, ce que la peinture orange des portes fera très bien pour les deux prochaines décennies. Nos causeries au café du coin "Chez Alex" ont rendu cette période de thèse bien sympathique. Merci à Arsen de m'avoir accueillie dans le groupe monocristal, et de nous avoir aidés à pousser 6t2 à ses limites et à Frédéric pour notre participation à l'Axe. Merci à Gilles, mon voisin, qui victime de feux croisés, a bien voulu rire de nos pitreries. Merci à Xavier, Victor, Philipp, Weiqing, Maxime, Adrien, Béatrice, Françoise, Julien, Isabelle, Brigitte, Fred, Chatmoussant, Père Castor, Dracula, petit vampire, Bouddha poilu, Grognassonne (et j'en oublie encore beaucoup) qui se reconnaîtront... Merci aussi à Perceval et Caradoc qui m'ont bien fait rire tout au long de ma thèse. Je serais une ingratitude si j'oubliais Gastounet, un bon génie se chargeant de tous vos problèmes pour la modique récompense de quelques cafés et carrés de chocolat ! Un grand merci aussi à nos techniciens Thomas, Jean-Louis, et Fabien, toujours disponibles pour un coup de main sur la manip et un petit coucou aux fées du deuxième étage : Aurore, Olivier, Anne et Claude (précédemment) qui se sont penchés tour à tour sur nos dossiers administratifs.

Passons à présent à ma deuxième maison : l'IJL, dont je remercie l'équipe électronique de spin et nanomagnétisme de m'avoir toujours fait bon accueil lors de mes brèves incursions à Nancy. Allant tanner régulièrement Thomas pour récupérer in extremis les manips de magnéto-métrie, transport et autres, j'ai pu admirer sa patience et sa disponibilité. Merci à Matthieu qui a aussi fini quelques soirées sur la MBE pour mes échantillons, et toujours en chanson. Désolée d'avoir régulièrement apporté la poisse avec moi pour mes manips à Nancy... Merci à Sylvie grâce à laquelle j'avais un super diffractomètre RX à ma disposition à chaque venue. Merci à Gwladys, François, Christine, Cori, Karine, Daniel, Sylvain, Laurent, Stéphane pour leur aide, et aux thésards de l'IJL pour leur accueil !

Mes travaux de thèse ayant profité de collaborations avec de nombreux laboratoires par-

tenaires, je tiens à leur adresser ici tous mes remerciements pour le travail accompli en commun. Merci à Brahim, Pierre-Aymeric et Nicolas du SPMS (de l'école Centrale), à Stanislas, Alexandra et André du LPS, à Pierre et Karim de l'UMR CNRS/Thalès, à Alain du CrisMat, à Christophe du CEMES, à Jean-Baptiste, Cyrille et Antoine du SPCSI (un grand merci pour ton aide lors des longues nuits synchrotron en notre compagnie!). Merci à Jean-Michel, de l'école Centrale, grâce à qui j'ai pu acquérir une première expérience d'enseignement "civil"... Il me reste à remercier tous les correspondants locaux des lignes de lumière et diffractomètres dont la disponibilité et la gentillesse ont grandement contribué à la réussite de nos expériences : Patrick, François et Amina sur la ligne Cassiopée, Alessandro et Alina sur SIXs, Sylvain et Vincent sur Cristal, Javier et Luigi sur ID20, Eric sur D23, Mike et Qiang sur Asterix.

Un petit mot encore pour les différents professeurs qui au long de mon cursus, m'ont transmis leur étincelle pour la physique, puis en particulier pour l'électronique de spin. J'aime à croire que si j'ai pu me consacrer à ce domaine de recherche, c'est un peu le résultat de leur enseignement et de l'enthousiasme qu'ils m'ont communiqué.

Si j'ai mené à bien cette thèse, c'est aussi grâce à mes amis, doctorants ou non, et aux sympathiques soirées jeux et autres passées en leur compagnie. La musique et l'opéra, dont je dois la découverte à Victoire (que je ne remercierai donc jamais assez!), ont aussi joué un grand rôle dans mon équilibre de vie durant cette thèse, et ont habité mes longues heures de traitement de données. Ayant gardé le meilleur pour la fin, j'adresse d'affectueux remerciements à ma famille, qui m'a toujours soutenue et encouragée dans mes choix et je leur envoie pleins de gros poutous (en pensant fort au trio (quatuor) de fripouillettes, qui se reconnaîtront). Mon dernier mot sera pour mon vaillant compagnon de route, Adrien, qui, embarqué sur le même navire que moi, en a connu les mêmes jours radieux et les mêmes tempêtes. Souhaitons à notre esquif de nombreuses belles traversées!

Si ces quelques paragraphes vous ont laissé un petit arrière-goût chimique, ce n'est pas seulement parce que mes pensées ont toujours galopé, au cours de ces trois années, vers mon chimiste préféré... Mais aussi parce que j'ai ici facétieusement disséminé (on ne sait où) 20 éléments chimiques. Comme l'affirmaient dans mon enfance les images d'Epinal : "Cherchez et vous trouverez!"

# Table des matières

Introduction	vii
<b>I Etat de l'art sur le Cr</b>	<b>1</b>
<b>1 Structure magnétique du Cr volumique</b>	<b>2</b>
1.1 Description du magnétisme du Cr . . . . .	2
1.2 Origine électronique de la phase magnétique et surface de Fermi . . . . .	3
1.3 Diagramme de phase magnétique . . . . .	5
1.4 Magnétisme et couplage magnétoélastique . . . . .	7
<b>2 Domaines magnétiques dans le Cr</b>	<b>10</b>
2.1 Existence des différents domaines AF . . . . .	10
2.2 Contrôle de l'orientation des domaines . . . . .	12
2.3 Description phénoménologique des termes d'énergie . . . . .	13
2.4 Propriétés des domaines antiferromagnétiques . . . . .	16
<b>3 Le Cr en film mince</b>	<b>20</b>
3.1 Effet des contraintes . . . . .	21
3.2 Effets interfaciaux . . . . .	24
3.3 Effets de taille finie . . . . .	28
<b>II Stratégies expérimentales</b>	<b>33</b>
<b>4 Croissance d'échantillons contrôlés</b>	<b>35</b>
4.1 Dépôt par épitaxie par jet moléculaire . . . . .	35
4.2 Caractérisation <i>in-situ</i> de la surface . . . . .	36
<b>5 Caractérisation structurale des couches en volume</b>	<b>39</b>
5.1 Caractérisation locale par microscopie électronique en transmission . . . . .	39
5.2 Mesure de la déformation macroscopique par diffraction de rayons X . . . . .	41
<b>6 Caractérisation magnétique des couches</b>	<b>44</b>
6.1 Détermination de la phase magnétique par diffraction de neutrons . . . . .	44
6.2 Caractérisation résolue en profondeur de l'aimantation, par réflectivité de neutrons polarisés . . . . .	48

6.3	Caractérisation de l'ODC par diffraction synchrotron . . . . .	50
6.4	Caractérisation sommaire du magnétisme par mesures de transport . . . . .	51
<b>7</b>	<b>Structure électronique du Cr par photoémission résolue en angle</b>	<b>53</b>
7.1	Configuration de l'expérience . . . . .	54
7.2	Principes de la photoémission : Modèle et interprétation des données . . . . .	55
7.3	Mesures d'états électroniques du Cr . . . . .	56
<b>III</b>	<b>Magnétisme et structure électronique du Cr en couche mince</b>	<b>60</b>
<b>8</b>	<b>Magnétisme d'une couche mince de Cr isolée</b>	<b>62</b>
8.1	Croissance d'une couche mince de Cr . . . . .	62
8.2	Caractérisation structurale . . . . .	63
8.3	Propriétés de transport . . . . .	68
8.4	Propriétés magnétiques : détection de l'ODS et de l'ODC . . . . .	71
8.5	Conclusions . . . . .	73
<b>9</b>	<b>Structure électronique du Cr</b>	<b>74</b>
9.1	Etat de l'art . . . . .	74
9.2	Détermination expérimentale de la structure de bandes en volume . . . . .	79
9.3	Interprétation . . . . .	83
<b>10</b>	<b>Couche mince de Cr sous champ magnétique</b>	<b>87</b>
10.1	Expérience : retournement de domaines de polarisation du Cr en couche mince sous champ . . . . .	87
10.2	Modèle simplifié de retournement des domaines de polarisation . . . . .	90
10.3	Interprétation des données expérimentales . . . . .	94
10.4	Conclusion . . . . .	98
<b>11</b>	<b>Le Cr sous contraintes</b>	<b>100</b>
11.1	Effet de la température de recuit sur les propriétés structurales . . . . .	100
11.2	Effet sur les propriétés magnétiques . . . . .	106
<b>12</b>	<b>Le Cr dopé</b>	<b>113</b>
12.1	Etat de l'art sur les alliages de Cr . . . . .	113
12.2	Résultats expérimentaux sur les couches minces de CrFe . . . . .	121
<b>IV</b>	<b>La surface Cr(001) et l'interface Cr/MgO : structure électronique et magnétisme</b>	<b>134</b>
<b>13</b>	<b>Etat de l'art sur la surface Cr(001) et l'interface Cr/MgO(001)</b>	<b>136</b>
13.1	Calculs théoriques sur la surface Cr(001) . . . . .	136
13.2	Etat de l'art expérimental sur la surface Cr(001) . . . . .	141
13.3	Etats électroniques dans le MgO . . . . .	145

<b>14</b>	<b>Caractérisation de la surface Cr(001) et de l'interface Cr/MgO</b>	<b>148</b>
14.1	Croissance d'une couche de MgO . . . . .	148
14.2	Propriétés de l'interface Cr/MgO . . . . .	151
14.3	Propriétés d'une couche fine de MgO . . . . .	154
14.4	Conclusions . . . . .	158
<b>15</b>	<b>Structure électronique de la surface et de l'interface</b>	<b>159</b>
15.1	Etats localisés de surface et d'interface . . . . .	159
15.2	Modification de la structure de bande volumique par le MgO . . . . .	167
15.3	Conclusions sur la structure électronique de surface et d'interface . . . . .	170
<b>16</b>	<b>Magnétisme de la surface et de l'interface</b>	<b>171</b>
16.1	Caractérisation du superréseau . . . . .	171
16.2	Etude des moments magnétiques à l'interface Cr/MgO . . . . .	175
16.3	Conclusion . . . . .	181
<b>V</b>	<b>Le Cr en hétérostructures épitaxiées</b>	<b>183</b>
<b>17</b>	<b>Couplage d'échange intercouches dans les jonctions tunnel magnétiques</b>	<b>184</b>
17.1	Théorie du couplage d'échange intercouche . . . . .	184
17.2	Jonctions tunnel magnétiques épitaxiées Fe/MgO/Fe . . . . .	188
17.3	Comparaison des systèmes Cr/MgO/Cr et Fe/MgO/Fe . . . . .	190
<b>18</b>	<b>Couplage dans des tricouches Cr/MgO/Cr</b>	<b>195</b>
18.1	Structure des tricouches Cr/MgO/Cr . . . . .	195
18.2	Magnétisme des tricouches Cr/MgO/Cr . . . . .	199
18.3	Interprétation . . . . .	203
<b>19</b>	<b>Couplage dans des tricouches Cr/MgO/Fe</b>	<b>211</b>
19.1	Couplage d'échange . . . . .	211
19.2	Couplage dans des tricouches Cr/MgO/Fe . . . . .	215
19.3	Conclusions et perspectives . . . . .	223
	<b>Conclusions</b>	<b>226</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>230</b>



# Introduction

Lorsque l'on évoque l'idée d'utiliser des films minces de Cr pour l'électronique de spin, vient immédiatement à l'esprit la démonstration de l'effet GMR (MagnétoRésistance Géante) par P. Grünberg et A. Fert dans des multicouches Cr/Fe [1, 2]. Ce phénomène est en effet l'acte fondateur du développement de l'électronique de spin, à l'origine d'avancées technologiques majeures dans l'informatique et les télécommunications. Ce nouveau domaine vise à utiliser non plus seulement la charge de l'électron comme vecteur d'information mais également son spin.

Dans les multicouches magnétiques Cr/Fe, l'aimantation des couches de Fe est couplée antiferromagnétiquement à travers les couches de Cr mais peut être alignée sous l'effet d'un champ magnétique. Cette réorientation engendre un changement important de la résistance du dispositif à l'ambiante, ce qui a valu à cet effet l'appellation de magnétorésistance géante (GMR). Dix ans après cette découverte (faite en 1988), des empilements ferromagnétique/non magnétique/ferromagnétique (appelés vanes de spin) étaient inclus dans les têtes de lecture des disques durs d'ordinateur. Ces capteurs de champ magnétique ultrasensibles ont permis une augmentation drastique de la densité d'information stockée sur les disques durs (gagnant alors un facteur 20 grâce à l'utilisation de la GMR).

Un autre effet de magnétorésistance encore plus important a été mis en évidence plus récemment dans des jonctions tunnel magnétiques, où les couches métalliques sont séparées par une fine barrière isolante [3]. Des magnétorésistances tunnel (TMR) record de 600% sont obtenues à l'heure actuelle grâce (entre autres) à l'utilisation d'une barrière de MgO cristalline [4]. Dans ces jonctions tunnel, la probabilité de transmission d'un électron dépend de son spin et de l'orientation relative des aimantations de chaque électrode. En configuration parallèle, un fort courant circule à travers la jonction grâce à la bonne transmission des électrons de spin majoritaire à travers la barrière. Au contraire ce courant est très faible en configuration antiparallèle. Les forts taux de TMR obtenus en utilisant du MgO s'expliquent par un filtrage supplémentaire des électrons à travers la barrière cristalline en fonction de la symétrie de leur fonction d'onde. Ces dispositifs commencent à être utilisés dans les têtes de lecture de dernière génération mais aussi dans les mémoires non volatiles MRAM (Magnetic Random Access Memory) pour le stockage de l'information (chaque bit magnétique correspond à une jonction tunnel).

Grâce à ces deux effets de magnétorésistance, il est possible de détecter avec une grande sensibilité l'information magnétique codée dans un bit de mémoire qui se traduit dans les dispositifs de lecture par un courant (polarisé) dont l'intensité (forte ou faible) fournit l'état du bit magnétique (1 ou 0). Néanmoins un deuxième défi est l'écriture d'information magnétique, qui s'effectue actuellement par l'application d'un faible champ magnétique au niveau du bit de mémoire. Pour supprimer toute application d'un champ magnétique (qui limite la densité d'information), il a été proposé d'utiliser le phénomène inverse de celui à l'œuvre dans

les effets de magnétorésistance : faire circuler un courant polarisé dans une jonction tunnel magnétique ou une vanne de spin afin de réorienter l'aimantation d'une des deux couches. Le retournement des couches magnétiques par transfert de spin est une grande avancée récente dans le domaine de la spintronique, et pourra bientôt être exploitée dans les mémoires magnétiques STT-MRAM (Spin Transfer Torque MRAM) qui remplaceraient mémoires flash et SRAM (Static Random Access Memory). Un autre régime possible du transfert de spin peut induire une précession entretenue de l'aimantation de la couche ferromagnétique et ainsi la génération d'oscillations de très haute fréquence. Ces nano-oscillateurs accordables en fréquence trouveraient un marché de choix dans le domaine des télécommunications.

D'après cette courte revue des défis récents de l'électronique de spin, les blocs fondamentaux de ces différents dispositifs (jonction tunnel magnétique, vanne de spin) sont des couches minces ferromagnétiques. Un grand effort de recherche a donc été mené ces trente dernières années dans le but d'optimiser les propriétés structurales, magnétiques et électriques de matériaux ferromagnétiques en couche mince. Celui-ci est allé de pair avec les progrès réalisés dans l'élaboration de couches minces par des méthodes de dépôt sous vide, et dans la maîtrise et caractérisation fines de leurs propriétés de surface et d'interface.

Les couches antiferromagnétiques n'ont eu jusqu'à maintenant qu'un rôle auxiliaire dans les effets pré-cités, servant par exemple à bloquer l'aimantation des couches dures des vannes de spin par interaction d'échange. Néanmoins, des études théoriques très récentes proposent de leur conférer un rôle plus actif dans les dispositifs d'électronique de spin, avec des avantages compétitifs par rapport aux couches ferromagnétiques [5–7]. L'utilisation de couches antiferromagnétiques en remplacement et/ou complément actif des couches ferromagnétiques pour le transfert de spin permettrait ainsi de réduire la consommation d'énergie du système ou d'obtenir des fréquences de précession plus élevées pour les dispositifs hyperfréquence. Il serait également possible de modifier par un courant le champ coercitif d'une couche ferromagnétique couplée à une couche antiferromagnétique.

Afin de développer ce domaine prometteur, il est nécessaire d'acquérir une maîtrise aussi fine des propriétés structurales, magnétiques et électriques des couches antiferromagnétiques que celle déjà acquise pour les couches ferromagnétiques. C'est la tâche que nous nous sommes fixée pendant cette thèse sur un matériau antiferromagnétique emblématique, le chrome, largement étudié sous forme de monocristaux depuis une soixantaine d'années [8]. L'étroite relation entre ses propriétés électroniques et magnétiques en a fait un modèle de l'antiferromagnétisme itinérant. Sa phase magnétique d'onde de densité de spin liée aux propriétés de "nesting" de sa surface de Fermi possède une parenté étroite avec les phases supraconductrices de paires de Cooper dans les supraconducteurs. Pour notre part, nous nous sommes concentrés sur les propriétés du Cr en couche mince et sur leur spécificité par rapport à celles du matériau massif, en nous intéressant d'une part au volume de la couche, d'autre part à sa surface et son interface avec une couche isolante de MgO. Les propriétés de conservation de symétrie des fonctions d'ondes de barrières tunnel de MgO ont été décrites dans des études théoriques pour le système Fe/MgO[9], largement étudié à l'*Institut Jean Lamour*. La connaissance approfondie du système modèle Cr/MgO constitue un prérequis à l'étude de jonctions tunnel magnétiques épitaxiées comportant une couche de Cr et à la mise en évidence d'effets de couplage dans ces systèmes.

Cette thèse, centrée sur l'ordre antiferromagnétique dans les couches minces, constitue une première pour chacun des deux laboratoires d'accueil, l'*Institut Jean Lamour* et le *Laboratoire Léon Brillouin*, le premier laboratoire apportant ses compétences en matière de

croissance de films magnétiques, nanostructuration et caractérisation par transport électronique et magnétométrie, le deuxième ses compétences en diffraction magnétique de neutrons sur monocristaux. Ce manuscrit s'organise autour de trois grands axes : le contrôle des propriétés de volume des couches minces de Cr, la caractérisation de l'interface du Cr(001) avec le MgO, et enfin la recherche d'effets de couplage dans des hétérostructures Cr/MgO. Ces axes sont développés dans cinq grandes parties :

1. La première fournit un état de l'art des propriétés du Cr massif et de sa structure en domaines antiferromagnétiques, ainsi que des différences observées dans les couches minces de Cr par rapport au matériau massif.
2. La seconde est consacrée à un bref descriptif des différentes techniques expérimentales mises à profit dans notre étude, et aux renseignements caractéristiques et complémentaires apportés par chacune.
3. Dans la troisième partie, nous présentons nos résultats concernant les caractéristiques propres au volume de la couche. Dans un premier temps, nous caractérisons structurellement et magnétiquement les couches minces obtenues grâce à notre méthode de croissance. Nous exposons ensuite nos mesures précises de la structure des bandes électroniques volumiques des couches de Cr. Nous examinons ensuite la possibilité d'influer sur l'ordre magnétique du Cr soit par des facteurs extrinsèques (champ magnétique), soit par des facteurs intrinsèques (contrainte épitaxiale, dopage en Fe).
4. La quatrième partie de cette thèse analyse les propriétés de la surface du Cr(001) nue, et de l'interface Cr/MgO(001). Pour cela, nous avons indépendamment étudié par photoémission résolue en angle les états électroniques localisés à la surface ou l'interface des couches de Cr(001), et par réflectivité de neutrons polarisés les moments magnétiques aux interfaces Cr/MgO.
5. Dans la dernière partie, en tirant parti de ce socle de connaissance sur les propriétés du Cr en volume et en surface ou interface avec le MgO, nous recherchons la présence éventuelle d'effets de couplage dans des hétérostructures à base de Cr/MgO, afin d'étendre à notre système le phénomène de couplage d'échange observé dans des tris couches Fe/MgO/Fe [10]. Il s'agit d'une première prospection dans le but d'inclure une couche antiferromagnétique active dans un dispositif d'électronique de spin.

Première partie  
Etat de l'art sur le Cr

# Chapitre 1

## Structure magnétique du Cr volumique

Dans cette partie, nous rappelons les caractéristiques du magnétisme du Cr en monocristal volumique bien établies depuis une trentaine d'années. Nous nous appuyons sur l'article de revue de Fawcett qui fait référence dans le domaine et dans lequel on pourra trouver des indications supplémentaires sur les travaux antérieurs aux siens. Ainsi, sauf notification contraire, les éléments décrits ici proviennent de l'article de Fawcett [8].

### 1.1 Description du magnétisme du Cr

Le Cr est un métal de transition qui cristallise dans une phase cubique centrée (cc) et dont les moments magnétiques s'ordonnent dans une phase antiferromagnétique. Les électrons  $3d$  de sa surface de Fermi ont une contribution déterminante dans son ordre magnétique, ce qui en fait un modèle de matériau antiferromagnétique itinérant. Sous sa température de Néel de 311 K, il s'ordonne en une phase antiferromagnétique (AF) appelée onde de densité de spin (ODS), dont les moments magnétiques sont modulés en amplitude (structure magnétique représentée en Figure 1.1a). Cette onde est décrite par deux paramètres : sa polarisation linéaire  $\vec{S}$  correspondant à la taille et à la direction commune de ses moments magnétiques, et son vecteur de propagation  $\vec{Q}$  qui indique la période et la direction de modulation des moments. Ces deux paramètres sont orientés préférentiellement selon les axes cristallins  $\langle 100 \rangle$ .

Dans la maille cubique centrée du réseau cristallin du Cr, les moments magnétiques aux coins du cube sont orientés antiparallèlement au moment au centre du cube (Figure 1.1b). La modulation en amplitude des moments s'effectue sur une longue distance, de 20 mailles cristallines environ (à basse température), et peut être approximée par une sinusoïde d'amplitude  $0.62 \mu_B$  (une ODS transverse est représentée en Figure 1.1a).

L'ODS est donc une onde sinusoïdale statique, représentée par l'équation suivante sur les moments magnétiques locaux  $\vec{\mu}(\vec{r})$  :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 \sin(\vec{Q}_{\pm} \cdot \vec{r}) \quad (1.1)$$

où  $\vec{r}$  représente la coordonnée dans le réseau réel du Cr,  $\mu_0$  est l'amplitude de l'ODS ( $0.62 \mu_B$ ),

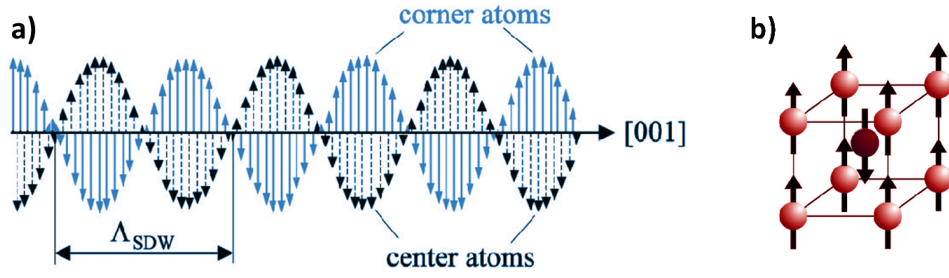


FIGURE 1.1 – a) Représentation des moments magnétiques dans la maille cristalline cubique centrée du Cr. b) Schéma d'une onde de densité de spin transverse se propageant selon la direction [001], d'après [11].

et  $\vec{Q}_{\pm}$  le vecteur de propagation de l'ODS qui s'exprime comme :

$$\vec{Q}_{\pm} = \left( \frac{2\pi}{a_{Cr}} \pm \frac{2\pi}{\Lambda_{ODS}} \right) \vec{G}_{\langle 100 \rangle} = \frac{2\pi}{a_{Cr}} (1 \pm \delta) \vec{G}_{\langle 100 \rangle} = (1 \pm \delta) \vec{G}_{\langle 100 \rangle} \quad (1.2)$$

où  $\Lambda_{ODS}$  est la période spatiale de l'ODS (d'environ 6 nm),  $a_{Cr}$  est le paramètre de maille du Cr ( $a_{Cr}=2.884 \text{ \AA}$  à 300 K),  $\vec{G}_{\langle 100 \rangle}$  un vecteur de base du réseau réciproque et  $\delta$  le paramètre d'incommensurabilité. Celui-ci vaut  $\delta = 0.048$  à basse température et serait nul pour une phase antiferromagnétique non modulée (amplitude des moments constante). Il traduit en effet l'incommensurabilité du réseau magnétique du Cr par rapport au réseau cristallin : le rapport de la période du premier par rapport à la période du second n'est pas rationnel.

Dans le paragraphe précédent, nous avons explicité partiellement l'appellation "onde de densité de spin" pour la phase magnétique du Cr par une description simplifiée en termes de réseau magnétique et de moment associé à un atome (*cf* Figure 1.1). Celle-ci est néanmoins erronée car le magnétisme du Cr est intrinsèquement itinérant et lié aux électrons  $3d$ , comme l'indique le terme "densité" dans la dénomination de l'antiferromagnétisme du Cr. Il serait donc plus juste de parler de densité locale de moment à un point quelconque, non nécessairement un nœud du réseau cristallin. Cela est d'autant plus nécessaire que la modulation est incommensurable et que la phase de l'ODS par rapport au réseau cristallin varie donc continûment. Nous allons justement expliquer au paragraphe suivant l'origine électronique de cette modulation incommensurable.

## 1.2 Origine électronique de la phase magnétique et surface de Fermi

Pour un métal antiferromagnétique, la transition de Néel est associée à une divergence de la susceptibilité magnétique statique en interaction  $\chi(Q)$  au vecteur d'ordre  $Q$  de la phase AF (vecteur de propagation). En utilisant l'approximation RPA (Random Phase Approximation), on obtient un critère de Stoner généralisé pour la susceptibilité statique sans interaction  $\chi_{non}(Q)$  prise au vecteur d'ordre  $Q$  [12] :

$$\chi_{non}(Q) \cdot I_{eff} > 1 \quad (1.3)$$

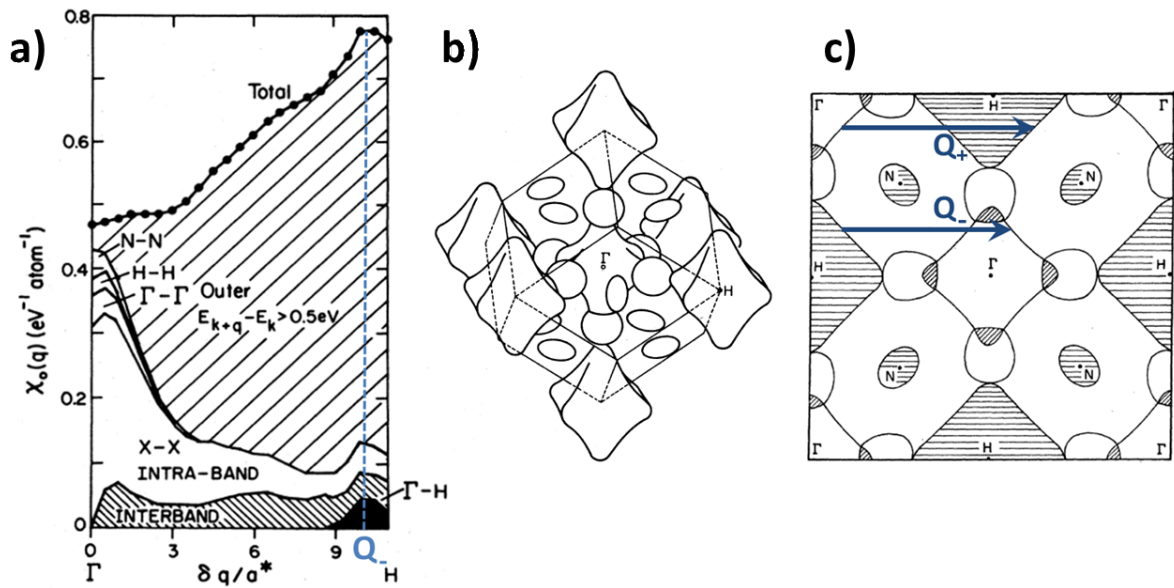


FIGURE 1.2 – a) Contributions des transitions électroniques à la susceptibilité magnétique à 312K, d'après Windsor [12]. b) Surface de Fermi paramagnétique du Cr [13]. c) Coupe de la surface (001) de la surface de Fermi montrant les vecteurs de nesting  $Q_+$  et  $Q_-$  reliant les portions parallèles de l'octaèdre d'électrons en  $\Gamma$  et de trous en  $H$  [14].

où  $I_{eff}$  est le paramètre effectif d'interaction de Stoner.

Windsor *et al.* ont calculé les contributions à la susceptibilité sans interaction  $\chi_{non}(q)$  des transitions interbandes, intrabandes entre états au niveau de Fermi et en dessous (le résultat est reproduit en Figure 1.2a)[12]. Ils mettent effectivement en évidence un maximum de susceptibilité autour de  $q=0.95$  unités de réseau réciproque (u.r.r.), en accord avec la valeur expérimentale du vecteur de propagation  $Q_- = 0.948$  u.r.r. Les contributions intrabandes près du niveau de Fermi (en blanc sur la Figure 1.2) dessinent un maximum large en  $q=0$ , ce qui correspond à une phase commensurable, non modulée. Une faible contribution inter-bandes entre la bande centrée en  $\Gamma$  et celle centrée en  $H$  (en noir sur la Figure 1.2) favorise un vecteur d'ordre incommensurable à  $q=0.95$  u.r.r. La contribution prépondérante qui fait pencher la balance en faveur de l'ordre modulé incommensurable est, de manière étonnante, celle de transitions "extérieures" impliquant un état d'énergie éloigné de plus d'un demi-eV du niveau de Fermi (zone rayée sur la Figure 1.2). Néanmoins, le couplage entre les bandes en  $\Gamma$  et en  $H$  au niveau de Fermi contribue de manière déterminante au maximum étroit de la susceptibilité à la valeur du vecteur d'ordre AF en  $0.95$  u.r.r.

En examinant de plus près la surface de Fermi du Cr (reproduite en Figure 1.2b et c), on remarque, à l'instar de Lomer [15], que l'octaèdre d'électron centré en  $\Gamma$  et l'octaèdre de trous en  $H$  comportent de larges sections parallèles. Une modulation périodique de la densité de spin (de vecteur de propagation  $\vec{Q}_{\pm}$ ) permet de coupler les états aux vecteurs d'onde  $\vec{k}$  et  $\vec{k}+\vec{q}$ , et d'abaisser l'énergie monoélectronique, particulièrement quand les énergies de liaison  $E_k$  et  $E_{k+q}$  sont égales. Si le vecteur d'onde de cette perturbation est égal au vecteur reliant les portions parallèles de la surface de Fermi (vecteurs de "nesting"  $\vec{Q}_{\pm}$  représentés en Figure 1.2c), l'énergie des états du niveau de Fermi en  $\vec{k}$  et  $\vec{k}+\vec{Q}_{\pm}$  est abaissée d'un terme

proportionnel au potentiel perturbatif, et un gap s'ouvre au niveau de Fermi<sup>1</sup>. L'énergie électronique totale du système comportant cette perturbation de la densité de spin est donc diminuée par rapport au système non perturbé, paramagnétique. Le "nesting" des sections parallèles des octaèdres de la surface de Fermi, en stabilisant une perturbation périodique de la densité de spin, détermine donc la norme et la direction du vecteur de propagation de la phase d'ODS, bien que les électrons de la surface de Fermi aient une contribution faible ( $0.1\mu_B$ ) à l'amplitude de l'ODS.

Dans le Cr volumique non contraint, l'octaèdre de trous en H est légèrement plus grand que l'octaèdre d'électrons en  $\Gamma$ . Les vecteurs de nesting  $\vec{Q}_+$  et  $\vec{Q}_-$  reliant leurs côtés sont donc respectivement légèrement plus grands et plus petits que les vecteurs de base du réseau réciproque, ce qui explique l'incommensurabilité de l'onde de densité de spin associée. Néanmoins, afin de maximiser la surface de contact et l'interaction entre les poches électroniques, le vecteur d'ordre est légèrement plus faible que ces vecteurs de "nesting" estimés par la distance entre les sections parallèles des octaèdres d'électrons et de trous.

Nous avons montré dans cette partie comment la structure électronique du Cr (et en particulier sa surface de Fermi) est à l'origine de l'existence et des propriétés de la phase d'onde de densité de spin dans le Cr (orientation, période). La description et l'étude de la structure de bande du Cr sera abordée plus en détail dans le chapitre 9.

### 1.3 Diagramme de phase magnétique

Des mesures de diffraction sur un monocristal de Cr comportant une seule orientation de vecteur de propagation (mono- $\vec{Q}$ ) ont permis d'établir le diagramme de phase magnétique du Cr, à partir de l'évolution de l'intensité des pics magnétiques (dont l'assignation aux phases magnétiques sera expliquée dans la section 6.1). Ces mesures de Werner *et al.* [16] et le diagramme de phase qui en est déduit sont présentés en Figure 1.3.

Le Cr s'ordonne dans une phase d'onde de densité de spin transverse de sa température de Néel, 311 K, jusqu'à sa température de "spin flip", 122 K. Dans cette phase, les vecteurs de propagation et de polarisation sont perpendiculaires l'un à l'autre. En dessous de 122 K, la polarisation se réoriente parallèlement au vecteur de propagation, et l'onde de densité de spin est longitudinale. Comme l'indique l'évolution de l'intensité des pics magnétiques, proportionnelle au carré de l'amplitude de l'ODS (paramètre d'ordre de la phase AF), ces deux transitions magnétiques sont du premier ordre (faiblement pour la transition de Néel).

L'évolution en température du vecteur de propagation  $Q=1-\delta$  et du paramètre d'incommensurabilité  $\delta=a_{Cr}/\Lambda_{ODS}$  est représentée en Figure 1.4 : elle est quasiment linéaire de 310 K jusqu'à 200 K puis s'infléchit et devient constante à basse température. Gibbs *et al.* [17] montrent, eux, que  $Q$  n'est constant qu'en dessous de 20 K et estiment à 0.9511 u.r.r la valeur de  $Q$  à 0 K. Cette absence d'évolution de la période à basse température et l'irréversibilité de son évolution sous contrainte [18] sont attribuées à un ancrage de la modulation par des impuretés, ou par des parois de domaines structuraux [19] (voir section 2.4). Néanmoins, à basse température, on n'observe pas d'ancrage caractéristique de la période de l'ODS à des valeurs commensurables avec la période structurale, ni d'hystérèse thermique pour la montée

1. Cela entraîne d'ailleurs une diminution de la densité électronique au niveau de Fermi dans la phase AF, qui est détectée par des anomalies de la résistivité et de la susceptibilité magnétique à la température de Néel, comme nous le verrons dans la section 8.3



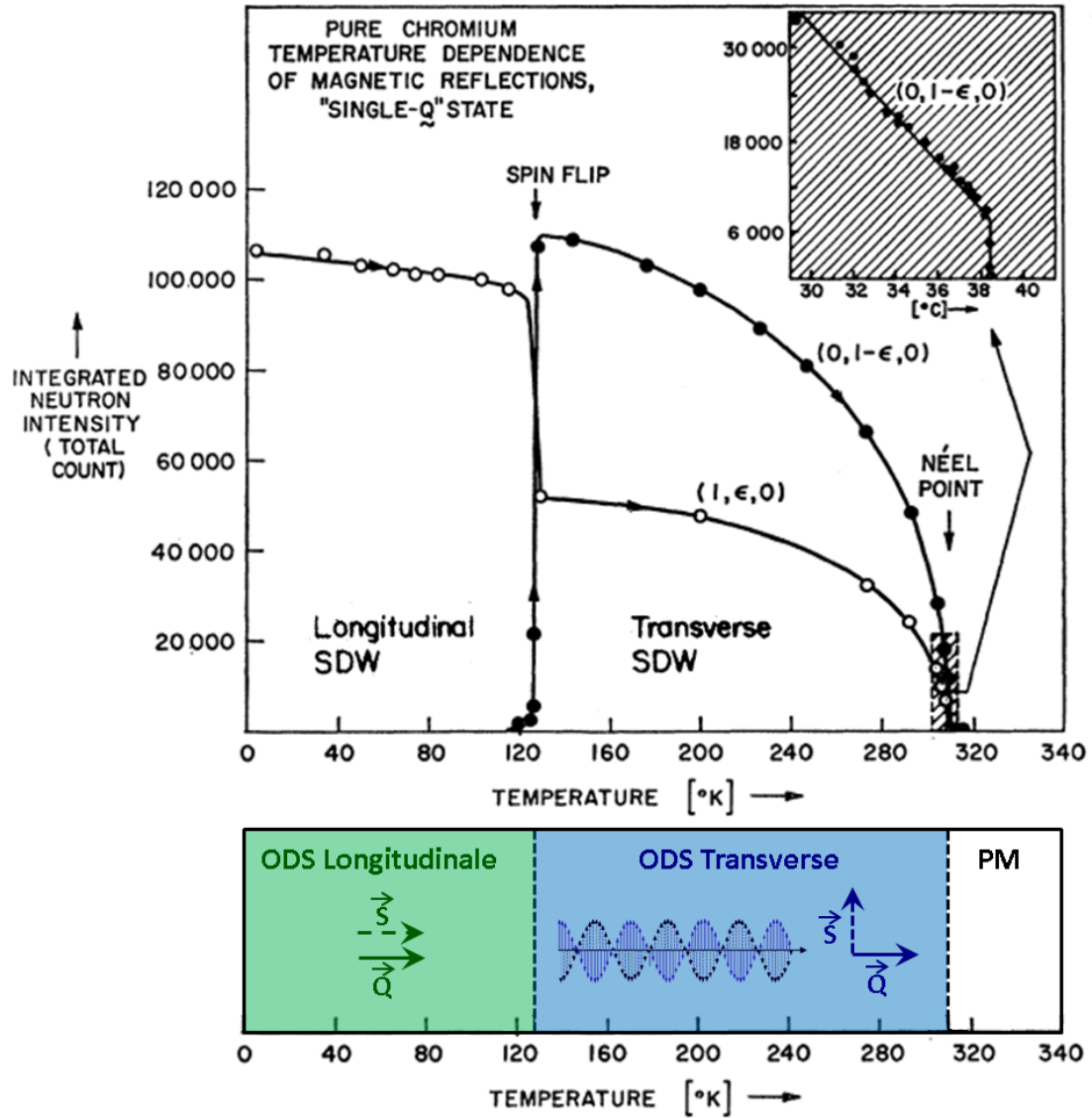


FIGURE 1.3 – Evolution thermique des pics magnétiques obtenus par diffraction de neutrons montrant les transitions magnétiques du premier ordre, pour un monocristal de Cr mono- $\vec{Q}$  [16]. Diagramme de phase magnétique pour le Cr volumique parfait.

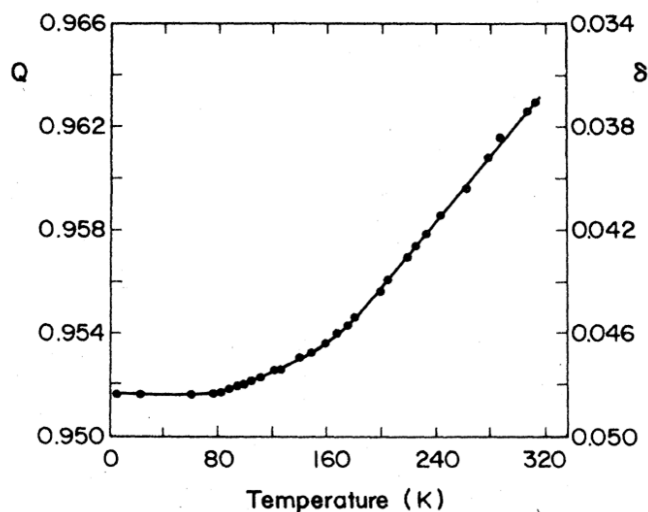


FIGURE 1.4 – Evolution en température du vecteur de propagation  $Q$  de l'ODS et du paramètre d'incommensurabilité pour un monocristal de Cr pur, d'après [16].

et la descente en température, comme pour les phases magnétiques modulées des terres rares [20].

Ce diagramme de phase est valable pour un monocristal de Cr parfait, non contraint. Cependant, dans des cristaux comportant une forte densité de défauts, soumis à une forte contrainte, ou dopés (voir chapitre 12), une phase antiferromagnétique non modulée est observée (correspondant à  $\delta=0$ ), que l'on appellera ODS commensurable par la suite (car le réseau magnétique est identique au réseau structural). Tous les moments  $y$  sont égaux en valeur, leur configuration dans la maille du Cr est schématisée en Figure 1.1a. Pour cette phase, la température de Néel peut atteindre plus d'une fois et demie celle de l'ODS incommensurable.

## 1.4 Magnétisme et couplage magnétoélastique

### 1.4.1 Harmoniques de l'ODS

L'ODS générée par les interactions électrons-électrons engendre par un phénomène de magnétostriction d'échange une onde de déformation (OD). Celle-ci consiste en un déplacement atomique périodique qui peut être comparé à un phonon statique. L'OD est à l'origine, par interaction électrons-phonons, d'une onde de densité de charge (modulation périodique de la densité électronique). Ces ondes de charge (ODC) et de déformation couplées à l'ODS possèdent une période deux fois plus petite que celle-ci et sont en phase avec la modulation de spin (voir Figure 1.5). Elles correspondent à des harmoniques paires de l'ODS, alors que les modulations de spin correspondent aux harmoniques impaires. La modulation de densité de spin n'est effectivement pas parfaitement sinusoïdale mais légèrement rectangulaire, et comporte une harmonique d'ordre trois d'amplitude environ 100 fois plus faible que celle de l'harmonique d'ordre un, et en opposition de phase.

L'amplitude de l'onde de déformation du réseau est estimée à  $1.7(\pm 0.2) \cdot 10^{-3} a_{Cr}$  et l'amplitude de l'onde de densité de charge correspond à une fluctuation d'environ un millièème de la densité de charge dans la phase paramagnétique. Ces deux modulations ne sont pas

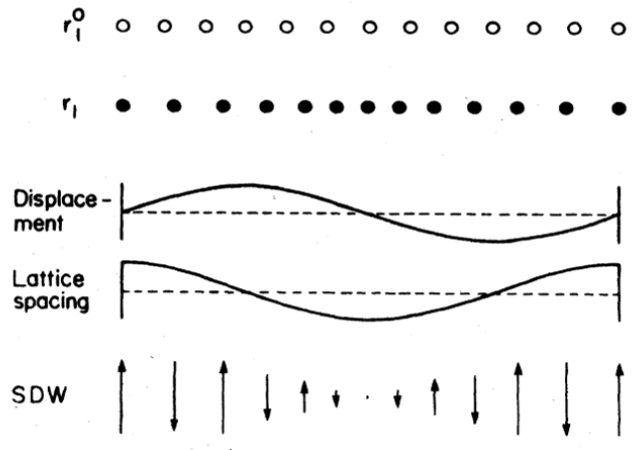


FIGURE 1.5 – Schéma de la relation de phase entre l'onde de déformation et l'onde de densité de spin : le minimum de distance interatomique correspond à un noeud de l'ODS, d'après [21].

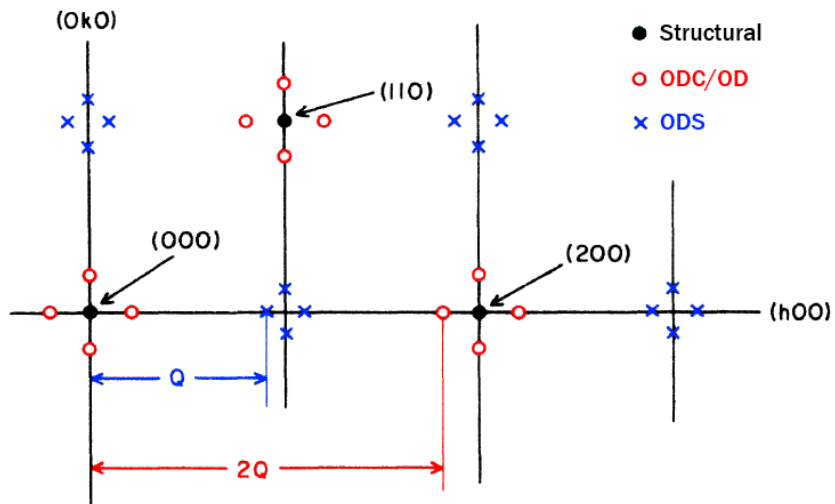


FIGURE 1.6 – Schéma du réseau réciproque du Cr et des pics associés à l'onde de densité de spin et à l'onde de densité de charge, d'après [17].

modifiées au passage de la transition de spin-flip.

Grâce à des techniques de diffraction, ces différentes modulations peuvent être détectées par la présence de pics satellites autour des nœuds du réseau réciproque du Cr. Comme l'indique la Figure 1.6, l'ODS est identifiée par des pics satellites en  $\pm Q$  des pics structuraux par diffraction magnétique de neutrons (et plus difficilement en diffraction de rayons X), alors que les ODC et OD sont identifiées par des pics satellites en  $\pm 2Q$  des pics structuraux, par diffraction de rayons X (et plus difficilement, de neutrons, pour l'OD).

### 1.4.2 Structure et couplage magnétoélastique

Des effets de magnétostriction provoquent dans la phase antiferromagnétique une distorsion de la maille par rapport à la maille cubique centrée du Cr en phase paramagnétique (de paramètre  $a_{Cr}=2.884 \text{ \AA}$  à 300 K). Cette distorsion est orthorhombique en phase transverse et la déformation  $\epsilon_Q$  selon le vecteur de propagation s'inverse en température (Figure 1.7). Elle devient tétragonale en phase longitudinale, comme en atteste la Figure 1.7 [22]. Des anomalies de déformation thermique sont donc observées aux températures de transition de Néel et de spin-flip.

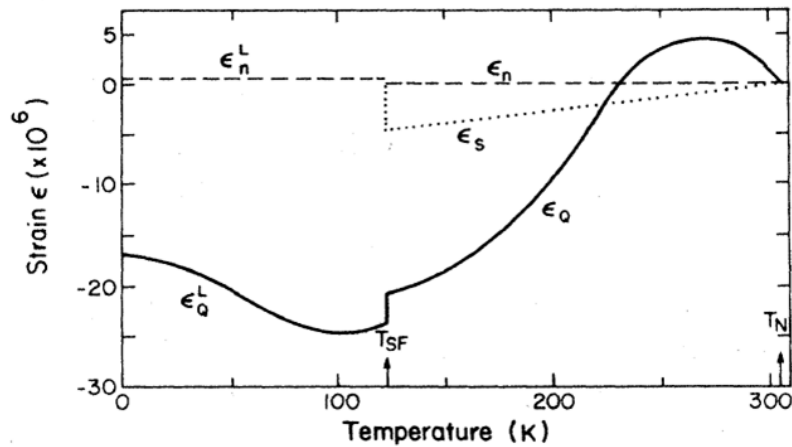


FIGURE 1.7 – Expansion thermique selon les directions parallèles à  $\vec{Q}$  ( $\epsilon_Q$ ) et à  $\vec{S}$  ( $\epsilon_S$ ) d'un monocristal mono- $\vec{Q}$  et mono- $\vec{S}$ , d'après [22]. La référence des déformations données est prise selon la direction perpendiculaire à  $\vec{Q}$  (et à  $\vec{S}$  en phase transverse) ( $\epsilon_n$ ).

Cette évolution thermique de la déformation dans les phases transverses et longitudinales ainsi que la présence d'une transition de "spin flip" a été expliquée par Cowan *et al.* en termes de couplage entre les électrons et la déformation statique du réseau, et d'effets magnétostrictifs entre champ de déformation et champ magnétique induit par l'ODS (différent en phase transverse et longitudinale) [23].

## Chapitre 2

# Domaines magnétiques dans le Cr

### 2.1 Existence des différents domaines AF

Dans la phase transverse de l'ODS, trois orientations sont possibles pour le vecteur de propagation  $\vec{Q}$  et pour chacune, deux orientations de la polarisation  $\vec{S}$  (perpendiculaire à  $\vec{Q}$ ), ce qui donne 6 couples  $(\vec{Q}, \vec{S})$  différents, pour des anisotropies marquées selon les directions cristallines  $\langle 100 \rangle$ . De même, trois couples  $(\vec{Q}, \vec{S})$  différents existent en phase longitudinale, correspondant à  $\vec{Q}$  selon les directions  $\langle 100 \rangle$  et  $\vec{S} \parallel \vec{Q}$ .

Dans un cristal macroscopique parfait, ces orientations sont observées dans des proportions équivalentes [16, 24] et correspondent en outre à des zones spatiales différentes du cristal : des domaines antiferromagnétiques, définis par un couple  $(\vec{Q}, \vec{S})$ . La coexistence de différentes orientations de  $\vec{Q}$  superposées dans une même zone du cristal est impossible puisqu'un seul vecteur de nesting (et donc de propagation de l'ODS  $\vec{Q}$ ) suffit à un nesting complet de toutes les sections de la surface de Fermi qui peuvent l'être [8]. L'on appelle alors "domaine en  $\vec{Q}$ " un domaine comportant une unique direction de propagation (mais possiblement plusieurs directions de polarisations) et "domaine en  $\vec{S}$ " un domaine comportant une unique direction de polarisation (et direction de propagation).

La détection des domaines antiferromagnétiques est plus délicate et moins standard que celle de domaines ferromagnétiques à cause de l'absence d'aimantation résultante, aisément détectable. Il est donc nécessaire d'employer des techniques d'imagerie s'appuyant notamment sur la diffraction de rayons X ou de neutrons. Les domaines en  $\vec{Q}$  et en polarisation  $\vec{S}$  ont été observés directement dès 1972 par Ando *et al.* [26] (dont les clichés obtenus par topographie de neutrons sont reproduits en Figure 2.1), puis plus récemment par plusieurs groupes utilisant l'imagerie par diffraction de rayons X [27, 28] (dont les images sont présentées en Figure 2.2)<sup>1</sup>. En outre, grâce à des techniques d'imagerie de la surface de Cr par STM, il est possible d'observer les fronts d'onde caractéristiques des différentes orientations d'ODC pour une surface Cr(110)[29], et par STM polarisé en spin, de détecter la polarisation sur le dernier plan et ainsi les domaines de polarisation induits par des dislocations [30].

---

1. Cette image montre d'ailleurs bien le couplage entre ODS et ODC car toutes deux correspondent aux mêmes zones de l'échantillon.

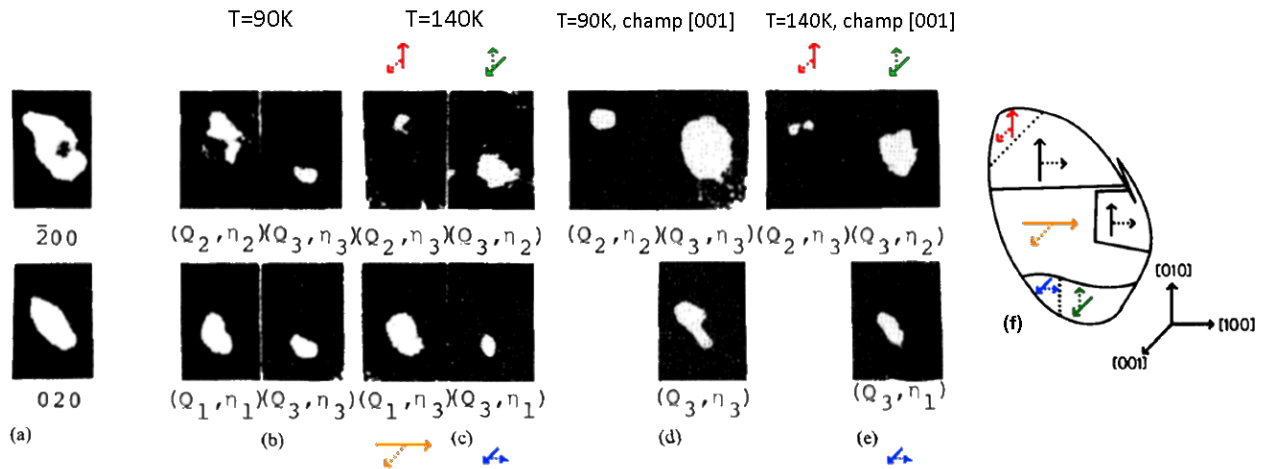


FIGURE 2.1 – Domaines antiferromagnétiques observés dans un monocristal par Ando *et al.* [25]. a) Topographie de l'échantillon grâce aux réflexions structurales. b) à e) Domaines magnétiques obtenus à partir des réflexions magnétiques (pics satellites, voir section 6.1) en phase longitudinale (b et d) et transverse (c et e), après refroidissement sous champ selon [001] pour d) et e). L'image f) donne la configuration en domaines déduite pour l'échantillon.

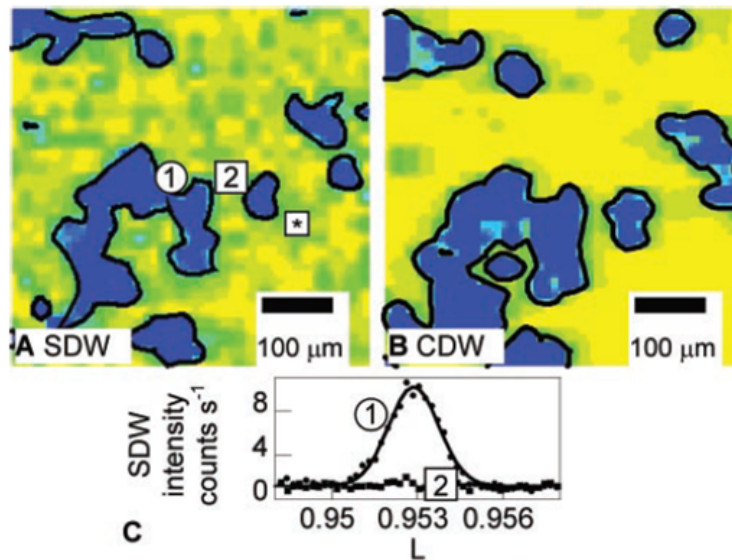


FIGURE 2.2 – Domaines de direction de propagation obtenus d'après les pics d'ODS a) et d'ODC b) observés par microdiffraction X à 130K. c) Signal observé pour le satellite d'ODS en L dans les zones 1 et 2 de l'image a). D'après Evans *et al.* [27].

## 2.2 Contrôle de l'orientation des domaines

Les domaines antiferromagnétiques du Cr volumique ont été initialement mis en évidence et caractérisés grâce à de nombreuses études sur leur comportement sous champ et sous pression, qui ont d'ailleurs mis en lumière l'importance des effets magnétostrictifs dans la distribution des domaines d'un monocristal.

### 2.2.1 Application d'un champ magnétique

Il est possible de briser l'équi-population des domaines  $(\vec{Q}, \vec{S})$  par l'application d'un champ magnétique selon les axes cristallins  $\langle 100 \rangle$  du Cr. Voici une liste des effets de réorientation de l'ODS sous champ reportés dans la littérature pour des monocristaux de Cr.

- Le refroidissement sous champ en passant la transition de Néel favorise la croissance des domaines dont le vecteur de propagation est parallèle au champ appliqué. Le champ nécessaire pour obtenir un échantillon mono- $\vec{Q}$  (*i. e.* ne comportant qu'une seule orientation de vecteur de propagation), dépend de sa qualité cristalline et de sa contrainte résiduelle, mais varie typiquement entre 24 kOe et 65 kOe pour les études rapportées [16, 24, 25, 31, 32]. Ando *et al.* ont apporté une démonstration directe de cet effet (voir Figure 2.1d et e).
- L'application d'un fort champ (160 kOe) dans la phase longitudinale de l'ODS provoque une réorientation de  $\vec{Q}$  perpendiculaire au champ [16]. En phase transverse un fort champ appliqué favorise par contre l'orientation de  $\vec{Q}$  parallèle au champ [32].
- Le retournement de la polarisation seule est également possible sous champ, en phase transverse : celle-ci se réoriente perpendiculairement au champ pour des valeurs typiques entre 13 kOe et 27 kOe mais est plus difficile pour des échantillons de moins bonne qualité cristalline comportant des directions de polarisation préférentielles [16, 32].
- Il semble en outre que la transition de spin flip puisse être influencée par un champ orienté parallèlement à  $\vec{Q}$ , celui-ci stabilisant la phase transverse [32].

On constate que la réorientation du vecteur de propagation provoquée par le champ est plastique, irréversible, à moins que l'échantillon ne soit réchauffé au-dessus de  $T_N$ , alors que le retournement de la polarisation est élastique, réversible, et sans hystérèse en champ (pour un cristal parfait). Une faible hystérèse en champ pour le retournement de  $\vec{S}$  peut néanmoins apparaître dans un cristal comportant des contraintes résiduelles aléatoires [32]. Nous verrons par la suite comment cette différence qualitative de comportement pour le vecteur de propagation et la polarisation peut être expliquée par la nature différente de leurs domaines et de leurs parois.

### 2.2.2 Application d'une pression

Des effets analogues ont été constatés par l'application d'une pression uniaxiale sur des cristaux de Cr, soulignant l'importance des effets magnétostrictifs dans ce matériau.

- Le refroidissement sous contrainte uniaxiale favorise la croissance de domaines avec  $\vec{Q}$  perpendiculaire à la contrainte appliquée si celle-ci est en compression, et parallèle à elle, si celle-ci est en tension. Un échantillon monodomaine (en  $\vec{Q}$ ) peut ainsi être obtenu pour des contraintes de respectivement 7MPa et 5MPa [31].

- La température de transition antiferromagnétique dépend de la contrainte uniaxiale  $\sigma$  : une contrainte en tension augmente  $T_N$  alors qu'une contrainte en compression la diminue, selon un facteur  $dT_N/d\sigma = -15 \pm 4 \text{ K/GPa}$  [33], cohérent avec la dépendance observée pour une pression hydrostatique :  $dT_N/dP = -51 \pm 4 \text{ K/GPa}$  [34]. Un élargissement de la transition de Néel en température est constaté en présence de contraintes inhomogènes [16].
- La valeur de  $Q$  (en unités de réseau réciproque), et donc la période de l'ODS sont fonction de la pression appliquée, selon la relation  $d \ln Q / dP = -5.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-3} / \text{GPa}$  dans le mode mou (voir référence [18]). Pendant la baisse en charge, dans le mode dur, la période reste fixée à la même valeur que celle sous charge maximale.

Les effets des contraintes sont capitaux à identifier, puisqu'ils peuvent être présents de manière non contrôlée et non désirée, sous la forme de contraintes internes aléatoires (dus aux défauts cristallins) ou de contrainte macroscopique (comme la contrainte épitaxiale pour nos films de Cr, voir section 3.1).

## 2.3 Description phénoménologique des termes d'énergie

### 2.3.1 Energie Zeemann

Les effets observés du champ magnétique sur les domaines antiferromagnétiques peuvent s'expliquer par l'anisotropie orthorhombique de la susceptibilité en phase transverse, et tétragonale en phase longitudinale [31, 35, 36]. L'énergie Zeemann  $E_{mag}$  apportée par un champ  $\vec{H}$  s'écrit en effet en phase transverse :

$$E_{mag} = -1/2 \left[ \chi_Q \cos^2(\alpha_Q) + \chi_S \cos^2(\alpha_S) + \chi_n \cos^2(\alpha_n) \right] H^2 \quad (2.1)$$

avec  $\chi_Q$  la susceptibilité magnétique selon  $\vec{Q}$ ,  $\chi_S$  selon  $\vec{S}$ ,  $\chi_n$  perpendiculaire à  $\vec{Q}$  et  $\vec{S}$ , et  $\alpha_Q$  l'angle formé par le champ avec  $\vec{Q}$ ,  $\alpha_S$  avec  $\vec{S}$ , et  $\alpha_n$  avec la dernière direction. Or, en phase transverse, la susceptibilité selon  $\vec{Q}$  est supérieure à celles perpendiculaires à  $\vec{Q}$ , selon les mesures de couple magnétique reportées par Steinitz *et al.* à 126K [35] :

$$\chi_Q - \chi_n = 0.061 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g} \quad (2.2)$$

$$\chi_n - \chi_S = 0.110 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g} \quad (2.3)$$

L'énergie magnétique stabilise donc les domaines dont  $\vec{Q}$  est parallèle au champ, ce qui provoque la formation préférentielle de ces domaines au passage de  $T_N$  sous champ. L'évolution en température de l'anisotropie de susceptibilité est reproduite en Figure 2.3.

En phase longitudinale, l'inégalité entre  $\chi_Q$  et  $\chi_n$  est inversée et la réorientation de  $\vec{Q}$  dans une direction perpendiculaire au champ est favorisée.

Le retournement de la polarisation sous champ en phase transverse provient, lui, de la relation d'ordre entre les susceptibilités parallèles ou perpendiculaires à la polarisation (équation 2.3).  $\vec{S}$  s'oriente donc perpendiculairement au champ (et à  $\vec{Q}$  puisque l'énergie nécessaire pour une transition en phase longitudinale est bien plus élevée). Par ailleurs, l'anisotropie de susceptibilité décroît (en valeur absolue) avec la température et le retournement devient donc plus difficile à haute température [32].



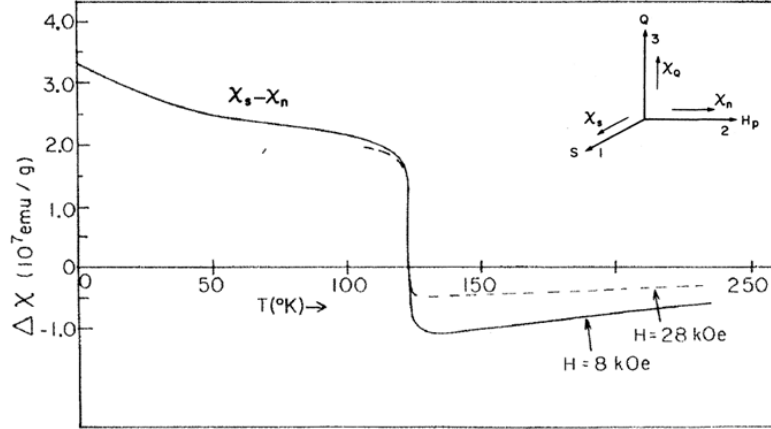


FIGURE 2.3 – Evolution de l’anisotropie de susceptibilité magnétique  $\chi_S - \chi_n$  en température : inversion entre la phase transverse et longitudinale [35].

### 2.3.2 Energie magnétoélastique

Dans le cas général du Cr pluri- $\vec{Q}$  et pluri- $\vec{S}$ , Barak et Walker [37, 38] ont décrit l’interaction magnétoélastique, dans le cadre de leur théorie phénoménologique, par une somme de termes couplant la contrainte  $\sigma$  et la polarisation  $\vec{S}$  de l’ODS. En reprenant les notations de Barak *et al.* [37], avec  $\sigma_{ij}$  les composantes du tenseur de contrainte,  $\vec{S}_i$  la polarisation correspondant à une orientation de  $\vec{Q}$  parallèle à  $\vec{x}_i$ , et  $S_{ij}$  les composantes de cette polarisation selon les directions  $\vec{x}_j$ , l’énergie magnétoélastique s’exprime comme suit :

$$E_{ME} = \overbrace{(L_1 - L_2)}^{<0} \sum_{i=1}^3 \sigma_{ii} |\vec{S}_i|^2 + L_2 \sum_{i=1}^3 \sigma_{ii} \sum_{j=1}^3 |\vec{S}_i|^4 \quad (2.4)$$

$$+ J \sum_{i=1}^3 \sigma_{ii} \sum_{j=1}^3 |\vec{S}_{ij}|^2 + 2J' \sum_{j<k} \sigma_{jk} S_{ij} S_{ik} \quad (2.5)$$

avec  $J, J', L_1$  et  $L_2$ , coefficients de couplages magnétoélastiques tels que :  $J > 0, L_1 < L_2 < 0$  et  $|L_2| \gg |L_1 - L_2| \gg J$ , avec  $J'$  de signe indéterminé, tel que  $|J| \sim |J'|$ .

En analysant chaque terme, on remarque que le premier terme est à l’origine de l’orientation préférentielle du vecteur de propagation par refroidissement sous contrainte. En effet, dans le cas d’une contrainte en tension (selon  $z$ , par exemple, soit  $\sigma_3 > 0$ ), ce terme sera minimal pour  $|\vec{S}_1| = |\vec{S}_2| = 0$ , et  $|\vec{S}_3| \neq 0$ , ce qui signifie que les domaines avec  $\vec{Q}$  parallèle à la direction de tension sont favorisés énergétiquement. Dans le cas d’une compression uniaxiale ( $\sigma_3 < 0$ ),  $\vec{Q}$  a au contraire tendance à s’aligner perpendiculairement à la direction de contrainte.

Les deux premiers termes de couplage sont à l’origine (entre autres) de la dépendance de la température de transition aux contraintes présentes dans le matériau. Barak et Walker montrent ainsi que la température de Néel décroît avec la pression appliquée. En outre, dans le cas d’une contrainte uniaxiale  $\sigma$ , les domaines d’orientation en  $\vec{Q}$  favorisée par la contrainte (*i. e.* parallèle à celle-ci pour une contrainte en tension), ont une température de Néel plus élevée et se forment donc préférentiellement pendant un refroidissement sous contrainte. Pour

$\sigma > 0$  (tension), la transition de Néel est de second ordre avec  $T_N(\sigma) = T_N - 2L_1\sigma$ . Le diagramme de phase du Cr sous contrainte uniaxiale selon  $\langle 100 \rangle$  est représenté en Figure 2.4.

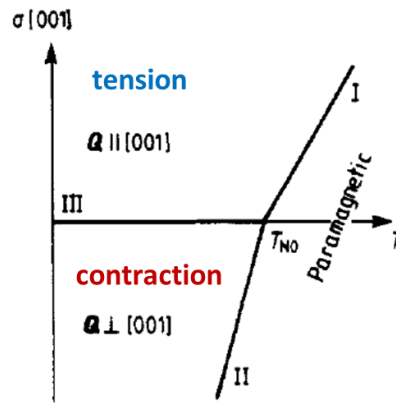


FIGURE 2.4 – Diagramme de phase théorique du Cr sous contrainte uniaxiale selon  $[001]$  [37]. Une contrainte en tension correspond à  $\sigma > 0$ .

Enfin le troisième terme permet de décrire l'influence des contraintes sur l'orientation de la polarisation de l'ODS. Supposons comme dans les expériences rapportées, qu'il n'existe qu'un seul domaine en  $\vec{Q}$  (selon  $z$  par exemple), et que la polarisation soit dans le plan  $xy$  (phase transverse de l'ODS), formant un angle  $\theta$  avec l'axe  $x$ . On tire de l'expression 2.5 un terme énergétique en :

$$E = \overbrace{J}^{>0} S^2 (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \cos^2(\theta) \quad (2.6)$$

qui a la même symétrie que le terme de champ exprimé dans l'équation 2.1, et les mêmes effets que celui-ci (cela justifie chez Pink *et al.* le remplacement des contraintes par un champ magnétique effectif [39]). La polarisation s'orientera donc dans la direction de plus forte compression pour minimiser ce terme énergétique.

Pour une description rigoureuse du système, il faudrait considérer tous les termes énergétiques présents : termes d'énergie d'échange, d'anisotropie magnétocristalline, élastique, magnétoélastique et Zeemann et minimiser l'énergie libre totale correspondante, comme cela est proposé dans l'article de Walker [38]. L'analyse précédente permet néanmoins de comprendre les origines énergétiques des effets de contraintes et de champ observés dans la littérature et dans nos expériences (voir chapitres 10 et 11).

La magnétostriction du Cr, bien que faible, peut donc jouer un rôle important dans les phénomènes observés : elle est à l'origine en phase AF de la brisure de symétrie de la maille cubique du Cr, pour les directions parallèles à  $\vec{S}$  et  $\vec{Q}$ . En outre, selon Steinitz *et al.*, la taille de domaine de polarisation se retournant de manière cohérente serait liée à l'énergie magnétostrictive à fournir pour orienter la polarisation d'un domaine à  $90^\circ$  de celle des domaines environnants [36].

Le modèle phénoménologique d'activation thermique [16], que nous discuterons dans la section 10.2, décrit l'influence d'un champ magnétique sur des domaines de polarisation indépendants. Néanmoins, afin de rendre compte des mesures expérimentales, Pink *et al.*, puis Michel *et al.* ont postulé une possible interaction entre les domaines de polarisation, d'origine

magnétostrictive [39, 40].

### 2.3.3 Energie magnétocristalline et énergie d'échange

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline, qui favorise une orientation de la polarisation selon les axes cristallins  $\langle 100 \rangle$  du Cr, et l'énergie d'échange qui dicte l'orientation antiparallèle des moments voisins sont des termes énergétiques capitaux pour le magnétisme du Cr. A l'échelle des domaines antiferromagnétiques, c'est la valeur relative de l'une par rapport à l'autre qui détermine la taille des parois de domaines de polarisation.

L'énergie d'anisotropie cristalline, qui provient du couplage spin-orbite, est par conséquent plutôt faible dans le Cr : selon Werner *et al.*, elle est une fonction décroissante de la température, la polarisation pouvant être orientée sous champ selon  $\langle 110 \rangle$  aussi bien que selon  $\langle 100 \rangle$  à 300K, mais beaucoup plus difficilement à 200K [41]. Michel *et al.* remarquent que contrairement au vecteur de propagation, pour lequel un seul minimum d'énergie est observé selon les axes  $\langle 100 \rangle$ , l'énergie libre associée à l'orientation de la polarisation présente une distribution de minima locaux, sans doute liée aux déformations locales aléatoires du matériau. Néanmoins, les directions  $\langle 100 \rangle$  restent les directions préférentielles de la polarisation et un système d'états de polarisation autorisés selon  $\langle 100 \rangle$  ajuste bien les résultats observés par leurs mesures de bruit (de transport électrique) pour les événements de retournement individuels de domaines [40]. L'énergie magnétoélastique liée aux contraintes locales du matériau peut en effet engendrer une anisotropie locale importante (équation 2.6), favorisant une orientation de la polarisation conforme au champ de contrainte local, ce qui crée des "centres de blocage" de la polarisation dans le matériau. Ainsi, une anisotropie locale de la déformation, créée, par exemple, par des dislocations coin relaxées en surface, peut favoriser une orientation de la polarisation parallèle à ces marches atomiques [30].

L'énergie d'échange, comme l'indique l'amplitude des moments de l'ODS ( $\mu=0.5\mu_B$ ), est elle aussi faible dans le Cr, le paramètre de Stoner étant compris entre 0.58 et 0.68 eV.

La taille des parois de domaine en polarisation est liée à un compromis énergétique entre le coût de l'écart des moments des parois avec les directions d'anisotropie (énergie d'anisotropie), et le coût de la déviation des moments voisins d'une orientation antiparallèle (énergie d'échange). Nous allons décrire dans le paragraphe suivant les propriétés des domaines (et notamment de leurs parois) obtenues expérimentalement.

## 2.4 Propriétés des domaines antiferromagnétiques

### 2.4.1 Taille des domaines

Werner *et al.* et Steinitz *et al.* ont estimé une taille de domaine de polarisation à partir des données sur le retournement de domaines sous champ grâce à des mesures de couple magnétique et de diffraction de neutrons [16, 35, 36]. En utilisant le modèle d'activation thermique, que nous développerons dans la section 10.2, ils déterminent une taille de domaine d'activation, *i. e.* de moments se retournant de manière cohérente sous champ, de l'ordre de quelques  $10^{-16}\text{cm}^{-3}$  (taille latérale d'une cinquantaine de nm). Des mesures de bruit effectuées par Israeloff *et al.* et Michel *et al.* dans des films minces de Cr mettent également en évidence les fluctuations temporelles de domaines de polarisation bistables dont la taille est comprise entre  $2 \cdot 10^{-17}$  à  $6 \cdot 10^{-16}\text{cm}^{-3}$  [40, 42].

Ces estimations indirectes de taille de "domaine" ont longtemps paru en contradiction avec les observations directes de domaines par diffraction de neutron ou de rayons X sur des monocristaux effectuées par Ando *et al.* puis plus récemment par Evans *et al.* et Shpyrko *et al.* [25–28]. D’après ceux-ci, dans des monocristaux parfaits, les domaines en  $\vec{Q}$  et en  $\vec{S}$  sont plus gros, de taille latérale comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  [27] ou même millimétrique [25, 26], comme en attestent les images reproduites en Figures 2.1 et 2.2.

Il paraît néanmoins possible de résoudre ce désaccord apparent en objectant que ces deux ensembles d’expériences ne mesurent pas la même caractéristique des domaines de polarisation : alors que les secondes sont des observations directes d’entités stables dans le temps, les premières mesurent les évolutions (temporelles ou sous champ magnétique) de ces grandes entités. Il est ainsi tout à fait possible que celles-ci fassent intervenir des fluctuations et retournement d’objets beaucoup plus petits que les grands domaines de polarisation observés directement. Le retournement de la polarisation sous champ s’effectuerait donc, par exemple, par retournement progressif de petits ensembles de moments magnétiques ("domaines d’activation") compris dans les grands domaines de polarisation. La forme irrégulière à petite échelle des domaines (voir Figure 2.2), par rapport aux motifs souvent plus réguliers de domaines ferromagnétiques soutiendrait cet argument. D’après Fenton, la taille déterminée des domaines d’activation correspondait à la distance entre parois de domaines de distorsion (de l’onde de distorsion associée à l’ODS) : les parois des domaines de distorsion ayant un coût négatif en énergie (par rapport au coût positif des parois de domaines en  $\vec{S}$ ), la distance entre parois de distorsion serait très faible, et déterminerait ainsi la petite taille mesurée pour les domaines d’activation. Le centre de la paroi du domaine de polarisation se déplacerait alors d’une paroi de domaine de distorsion à une autre [19].

Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, il n’est pas énergétiquement favorable de former de nombreux petits domaines de polarisation dans des matériaux antiferromagnétiques. La seule force motrice à la formation de domaines est la possibilité de relaxer par magnétostriction les éventuelles contraintes locales inhomogènes présentes dans le matériau [25, 40, 42]. La taille des domaines est ainsi fonction de la qualité cristalline de l’échantillon : la distribution des parois et la faible taille des domaines dans un cristal de moindre qualité sont le reflet de l’inhomogénéité locale des contraintes internes. Cela explique les disparités de tailles de domaines estimées par des mesures directes [25, 27].

#### 2.4.2 Parois de domaines

Grâce à leurs observations par diffraction de neutrons et de rayons X, Ando *et al.* ont mis en évidence les parois à  $90^\circ$  de domaines en  $\vec{S}$  et  $\vec{Q}$ , sans pouvoir néanmoins en déterminer les tailles (Figures 2.1). La taille des parois de domaines en  $\vec{Q}$  a été estimée par observation directe en STM (différentes directions des fronts d’onde en surface) à quelques nm [29]. Comme frontières entre zones du cristal de surface de Fermi différentes (d’orientations différentes du vecteur de "nesting"), ces parois fines constituent des diffuseurs de charge et de spin pour les mesures de résistance rapportées par Jaramillo *et al.* [43]. Leur faible taille est en accord avec la forte anisotropie observée pour les directions de  $\vec{Q}$  (section 2.3.3).

Au contraire, les parois des domaines de polarisation, pour laquelle l’anisotropie est plus faible, ont des parois de taille typique 100 nm. Des mesures de STM polarisé en spin ont en effet permis d’observer la création de parois de domaines provenant de la frustration magnétique causée par une dislocation vis (les parois de domaines en  $\vec{S}$  sont ici à  $180^\circ$  du fait de l’anisotropie uniaxiale provenant des marches atomiques) [30]. Les images topographique,

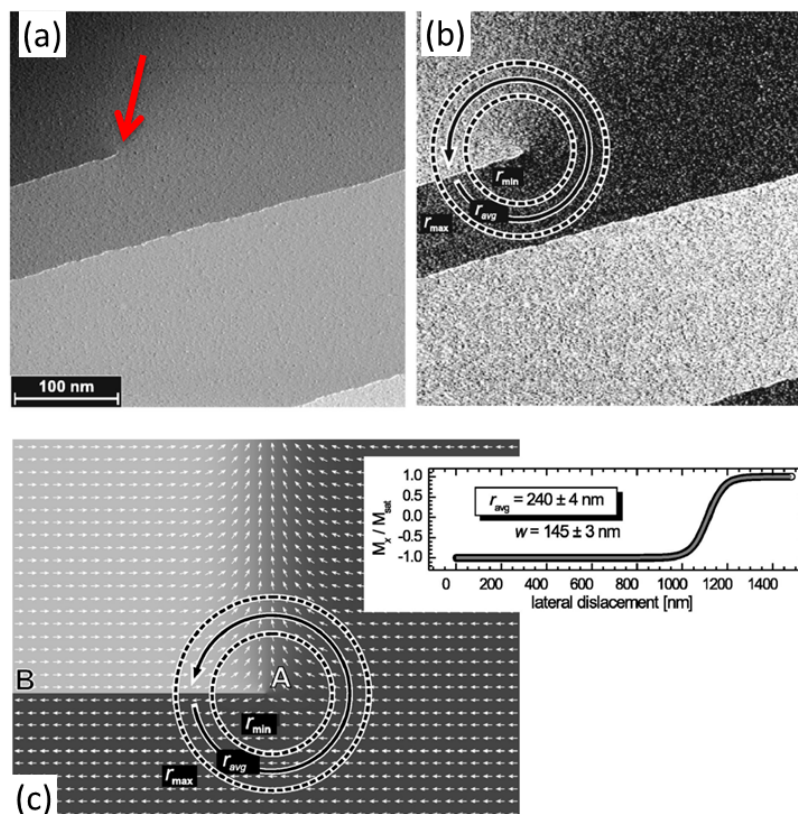


FIGURE 2.5 – Images topographique a) et magnétique b) obtenues par STM polarisé en spin sur une surface de Cr(001). La frustration magnétique provoquée par la dislocation vis (indiquée par une flèche sur la Figure a), cause la création d'un paroi de domaine magnétique en b). c) Structure des spins calculée autour d'une dislocation vis et profil expérimental de l'aimantation autour de la dislocation ajusté par le calcul (en encart), permettant de déterminer une taille de paroi de 145nm. D'après Ravlic *et al.* [30].

magnétique et les simulations associées sont représentées en Figure 2.5, et montrent en outre que la taille des parois est diminuée près du cœur de la dislocation, du fait d'une augmentation locale de l'anisotropie. Cette estimation de la taille des parois de polarisation, du même ordre de grandeur que la taille des domaines d'activation, est en accord avec les calculs de Fenton [19] et étaye son hypothèse en faveur du déplacement des parois de polarisation d'une paroi de distorsion à l'autre.

### 2.4.3 Dynamique des domaines antiferromagnétiques

Les domaines magnétiques ne sont pas des entités statiques : des fluctuations temporelles des domaines en  $\vec{Q}$ , occasionnant des déplacements de parois sur des distances de l'ordre du  $\mu\text{m}$  ont été détectées par spectroscopie de corrélation de photons [28]. Ces fluctuations font intervenir la réorientation dynamique de blocs de spins couplés élastiquement, de la taille d'une demi-période d'ODS (ainsi l'énergie d'échange est minimisée par l'accrochage d'un nœud de l'ODS sur la paroi de domaine), par des mécanismes d'activation thermique, et d'effet tunnel

quantique à basse température [28]. Des mesures de bruit de résistance ont également mis en évidence près de  $T_N$  de fortes fluctuations de portions de domaines en  $\vec{Q}$  (portions de taille  $5 \cdot 10^{-16} \text{cm}^{-3}$ ) qui se réorientent successivement dans les différentes orientations favorisées par les déformations locales [40]. La transition de Néel s'opérerait quand les domaines en  $\vec{Q}$  deviendraient instables par rapport aux fluctuations activées thermiquement [28].

En outre, les mesures de bruit de résistance décèlent à plus basse température la signature de fluctuations de la polarisation entre les deux orientations en  $\vec{S}$  permises (en phase transverse), et autour de ces deux axes de faible anisotropie [40, 42]. Les entités fluctuantes consistent en des blocs de moments délimités par des parois naturelles de l'ODS, où le couplage inter-plan est plus faible. Du fait de l'incommensurabilité de l'ODS, l'ODS se trouve en effet régulièrement en opposition de phase avec le réseau cristallin, ce qui a pour effet de réduire son amplitude en ces endroits. Des mesures de diffraction inélastique de neutrons ont également mis en évidence une excitation caractéristique de la phase transverse de l'ODS, attribuée à l'excitation de blocs de spins peu couplés entre des nœuds de l'ODS [44].

## Chapitre 3

# Le Cr en film mince

Par rapport au Cr volumique dont les propriétés magnétiques ont été décrites dans le chapitre précédent, les différences observées pour les couches minces de Cr émanent des spécificités suivantes :

- Leur épaisseur finie (nanométrique), créant une perte de périodicité du système dans la direction hors plan par rapport à un monocristal macroscopique. Cette direction nanométrique pourra donc accommoder un nombre fini (et assez faible) de périodes de l'ODS (qui vaut environ 6 nm à basse température). Cette propriété pourra occasionner notamment des effets de confinement et de quantification (discutés plus en détail dans la section 3.3).
- L'existence d'une anisotropie de forme qui brise la symétrie du système à grande échelle. Celle-ci est un terme d'énergie dominant dans les films ferromagnétiques, favorisant une aimantation dans le plan du fait du champ démagnétisant. Pour les couches de faibles épaisseurs et pour les derniers plans atomiques près de la surface, on attribue souvent l'orientation de l'ODS (direction de modulation hors plan) à cette anisotropie [11].
- Une forte étendue de la surface et de l'interface par rapport au volume. Les propriétés spécifiques de ces zones pourront avoir une influence sur tout le volume de la couche mince. Par exemple, l'existence d'une aimantation exaltée à l'interface ou l'hybridation électronique avec la couche voisine peuvent déterminer la phase magnétique de la couche entière. Ces effets seront développés dans la section 3.2.
- Une qualité cristalline en générale moindre que celle d'un matériau volumique : celle-ci provient de la nécessité de faire croître la couche sur un substrat d'un matériau différent, donc avec une énergie de surface, un paramètre de maille et une déformation thermique différents de ceux du film mince qui le recouvre. Les surfaces et interfaces ne sont donc pas idéales mais comportent des marches atomiques, une certaine rugosité et des dislocations d'interface. Dans le volume de la couche, des défauts cristallins (dislocations) ainsi que des contraintes résiduelles persistent malgré les traitements thermiques. Nous développerons cet aspect dans la section 3.1.

La phase magnétique du film de Cr résulte d'un compromis entre les effets pré-cités (dont la possibilité d'interaction aux interfaces est le principal) et le magnétisme intrinsèque du Cr (comportant ici des défauts et des contraintes). De ce fait, les propriétés magnétiques des couches de Cr sont difficiles à contrôler et peuvent varier qualitativement d'un échantillon à

l'autre selon la méthode de préparation : un bon contrôle physique et chimique de l'interface et du volume est donc nécessaire. Notre étude sur ce sujet sera décrite au chapitre 8. Quelques observations générales et communes à tous les films minces de Cr peuvent néanmoins être exposées, parmi lesquelles :

- Une variation par rapport au diagramme de phase volumique :  $T_N$  et  $T_{SF}$  dépendant de l'épaisseur du film [45, 46], élargissement en température des transitions [45, 47], présence fréquente d'une phase commensurable à haute température [47].
- Une rupture de l'anisotropie cubique pour les directions de propagation et de polarisation et l'existence d'une (ou 2) direction(s) préférentielle(s).
- Une sensibilité importante à la nature des couches à son contact (qui peut dicter les deux propriétés précédentes), et à une éventuelle perturbation de celles-ci. Ces effets ont été principalement observés pour des films minces de Cr déposés ou recouverts de métaux ferromagnétiques ou paramagnétiques [11] (Cr/Nb//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [47], Cr/V [48], [49], Cr/W [50], superréseaux Fe/Cr [51, 52] ou Cr/Sn [53]...) Le cas de films de Cr sur un isolant diamagnétique est peu discuté dans la littérature (à part par Kunnen *et al.* [54] et Mattson *et al.* [46]), peut-être justement du fait de l'absence de tels effets de magnétisme de proximité.

Nous examinerons les influences de deux principaux facteurs sur le magnétisme du Cr en couche mince : l'effet de contraintes et de défauts cristallins (en quoi les études de ces effets dans le Cr volumique sont transférables pour les couches minces), et les effets imputés à l'interface, selon la nature du matériau en contact. Enfin, nous décrirons quelques effets de taille finie observés pour l'ODS.

### 3.1 Effet des contraintes

#### 3.1.1 Influence sur les températures de transitions et sur la période

Un effet des contraintes qui peut être mis en évidence par des mesures de transport est la dépendance des températures de transition magnétique aux déformations planaires du film mince : une déformation tensile dans le plan augmente  $T_N$ , alors qu'une déformation contractile la diminue [45, 56, 57]. La température de spin-flip déterminée par des mesures de magnétorésistance est elle aussi réduite par des contraintes contractiles [46]. Le coefficient de dépendance  $dT_N/dP$  mesuré est proche de celui du volume pour une contrainte uniaxiale (-15K/GPa) [33]. Une autre caractéristique marquante est l'élargissement en température des transitions magnétiques, également observé dans des poudres insuffisamment recuites [58], qui est ici imputé aux contraintes inhomogènes d'origine épitaxiale (dislocations) [45, 47, 59].

De même, l'augmentation de la période de l'ODS dans les films minces par rapport à celle observée dans le Cr volumique est attribuée aux contraintes, et sa dépendance en pression est comparable à celle du Cr volumique [47] ( $d\ln(Q)/dP \approx -5.5 \cdot 10^{-2} \text{GPa}^{-1}$ ).

#### 3.1.2 Influence sur le diagramme de phase magnétique

Le diagramme de phase du Cr en couche mince peut être analysé en fonction de deux caractéristiques : la contrainte et le degré de désordre (défauts cristallins dans les grains, dont la résistivité résiduelle est une bonne mesure) comme proposé récemment par Boekelheide *et*



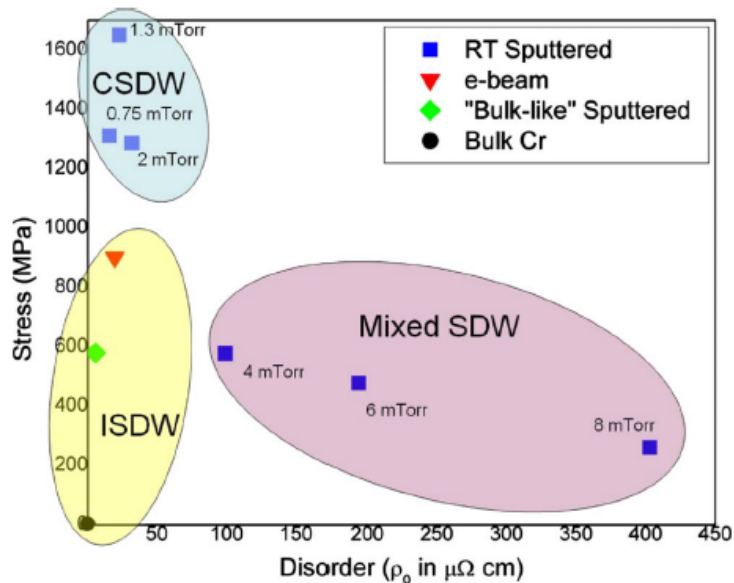


FIGURE 3.1 – Diagramme de phase dans le plan désordre-contrainte de l'état magnétique à basse température pour des films de Cr. CSDW : phase commensurable ( $AF_0$ ) ; ISDW : phase incommensurable ( $AF_1/AF_2$ ) ; Mixed SDW : mélanges de phases. [55]

*al.* pour des échantillons déposés par pulvérisation [55]. Pour un faible taux de contrainte et de désordre, le film est dans une phase d'ODS incommensurable comme pour le Cr volumique non contraint. Au contraire, une forte contrainte favorise une phase commensurable, et un fort taux de désordre (et d'inhomogénéités) un état mixte de phases d'ODS incommensurable et commensurable (Figure 3.1). En frontière des zones incommensurables et commensurables, les films ont une phase incommensurable à basse température et transitent vers 200K dans une phase commensurable, dont la température de Néel est très supérieure à 311K [47, 54, 55, 60]. Cette phase, liée à un "nesting" imparfait de la surface de Fermi [61], provient de la perte de périodicité du réseau du fait des défauts et des contraintes inhomogènes [54]. Il a été également remarqué que la phase longitudinale à basse température tend à disparaître dans les échantillons contraints (déformation tensile dans le plan) [54].

En conclusion, on peut remarquer que ce diagramme de phase du Cr en couche mince contrainte est très analogue à celui du Cr volumique contraint ou comme représenté en Figure 3.2, à celui d'une poudre peu recuite. On y observe en effet également un mélange de phase ( $AF_2$  : incommensurable longitudinale,  $AF_1$  : incommensurable transverse) à basses températures, des transitions progressives et une phase commensurable à haute température ( $AF_0$  : commensurable) à  $T_N$  plus élevée.

### 3.1.3 Orientations préférentielles

Une autre spécificité des films minces provient de l'anisotropie de la contrainte appliquée : contrairement au Cr volumique, toutes les orientations de  $\vec{Q}$  et de  $\vec{S}$  ne sont pas équivalentes pour les films minces, et souvent un seul type (ou deux types équivalents dans le plan) de domaines en  $\vec{Q}$  ou en  $\vec{S}$  existent [47, 62]. Pour les phases commensurables également, des orientations préférentielles sont constatées [47, 62]. Comme pour le Cr volumique sous

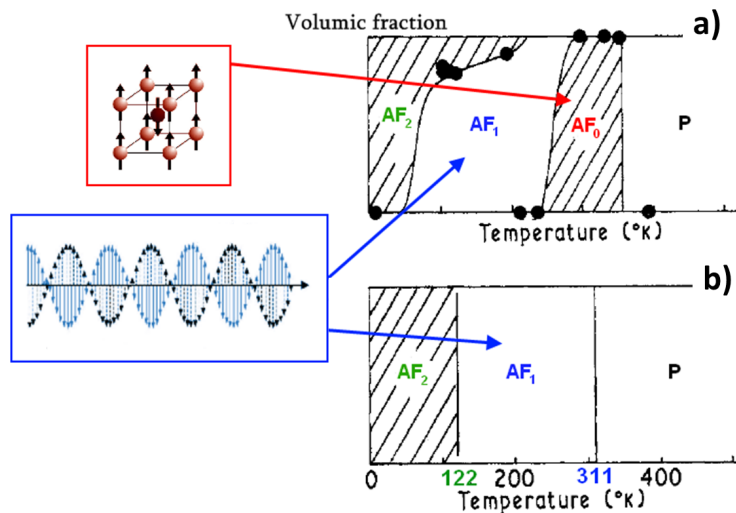


FIGURE 3.2 – Diagramme de phase magnétique (fraction volumique des différentes phases en fonction de la température), comparaison entre a) une poudre recuite à 600°C (et contrainte) et b) un monocristal relaxé [58]. Certaines phases magnétiques correspondantes sont représentées en encarts.

contrainte uniaxiale, les spins tendent à s'aligner parallèlement à la direction de compression et la direction de modulation tend à s'aligner perpendiculairement à cette dernière (voir le schéma récapitulatif dans le cas d'une extension dans le plan, Figure 3.3). L'orientation de la phase incommensurable peut ainsi être expliquée uniquement par des arguments de déformation épitaxiale pour ces films déposés sur substrat de MgO par exemple [54]. Cette anisotropie est suffisamment forte pour qu'un champ de 4 T parallèle aux spins orientés hors plan ne puisse pas les réorienter dans le plan [60].

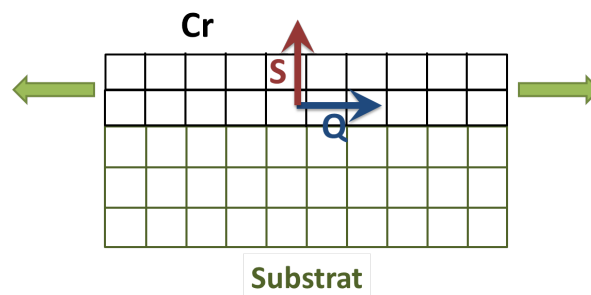


FIGURE 3.3 – Schéma de la croissance pseudomorphe d'une couche de Cr (en noir) sur un substrat de paramètre de maille plus élevé (en vert). L'expansion du réseau du Cr dans le plan est représenté par les flèches vertes. Cette contrainte épitaxiale favorise une ODS se propageant dans le plan avec une polarisation hors plan, pour la phase transverse.

### 3.1.4 Du contrôle du magnétisme par les paramètres de croissance

Une fois ces effets de contraintes dûment décrits, l'on peut s'interroger sur la possibilité de les contrôler et d'acquies ainsi, grâce aux conditions de contraintes, la maîtrise de la phase magnétique du film de Cr. Plusieurs pistes sont explorées dans la littérature :

- Faire croître les couches de Cr sur des substrats avec une déformation thermique différente de celle du Cr. La déformation des couches dans le plan est donc soit contractile soit tensile, entraînant une diminution ou augmentation de  $T_N$  [56]. Sur un substrat de LiF dont la déformation thermique est plus élevée que le Cr, la couche de Cr est en contraction dans le plan [45].
- Utiliser des températures de dépôt différentes (ici dans le cas de couches très fines de Cr dans des structures MgO//Fe/Cr/Fe), pour obtenir des distorsions tétraogonales positives ou négatives. Selon ces auteurs, en augmentant la température de dépôt, la contrainte est mieux relaxée par la formation de dislocations, et la tétraogonalité est donc plus faible [63].
- Exploiter les relations établies pour la déformation en fonction de l'épaisseur du film sur un substrat de verre : celle-ci est tensile et maximale à 14 nm puis contractile et maximale à 50 nm [57].
- Faire varier les méthodes de croissance des films, méthode employée par Boekelheide *et al.* pour explorer le diagramme de phase des couches en déformation et défauts [55]. Le dépôt par pulvérisation entraîne dans leur cas des déformations tensiles et les conditions de dépôt (pression de pulvérisation, température du substrat) permettent d'obtenir différentes tailles de grain et donc des contraintes et taux de défauts différents.

La variation de la phase magnétique avec ces paramètres de croissance n'est avérée que dans le dernier cas, la réflectivité IR, (méthode par ailleurs indirecte) ne permettant cependant pas de connaître l'orientation des phases (direction de propagation et polarisation). Dans les autres cas, seule l'influence sur les températures de transition [45, 56, 57], ou sur l'orientation et l'intensité du champ hyperfin magnétique [63] est rapportée. De plus, la dernière méthode n'apporte un contrôle que modéré (le sens de la déformation dépendant d'autres paramètres de réglages du dépôt) et pour des films de faible qualité cristalline. La troisième est limitée aux faibles épaisseurs, et la première méthode nécessite l'adaptation de conditions de croissance sur des substrats variés.

## 3.2 Effets interfaciaux

Les effets d'interface relevés dans la littérature peuvent être distingués selon la nature de la couche en contact : interfaces avec un matériau paramagnétique ou interfaces avec un matériau ferromagnétique (typiquement le Fe). Les effets observés dans le second cas sont plus complexes et sensibles à la qualité de l'interface. Pour les matériaux diamagnétiques (comme le MgO dans notre cas), aucun effet spécifique lié à l'interface Cr/diamagnétique n'a été rapporté et il semble que cette interface ait donc les mêmes propriétés que la surface de Cr nue [48, 54].

### 3.2.1 Interfaces avec un matériau non ferromagnétique

Comme nous le décrirons plus en détail dans la partie consacrée aux propriétés de la surface de Cr(001) (au chapitre 13), des calculs théoriques prévoient un moment magnétique exalté sur le dernier plan atomique à la surface du Cr(001), pouvant atteindre  $3\mu_B$  (contre  $0.5\mu_B$  en volume). Des mesures de STM polarisé en spin ont démontré que c'est toujours un ventre de l'ODS qui est bloqué à la surface du Cr(001), même en présence de marches atomiques [30, 64].

De même pour les métaux nobles comme l'Ag ou l'Au, mais également pour le Sn, il a été montré que le moment d'interface du Cr doit être supérieur au moment volumique et que les conditions aux limites bloquent un ventre de l'ODS à l'interface [11]. Il en est de même pour le système Cr/CrMn (le CrMn est dans une phase commensurable de  $T_N$  élevée [65]). Au contraire, au niveau de l'interface Cr/V, c'est un nœud de l'ODS qui est fixé et il est associé à une couche magnétique morte (paramagnétique), atteignant 5 nm d'épaisseur selon Kravtsov *et al.* [66]. Ces conditions aux limites imposées à la phase magnétique jouent un rôle prépondérant pour expliquer les phénomènes de quantification de l'ODS que nous décrirons dans un prochain paragraphe 3.3.1.

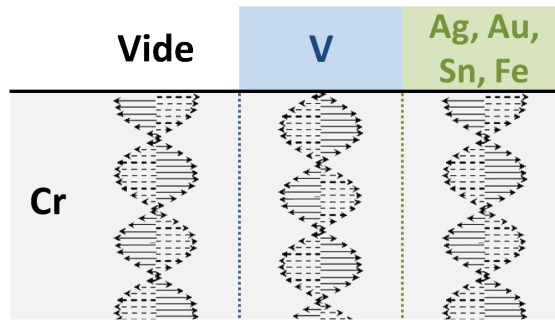


FIGURE 3.4 – Configurations de la phase de l'ODS sur la surface Cr(001) et à l'interface avec le vanadium, ou d'autres métaux

Les effets interfaciaux n'influencent pas seulement le magnétisme des derniers plans atomiques près de l'interface mais également celui de la couche dans son ensemble. Dans tous les systèmes étudiés (Cr/Nb, Cr/V, Cr/Sn, Cr/CrMn), ils favorisent une direction de propagation hors plan de l'ODS [47, 48, 53, 65, 66], et cela même si les conditions de contraintes de la couche favoriseraient une orientation dans le plan. Ils sont encore à l'œuvre dans des couches de 200 nm d'épaisseur ce qui prouve leur contribution énergétique importante. Cette anisotropie en  $\vec{Q}$  peut être reliée à l'accrochage à l'interface d'un nœud ou d'un ventre, ce qui n'est possible que pour une ODS se propageant perpendiculairement à l'interface. La polarisation a aussi des orientations préférentielles : lorsque le film est épais, l'ODS est longitudinale à basse température (avec  $\vec{S}$  hors plan) et transverse à haute température (avec  $\vec{S}$  dans le plan), alors que pour un film peu épais seule la phase longitudinale est observée [47, 48, 66].

Un autre phénomène d'interface, qui persiste jusqu'à des épaisseurs légèrement moins élevées (100 nm et 200 nm [66]) est l'apparition d'une phase commensurable à haute  $T_N$ , indépendamment de la concentration en défauts de la couche [65, 66]. Des travaux récents sur des superréseaux Cr/V ont montré qu'il était possible de favoriser la croissance de cette phase commensurable aux dépens de la phase incommensurable en incorporant de l'hydrogène dans le vanadium et que cette transformation était réversible [67]. Cela modifie l'hybridation

à l'interface entre le chrome et le vanadium en augmentant la concentration électronique de ce dernier. Une diminution importante du volume de phase incommensurable est obtenue par cet effet d'interface pour des couches atteignant 50nm. Des effets analogues ont été observés pour l'ajout d'H sur des surfaces de Cr(110) ou de CrV(110) [68, 69] et des mesures de photoémission ont montré qu'un nesting des états de surface pouvait être à l'origine de la stabilisation de la phase commensurable dans ces systèmes [68]. Une étude théorique interprète ces données expérimentales comme un argument en faveur des calculs selon lesquels la phase commensurable est plus stable en énergie que la phase incommensurable. Elle démontre que l'ajout d'H permet de réduire la barrière de potentiel qui empêche le système de rejoindre son état fondamental [70].

### 3.2.2 Interfaces avec un matériau ferromagnétique

La découverte de la magnétorésistance géante et du couplage d'échange intercouche (oscillant avec l'épaisseur de Cr) dans des superréseaux Cr/Fe [1, 2] a suscité un engouement important pour l'étude du magnétisme du Cr dans ces systèmes.

#### Cas d'une interface idéale

Pour une interface parfaite avec un matériau ferromagnétique, le moment d'interface est exalté et un ventre de l'ODS s'accroche à l'interface. De plus, le moment du dernier plan de Cr est orienté antiparallèlement avec l'aimantation de la couche ferromagnétique le recouvrant [11, 51]. L'expérience de microscopie à balayage électronique avec analyse de polarisation (SEMPA) conduite par Unguris *et al.* [71] montre bien l'oscillation de l'orientation de l'aimantation du Fe avec les marches atomiques du wedge de Cr (voir Figure 3.5), témoin du couplage d'interface antiparallèle entre la surface du Cr et la couche de Fe. L'effet de proximité avec la couche FM stabilise au-dessus de  $T_N$  une ODS dont l'amplitude décroît dans l'épaisseur de la couche [71, 72]. Dans le volume de la couche, l'ODS est transverse, se propage préférentiellement dans la direction hors plan, avec la polarisation orientée dans le plan du film (ce qui permet là aussi de remplir les conditions aux limites) [71, 73].

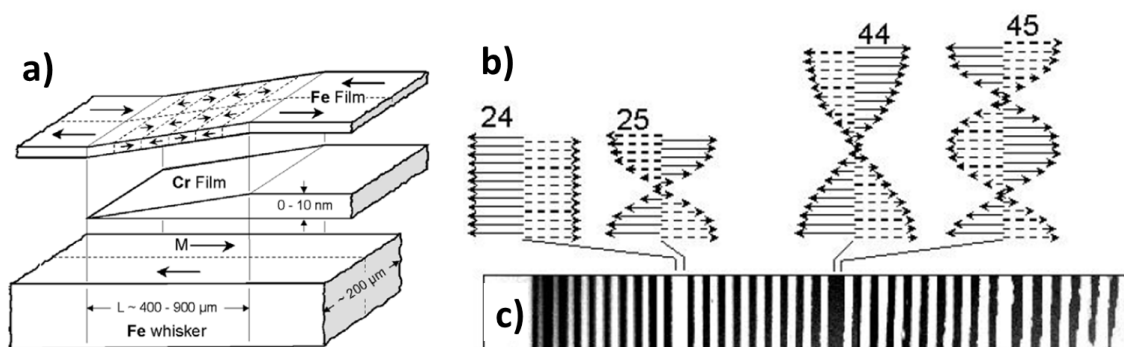


FIGURE 3.5 – a) Schéma de l'échantillon utilisé par Unguris *et al.* et de la configuration magnétique de la couche mince de Fe. b) Configurations supposées des ODS dans la couche de Cr de part et d'autre d'un déphasage dans l'image SEMPA, pour que la condition à l'interface d'accrochage d'un ventre de l'ODS soit respectée. c) Image SEMPA de la couche supérieure de Fe dans la partie supérieure du wedge [51, 71]

A faible épaisseur de Cr (pour moins de 24 monocouches (MC) d'épaisseur), l'ordre magnétique du Cr en multicouches Fe/Cr/Fe est, selon les calculs théoriques [74–76], gouverné principalement par les conditions aux limites. Selon l'orientation des couches ferromagnétiques, une phase commensurable ou incommensurable est stabilisée, et la période de l'ODS s'étire ou se contracte afin d'assimiler un nombre entier de demies-périodes d'ODS dans l'épaisseur de la couche de Cr. Au-dessus de 24 MC, la période de l'ODS se rapproche de sa valeur dictée par les propriétés volumiques du Cr ("nesting" de la surface de Fermi). La température de Néel doit par ailleurs suivre une loi d'échelle en fonction de l'épaisseur du film et du nombre de nœuds de l'ODS [74], qui a été vérifiée expérimentalement pour la dépendance en épaisseur [77].

### Cas d'une interface rugueuse

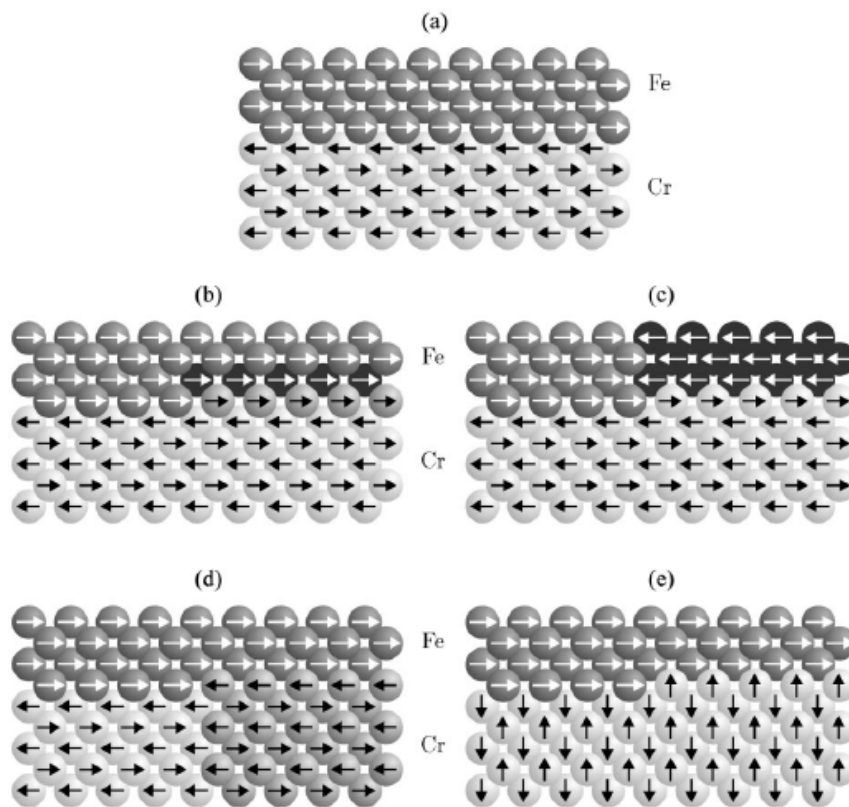


FIGURE 3.6 – Configurations d'une interface Cr/Fe, les moments magnétiques des atomes de Cr sont représentés en noir, ceux du Fe en blanc. En a) est représenté le cas idéal d'une interface plane : les moments à l'interface du Cr et du Fe sont antiparallèles. En b), c), d), et e) le cas d'une marche atomique. b) L'interaction à l'interface est frustrée pour les atomes de Fe sur fond noir. c) Une paroi de domaines magnétiques se crée dans le Fe. d) Une paroi de domaines magnétiques se crée dans le Cr. e) L'ODS dans le Cr se réoriente avec une polarisation perpendiculaire à l'aimantation du Fe. Figure d'après Bödeker *et al.* [52]

La description précédente est valable dans le cas idéal d'une surface parfaitement plane, ce qui n'est pas le cas pour les couches obtenues expérimentalement. Par rapport à une

interface Cr/paramagnétique, pour une interface Cr/ferromagnétique, les effets de frustration magnétique du couplage d'échange liés à la rugosité de l'interface (marches atomiques) et l'interdiffusion des matériaux peuvent bouleverser complètement le magnétisme de la couche de Cr.

Ainsi, dans le cas d'une forte interdiffusion ou rugosité, il devient préférable pour limiter la frustration du système de placer un nœud à l'interface Cr/Fe ce qui supprime l'ordre AF du Cr pour une épaisseur inférieure à une période d'ODS [51, 73]. La présence de marches atomiques aux interfaces peut engendrer de nombreuses configurations magnétiques en domaines dans les couches de Cr et de Fe [52] représentés en Figure 3.6 (le cas de domaines dans le Fe, rapporté par Unguris *et al.* est présenté en Figure 3.5). Dans la limite des fortes épaisseurs de Cr (par rapport à la distance intermarches), elle favorise une réorientation de la polarisation perpendiculaire à l'interface [52, 78] (Figure 3.6e).

Enfin, une rugosité intermédiaire et une faible épaisseur de Cr peuvent donner naissance à une orientation non colinéaire des couches de Fe (provenant du couplage biquadratique) raccordée par une structure commensurable hélicoïdale (selon Schreyer *et al.* [79]) ou un ordre local dans le Cr [73].

En sus des propriétés structurales de la couche de Cr (voir section 3.1), le magnétisme de systèmes Cr/ferromagnétiques dépend donc fortement de la qualité des interfaces (et des conditions de croissance) ce qui rend l'étude de ces systèmes et des intéressants phénomènes de couplage qui s'y développent, excessivement complexe.

### 3.3 Effets de taille finie

Il est délicat de distinguer les effets relatifs aux interactions interfaciales, des effets reliés à la taille finie du système. De fait, ce sont les conditions aux limites imposées par les effets d'hybridation aux interfaces, qui, à cause de l'épaisseur finie de la couche, deviennent prépondérantes par rapport aux effets volumiques ("nesting" de la surface de Fermi). On peut néanmoins tenter d'énumérer quelques spécificités communes à toutes les couches minces, qui seraient théoriquement présentes dans une couche isolée en contact avec le vide.

Dans la limite des très faibles épaisseurs, un ordre modulé d'ODS ne peut se développer dans la couche tant que celle-ci possède une épaisseur inférieure à la période de l'ODS (environ 20MC). Les moments du Cr sont alors orientés antiferromagnétiquement d'un plan à l'autre, et ce dès quelques plans atomiques d'épaisseur (comme le montre l'image 3.5 dans la partie gauche du wedge), mais la modulation d'amplitude est absente (ordre commensurable) [66, 73, 74]. L'absence de modulation à faible épaisseur est justifiée par le constat que près de la surface, l'ODS est préférentiellement orientée selon la direction hors plan : il a été observé en rayons X, que dans un monocristal pluri- $\vec{Q}$  en volume, les domaines aux faibles profondeurs (jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ ) possèdent tous un vecteur  $\vec{Q}$  orienté perpendiculairement à sa surface [80]. De même, des études STM sur une surface de Cr(110) montrent la suppression en surface de l'ODC orientée dans le plan [29].

Les caractéristiques de l'ODS telles que sa période ou ses températures de transition sont également sensibles à l'épaisseur de la couche (pour de faibles épaisseurs d'environ une dizaine de nm). La période de l'ODS est toujours plus élevée pour des films minces que pour le Cr volumique à toute température [47, 66] et l'évolution de  $T_N$  peut être représentée par une loi

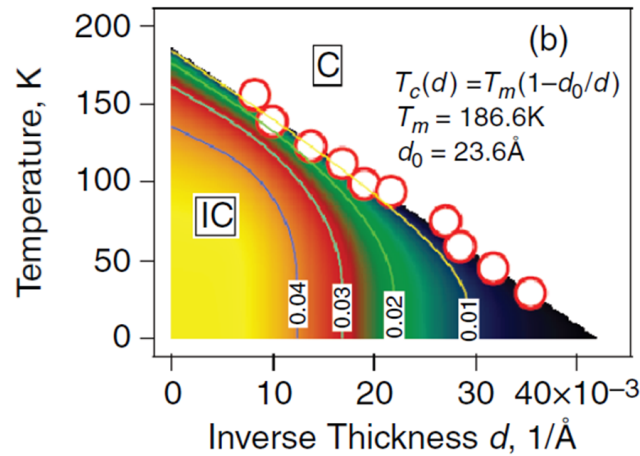


FIGURE 3.7 – Diagramme de phase montrant les phases commensurables et incommensurables (et le paramètre  $\delta$  associé, indiqué en échelle de couleurs et par des contours à  $\delta$  constant), avec les températures de transition IC expérimentales représentées par des cercles [50]

d'échelle identique à celle observée pour les matériaux ferromagnétiques :

$$\frac{T_N(\infty) - T_N(t_{Cr})}{T_N(t_{Cr})} = \left(\frac{t_{Cr}}{t_0}\right)^{-1/\nu} \quad (3.1)$$

où  $T_N(\infty)$  et  $T_N(t_{Cr})$  sont les températures de Néel pour le Cr volumique et pour un film d'épaisseur  $t_{Cr}$  et  $\nu$  est l'exposant critique pour la longueur de corrélation [11, 47, 73] ( $t_0=1\text{nm}$ ).

Dans le régime des faibles épaisseurs où une transition incommensurable-commensurable est observée, on peut également modéliser l'influence des effets de taille finie sur la période (ou son inverse, le paramètre d'incommensurabilité  $\delta$ ). Celui-ci augmente progressivement avec l'épaisseur pour se rapprocher à fortes épaisseurs de sa valeur volumique. Un diagramme de phase récapitulatif des effets de taille finie sur la période de l'ODS (par le paramètre d'incommensurabilité  $\delta$ ) et sur la température de transition Incommensurable/Commensurable (en Figure 3.7) a été obtenu et modélisé par Rotenberg *et al.* à partir de leurs données expérimentales de photoémission [50].

### 3.3.1 Quantification de l'ODS et de l'ODC

A très faible épaisseur de Cr, la période est dictée uniquement par les conditions aux limites fixant la présence d'un nœud ou d'un ventre aux interfaces, c'est du moins ce que prédisent les calculs théoriques dans le cas du Cr/Fe. Observe-t-on expérimentalement ce phénomène de quantification pour d'autres systèmes, et pour des épaisseurs plus élevées de Cr? L'étude du Cr en superréseaux épitaxiés est une piste intéressante pour répondre à ces interrogations.

Dans les différents systèmes étudiés (Cr/V [48], Cr/Sn [53] et Cr/Cr<sub>97.5</sub>Mn<sub>2.5</sub> [65]), il est montré que l'ODS est cohérente dans le superréseau, la phase étant conservée grâce aux conditions aux limites aux interfaces. L'éventualité que la période s'adapte à l'épaisseur du film et reste fixée en température a été évoquée d'abord par Kravtsov *et al.* [48]. Les études



les plus récentes [53, 65] ont permis de mettre en évidence l'existence de différents modes de l'ODS dans le superréseau correspondant à un nombre entier de nœuds dans l'épaisseur de la couche de Cr. L'ODS est donc quantifiée dans la couche de Cr, le nombre de demi-périodes (et donc de nœuds de l'ODS) variant de manière discrète avec l'épaisseur du Cr. Des transitions abruptes et hystérétiques en température du nombre de nœuds dans les couches sont observées par diffraction de neutrons et correspondent à des signatures spécifiques et hystérétiques de la dérivée de la résistivité avec la température [65].

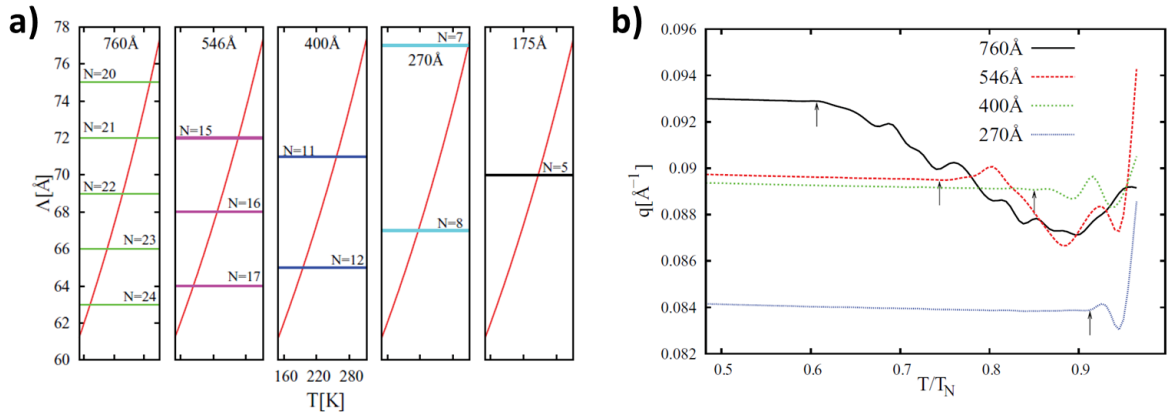


FIGURE 3.8 – a) Evolution en température de la période de l'ODS pour le Cr volumique (trait rouge), et modes disponibles correspondants à  $N$  nœuds dans l'épaisseur des couches. Plus le film est épais, plus il y aura de modes possibles. b) Evolution de  $q=2\pi\delta/a$  en température selon le modèle développé par Osquiguil *et al.* [81]. A haute température,  $q$  fluctue entre plusieurs valeurs et se bloque à partir de la température de transition (marquée par une flèche) à une valeur correspondant à un nombre entier de nœuds dans l'épaisseur du film.

Cet effet de quantification de l'ODS dans les films de Cr (quand l'ODS se propage dans la direction hors plan), et dicté par les conditions aux interfaces, n'est pas seulement l'apanage des multicouches Cr/métal. Deux études récentes [81, 82] l'ont également décelé dans des films minces de Cr isolés. Le premier groupe a observé pour un film de 50 nm la quantification du nombre de périodes dans l'épaisseur et montré que la période de l'ODC variait de manière abrupte et hystérétique avec la température, ce qui correspond à l'ajout ou le retrait d'un nœud de l'ODS dans l'épaisseur. La résistivité de la couche est hystérétique sur ces gammes de température de transition du nombre de nœuds. Osquiguil *et al.* observent le même genre de phénomène d'hystérèse thermique en résistivité sur une gamme d'épaisseur de couche de Cr de 27 nm à 110 nm qu'ils attribuent aux transitions du premier ordre des domaines d'ODS, de modes à  $N$  à  $N+1$  nœuds. Par contraste, de tels phénomènes d'hystérèse thermique de la résistivité près de  $T_N$  ne sont pas observés dans du Cr volumique [83].

Un modèle phénoménologique prenant en compte une contribution d'interface (favorisant la présence d'un nœud ou d'un ventre aux interfaces) et contribution de volume (favorisant la période d'ODS du Cr volumique) permet d'expliquer le confinement d'ODS quantifiées dans le film et leur évolution selon l'épaisseur du film et la température [81]. Le système doit surmonter des barrières d'énergie pour passer d'un mode à  $N$  nœuds à un autre qui sont d'autant plus grandes que la température diminue. Ainsi à haute température, il peut explorer différents modes afin de choisir le plus bas en énergie mais lorsque la température diminue, il finit par se bloquer dans un mode, avec une période plus grande que celle du Cr volumique

(voir Figure 3.8). Conformément à leurs observations expérimentales, cette température de blocage sera d'autant plus haute que le Cr est peu épais (et donc que moins de modes sont disponibles). Par ailleurs, on prévoit aussi que la période de l'ODS gelée à basse température et son écart à la valeur volumique décroîtront avec l'épaisseur du film.

## Défis actuels

Le Cr volumique présente donc des propriétés remarquables : une phase antiferromagnétique modulée en étroite relation avec sa structure électronique, des propriétés de “nesting” de sa surface de Fermi (qui sont en général plutôt l’apanage de systèmes 1D), un couplage magnétostrictif à l’origine d’une onde de déformation du réseau... Toutes ces propriétés sont à présent bien caractérisées, et de nombreuses études ont démontré la possibilité de contrôler l’ordre magnétique du Cr par application d’un champ magnétique ou d’une pression. Le champ d’étude des domaines antiferromagnétiques, que nous avons passé en revue, est actuellement en pleine éclosion et vise à pousser la compréhension des propriétés du matériau à un niveau microscopique.

Cette même tendance à la miniaturisation motive également l’étude des couches minces de Cr d’épaisseur nanométrique. Les effets observés dans ces films sont principalement le fruit des contraintes épitaxiales internes, et le magnétisme y est donc proche de celui du Cr volumique (contraint). L’influence des contraintes ou d’un champ magnétique sur le magnétisme du Cr en couche mince a jusqu’à maintenant été encore peu étudiée.

Par ailleurs, des effets d’interface intéressants peuvent perturber l’ordre magnétique dans le Cr en contact avec des couches ferromagnétiques ou paramagnétiques. Des phénomènes de quantification de l’ODS dans des couches minces, liés à la taille finie du système sont fortement suspectés mais attendent encore une démonstration directe. Afin d’identifier de subtiles effets d’interface dans des hétérostructures à base de Cr, le contrôle fin du magnétisme du Cr en couche mince (et donc des contraintes internes) constitue aujourd’hui un prérequis indispensable.

Dans la partie III, nous allons apporter notre contribution pour une meilleure compréhension et maîtrise des propriétés magnétiques des couches minces de Cr. Cette étude se fondera sur une caractérisation poussée de notre système tant sur le plan structural qu’électronique et magnétique, en exploitant au mieux les possibilités offertes par la large variété de techniques expérimentales dont nous disposons (exposées dans la partie suivante). Nous tirerons ensuite partie des degrés de liberté du système (contraintes internes, dopage, application d’un champ magnétique) pour tenter de conquérir une meilleure maîtrise du magnétisme du Cr en couche mince (se rapprochant de celle déjà acquise pour le Cr volumique).

## Deuxième partie

# Stratégies expérimentales

Afin d'analyser en détail les propriétés de nos couches minces de Cr, nous avons utilisé un arsenal de techniques expérimentales, permettant de d'obtenir des informations tant sur le volume de la couche que sur sa surface ou ses interfaces. Dans cette partie, nous exposons brièvement ces différentes techniques en nous concentrant sur les informations que chacune nous permet d'obtenir sur les propriétés structurales, sur l'ordre magnétique ou la structure électronique du Cr en couche mince. La plupart de ces techniques sont usuelles pour l'étude de tels systèmes et pour la clarté et la concision du propos, nous ne procéderons donc pas à une nouvelle description de leur fonctionnement, déjà menée avec exhaustivité par ailleurs [84–87]. Nous exposerons néanmoins pour certaines d'entre elles (diffraction et réflectivité de neutrons, photoémission résolue en angle...), les techniques de traitement de données originales que nous avons utilisées et qui nous ont permis d'extraire les résultats que nous rapportons dans les parties suivantes.

Le premier impératif pour nos travaux est l'obtention de couches minces de Cr dont les paramètres de croissance, les propriétés structurales et chimiques (en volume et en surface) sont parfaitement connues et contrôlées. Nous avons en effet montré dans la partie précédente que le magnétisme du Cr était extrêmement sensible aux contraintes internes (et à la présence de contaminants). Il est donc indispensable de maîtriser ces paramètres avant d'essayer de mettre en évidence des effets de couplage, plus faibles, ou d'utiliser des couches de Cr dans des hétérostructures pour l'électronique de spin (ce qui est le sujet de la partie V). Nous allons donc exposer dans un premier temps comment la croissance de nos couches minces par épitaxie par jet moléculaire permet de remplir ces conditions de qualité des échantillons.

## Chapitre 4

# Croissance d'échantillons contrôlés

### 4.1 Dépôt par épitaxie par jet moléculaire

La croissance des échantillons a été effectuée dans deux bâtis d'épitaxie par jet moléculaire sous ultravide analogues situés à l'*Institut Jean Lamour* à Nancy, en collaboration avec C. Tiusan et C. Bellouard pour le premier [86], et S. Andrieu et T. Hauet pour le second [85] (Figure 4.1). Les échantillons pour l'expérience de photoémission ont été déposés *in situ* dans le bâti de croissance attenant à la chambre de photoémission résolue en angle sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL, en collaboration avec P. Le Fèvre et F. Bertran. Ces bâtis disposent de moyens de caractérisation de la surface par RHEED (Reflectivity High-Energy Electrons Diffraction), spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et Auger.

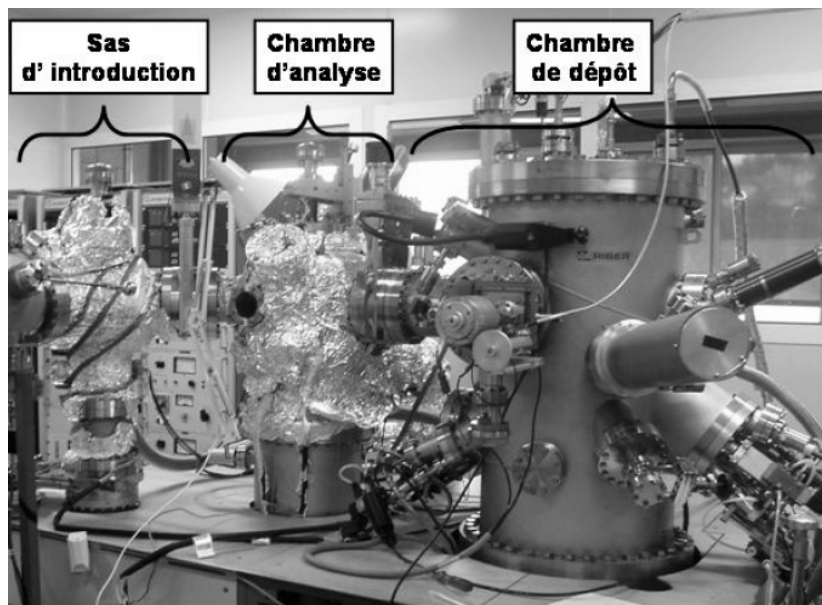


FIGURE 4.1 – Bâti sous ultravide utilisé pour la croissance MBE de nos échantillons.

Dans la chambre de dépôt, la pression est maintenue et contrôlée à une valeur de base dans la gamme des  $10^{-11}$  mbar, ce qui assure la bonne pureté chimique des couches déposées

(et permet l'utilisation de faisceaux électroniques pour la caractérisation de la surface). L'évaporation du Cr et du Fe s'effectue par chauffage d'une cellule effusive de Knudsen, et celle du MgO par bombardement électronique d'une cible de MgO. Le substrat de MgO est préalablement nettoyé par recuit à haute température et une couche tampon de MgO est déposée à sa surface, afin d'assurer une plus faible rugosité de surface et de piéger les impuretés présentes dans le volume du substrat. Les taux de croissance de typiquement 0.1 Å/s sont précisément calibrés grâce à une balance à quartz. La croissance couche par couche du MgO sur Cr peut également être suivie directement grâce aux oscillations d'intensité RHEED. Nous décrivons précisément la méthode de croissance adoptée pour nos films de Cr et les caractéristiques qui en résultent dans le chapitre 8. Le dépôt de la couche d'oxyde de magnésium et les propriétés de l'interface Cr/MgO sont abordés dans le chapitre 14.

Ce procédé de croissance produit des couches dont la composition chimique est extrêmement bien contrôlée (et à un faible taux d'impuretés grâce à la très faible pression de base), ce qui nous permet par exemple d'étudier des alliages de CrFe à très bas dopage en Fe en ajustant les températures respectives des sources de Cr et de Fe (voir chapitre 12). La très bonne reproductibilité des épaisseurs déposées est également illustrée par notre étude sur un superréseau métal/oxyde [Cr/MgO]<sub>5</sub> décrite au chapitre 16.

Après dépôt, les couches de Cr peuvent être recuites à haute température par chauffage par effet Joule du porte-échantillon, ce qui permet d'améliorer la qualité cristalline de la couche et de diminuer sa rugosité, ce dont le RHEED nous donne une indication directe. La température de recuit est un paramètre clé pour les caractéristiques structurales et magnétiques de nos couches, comme le prouvera l'étude menée dans le chapitre 11. Il est important de noter que les températures de recuit indiquées dans nos travaux correspondent à un réglage de la puissance de chauffage et non à une mesure directe de la température de l'échantillon que nous ne connaissons pas directement. On sait néanmoins que la température réelle de l'échantillon suit une relation linéaire avec la température correspondant à la puissance fournie. La faible rugosité des couches de Cr après recuit permet d'obtenir après dépôt de MgO des interfaces Cr/MgO très bien définies, dont nous avons examiné dans le chapitre IV les caractéristiques expérimentales en comparaison des surfaces de Cr(001) idéales étudiées par les théoriciens.

Enfin, afin de protéger les couches de Cr de la contamination et de l'oxydation, des couches protectrices de MgO, ou d'Au (quand cela est précisé) sont déposées à la surface de l'empilement et les échantillons sont conservés soit sous atmosphère sèche, soit sous vide.

## 4.2 Caractérisation *in-situ* de la surface

Un contrôle *in-situ* des caractéristiques structurales ou chimiques de la surface des couches est assuré respectivement par RHEED, ou spectroscopie XPS et Auger [84].

### 4.2.1 Réseau cristallin de surface par RHEED

La technique de diffraction électronique par réflexion est sensible aux tout derniers plans atomiques et permet ainsi de caractériser le réseau cristallin à la surface de la couche à des échelles latérales nanométriques (longueur de cohérence des électrons de 10 nm).

Suivant la structure en surface de la couche, différents types de clichés caractéristiques schématisés en Figure 4.2 peuvent être obtenus. Dans la pratique, pour nos couches de Cr qui ne constituent pas des cristaux parfaits, lorsque la surface est bien plane, le cliché de diffraction

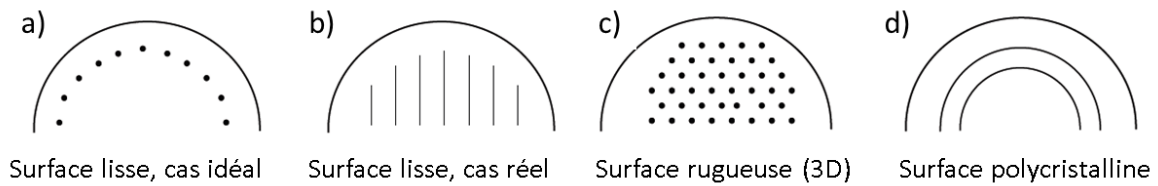


FIGURE 4.2 – Schéma des clichés RHEED obtenus selon la qualité de la surface cristalline.

comporte des tiges de diffraction caractéristiques du réseau de surface (2D). Lorsque les couches sont rugueuses, la surface diffractante possède une certaine épaisseur, et le réseau réciproque est composé de tiges plus larges, devenant des taches de diffraction lorsque le réseau de surface est tridimensionnel (surface très rugueuse).

La présence de contaminants arrangés de manière périodique sur la surface de la couche modifie le réseau de diffraction de surface et crée des tiges de sur-structures situées entre les tiges de diffraction du réseau de la couche, et caractéristiques de l'arrangement des impuretés en surface.

Dans nos travaux sur l'état de contrainte des couches de Cr, le suivi par RHEED du recuit des couches de Cr donne une indication de l'amélioration structurale des couches suivant la température de recuit adoptée (chapitre 11). Il permet également de s'assurer de la pureté de la surface de Cr(001) avant étude par photoémission de ses propriétés électroniques, ou avant dépôt d'une couche de MgO dans une hétérostructure.

Dans le cas d'une croissance couche-par-couche (comme c'est le cas pour le MgO sur Cr), le dépôt de chaque monocouche atomique peut être suivi grâce à l'évolution de l'intensité RHEED (Figure 4.3). L'intensité de la tige de diffraction 00 qui correspond au faisceau directement réfléchi sur la surface présente en effet des oscillations dont la période est égale au temps de dépôt d'une monocouche atomique entière. Les conditions de diffraction sont choisies de sorte que les interférences entre faisceaux réfléchis d'une couche atomique et de la couche inférieure soient destructives, si bien que l'intensité détectée est minimale lorsqu'une demi-couche atomique est déposée. Au contraire, l'intensité est maximale (interférences constructives) lorsqu'une couche entière est achevée.

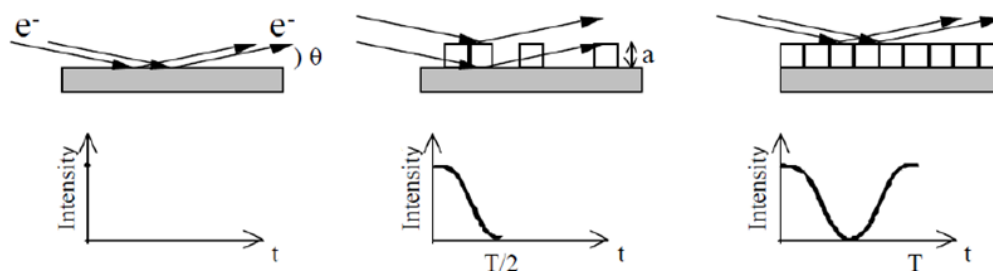


FIGURE 4.3 – Schéma du mécanisme d'interférence sur la surface à l'origine des oscillations d'intensité RHEED.

Grâce à cette calibration précise de l'épaisseur des couches (épaisseur précise à  $\pm 0.1$ MC près), nous avons pu étudier des systèmes où l'épaisseur de la barrière de MgO était de quelques plans ou fractions de plans atomiques et constater des différences importantes avec



celle-ci (voir chapitres 15 et partie V).

#### 4.2.2 Propriétés chimiques de la surface par spectroscopie

Les spectroscopies XPS et Auger sont des techniques de surface (leur sensibilité est de quelques monocouches atomiques) utilisées pour caractériser *in-situ* l'état de la surface de la couche déposée. Ces mesures permettent d'identifier les transitions électroniques caractéristiques des éléments présents en surface. La spectroscopie Auger est ainsi une sonde de surface adaptée à la détection de contaminants : elle fournit une information sur la nature chimique des éléments présents, de manière complémentaire au RHEED qui identifie un possible arrangement structural de ces impuretés en surface. Grâce à sa très grande sensibilité, nous avons pu détecter un taux de dopage de quelques pourcents de Fe dans la matrice de Cr (déduit de la proportion d'éléments en surface) dans notre étude au chapitre 12.

Par ailleurs, la spectroscopie par rayons X permet de mesurer les seuils des niveaux électroniques de cœur des éléments présents et ainsi de détecter une modification des pics correspondants provoquée par exemple par un changement du degré d'oxydation de l'élément. Ce type d'information sera très utile pour la caractérisation de l'interface Cr/MgO (au chapitre 14).

Néanmoins, ces différentes techniques ne sont sensibles qu'à la surface des couches et non à leurs propriétés en volume. La structure volumique de l'empilement peut être caractérisée jusqu'à l'échelle atomique par microscopie électronique en transmission (TEM), et à plus grande échelle (longueur de cohérence limitée par la qualité cristalline, s'approchant de la centaine de nm) par diffraction et réflectivité de rayons X.

## Chapitre 5

# Caractérisation structurale des couches en volume

Diffraction de rayons X et microscopie électronique sont des techniques qui permettent toutes deux de contrôler la bonne épitaxie et cristallinité de chaque couche de nos empilements, ainsi que d'évaluer les contraintes internes. Elles le font toutefois à des échelles différentes et sont donc complémentaires, la microscopie haute résolution pouvant par exemple expliquer l'origine des contraintes internes mesurées par diffraction de rayons X (comme c'est le cas pour l'étude effectuée dans le chapitre 10).

### 5.1 Caractérisation locale par microscopie électronique en transmission

Certains échantillons emblématiques (superréseaux, hétérostructures Cr/MgO/Cr) ont été examinés grâce à un microscope haute résolution FEI Tecnaï, par C. Gatel au *CEMES* à Toulouse (dans le cadre du réseau METSA). Ce microscope fonctionne à une énergie d'électrons incidents de 200 keV et en mode haute résolution, des distances de 1.2 Å peuvent être résolues grâce à l'utilisation de lentilles de correction d'aberration sphérique.

La faible pénétration des électrons dans la matière impose en configuration de microscopie par transmission de très faibles épaisseurs d'échantillon. Les échantillons sont donc désépaissis par polissage mécanique et ionique dans le but d'obtenir une très fine coupe transverse de l'empilement.

#### 5.1.1 Mode basse résolution

En mode basse résolution, selon la focalisation des lentilles de projection (en aval de l'échantillon), le système d'imagerie (composé des lentilles de projection et du diaphragme) permet d'obtenir soit une image directe, soit un cliché de diffraction de l'échantillon (et donc des différentes couches). Un diaphragme supplémentaire dans le plan image de la lentille d'objectif permet de sélectionner la zone examinée de l'échantillon et un autre diaphragme dans le plan focal de la lentille objectif de sélectionner une zone du réseau réciproque. Lorsqu'on centre ce diaphragme sur une tache de diffraction d'une couche, les couches correspondantes apparaissent en clair sur l'image formée, les autres couches et les parties transparentes aux radiations en foncé (image en champ sombre). A l'inverse, lorsqu'on centre le diaphragme sur

le faisceau direct, l'échantillon apparaît en sombre et les zones transparentes aux électrons en clair (image en champ clair).

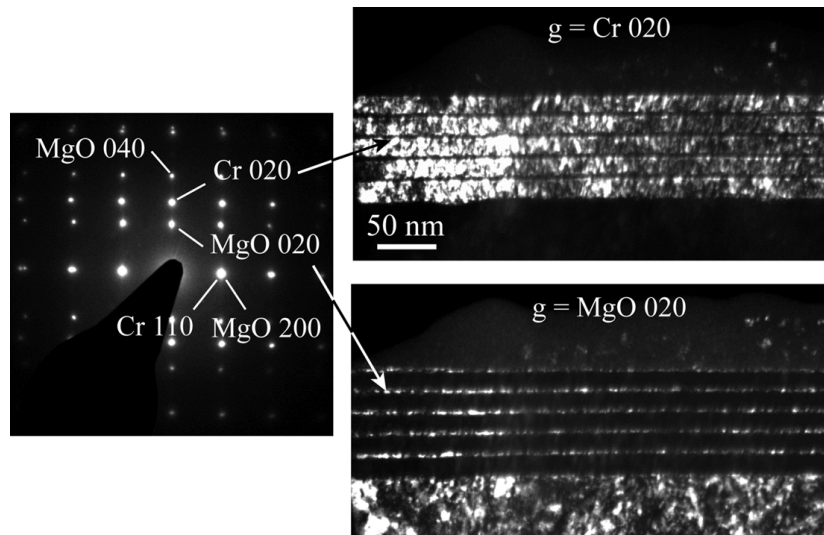


FIGURE 5.1 – Cliché de diffraction du superréseau  $[\text{Cr}/\text{MgO}]_5$  montrant les taches de diffraction associées à chaque couche. Micrographies haute résolution en champ sombre associées aux pics de Bragg du Cr et du MgO.

Il est possible par cette technique d'identifier les différentes couches d'un empilement et leur réseau cristallin respectif, comme en atteste la Figure 5.1, sur l'exemple du superréseau  $[\text{Cr}/\text{MgO}]_5$ . Même en basse résolution, la qualité cristalline des couches à grande échelle et la continuité des couches fines (barrières de MgO) peuvent ainsi être contrôlées.

### 5.1.2 Mode haute résolution

En mode haute résolution, c'est l'image des colonnes atomiques projetées selon l'axe de zone d'observation qui est obtenue sur l'écran de visualisation. Lorsqu'elle passe au travers de l'échantillon, l'onde plane électronique incidente accumule un facteur de phase, maximal au niveau des colonnes atomiques. Le contraste atomique de l'image est produit par les interférences entre les ondes diffractées à la sortie de l'échantillon. Une résolution spatiale de l'ordre de l'angström est atteinte dans cette configuration, les principaux facteurs limitatifs étant les imperfections des lentilles et les aberrations optiques bien plus que l'énergie des électrons incidents.

La microscopie haute résolution, bien que sensible uniquement au potentiel projeté des colonnes atomiques examinées, apporte une caractérisation fine de la structure cristalline locale des couches et en particulier des interfaces. On peut ainsi vérifier l'absence de phase parasite à l'interface entre deux matériaux (le Cr et le MgO dans nos études), mais surtout évaluer avec précision l'épaisseur et la rugosité locale de nos fines barrières de MgO.

Sur les images des empilements Cr/MgO, une méthode de traitement d'image (méthode de phase géométrique [88]) a été appliquée, afin d'établir une cartographie des déformations locales, et de la phase entre plans réticulaires. Grâce à ces images de phase, la présence d'un réseau de dislocations à l'interface Cr/MgO est clairement identifiée par des sauts de phase périodiques, correspondant au décalage d'une distance inter-réticulaire (étude menée

au chapitre 8). En outre, les cartographies de déformation locale permettent de mettre en évidence un état de déformation très différent des barrières de MgO selon leur épaisseur (étude menée au chapitre 14).

## 5.2 Mesure de la déformation macroscopique par diffraction de rayons X

Les expériences de diffraction de rayons X ont été effectuées au *Laboratoire SPMS* à l'*Ecole Centrale*, en collaboration avec B. Dkhil pour les mesures en température, et à l'*Institut Jean Lamour* à Nancy en collaboration avec S. Robert pour les mesures à température ambiante.

### 5.2.1 Dispositifs expérimentaux

Le diffractomètre du *SPMS*, équipé d'un cryostat fonctionnant à l'azote ou l'hélium, possède une géométrie 2 axes et ne permet donc de mesurer les pics de Bragg que dans un seul plan, défini par les deux angles de diffraction  $\omega$  et  $\theta$ . Celui de l'*IJL* est un diffractomètre 4 cercles eulérien, spécialement adapté à l'étude des couches minces, et qui peut également être utilisé comme réflectomètre.

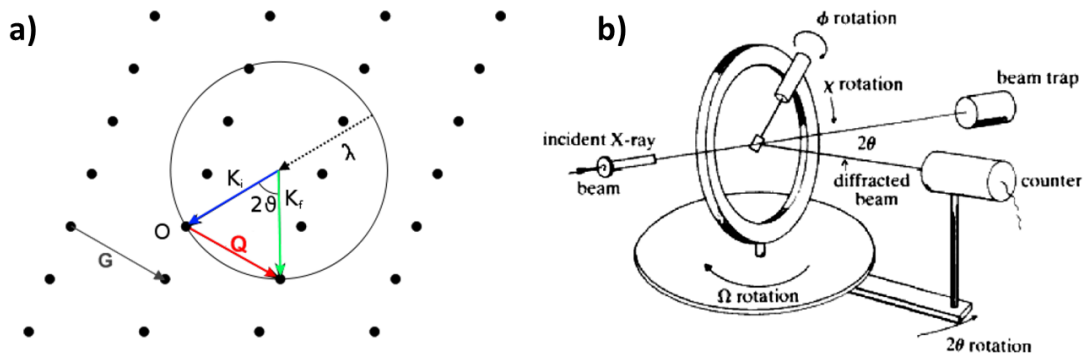


FIGURE 5.2 – a) Construction d'Ewald montrant les conditions de diffraction sur le vecteur  $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  pour un réseau cristallin (vecteur de réseau réciproque  $\vec{G}$ ). b) Schéma d'un diffractomètre 4 cercles.

Le rayonnement de la source à la longueur d'onde  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  qui correspond à la transition électronique  $K_{\alpha 1}$  de l'anode en Cu est sélectionné en amont de l'échantillon grâce à un monochromateur. Le flux du faisceau incident, de taille latérale millimétrique, est d'environ  $10^{10}$  photons/cm<sup>2</sup>/s sur l'échantillon (pour le diffractomètre du *SPMS*).

Pour se placer en condition de diffraction, l'orientation de l'axe du détecteur par rapport à l'axe du faisceau incident et l'orientation de l'échantillon doivent être tels que le vecteur de diffraction  $\vec{Q}$  coïncide avec un vecteur du réseau réciproque ( $\vec{Q} = \vec{G}_{hkl}$ ), comme le montre la construction d'Ewald (Figure 5.2a). L'angle  $2\theta$  entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est alors donné par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (5.1)$$

où  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire entre les plans (h k l) et  $n$  un entier. En géométrie eulérienne (Figure 5.2b), l'orientation de l'échantillon est gouvernée par les angles  $\chi$ ,  $\phi$  et  $\omega$ , qui permettent de placer celui-ci en condition de diffraction, c'est-à-dire d'aligner un de ces vecteurs du réseau réciproque avec le vecteur de diffraction :  $\vec{q} = \vec{G}$ . Nous avons précédemment procédé à une description plus fournie des principes de la diffraction de rayonnements à laquelle on pourra se rapporter pour de plus amples détails [87].

Des expériences de diffraction par rayonnement synchrotron ont également été menées, principalement dans le but de mesurer les pics d'ondes de densité de charge, intimement liés à la structure magnétique. Nous reportons donc la description de ces autres expériences de diffraction de rayons X à la partie traitant des mesures magnétiques.

## 5.2.2 Mesures de diffraction effectuées

Nos mesures visent à déterminer les paramètres de maille dans le plan et hors plan des couches de Cr afin d'en déduire des paramètres quantitatifs pertinents pour la caractérisation de couches, à savoir leur état de déformation et la distorsion tétragonale de la maille. Ces mesures constituent également un moyen de contrôler la bonne qualité cristalline des couches par la mesure des intensités et largeurs des pics de diffraction. Cette caractérisation à température ambiante a été menée de manière systématique sur tous les films minces déposés.

Pour cela, nous avons mesuré les positions des premiers pics structuraux du réseau réciproque du Cr : pics 002, 101, 202, 103 et 301 (la somme  $h + k + l$  doit être paire pour que le facteur de structure de ce cristal cubique centré soit non-nul). Bien que le Cr massif possède un réseau de symétrie cubique, dans nos films minces, la maille du réseau est quadratique à cause des contraintes épitaxiales. A partir de la distance inter-réticulaire  $d_{h0l}$  calculée grâce à la position en  $2\theta$  de chaque pic, nous avons calculé pour chaque position le paramètre de maille  $a_{h0l}$  extrapolé pour une maille cubique :

$$a_{h0l} = \frac{\sqrt{h^2 + l^2}}{d_{h0l}} = \sqrt{\frac{h^2 + l^2}{h^2/a^2 + l^2/c^2}} \quad (5.2)$$

Pour nos couches où la distorsion tétragonale est faible (les paramètres de maille dans le plan  $a$  et hors plan  $c$  sont très proches), on peut montrer que  $a_{h0l}$  suit une évolution linéaire avec le paramètre  $h^2/(h^2 + l^2)$  qui représente le sinus au carré de l'angle  $\psi_{h0l}$  que fait la direction [HOL] avec la normale au film [00L] (voir encart de la Figure 5.3). L'intersection de cette droite avec l'axe vertical (en  $\psi = 0$ ) donne le paramètre hors plan  $c$ , et l'intersection avec l'axe horizontal le paramètre dans le plan  $a$  (comme l'illustrent les Figures 5.3). Grâce à ce procédé, il est possible de mesurer le paramètre dans le plan avec une précision accrue par le plus grand nombre de pics mesurés (et même de donner une barre d'erreur sur sa valeur).

A partir de ces paramètres de la maille quadratique, nous obtenons directement la distorsion tétragonale  $\epsilon_T = (c-a)/a_{Cr}$ , où  $a_{Cr}$  est le paramètre d'équilibre du Cr, et les déformations dans le plan  $\epsilon_{\parallel}$  et hors plan  $\epsilon_{\perp}$ . Nous avons quantifié les contraintes et la pression équivalente associées à ces déformations, en utilisant la relation de Hooke entre contraintes et

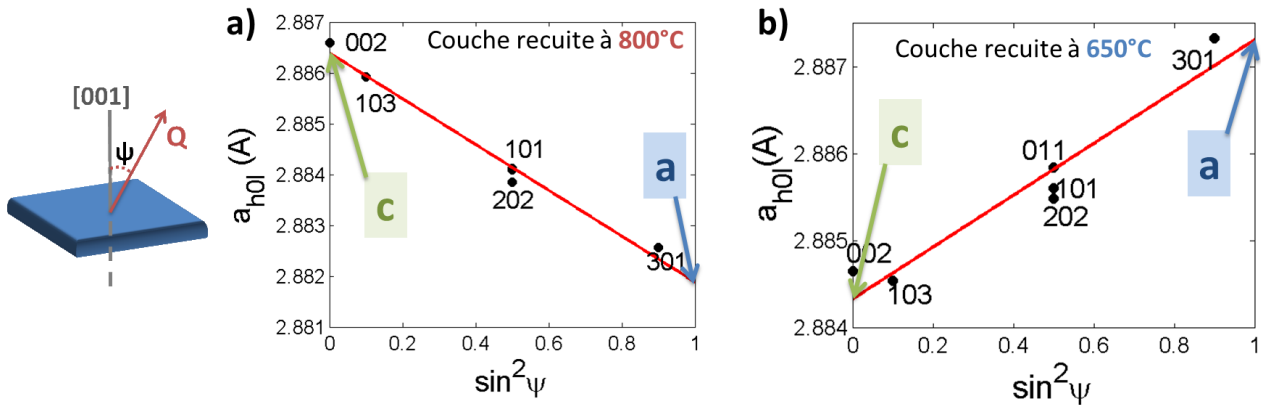


FIGURE 5.3 – Exemples de détermination des paramètres de maille dans le plan et hors plan grâce à la mesure des différents pics de diffraction (pour une couche recuite à 800°C et 650°C).

déformations :

$$\sigma_{\parallel} = E \frac{\epsilon_{\parallel} + \nu \epsilon_{\perp}}{1 - \nu - \nu^2} \quad (5.3)$$

$$\sigma_{\perp} = E \frac{2\nu \epsilon_{\parallel} + (1 - \nu) \epsilon_{\perp}}{1 - \nu - \nu^2} \quad (5.4)$$

$$P_{\text{éq}} = -(2\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}) \quad (5.5)$$

Avec  $E$  le module de Young et  $\nu$  le module de Poisson, pour le Cr massif [8]. Cette estimation constitue évidemment une approximation assez sommaire, d'une part parce que les pressions ainsi calculées sont très élevées et sortent donc du cadre de l'élasticité linéaire applicable pour les faibles contraintes, et d'autre part parce que nous prenons comme valeurs de référence ( $E$ ,  $\nu$ ,  $a_{Cr}$ ) les valeurs de ces paramètres dans le matériau massif. Cela fournit néanmoins une estimation d'une pression "équivalente" dans nos films grâce à laquelle nous pouvons comparer les propriétés structurales de nos couches avec celles d'autres travaux antérieurs [46, 47, 55].

La détermination et comparaison systématique des paramètres structuraux est la clé de la reproductibilité de nos échantillons (et de leur phase magnétique), les contraintes jouant un rôle capital pour l'ordre magnétique observé dans nos couches minces, comme le démontrent les études sur des couches de différents états de contrainte menées dans les chapitres 11 et 12.

### 5.2.3 Mesures de réflectivité de rayons X

Grâce au diffractomètre modulable de l'IJL, des mesures de réflectivité sur les hétérostructures comportant plusieurs couches de différentes épaisseurs ont également été effectuées. Il s'agit d'un balayage aux petits angles selon la direction  $[00L]$  du réseau réciproque. En ajustant la courbe de réflectivité obtenue (et en particulier les oscillations de différentes périodes) par un modèle structural de l'empilement, les épaisseurs et rugosité de chaque couche (à l'échelle de la longueur de cohérence du faisceau, de quelques dizaines de nm) sont extraites. Cela complète donc aussi à plus grande échelle l'étude par microscopie électronique.

## Chapitre 6

# Caractérisation magnétique des couches

Un élément central de ce travail est l'étude du magnétisme du Cr en couches minces. Contrairement aux cas des matériaux ferromagnétiques où l'ordre magnétique peut être facilement examiné par des mesures de magnétométrie (par effet Kerr, VSM ou SQUID), sa caractérisation dans des matériaux antiferromagnétiques est beaucoup plus délicate. La technique principale adaptée à l'étude d'un ordre antiferromagnétique est la diffraction de neutrons. Nous verrons néanmoins que son utilisation pour des films minces est complexe (faible intensité du signal, logistique de la mesure) et ne peut en aucun cas fournir une caractérisation systématique. Des méthodes d'étude indirecte de la phase magnétique peuvent alors être employées : la diffraction par rayonnement synchrotron qui offre une résolution bien meilleure (pour le vecteur de propagation) mais qui nécessite également une logistique importante. Des mesures de transport sur les couches apportent beaucoup moins d'information mais ont l'avantage de pouvoir être effectuées de manière routinière. Nous présenterons dans cette partie les spécificités de chaque technique et leur apport pour nos travaux.

### 6.1 Détermination de la phase magnétique par diffraction de neutrons

Cette thèse s'étant effectuée en cotutelle entre l'*IJL* à Nancy et le *LLB* au CEA Saclay, il est naturel que la diffraction de neutrons en représente une technique clé, et que les expériences aient été pour la plupart effectuées dans ce laboratoire d'accueil, en collaboration avec A. Bataille et A. Gukasov. Nos séries de mesures ont été réalisées sur le diffractomètre de monocristaux 6T2 au *LLB*, et pour une expérience à haut champ (135kOe) sur le diffractomètre D23 de l'*ILL*, en collaboration avec E. Ressouche.

#### 6.1.1 Configuration de l'expérience

Le diffractomètre 6T2 (Figure 6.1), situé dans le hall réacteur du *LLB*, utilise des neutrons thermiques et possède une configuration 4 cercles ou bras levant, l'une étant associée à un dysplex (pour le refroidissement de l'échantillon), l'autre à un cryoaimant permettant d'atteindre des champs magnétiques de 70kOe.

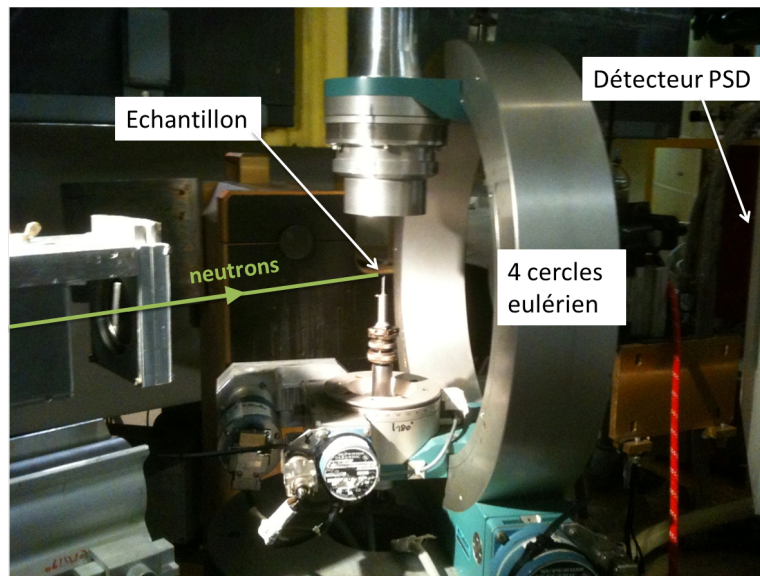


FIGURE 6.1 – Diffractomètre 6t2 en configuration 4 cercles.

La longueur d'onde du faisceau de neutrons incidents (non polarisés) est fixée à une valeur de  $\lambda=2.345 \text{ \AA}$  grâce à un monochromateur en graphite pyrolithique, et des filtres additionnels permettent d'éliminer complètement (partiellement sur D23) l'harmonique en  $\lambda/2$  et partiellement celle en  $\lambda/3$ . L'inconvénient de ce filtrage est de réduire le flux incident sur l'échantillon d'un facteur 2, celui-ci atteignant alors  $10^6\text{-}10^7$  neutrons/cm<sup>2</sup>/s. En aval de l'échantillon, le rayonnement diffracté est détecté grâce à un détecteur 2D ("Position Sensitive Detector") de  $128 \times 128$  pixels de large. Ceci permet donc d'obtenir des coupes bidimensionnelles de l'espace réciproque pour chaque orientation de l'échantillon. Le diffractomètre D23 est lui équipé d'un détecteur ponctuel.

Du fait de la grande profondeur de pénétration des neutrons (et donc de leur faible interaction avec la matière), il est judicieux d'utiliser des échantillons comprenant une grande quantité de matière, afin de détecter en sortie un signal diffracté d'intensité suffisante. En cela, la diffraction de neutrons n'est pas une méthode idéale pour l'étude de couches minces, dont la quantité de matière est par définition faible (à cause de leur faible épaisseur). Néanmoins, il existe des moyens de circonvenir cet handicap, le premier étant de recourir à des échantillons de grande surface (substrat de  $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ ), et d'empiler et coaligner les 9 échantillons de  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  obtenus après clivage de l'échantillon initial. Malgré ce stratagème, les intensités diffractées restent faibles, et pour identifier ces faibles signaux magnétiques, nous avons recours à des techniques de traitement d'image qui exploitent le caractère tridimensionnel des taches de diffraction (obtenues grâce au détecteur 2D) [89].

De plus amples détails sur le montage expérimental et la technique de diffraction neutronique sont rapportés dans notre travail précédent [87].

### 6.1.2 Informations sur la phase magnétique

La diffraction est sensible à la périodicité structurale et magnétique d'un cristal [90]. L'information structurale provient d'une interaction complexe entre le neutron et le noyau



atomique, et l'information magnétique de l'interaction dipolaire entre le moment magnétique du neutron et le moment magnétique de l'atome. Dans nos travaux, nous nous sommes concentrés exclusivement sur l'information magnétique.

L'intensité magnétique détectée pour un vecteur de diffraction  $\vec{q}$  dans une structure magnétique ordonnée possède 3 dépendances principales : d'une part, comme pour la diffraction de rayons X, les conditions de Bragg doivent être remplies, *i.e.*  $\vec{q}$  doit être un vecteur du réseau réciproque magnétique. Si  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque structural et  $\vec{Q}$  le vecteur d'ordre de la structure magnétique, il vient  $\vec{q} = \vec{G} + \vec{Q}$ . D'autre part, la diffraction de neutron n'est sensible qu'à la composante du moment magnétique  $\mu_{\perp}(\vec{q})$  perpendiculaire au vecteur de diffraction. Par exemple, lorsque que l'on examine une zone près du nœud 001 du réseau réciproque, seules les composantes de moment dans le plan (001) peuvent être détectées. Enfin, l'intensité est proportionnelle au nombre de spins qui diffusent de manière cohérente, c'est-à-dire à la taille des domaines magnétiques cohérents (et au volume total de l'échantillon).

Phase	$1 \pm \delta \ 0 \ 0$	$1 \ 0 \ \pm \delta$	$1 \ 0 \ 0$	$\pm \delta \ 0 \ 1$	$0 \ 0 \ 1 \pm \delta$	$0 \ 0 \ 1$
$T_{\rightarrow}^{\text{out}}$ 	×	$\mu_I^2/8$	×	×	$\mu_I^2/4$	×
$T_{\uparrow}^{\text{in}}$ 	$\mu_I^2/8$	×	×	×	×	×
$T_{\rightarrow}^{\text{in}}$ 	$\mu_I^2/8$	×	×	$\mu_I^2/8$	×	×
$L_{\uparrow}$ 	×	$\mu_I^2/4$	×	×	×	×
$L_{\rightarrow}$ 	×	×	×	$\mu_I^2/8$	×	×
$C_{\rightarrow}$ 	×	×	$\mu_C^2/2$	×	×	$\mu_C^2$
$C_{\uparrow}$ 	×	×	$\mu_C^2$	×	×	×

FIGURE 6.2 – Pics de Bragg magnétiques observés selon les phases magnétiques présentes dans un film mince de Cr. L'ODS peut être commensurable (C) ou incommensurable, et dans ce cas transverse (T) ou longitudinale (L). Toutes les phases sauf  $L_{\uparrow}$  et  $C_{\uparrow}$  possèdent deux domaines équivalents en  $\vec{Q}$  ou en  $\vec{S}$ , ce qui est pris en compte dans les intensités fournies (proportionnelles au moments du Cr en phase incommensurable  $\mu_I$  ou commensurable  $\mu_C$ ). Le cas où aucune intensité n'est présente à la position considérée est indiqué par une croix  $\times$ .

Dans le cas du Cr (réseau cristallin cubique centré) dans une phase AF commensurable, le vecteur d'ordre de la structure magnétique est un vecteur du réseau réciproque ( $\vec{Q}_{com} = \vec{G}_{\langle 100 \rangle}$ ). Des pics correspondant à cette phase magnétique sont donc obtenus pour les vecteurs de diffusion<sup>1</sup> :

$$\vec{q} = \vec{G}_{hkl} + \vec{G}_{\langle 100 \rangle} \quad (6.1)$$

Les premiers pics magnétiques, qui seront ceux que nous examinons dans nos expériences, sont donc situés aux nœuds 100, 010 et 001 du réseau réciproque, interdits pour le signal

1. Les conditions d'extinction pour un réseau cc impose en outre à la somme  $h + k + l$  d'être paire.

structural. De plus, grâce à la mesure de ces différents pics magnétiques, la direction des moments (orientés préférentiellement selon les axes  $\langle 100 \rangle$  dans le Cr) peut être déterminée : la détection d'une tache de diffraction en 001 indique en effet la présence de domaines où la polarisation de l'ODS est orientée dans le plan (001) du film.

Dans le cas du Cr sous phase incommensurable, le vecteur d'ordre est le vecteur de propagation de l'ODS  $\vec{Q}_{incom} = (1 \pm \delta) \vec{G}_{\langle 100 \rangle}$ . La signature magnétique associée à cette phase consiste donc en des pics satellites situés de part et d'autre des positions interdites pour la diffraction nucléaire :

$$\vec{q} = \vec{G}_{hkl} + (1 \pm \delta) \vec{G}_{\langle 100 \rangle} \quad (6.2)$$

L'emplacement dans le réseau réciproque des différents pics associés au réseau structural, à l'onde de densité de spin et l'onde de densité de charge a été illustré en Figure 1.6 page 8.

Nous fournissons dans la Figure 6.2 une table de vérité qui récapitule quels pics magnétiques sont détectés en fonction des phases magnétiques présentes. La donnée et l'intensité relative des pics présents permettent ainsi de déterminer les domaines antiferromagnétiques présents dans la couche.

Cette analyse par diffraction de neutrons des domaines antiferromagnétiques dans les couches de Cr est au cœur des études menées sur l'influence de paramètres intrinsèques (dopage, distorsion tétragonale) et externes (champ magnétique) sur le magnétisme du Cr dans les chapitres 10, 11 et 12. Elle constitue également la pierre angulaire de la mise en évidence du couplage tunnel dans les hétérostructures Cr/MgO/Cr (au chapitre 18).

### 6.1.3 Traitement de données

Des coupes tridimensionnelles de l'espace réciproque peuvent être explorées grâce aux cartographies bidimensionnelle effectuées pour différentes orientations de l'échantillon. Pour nos expériences, nous avons examiné les zones situées autour des nœuds 100, 010 et 001 du réseau réciproque. A cause du petit volume diffractant de nos échantillons et de la faiblesse des moments magnétiques du Cr, les signaux magnétiques à détecter sont très faibles. Les temps d'exposition pour chaque orientation de l'échantillon sont typiquement de 60 s, et un balayage complet autour d'un nœud du réseau réciproque prend donc environ 2h (en comptant le temps de déplacement des moteurs). En dépit de ces longues durées d'acquisition, les signaux sont néanmoins de faible intensité : typiquement, la présence d'une tache de diffraction est ainsi caractérisée par l'impact moyen de 0.25 neutron supplémentaire par pixel du pic, et ce pour un temps d'intégration de 60s. Afin de détecter de tels signaux, il est indispensable de tirer profit du caractère tridimensionnel de la mesure de la tache de diffraction.

La détection des faibles taches de diffraction s'appuie sur des techniques de traitement d'image appliquées aux données tridimensionnelles après acquisition, grâce auxquelles le contraste de ces pics peu intenses est nettement renforcé (jusqu'à un facteur 35) [89]. Dans un premier temps, une étape de pré-traitement consiste à transformer le bruit de fond intrinsèquement poissonnien en un bruit blanc gaussien par une transformation d'Anscombe (voir la référence [89]). Dans un second temps, les données tridimensionnelles sont convoluées avec un filtre similaire aux pics à détecter et dont la taille est optimisée afin de faire ressortir les faibles signaux. Ce filtre est construit grâce à une fonction de résolution, fonction laplacien de gaussien calculée avec les paramètres de résolution instrumentaux. Grâce à ce traitement, un masque des zones comportant des pics magnétiques est formé, et l'intensité de chaque pic

est extraite des données brutes par la sommation de l'intensité (corrigée du bruit de fond) au niveau des masques. Les cartographies du réseau réciproque que nous présenterons dans les parties suivantes représentent les données filtrées (où le contraste est fortement réhaussé).

Cette procédure a été appliquée à toutes les données 3D enregistrées sur le diffractomètre 6T2. Pour les données linéaires obtenues sur le diffractomètre D23 de l'ILL, nous avons effectué de simples sommes intégrées sur les pics magnétiques.

La diffraction de neutrons fournit des informations sur l'ordre magnétique en volume. Afin de connaître la structure magnétique de nos couches au niveau des interfaces, nous avons utilisé la réflectivité de neutrons polarisés, analogue magnétique de la réflectivité de rayons X.

## 6.2 Caractérisation résolue en profondeur de l'aimantation, par réflectivité de neutrons polarisés

Pour notre investigation sur le moment magnétique à l'interface Cr/MgO, nous avons mené une étude préliminaire sur le réflectomètre PRISM du LLB, en collaboration avec F. Ott. Puis, à cause de la nécessité d'appliquer de forts champs magnétiques et d'augmenter la résolution de la mesure, nous avons recouru au réflectomètre en temps de vol ASTERIX, situé au LANSCE (Los Alamos, Nouveau Mexique), grâce au concours de M. Fitzsimmons et Q. Wang.

### 6.2.1 Description des appareils

Ces deux réflectomètres donnent une mesure de la réflectivité des neutrons polarisés "up" et "down" en fonction de leur vecteur d'onde  $Q = 2\sin(\theta)/\lambda$ . Le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  étant, pour une mesure de réflectométrie, orienté selon la normale au plan, seuls les moments magnétiques dans le plan de l'échantillon sont détectés par cette technique. Le réflectomètre PRISM fonctionne de manière analogue à un diffractomètre 2 axes : le faisceau incident (de flux  $5 \cdot 10^5$  neutrons/cm<sup>2</sup>/s) est monochromaté ( $\lambda=4 \text{ \AA}$ ) et une rotation de l'axe du détecteur ( $2\theta$ ) et de l'axe de l'échantillon ( $\omega$ ) fournit un balayage des valeurs de  $Q$ , dans notre cas jusqu'à  $0.14 \text{ \AA}^{-1}$ . Le faisceau est polarisé à l'entrée (spin "up" ou "down"), et analysé en sortie, avant détection grâce à un détecteur bidimensionnel. Une courbe de réflectivité à une polarisation incidente et à une température nécessite environ 10h afin d'obtenir une statistique correcte sur les intensités dans notre cas.

Contrairement aux diffractomètres du LLB dont la source de neutrons est le réacteur nucléaire *Orphée* (de puissance 14 MW), le diffractomètre ASTERIX est relié à une source à spallation (la puissance de l'accélérateur est de 80 MW). Celle-ci fournit un faisceau de neutrons polychromatique de spectre très large (une gamme de longueur d'onde de 4 à 13 Å est exploitée) et pulsé (fréquence faible de 20Hz). L'ensemble du montage [réflectomètre + échantillon] restant fixe, la mesure de l'intensité détectée sur le détecteur linéaire en fonction du temps de vol (la vitesse du neutron est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde) fournit un balayage en  $Q=2\sin(\theta)/\lambda$  (Figure 6.3a) . Un exemple d'image 2D (coordonnée sur le détecteur, longueur d'onde) ainsi obtenue est reproduit en Figure 6.3b. Afin d'obtenir un spectre complet de réflectométrie, cette mesure est répétée pour quelques angles  $\theta$  du montage [réflectomètre + échantillon] (3-4 positions différentes suffisent). Le faisceau est polarisé en

entrée, mais n'est pas analysé en sortie : la force de Lorentz provenant du champ de 110kOe appliqué à l'échantillon est suffisante pour dévier différemment sur le détecteur les neutrons dont le spin est retourné, des autres.

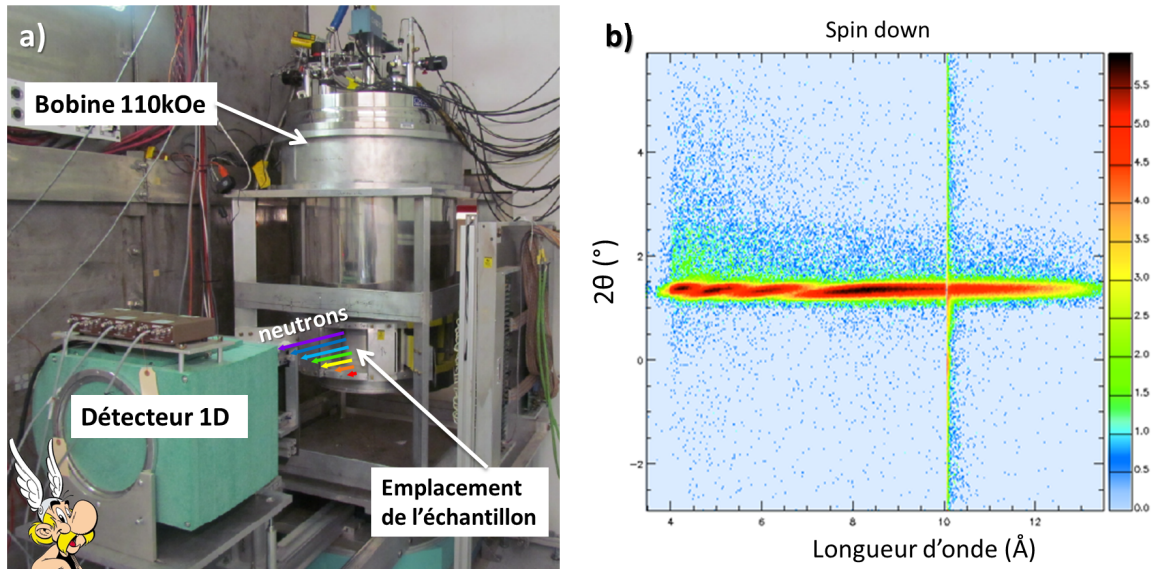


FIGURE 6.3 – a) Réflectomètre Astérix (on a représenté le faisceau de neutrons polychromatique en sortie dont le temps d'arrivée sur le détecteur linéaire dépend de la longueur d'onde). b) Exemple de cartographie obtenue pour une position de l'ensemble [échantillon+détecteur].

L'avantage principal du réflectomètre ASTERIX est la très bonne résolution en  $Q$  dont il dispose (facteur 10-15 environ par rapport PRISM), grâce à laquelle les données expérimentales de l'asymétrie en spin (voir ci-dessous) présentent une évolution beaucoup plus contrastée. En outre, il est possible sur cet appareil d'appliquer de forts champs (jusqu'à 110kOe) sur l'échantillon sans dépolariiser le faisceau de neutrons, pour l'ensemble de la gamme en longueur d'onde.

## 6.2.2 Traitement des données

Dans le cas de la réflectométrie sur source continue (PRISM), les courbes de réflectivité spéculaires pour les canaux "up"/ "up" (neutrons incidents "up", neutrons détectés "up"), "down"/ "down" et spin-flip (neutron ayant subi un renversement de son spin) sont extraites directement par sommation de la zone centrale sur le détecteur 2D. Celles-ci doivent alors être ajustées par un modèle structural et magnétique qui définit la densité, la longueur de diffusion du matériau, l'épaisseur et la rugosité de la couche, ainsi que sa distribution d'aimantation en épaisseur. La présence d'une aimantation dans le matériau est détectée par l'existence d'une asymétrie de spin non nulle, celle-ci étant définie comme :

$$As(q) = \frac{I_{\uparrow\uparrow} - I_{\downarrow\downarrow}}{I_{\uparrow\uparrow} + I_{\downarrow\downarrow}} \quad (6.3)$$

Pour les mesures par temps de vol, il est nécessaire dans un premier temps de renormaliser les intensités détectées en fonction de l'intensité incidente, pour tenir compte de leur

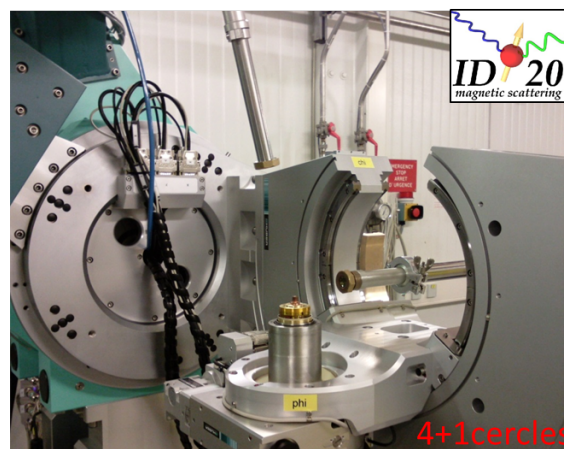
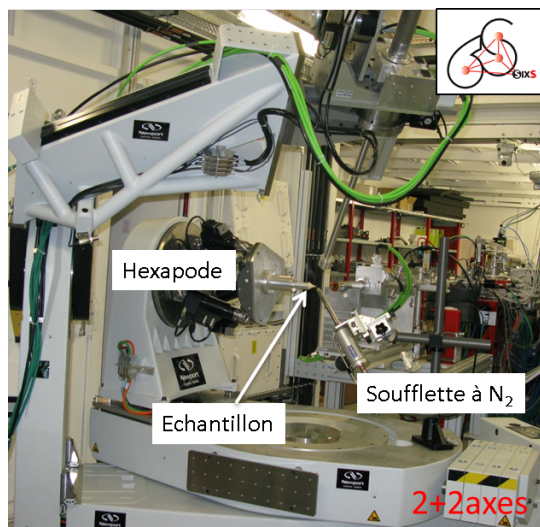


FIGURE 6.4 – Diffractomètre SIXS (configuration 2+2 axes), spécialisé dans la diffraction de surface et très bien adapté aux couches minces. Diffractomètre ID20 en configuration 4+1 cercles pour la diffraction magnétique.

dépendance non uniforme en longueur d'onde. Les données expérimentales correspondant aux mêmes valeurs de  $Q$  sont ensuite regroupées pour obtenir une courbe unique de l'évolution de la réflectivité avec le vecteur d'onde.

Grâce au traitement de telles mesures, nous montrerons au chapitre 16 que de très faibles moments d'interface peuvent être détectés.

Les neutrons ne sont pas le seul rayonnement sensible au signal magnétique de l'ODS : celui-ci peut être également mesuré par diffraction de rayons X (avec une source synchrotron) [27, 91] sur des monocristaux massifs, bien que cette technique ne permette pas de déterminer la polarisation de l'ODS. Vu leur faible volume, ces pics sont trop faibles pour être mesurables dans nos échantillons, toutefois les pics d'ODC associés à l'ODS sont, eux, parfaitement décelables. Nous avons donc étudié ces ODC par diffraction synchrotron, de manière complémentaire à la diffraction de neutrons.

### 6.3 Caractérisation de l'ODC par diffraction synchrotron

En plus des expériences de diffraction de rayons X de laboratoire, plusieurs expériences de diffraction par rayonnement synchrotron ont été menées pendant cette thèse, dans le but d'exploiter la sensibilité de cette technique aux faibles signaux de l'ODC. Les mesures ont été réalisées sur les lignes de lumière ID20 de l'ESRF, en collaboration avec J. Herrero-Martin, la ligne CRISTAL de SOLEIL, en collaboration avec S. Ravy, et la ligne SIXS de SOLEIL, en collaboration avec A. Coati et A. Vlad.

La longueur d'onde est adaptable sur ces expériences, et nous nous sommes placés à des énergies situées entre 8 keV et 12 keV selon les expériences et les sources synchrotron afin de maximiser le flux incident, de minimiser l'absorption par l'air ou d'avoir accès à une région suffisamment grande de l'espace réciproque. Le flux incident de photons atteint à

ces longueurs d'onde quelques  $10^{13}$  photons/s. Les diffractomètres de ces lignes de lumières possèdent différentes géométries : 6 cercles kappa sur CRISTAL, 2+2 axes pour SIXS, 4+1 cercles pour ID20 (Figures 6.4). Le refroidissement de l'échantillon est assuré soit par un cryostat dysplex, soit par une soufflette à l'azote. Un analyseur de Ge(220) (mosaïcité de  $0.005^\circ$ ) de LiF(440) (mosaïcité  $0.05^\circ$ ), ou de PG(002) (graphite pyrolythique de mosaïcité  $0.32^\circ$ ) est placé en sortie du faisceau diffracté afin de filtrer le bruit de fond et d'obtenir une meilleure résolution sur la position des pics satellites d'ODC.

Afin d'identifier les pics d'ODC, nous avons effectué des balayages angulaires autour des pics structuraux du réseau du Cr (voir Figure 1.6, page 8). Leur position selon les directions du réseau réciproque nous informe de la direction de propagation des ODC, et donc des ODS. De plus ces mesures permettent d'observer avec une grande précision l'évolution de la période de la modulation, ce qui n'est pas possible avec la diffraction de neutrons, et que nous avons exploité dans la section 11.2.2.

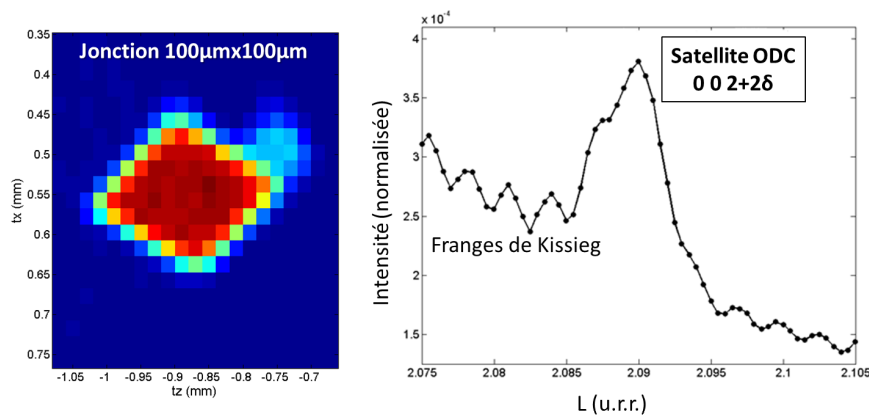


FIGURE 6.5 – Exemple de mesure menée sur le diffractomètre CRISTAL : a) Cartographie d'une jonction magnétique sous tension (intensité du pic du V(002)). b) ODC en 002+2 $\delta$  mesurée sur cette jonction grâce à un faisceau collimaté, ce qui permet d'observer également les franges de Kissieg de la couche de Cr.

Grâce à la très forte brillance de la source, nous avons montré qu'il était même possible d'examiner les pics d'ODC sur une jonction sous tension de taille micrométrique (jusqu'à  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ ) comportant une couche mince de Cr (Figures 6.5) ou de CrFe.

Ces différentes techniques sont des outils de caractérisation extrêmement puissants de l'ordre magnétique, mais nécessitent l'utilisation de grands instruments dont l'accès n'est pas aisé. Une caractérisation indirecte du magnétisme des couches et facilement reproductible est obtenue grâce à des expériences de transport électrique.

## 6.4 Caractérisation sommaire du magnétisme par mesures de transport

Les mesures de transport sur les couches de Cr ont été réalisées principalement à l'*IJL*, en collaboration avec T. Hauet et S. Suire, mais aussi pour partie au *SPCSI* (CEA Saclay), en collaboration avec J.-B. Moussy. Ces expériences de résistance en fonction de la température

ont été effectuées sur des PPMS (Physical Properties Measurements Systems) en configuration de mesure 4 pointes. Pour cette mesure, la tension est mesurée pour un courant de 10 mA appliqué selon une direction  $\langle 100 \rangle$ , et sous un champ de 1 kOe dans le plan du film, pour des températures de 10K à 350K. La vitesse de montée ou descente en température est faible, de l'ordre de 0.5 K/min, pour assurer une bonne thermalisation du dispositif.

De ces mesures, nous retirons deux paramètres quantitatifs importants : la température de transition de Néel, identifiée par une inflexion dans la courbe de résistivité ou un minimum de la dérivée de la résistivité, et le "Resistance Residual Ratio" (R.R.R). Ce paramètre est défini comme le rapport de la résistance à température ambiante (300 K) sur la résistance résiduelle à basse température (ici 10 K) :  $RRR=R(300K)/R(10K)$ . Il est très communément utilisé pour caractériser la qualité cristalline et la pureté de métaux. Les défauts structuraux et chimiques occasionnent en effet une diffusion supplémentaire à basse température par rapport à un métal pur et parfait (R.R.R. maximal). Nous atteignons dans nos films des R.R.R typiques d'environ 10. Ces deux grandeurs constituent des paramètres pertinents que nous avons utilisés intensivement dans nos études sur les conditions de recuit des couches de Cr (chapitre 11) et sur les couches d'alliage de CrFe (chapitre 12).

Certains échantillons ont été lithographiés afin de définir des pistes métalliques et de faciliter le branchement des échantillons par le dépôt de contacts métalliques (lorsque le Cr était protégé par une couche de MgO). Ce traitement a été réalisé à l'*IJL* grâce à G. Lengaigne et L. Bouvot.

Nous avons également effectué des mesures de magnéto-résistance transverse en collaboration avec A. Pautrat au *CRISMAT* (Caen). Sur cet échantillon comportant une barre de Hall de  $800\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ , un courant de 1mA a été appliqué selon une direction  $[100]$ , perpendiculairement au champ magnétique également dans le plan du film. Le champ magnétique a été balayé de 0 à 140kOe par pas de 5kOe. La caractérisation galvanométrique du Cr en couche mince ainsi obtenue est décrite dans la section 8.3.2.

Ces expériences rappellent la forte imbrication entre structure électronique et ordre magnétique dans le Cr. C'est dans cette optique que nous avons utilisé la photoémission résolue en angle pour étudier la structure électronique de volume et de surface du Cr en couche mince.

## Chapitre 7

# Structure électronique du Cr par photoémission résolue en angle

Pour ces mesures de photoémission haute résolution résolue en angle, nous avons utilisé la ligne de lumière CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL, en collaboration avec P. Le Fèvre et F. Bertran. Les échantillons pour cette expérience sont fabriqués *in situ* dans la chambre MBE connectée à la chambre de photoémission résolue en angle (Figure 7.1), ce qui est indispensable pour analyser des surfaces de Cr(001) vierges de toute contamination. C'est un des avantages de cette ligne de photoémission, en plus de son excellente résolution tant en énergie qu'en vecteur d'onde. La photoémission résolue en angle (ARPES) est une technique de surface exploitant l'effet photoélectrique afin de sonder les états électroniques d'un matériau. Elle permet d'obtenir les dispersions et symétries de bandes électroniques.

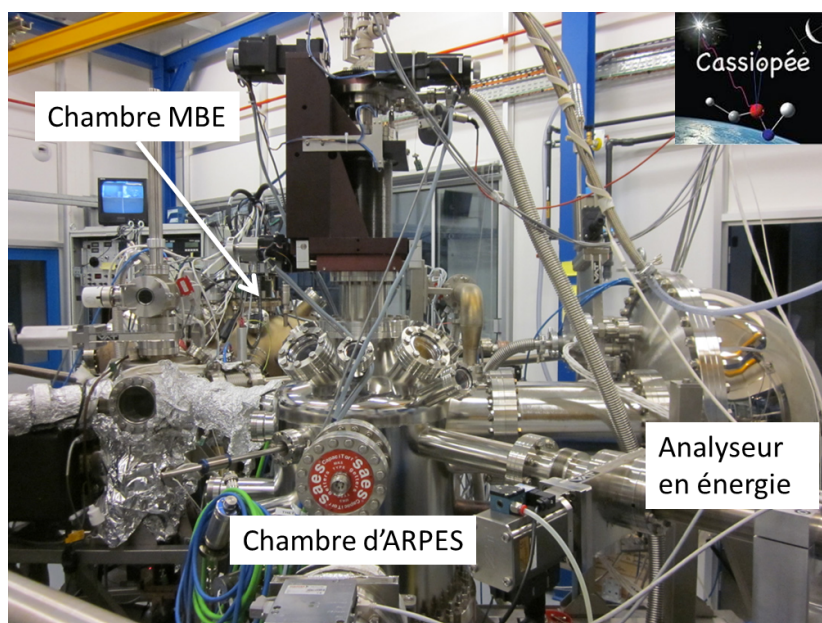


FIGURE 7.1 – Bâti sous vide de la ligne de lumière Cassiopée : en premier plan la chambre d'ARPES, à l'arrière-plan la chambre MBE.



## 7.1 Configuration de l'expérience

Le faisceau incident est un faisceau monochromatique de photons (dont nous avons fait varier l'énergie  $h\nu$  entre 20 et 100 eV par pas de 0.5 eV) dont la polarisation linéaire peut être orientée soit dans le plan d'incidence (polarisation  $p$ , pour "parallel"), soit perpendiculairement, selon la direction  $[\bar{1}10]$  de l'échantillon (polarisation  $s$ , pour "senkrecht"). La Figure 7.2a montre la configuration de la mesure et l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident et à la direction de détection. Le porte-échantillon permet une rotation de l'échantillon autour de l'axe vertical  $[\bar{1}10]$  (angle  $\theta$ ) et un contrôle de la température. Les photoélectrons émis par l'échantillon à des angles allant jusqu'à  $\pm 15^\circ$  du plan miroir ( $\bar{1}10$ ) sont détectés à l'aide d'un analyseur en énergie à large ouverture angulaire. Les pressions de base dans les chambres d'ARPES et de dépôt sont dans la gamme des  $10^{-11}$  mbar.

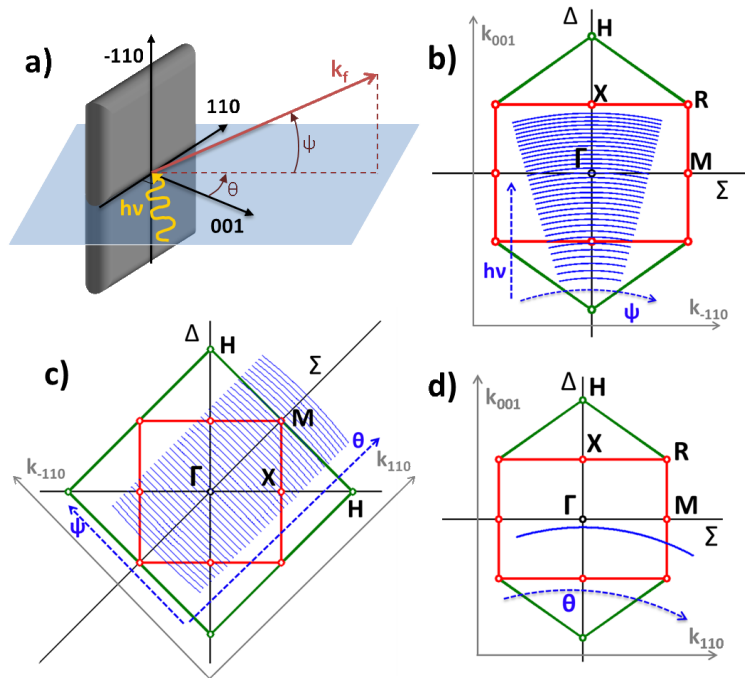


FIGURE 7.2 – a) Géométrie de la mesure de photoémission. Le plan bleu est le plan miroir ( $\bar{1}10$ ), la ligne ondulée représente le faisceau de photons incident, et le vecteur rouge le vecteur d'onde final du photoélectron dans le vide. b) et c) Configuration de mesures et parties de la zone de Brillouin explorées par les différents types de balayages (les traits bleus représentent une mesure sur 5). d) Partie de la zone de Brillouin explorée par un balayage à  $\psi$  constant et  $h\nu=60$  eV constant. Cela forme une trajectoire courbée qui ne passe pas exactement par le point  $\Gamma$  et dévie de la direction  $\Sigma$  vers la direction  $\Gamma R$ .

Les résolutions expérimentales pour les vecteurs d'onde sont de l'ordre de  $10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  pour les directions dans le plan et de  $10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  selon la normale au plan. La résolution en énergie de liaison est déterminée par la résolution du monochromateur, l'énergie de filtrage et la taille des fentes du détecteur. Elle atteint environ 10 meV, ce qui est considérablement meilleur que la résolution utilisée pour les premiers travaux de photoémission sur le Cr (environ 150 meV) [92]. Néanmoins, aux températures de mesure, l'élargissement thermique occasionne un élar-

gissement général des pics.

## 7.2 Principes de la photoémission : Modèle et interprétation des données

Le processus de photoémission peut être décrit grâce à un modèle en 3 étapes [93, 94] :

- Par l'absorption d'un photon incident, un électron du matériau est excité d'un état électronique initial à un état final du cristal. Pendant cette étape, l'énergie et le moment du système [électron + photon] sont conservés (à un vecteur de réseau réciproque près pour le vecteur d'onde). Les transitions électroniques autorisées (et donc les états initiaux potentiellement excitables) sont imposés par les règles de sélection dipolaire, qui prennent en compte la polarisation du photon et la géométrie de la mesure, qui dicte la symétrie de l'état final (voir Tableau 7.3). Aux faibles énergies de photons incidents choisies, ce sont les états électroniques de valence situés aux basses énergies de liaison, que nous avons sondés.
- Dans un deuxième temps, l'électron excité se propage sous forme de paquet d'onde vers la surface de l'échantillon et peut être diffusé inélastiquement, ce qui limite sa profondeur d'échappement élastique. Dans nos échantillons, le libre parcours moyen élastique, qui dépend fortement de l'énergie cinétique de l'électron, atteint environ 3MC pour le Cr nu et 2MC dans le Cr lorsqu'il est recouvert de 1.2MC de MgO (Figure 7.4).
- Le photoélectron peut s'extraire de la surface si la composante normale de son énergie cinétique est supérieure au travail de sortie du matériau ( $\phi \approx 4\text{eV}$  pour nos échantillons de Cr). Pendant la réfraction de l'électron à la surface, les composantes dans le plan de son vecteur d'onde sont conservées, mais non sa composante normale au plan  $k_{001}$ . En émission normale, l'état final de l'électron dans le vide doit être totalement symétrique, alors qu'en émission plan miroir, il doit seulement être pair par rapport au plan miroir [95, 96] (Tableau 7.3). Afin de récupérer la donnée complète du vecteur d'onde initial, nous avons effectué l'approximation courante, selon laquelle l'état final possède une dispersion d'électron libre dans la zone de Brillouin réduite, avec une énergie de liaison maximale  $E_0$ .

Il s'agit d'un modèle simplifié mais qui a l'avantage de s'appliquer assez bien pour les fortes énergies de photons incidentes, et de simplifier l'analyse des données. Nous éprouverons ses limites dans notre étude expérimentale au chapitre 9. Il permet de calculer l'énergie initiale  $E_i$  (ou l'énergie de liaison  $E_b$ ) et moment initial  $k$  de l'électron détecté à partir de son énergie cinétique  $E_c$  et des angles  $\psi$  et  $\theta$  de son vecteur d'onde dans le vide avant détection (voir Figure 7.4) :

$$E_i = E_c - h\nu + \phi = -E_b \quad (7.1)$$

$$k_{001} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_c \cos^2(\psi) \cos^2(\theta) + V_0} \quad (7.2)$$

$$k_{110} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_c \cos(\psi) \sin(\theta)} \quad (7.3)$$

$$k_{\bar{1}10} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_c \sin(\psi)} \quad (7.4)$$

	Final state	Initial state	
		s-polarization ( $  \bar{1}10$ )	p-polarization ( $  001$ ; $  110$ )
$\Delta$ [001] normal emission	$\Delta_1$	$\Delta_5$	$\Delta_1$ ; $\Delta_5$
$\Delta$ [100] in (010) mirror plane emission	$\Delta_1, \Delta_5, \Delta_2$	$\Delta_1, \Delta_5, \Delta_2, \Delta'_2$	$\Delta_1, \Delta_5, \Delta_2, \Delta'_2$
$\Sigma$ [110] in normal emission	$\Sigma_1$	$\Sigma_4$	$\Sigma_3$ ; $\Sigma_1$
$\Sigma$ $\bar{1}10$ in (110) mirror plane emission	$\Sigma_1, \Sigma_3$	$\Sigma_1, \Sigma_3$	$\Sigma_1, \Sigma_3$ ; $\Sigma_2, \Sigma_4$
$\Sigma$ [110] in ( $\bar{1}10$ ) mirror plane emission	$\Sigma_1, \Sigma_3$	$\Sigma_2, \Sigma_4$	$\Sigma_1, \Sigma_3$ ; $\Sigma_1, \Sigma_3$

FIGURE 7.3 – Symétries autorisées pour les états électroniques initiaux en fonction des configurations de mesure (émission normale signifie selon la normale à la surface), déduites de [95, 96].

Où  $V_0$  est le potentiel interne, déduit de l'énergie de liaison maximale  $E_0$  de la bande d'électrons libres finale :  $V_0 = E_0 + \phi$ . Grâce à cette mesure répétée pour plusieurs angles de détection  $\psi$  et d'orientation de l'échantillon  $\theta$ , et à différentes énergies de photons  $h\nu$ , il est possible de reconstituer les dispersions des bandes électroniques d'un matériau selon les directions de haute symétrie, et d'identifier leurs symétries.

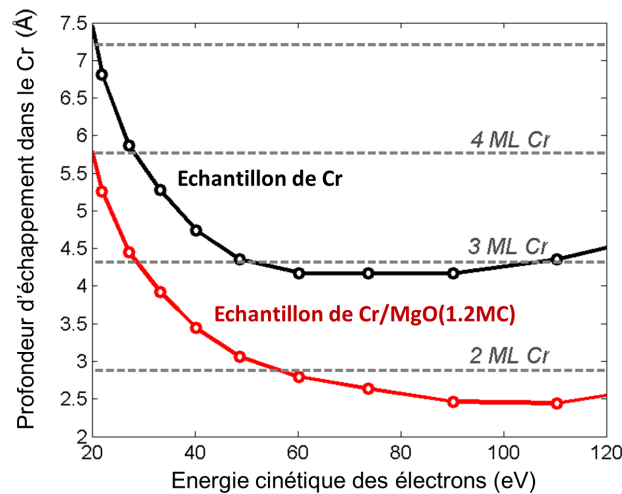


FIGURE 7.4 – Profondeur d'échappement des électrons [97] de la couche de Cr en fonction de leur énergie cinétique pour des échantillons de Cr recouverts ou non de MgO.

## 7.3 Mesures d'états électroniques du Cr

### 7.3.1 Echantillons examinés

Afin d'examiner les états électroniques du Cr(001) et l'influence sur ces états d'une interface avec une couche de MgO, nous avons étudié deux échantillons déposés par MBE dans la chambre attenante à la chambre d'ARPES. Il s'agit d'une couche de Cr(001) d'environ 50 nm et d'une couche de Cr identique mais recouverte de 1.2MC de MgO(001). La présence de cette

fine couche de MgO à la surface du Cr est attestée par l'existence du pic associé au niveau de cœur  $2p$  du Mg, en plus du pic  $3p$  du Cr.

### 7.3.2 Mesures effectuées

Le but de ces expériences est de mesurer les dispersions des bandes volumiques du Cr le long de ses directions de haute symétrie afin d'y mettre en évidence les signatures de son ordre magnétique, mais aussi d'examiner les états de surface du Cr(001) associés au magnétisme de surface et leur modification éventuelle au niveau d'une interface Cr/MgO. Pour cela, nous avons effectué 2 types de mesures : des balayages en émission plan miroir (110) pour différentes énergies de photons (dont les trajectoires dans la zone de Brillouin sont représentées en Figure 7.2b) et des balayages à des énergies de photons fixées ( $h\nu=60\text{eV}$ ) en émission off-normale pour différents angles  $\theta$  (Figure 7.2c). Comme le montrent les trajectoires représentées en Figures 7.2b et c, de larges portions de la zone de Brillouin peuvent ainsi être explorées. Les mesures en émission normale sont par ailleurs très utiles pour identifier les états localisés en surface, qui doivent présenter une dispersion plate pour la direction normale au plan.

Ces mesures ont été répétées pour une polarisation incidence  $s$  et  $p$  afin d'identifier les symétries des différentes bandes, et aux températures de 150K et 370K pour discriminer les effets de l'ordre antiferromagnétique sur la structure de bande.

### 7.3.3 Traitement de données

Les points de données représentés en Figure 7.2b et c qui correspondent chacun à une mesure pour une gamme d'énergie de liaison électronique entre -0.2eV et 1.8eV représentent donc un volume de données 3D important. A partir de celui-ci, nous avons extrait et interpolé les dispersions selon les directions de hautes symétries  $\Delta$  (dans et hors plan) et  $\Sigma$  (dans le plan), ainsi que les coupes (001) et (110) de la surface de Fermi. La symétrie de chaque bande a été identifiée grâce aux mesures faites dans les deux polarisations, et en utilisant le Tableau 7.3.

Parmi les cartographies présentées, la plupart n'ont pas subi de normalisation, mises à part celles prises à des énergies de photons non constants (où la section efficace varie) afin de mieux faire ressortir les dispersions des bandes électroniques.

Pour le plan (001), les mesures à  $h\nu$  constant que nous utilisons fournissent en fait une cartographie de l'espace réciproque qui n'est pas tout à fait centrée sur le point  $\Gamma$  (ici  $k_{001}=3.86\pi/a$  en  $k_{110}=0$ ), et ne forme pas une coupe plane mais incurvée de l'espace réciproque (voir Figure 7.2d). Les dispersions obtenues pour les directions dans le plan ainsi que la surface de Fermi (001) pourront donc différer légèrement des calculs théoriques, et ce d'autant plus que  $k_{110}$  augmente.

Pour ce qui est des états localisés, nous avons tiré parti de leur absence de dispersion dans la direction normale au plan [001] (donc en fonction de  $h\nu$ ) pour les détecter plus aisément. Après avoir vérifié qu'ils présentaient effectivement la même dispersion quelque soit  $k_{001}$ , nous avons sommé ces dispersions sur une large gamme de  $k_{001}$ . Nous avons ensuite divisé ces spectres par la distribution de Fermi-Dirac afin de détecter également l'intensité présente juste au-dessus du niveau de Fermi (50 meV au dessus à 150 K). Les dispersions d'états de surface ou d'interface que nous présentons dans le chapitre 15 ont été obtenues de cette manière.

Les énergies de liaison des différents états sont déterminées grâce à un ajustement des spectres d'énergie par le produit d'une fonction pseudo-Voigt (pour le pic), et de la distribution de Fermi-Dirac (dont on ajuste la température). Les dimensions de poches de la surface de Fermi et vitesses de groupe au niveau de Fermi sont extraites d'ajustements des pics sur des coupes des données à énergie constante.

La photoémission résolue en angle est finalement un outil expérimental extrêmement puissant qui nous permet d'accéder aux propriétés électroniques intrinsèques de notre matériau, en volume et en surface. De plus amples détails sur cette technique ont été fournis dans notre article de photoémission résolue en angle sur le Cr(001) [98].

# Apport de ces techniques

Cette thèse a donc profité de l'usage de très nombreuses techniques expérimentales, en particulier sur grands instruments de recherche, et de la collaboration de nombreux chercheurs de différents laboratoires. Pour développer une connaissance approfondie des propriétés de couches minces AF, qui ne sont pas étudiées aussi communément que les films ferromagnétiques, nous avons en effet ressenti la nécessité d'exploiter des techniques sondant la structure, le magnétisme ou la structure électronique de notre matériau, à des échelles diverses, et de manière complémentaire. Que ce soit dans la description du magnétisme d'une couche mince de Cr "de référence" (chapitre 8), dans l'étude du Cr sous champ magnétique (chapitre 10), ou encore plus dans l'étude du magnétisme de surface, chaque technique a eu une contribution essentielle à la compréhension du phénomène mis en évidence. L'étude des hétérostructures Cr/MgO/Cr met finalement à profit toutes ses connaissances accumulées sur les propriétés de volume et d'interface du système Cr/MgO (étudiées par diffraction de rayons X, de neutrons, photoémission, microscopie...) pour l'interprétation d'un signal "anormal" détecté par diffraction de neutrons.

tel-00873173, version 2 - 19 Dec 2013

Troisième partie

Magnétisme et structure  
électronique du Cr en couche mince

Cette partie récapitule les propriétés des couches minces de Cr de référence obtenues par notre méthode de croissance contrôlée décrite dans la partie précédente. Nous caractériserons dans un premier temps leurs propriétés structurales et magnétiques qui sont intimement liées, et les spécificités du matériau en couches minces par rapport au matériau volumique. Nous apporterons ensuite une description approfondie de la structure électronique du Cr dans ces films, que nous comparerons aux calculs théoriques de structure de bande. Une fois ces caractéristiques dûment décrites, nous examinerons la possibilité de contrôler la phase magnétique du Cr en couche mince par trois biais : l'application d'un champ magnétique intense, l'ingénierie des contraintes dans les couches par une modification des conditions de croissance et le dopage par un faible pourcentage d'atomes de Fe.



## Chapitre 8

# Magnétisme d'une couche mince de Cr isolée

Nous nous sommes attachés dans notre étude sur les couches minces de Cr à obtenir des films aux propriétés structurales et magnétiques reproductibles d'un échantillon à l'autre, grâce à notre méthode de croissance. En utilisant différentes techniques de caractérisation, nous avons pu contrôler la conformité de chaque couche aux propriétés attendues pour nos couches de "référence", qui sont développées dans ce chapitre.

### 8.1 Croissance d'une couche mince de Cr

La couche de Cr est déposée sur un substrat de MgO(001), la direction hors plan [001] est conservée dans l'empilement, mais dans le plan, le réseau du Cr est tourné de  $45^\circ$  par rapport au réseau du MgO. Les relations d'épitaxie entre le Cr et le MgO sont donc : MgO[110](001)//Cr[100](001). Le désaccord de paramètre de maille entre le Cr ( $a_{100}=2.884 \text{ \AA}$ ) et le MgO ( $a_{110}=2.977 \text{ \AA}$ ) vaut -3.1%.

Pour cette croissance en MBE, le substrat de MgO est d'abord dégazé à haute température, environ  $800^\circ\text{C}$  (plus haute que les recuits suivants) afin d'éliminer les impuretés à sa surface et d'éviter un dégazage important du porte-échantillon lors du recuit de la couche de Cr. Les contaminants résiduels sont piégés grâce au dépôt d'une couche tampon de MgO sur le substrat, agissant comme barrière de diffusion [85], et qui permet également d'améliorer substantiellement la planéité de la surface avant dépôt du Cr.

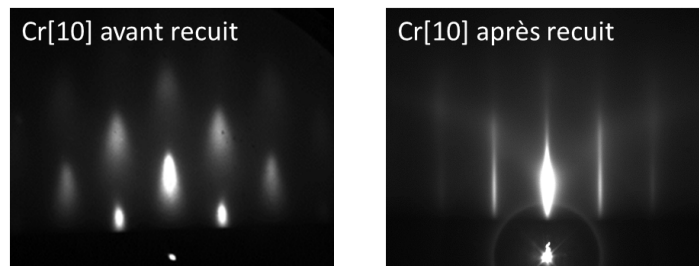


FIGURE 8.1 – Clichés RHEED sur la surface de la couche de Cr selon la direction [10] avant et après recuit à  $650^\circ\text{C}$ .

On procède ensuite à la croissance de la couche de Cr à température ambiante, à une vitesse de croissance assez faible de 8s par monocouche atomique (soit 18.3 Å/min). Les épaisseurs typiques de nos couches se situent entre 50 et 200nm ce qui impose des temps de dépôt assez longs et engendre une rugosité importante de la surface avant recuit, la couche de Cr poussant selon un mode de croissance Wolmer-Weber (3D) sur MgO. Les clichés RHEED très pointés de la surface de Cr avant recuit en sont caractéristiques (Figure 8.1).

L'échantillon est donc recuit à haute température, typiquement vers 650 °C, afin d'améliorer la planéité de la surface (contrôlable en RHEED) mais aussi la qualité cristalline de toute la couche. Le cliché RHEED obtenu après recuit comporte de longues barres d'intensité homogène sur toute leur longueur ainsi que des lignes de Kikuchi, indicateurs de la présence de grandes terrasses atomiques et d'une bonne qualité cristalline des plans atomiques sous la surface. L'histoire thermique de la couche de Cr (refroidissement à partir de la température de recuit de 650 °C) aura une importance capitale pour son état magnétique, comme nous l'avons déjà fait sentir dans la section 3.1, et comme nous le développerons dans le chapitre 11.

Pour finir, et avant sortie à l'air de ces échantillons, une couche de protection de MgO (ou d'Au mais cela sera alors spécifié) est déposée afin d'éviter l'oxydation du Cr à sa surface et de fournir une interface identique à celle avec le substrat.

## 8.2 Caractérisation structurale

### 8.2.1 Investigation locale par TEM : qualité cristalline de l'épitaxie

Cette micrographie obtenue par TEM haute résolution (Figure 8.2a) atteste de la qualité cristalline de nos empilements MgO//Cr : dans le MgO, les distances atomiques sont résolues dans les directions dans le plan et hors plan (2.105 Å selon  $[001]_{MgO}$  et  $[100]_{MgO}$ ) mais dans le Cr, seules les distances dans le plan le sont (2.040 Å selon  $[110]_{Cr}$ ), les distances interatomiques hors plan (1.442 Å selon  $[001]_{Cr}$ ) étant à la limite de résolution expérimentale de 1.2 Å. On n'observe par ailleurs pas de phase cristalline parasite (d'oxyde de Cr) à l'interface Cr/MgO.

Si la bonne continuité des colonnes atomiques selon  $[001]$  entre le substrat de MgO(001) et la couche de Cr apparaît clairement sur ce cliché, on observe cependant des dislocations à l'interface Cr/MgO. Celles-ci permettent de rattraper le désaccord de paramètre de maille entre le Cr et le MgO, par la présence d'un plan supplémentaire (110) dans la couche de Cr (dislocations coin mises en évidence sur la Figure 8.2b). Sur cette micrographie de taille latérale 31nm, on identifie clairement 5 dislocations coin à l'interface et un ensemble de dislocations vis dans la couche de Cr. Il arrive aussi que la couche de Cr soit complètement contrainte sur le MgO sur une faible échelle latérale (dizaine d'Angström), et que les dislocations coins n'apparaissent qu'à une dizaine d'Angström de l'interface. Les dislocations d'interface et le plan de glissement associé dans la couche de Cr sont particulièrement bien mis en évidence par les sauts de phase sur le cliché 8.3b où 11 dislocations coin à l'interface sont identifiées. Par des mesures sur plusieurs images TEM de l'interface substrat de MgO/Cr (couche de référence), on détermine une distance inter-dislocations de 50 Å. La distance d'équilibre entre dislocations est donnée par la relation  $L_{\acute{e}q} = \frac{a_{Cr}}{2f}$  avec  $f$  le désaccord paramétrique  $f = \frac{a_{Cr} - a_{MgO}\sqrt{2}}{a_{MgO}\sqrt{2}}$ . Notre mesure se compare bien avec celle-ci ( $L_{\acute{e}q}=46.2 \text{ \AA}$ ) en supposant la couche mince complètement relaxée. Il n'est cependant pas étonnant d'obtenir une distance expérimentale plus élevée car la couche de Cr est contrainte, et ce d'autant plus près des interfaces (le paramètre

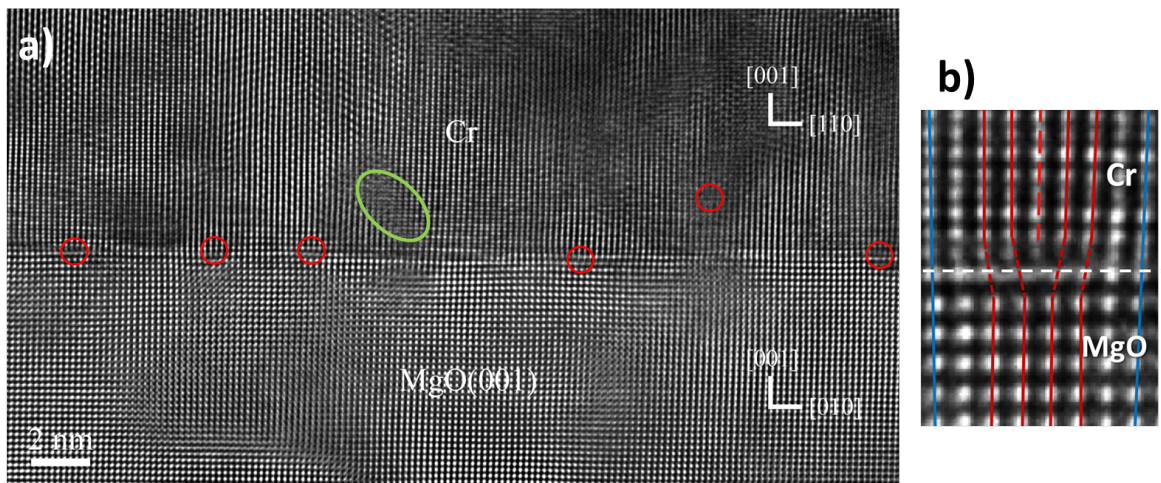


FIGURE 8.2 – Micrographie TEM haute résolution prise sur une interface substrat MgO//Cr en coupe transversale selon l'axe de zone  $[100]$  du MgO : a) Vue globale. Les dislocations coin sont indiquées par des cercles rouges mettant en évidence le coeur de la dislocation, l'ellipse verte désigne un ensemble de dislocations vis. b) Zoom sur une dislocation coin se caractérisant par un demi-plan supplémentaire dans le Cr (en rouge pointillé) et une distorsion des colonnes atomiques autour de ce défaut.

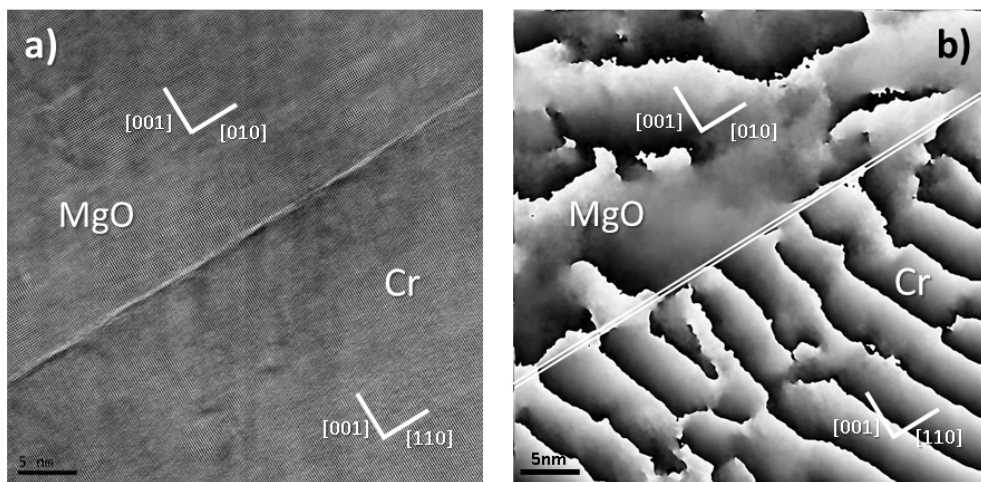


FIGURE 8.3 – Micrographie d'une interface MgO//Cr en coupe transversale selon l'axe de zone  $[100]$  du MgO : a) Vue globale. b) Image de phase mettant en évidence les dislocations d'interface identifiées par un saut de phase, et qui se forment à des distances régulières.

de maille dans le plan du Cr à l'interface entre deux dislocations est très proche de celui du MgO).

Par ailleurs, aux abords de ces dislocations, les colonnes atomiques dans le Cr sont inclinées par rapport à la direction [001] (environ 2 degrés à 8 Å de part et d'autre du plan supplémentaire), et les distances interatomiques sont modifiées, comme conséquence du champ de contrainte local créé par la dislocation (voir Figure 8.2b).

## 8.2.2 Détermination des contraintes par diffraction de rayons X

### Mesures à température ambiante

La caractérisation structurale par diffraction de rayons X à température ambiante est une mesure systématique effectuée sur tous les échantillons préparés, afin de vérifier les conditions de contraintes macroscopiques de la couche de Cr. Comme nous l'avons rappelé dans la section 3.1, celles-ci dictent sa phase magnétique. Une estimation de la qualité structurale de la couche est donnée par sa mosaïcité dans la direction [001], extraite de la largeur à mi-hauteur de la "rocking curve" du pic structural Cr 002 (typiquement 0.25°). Cette mosaïcité est liée à la qualité cristalline des couches (améliorée par le recuit) mais aussi à l'existence des dislocations d'interface évoquées précédemment, et qui ne peuvent être évitées. Cependant, pour une exploitation optimale de la divergence intrinsèque du faisceau incident en diffraction de neutrons (de 0.8°), il est préférable que la mosaïcité de la couche ne soit pas trop faible.

A partir de mesures des raies de diffraction du Cr 002, 101, 011, 202, 103 et 301, on détermine avec précision les paramètres hors plan et dans le plan, les contraintes résiduelles et la pression équivalente pour la couche de Cr à température ambiante (le mode opératoire est décrit en section 5.2). La température de recuit choisie (650 °C) vise à obtenir un paramètre de maille hors plan légèrement supérieur au paramètre dans le plan. Le paramètre de contrôle est la distorsion tétragonale du réseau (définie comme  $\epsilon_T = \epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}$ ) qui doit être positive. Cela nous permet d'obtenir l'anisotropie magnétique désirée comme nous le montrerons dans la section 8.4.

Pour nos films de référence et nos couches inférieures d'hétérostructure, déposées selon le même mode opératoire, les déformations typiques de paramètres de maille sont de l'ordre de  $10^{-4}$ , dont on dérive des contraintes dans le plan et hors plan de l'ordre de 0.05 GPa (voir méthode en section 8.4). Pour une majorité d'échantillons, les pressions équivalentes obtenues avoisinent les -0.2 GPa, ce qui traduit un gonflement de la maille par rapport au réseau théorique. Cela provient de l'existence de défauts cristallins dans nos couches : lacunes, dislocations qui réduisent la densité de l'empilement. Ces valeurs sont comparables aux quelques valeurs trouvées dans la littérature pour les films de Cr de ces épaisseurs (environ 100 nm) : pressions équivalentes entre -1.3 et -2 GPa [47], de 1.9 GPa [46] ou -0.08 GPa [48].

La distorsion tétragonale de nos échantillons est centrée autour d'une valeur positive de 0.04%. Dans le cas d'une couche de Cr croissant de manière pseudomorphe sur le MgO, elle atteindrait -4.9% en appliquant les lois de l'élasticité linéaire. Des valeurs expérimentales de -0.16% sont reportées pour une couche de 450nm déposée à 100 °C sur du MgO(001) [54]. Pour 8 nm de Cr sur une couche tampon de Fe sur substrat de MgO, la distorsion augmente avec la température de croissance, de -1% à l'ambiante et 0.3% à 300 °C [63].

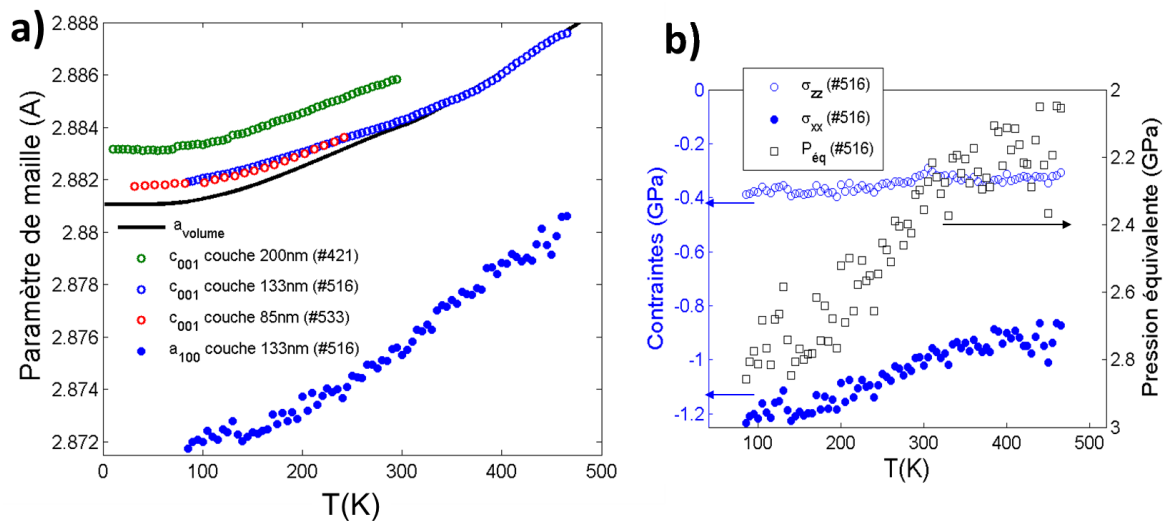


FIGURE 8.4 – a) Evolution des paramètres de maille hors plan ( $c_{001}$ ) et dans le plan ( $a_{100}$ ) en fonction de la température pour des couches minces de Cr. b) Evolution thermique des contraintes hors plan et dans le plan et pression équivalente calculés à partir des paramètres de maille pour un échantillon (nettement plus contraint que les échantillons typiques).

### Evolution en température

Nous avons également mesuré pour quelques échantillons l'évolution en température des paramètres structuraux, représentée en Figure 8.4a. L'échantillon dont on présente l'évolution thermique est le plus contraint de tous, ce qui se voit d'ailleurs à sa distorsion tétragonale bien plus marquée (sur la Figure 8.5). La température de recuit peut en effet dépendre du porte échantillon utilisé, et une importante variation est observée pour cet échantillon par rapport aux autres.

Selon la direction hors plan, la couche a une dilatation thermique proche de celle du Cr volumique et l'évolution du paramètre de maille s'infléchit en un plateau vers 80K de même que pour le paramètre du Cr volumique. Au contraire, dans le plan du film, l'évolution du paramètre de maille est linéaire sur la gamme mesurée et la déformation thermique est intermédiaire entre celle du Cr et celle, plus élevée, du substrat de MgO. Cela se traduit par une contrainte dans le plan qui augmente (en valeur absolue) quand la température décroît alors que celle hors plan reste constante (*cf* Figure 8.4b). La pression équivalente qui en résulte augmente elle aussi en température. Une autre conséquence de cette évolution thermique différenciée pour les paramètres dans le plan et hors plan est l'augmentation de la tétragonalité quand la température décroît (Figure 8.5).

Les caractéristiques structurales de nos couches peuvent s'expliquer en grande partie par l'hétéroépitaxie sur le substrat de MgO. La contrainte résiduelle provenant uniquement du désaccord épitaxial avec le substrat s'exerce dans le plan du film. Dans nos échantillons, pourtant, les déformations mesurées nécessitent l'existence d'une contrainte dans la direction hors plan, en appliquant les lois de l'élasticité linéaire. Ce type de comportement "non Poissonien" a déjà été observé pour des films de Cr sur Nb pour lesquels le désaccord paramétrique est très important (14%) [47, 99] et l'existence d'une contrainte hors plan pour Cr/MgO a déjà rapportée par Kravtsov *et al.* [48]. Dans notre cas, la contrainte hors plan calculée semble

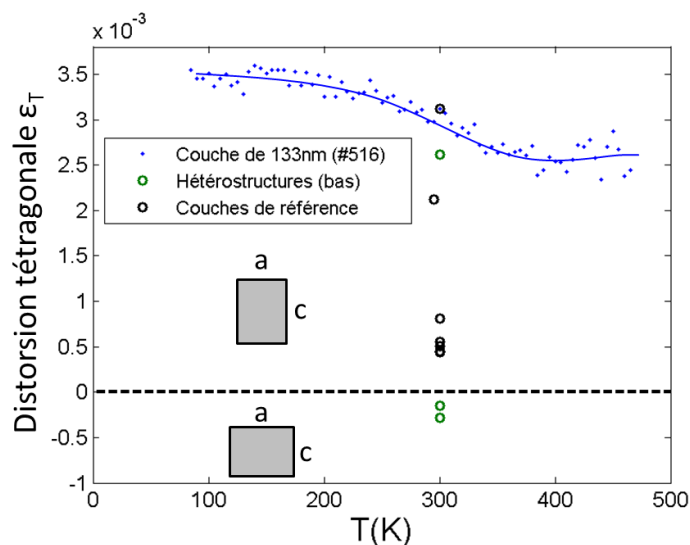


FIGURE 8.5 – Distorsion tétragonale mesurée pour les différentes couches minces de Cr déposées et évolution en température pour un échantillon (très contraint).

peu augmenter pendant la descente en température (comme montré sur la Figure 8.4b), et doit être induite par le processus de croissance de la couche.

### 8.2.3 Propriétés structurales et recuit de la couche de Cr

Pendant la croissance à l’ambiante, la couche de Cr est partiellement contrainte à cause du désaccord de paramètre de maille avec le substrat de MgO : le paramètre dans le plan est allongé et le paramètre hors plan est contracté par rapport au paramètre volumique. Cela vient du fait que le paramètre de maille du MgO selon [110] est plus élevé que celui du Cr selon [100] ( $a_{MgO}/\sqrt{2}=2.98 \text{ \AA}$ ). Cette déformation de la maille du Cr est observée pour les films minces de Cr déposés à l’ambiante sur MgO(001) [45, 54]. Cependant les films non recuits sont dans notre cas d’une faible qualité cristalline (grande mosaïcité, gonflements du volume de la maille, Rapport de Résistance Résiduelle faible), et d’une forte rugosité.

En plus d’améliorer la qualité cristalline de la couche, l’étape de chauffage permet de créer un réseau de dislocations à l’interface (présenté dans la section 8.2.1 et sur la Figure 8.2) et dans le volume de la couche afin de relaxer (partiellement) la contrainte épitaxiale. La couche peut alors adopter à la température de recuit un paramètre de maille dans le plan plus proche du paramètre d’équilibre du Cr à cette température.

La déformation dans le plan, et la tétragonalité positive sont, elles, la conséquence du refroidissement de la couche après recuit. Pendant la descente en température, la couche de Cr se déforme dans le plan en suivant la déformation thermique du substrat. Or, le coefficient de déformation thermique du MgO est supérieur à celui du Cr, donc le réseau se contracte dans le plan plus que le paramètre volumique et plus que selon la normale au film. Cela entraîne la déformation dans le plan négative et la distorsion tétragonale positive constatés après le recuit, et l’augmentation de la contrainte dans le plan pendant le refroidissement. Nous avons brièvement décrit dans une section précédente 3.1.4 comment il était possible de gouverner l’anisotropie des films par différents paramètres de croissance, nous verrons en

détail dans le chapitre 11 comment exploiter l'effet de déformation thermique différentielle du substrat et du film pour maîtriser l'état magnétique des couches de Cr.

### 8.3 Propriétés de transport

Les propriétés de transport de nos couches nous apportent des informations macroscopiques sur la qualité cristalline et sur l'état magnétique du film (voir section 6.4).

#### 8.3.1 Résistivité en température : Mesure de $T_N$ et quantification de l'ODS

Le Rapport de Résistance Résiduelle (RRR), mesure de la qualité électrique du film, nous donne une valeur typique de 13 pour nos couches minces de Cr. C'est d'environ deux ordres de grandeur inférieur à celui Cr volumique (700-1000) [100] et du même ordre de grandeur que celui d'autres films minces déposés par MBE (16-17) [45, 46] ou pulvérisation cathodique (5-8) [82].

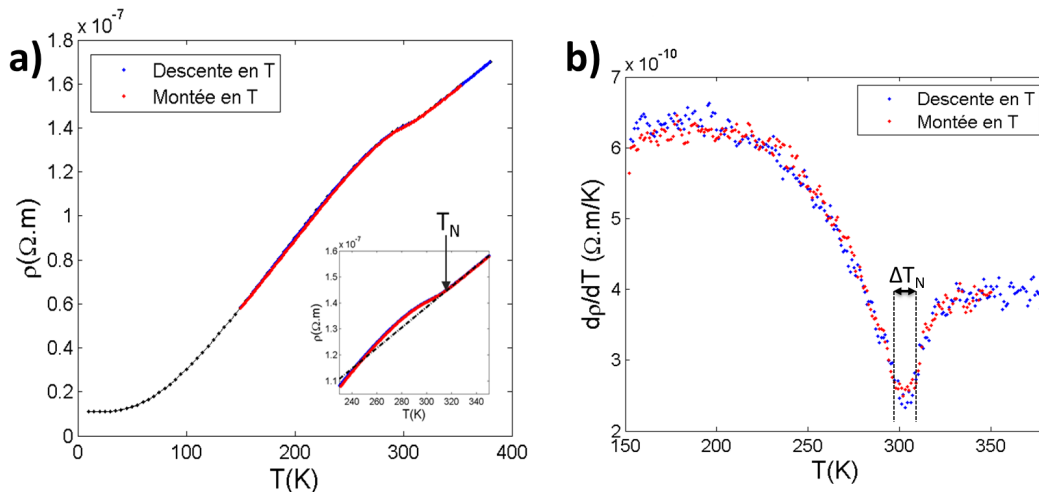


FIGURE 8.6 – a) Résistivité en fonction de la température pour une couche mince typique de Cr de 200nm. La température de Néel est évaluée par l'écart au fit linéaire à haute température. b) Coefficient thermique de la résistivité en fonction de la température montrant la largeur de la transition de Néel, pour le même film de Cr de 200 nm.

Par une mesure de résistivité en fonction de la température (représentée en Figure 8.6a), il est possible de mesurer la température de transition de Néel du film magnétique (section 6.4). Celle-ci est déterminée soit par le début de la déviation de la résistivité par rapport à son évolution linéaire à haute température, méthode qui surestime  $T_N$  (voir Figure 8.6a), soit par le minimum de la dérivée de la résistivité en fonction de la température, qui sous-estime légèrement  $T_N$  [45](Figure 8.6b). On obtient donc ici une valeur moyenne de 310 K ( $303 \text{ K} < T_N < 317 \text{ K}$ ) très proche de celle du Cr volumique. La transition est ici élargie d'environ 10 K comme en atteste le plateau dans la dérivée de la résistivité sur la Figure 8.6b. Ce phénomène de transition progressive en température, caractéristique des couches minces (*cf* partie 3.1), est lié à la présence de contraintes inhomogènes dans le film, ce qui produit une distribution de températures de transition [33]. On évalue dans cet échantillon les contraintes

inhomogènes à  $-0.2$  GPa (ce qui est considérable, par rapport aux contraintes macroscopiques de  $0.05$  GPa mesurées).

### 8.3.2 Propriétés magnétiques par magnéto-transport

Les propriétés de magnéto-résistance transverse de nos films ont été mesurées en température dans la phase d'ODS transverse (où  $\vec{Q}$  est hors plan et 2 domaines de polarisation dans le plan coexistent), jusqu'à des valeurs élevées de champ magnétique ( $140$  kOe) afin de mettre en lumière une éventuelle réorientation de l'ODS. La magnéto-résistance MR est définie comme suit :  $MR(H) = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)}$ .

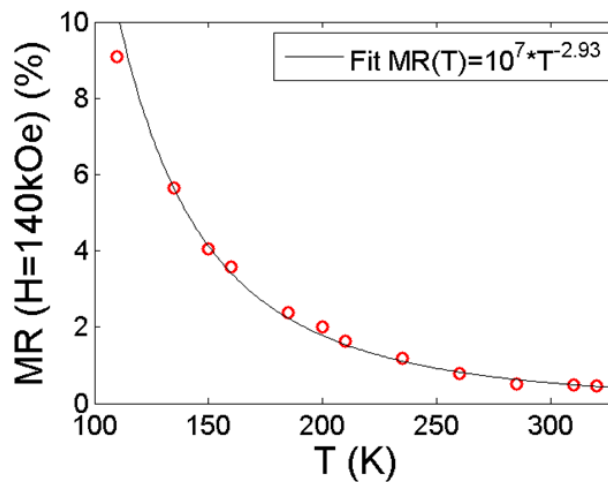


FIGURE 8.7 – Magnéto-résistance transverse à  $140$  kOe en fonction de la température sur un film mince de  $100$  nm de Cr et ajustement par une loi de puissance.

Pour un métal parfait, la théorie galvanométrique à haut champ prédit que la magnéto-résistance (MR) dépend seulement du degré de compensation du métal (nombre d'électrons et de trou) et de la topologie de la surface de Fermi [8, 100]. Selon la configuration de mesure, les électrons peuvent suivre des orbites fermées ou ouvertes, celles-ci sont déterminées par les propriétés de la surface de Fermi (et la présence de gap) dans les directions sondées (celle du courant). Ainsi pour le Cr, à cause du "nesting" des bandes dans la direction de propagation de l'ODS et des gaps qui en découlent, à part selon la direction de  $\vec{Q}$ , toutes les orbites seront fermées. Le Cr étant par ailleurs un métal compensé, une évolution de la magnéto-résistance en puissance quadratique du champ, sans saturation, est prévue [100, 101].

Il est par ailleurs montré que pour un métal, dans les hypothèses de transport semi-classique avec un temps de relaxation unique, la règle de Kohler doit s'appliquer : toutes les données de magnéto-résistance d'un matériau peuvent se représenter selon une droite unique en traçant MR en fonction du rapport du champ magnétique sur la résistivité [33]. Cependant, cette règle ainsi que l'évolution quadratique de MR ne sont valables qu'en l'absence de changement brusque du degré de compensation du métal ou de la surface de Fermi ("magnetic breakdown"). De plus, la limite haut champ s'applique pour  $\omega_c \tau > 1$ ,  $\omega_c$  étant la pulsation cyclotron, qui dépend du champ appliqué, et  $\tau$  le temps de relaxation. Ainsi, malgré les forts



champs appliqués, il n'est pas certain que cette théorie s'applique dans notre cas, du fait de la faible valeur du RRR et donc du temps de relaxation.

Pour notre couche mince de Cr (dont les propriétés résistives sont décrites dans le paragraphe précédent), la magnétorésistance est positive et suit une loi de puissance à toutes les températures de mesure. L'ajustement en  $MR(H)=\alpha(T)H^n$  [46, 100, 101] fournit des valeurs de  $1.6 < n < 1.98$  qui diffèrent légèrement du cas idéal ( $1.8 \leq n \leq 2$ ), et de la valeur trouvée ( $n=1.9$ ) pour du Cr volumique et mono- $\vec{Q}$  en champ fort [100]. Des résultats un peu plus éloignés sont observés pour des échantillons volumiques pluri- $\vec{Q}$  :  $n=1.3$  [102], ou dans des couches minces :  $n=1.6$  (peussement aussi pluri- $\vec{Q}$ ) [46].

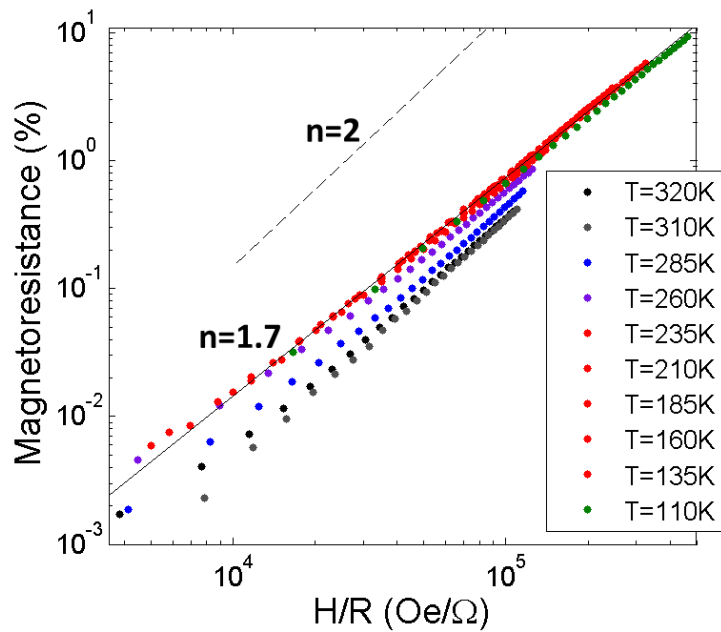


FIGURE 8.8 – Diagramme de Kohler réduit d'après nos mesures de magnétorésistance en température sur un film mince de Cr de 200nm et comparaison avec la loi quadratique théorique.

A 140kOe, la magnétorésistance atteint son maximum, 9%, à 110 K (pour la gamme de température étudiée). Des mesures sur des films minces montrent en effet une augmentation importante de la MR en phase longitudinale (atteignant 50% à 50 kOe) [46]. La MR à 140 kOe suit une décroissance en température en  $T^{-m}$  ( $m \approx 2.93$ ) comme en atteste la Figure 8.7. Une théorie simple pour une bande de conduction unique prédirait une décroissance en  $T^{-8}$ , mais nos mesures se rapprochent davantage de précédentes expériences rapportant un coefficient de 4.8 entre 70 K et 200 K [102].

Nous avons tracé un diagramme de Kohler réduit [100, 102] pour notre couche de Cr aux températures et champs étudiés (Figure 8.8), où l'on remarque effectivement l'écart au comportement idéal décrit précédemment (ligne noire représentant une évolution quadratique). Il est intéressant de remarquer que les points de données se superposent assez bien sur une même droite (de pente  $n=1.7$ ) pour T compris entre 235 K et 135 K. Les points correspondants aux températures entre 260 K et 320 K, s'approchant de  $T_N$ , s'éloignent de cet amas de points. Cela peut s'expliquer par la présence d'un plus grand nombre de porteurs de charges au niveau de Fermi dans la phase paramagnétique que dans la phase AF, les gaps au niveau

des zones de “nesting” de la surface de Fermi se refermant progressivement en s’approchant de  $T_N$ . Le non-respect de la règle de Kohler à ces températures provient donc d’un effet de “magnetic breakdown”. A 110 K, la droite semble également s’écarter de l’amas de points principal, ce qui pourrait être associé au début de la transition de spin flip.

## 8.4 Propriétés magnétiques : détection de l’ODS et de l’ODC

Le seul moyen de caractériser complètement la phase magnétique de nos films de Cr (vecteur de propagation, polarisation) est la diffraction de neutrons (se référer à la section 6.1). Une partie des renseignements (orientation de l’onde et valeur précise de la période de modulation) pourra également être extraite de mesures par diffraction de rayons X, qui portent néanmoins sur l’onde de densité de charge et non l’onde de densité de spin.

### 8.4.1 Diagramme de phases magnétiques et anisotropie par diffraction de neutrons

En diffraction de neutrons, à partir des cartographies du réseau réciproque du Cr autour des nœuds 100 et 001, on identifie clairement 2 pics autour de 100 en  $10 \pm \delta$  et un pic près de 001 en  $001 + \delta$  (Figures 8.9). Les nœuds 100 et 001 sont interdits pour la diffusion nucléaire par les règles d’extinction dans notre réseau *cc*. Le pic symétrique de  $001 + \delta$  dans la cartographie autour de la position 001 est dissimulé par le pic parasite intense situé en  $0\ 0\ 0.97$ , qui provient d’impuretés dans le substrat. Ce pic parasite est toujours observé dans tous les échantillons. Des filtrages à toutes températures ne font ressortir aucun autre pic magnétique que ceux-là.

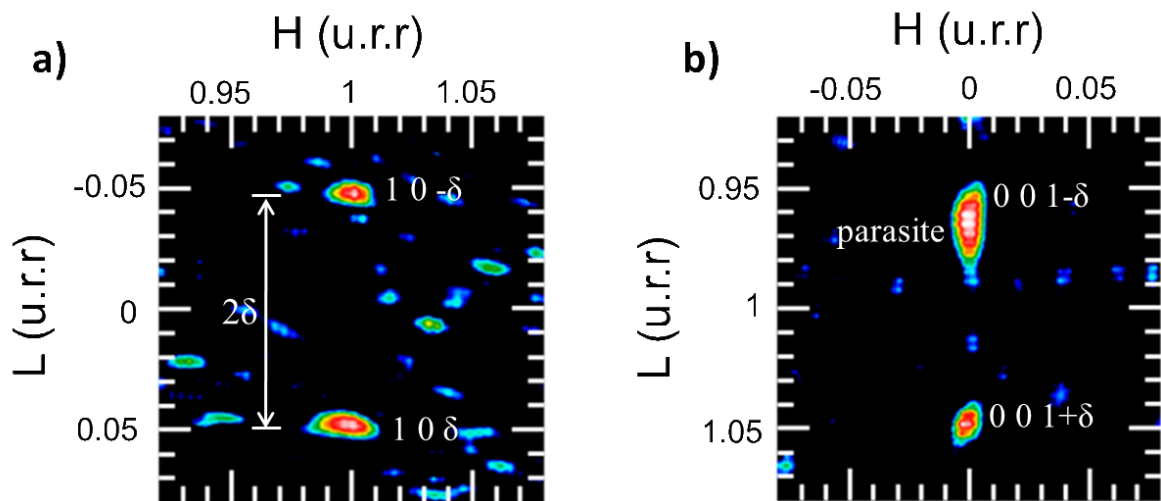


FIGURE 8.9 – Cartographie du réseau réciproque du Cr par diffraction de neutrons pour une couche mince de référence, à 60K. a) Coupe selon (010) autour du nœud 100. b) Coupe selon (010) autour du nœud 001.

On peut ainsi en déduire que la seule phase magnétique présente dans nos couches est une phase d’onde de densité de spin incommensurable, se propageant selon la direction [001], c’est-à-dire la normale à la surface de l’échantillon. La mesure des intensités des pics en

fonction de la température permet en outre de déduire que l'onde de densité de spin est transverse au-dessus de 80K (donc que la polarisation  $\vec{S}$  est dans le plan selon les directions [100] ou [010]), puis qu'elle cohabite avec une ODS longitudinale (avec  $\vec{S}$  et  $\vec{Q}$  selon [001]) à basse température. A températures intermédiaires, nos films sont donc mono- $\vec{Q}$ , avec  $\vec{Q}$  selon [001] mais pluri- $\vec{S}$  : deux domaines de polarisation coexistent, celle-ci pouvant être orientée indifféremment selon les 2 axes  $\langle 100 \rangle$  dans le plan.

Pour ce film de 200 nm de Cr, on obtient une valeur du paramètre d'incommensurabilité  $\delta$  de 0.047 unités de réseau réciproque (u.r.r.) à 60 K (soit  $Q=0.953$ u.r.r.), ce qui correspond à une période d'un peu plus de 21 mailles de réseau réel.

Il en est de même pour tous les échantillons analogues (déposés avec les mêmes paramètres de dépôt), couches de référence ou couches inférieures de tricouche découplées : seule une phase d'ODS incommensurable se propageant hors plan est observée, et toujours avec une période proche de la valeur volumique de 0.048u.r.r. Aucune autre phase d'ODS (avec une période ou une orientation différente) ou commensurable n'est observée. Cela est un indicateur fort de la bonne qualité cristalline de nos films, obtenus par la méthode de croissance décrite dans la section 8.1, puisque l'apparition d'une phase commensurable dans le Cr en couche mince est fréquente pour une trop grande quantité de défauts cristallins [48](voir Figure 3.1 en page 22).

#### 8.4.2 Evolution thermique de la période par diffraction de rayons X

Par diffraction de rayons X (décrite en section 6.3), on mesure les pics d'onde de densité de charge à  $\pm 2\delta$  des pics structuraux, dont on extrait l'évolution de  $Q_{ODS}=1-\delta$  u.r.r. en fonction de la température, pour un film de 85nm (Figure 8.10). Comme pour l'ODS observée en diffraction de neutrons, les satellites sont visibles selon les directions [001] du réseau réciproque, ce qui confirme l'orientation hors plan de la modulation.

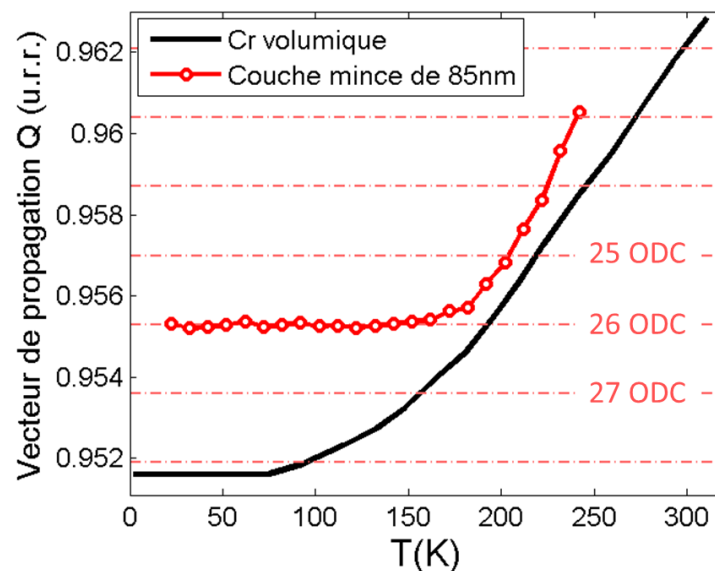


FIGURE 8.10 – Evolution du vecteur de propagation  $Q$  de l'ODS en fonction de la température pour le Cr volumique [16] et pour un film mince de 85nm. On a également représenté les valeurs de  $Q$  correspondant à un nombre entier de périodes de l'ODC dans l'épaisseur.

A basse température, dans ce film,  $Q$  vaut 0.9553 u.r.r (soit un peu plus de 22 mailles de réseau réel), il y a donc environ 13 périodes d'ODS dans l'épaisseur du film (ou 26 périodes d'ODC)<sup>1</sup>. La période des modulations reste bloquée à cette valeur jusqu'à 160 K (contre 80 K pour le Cr volumique) avant d'évoluer de manière analogue à ce dernier [16].

Il y a donc deux différences importantes dans l'évolution thermique de  $Q$  dans le Cr en film mince par rapport au Cr volumique : le blocage de  $Q$  à une valeur plus élevée, et à partir d'une température plus haute. Ces phénomènes pourraient être attribués à un ancrage du réseau cristallin du film sur le substrat à basse température qui gèlerait l'onde de contrainte et l'onde de densité de charge à une période fixée lorsque le paramètre du MgO est constant. Cependant, ce n'est pas le cas ici puisque dans la direction hors plan, la déformation thermique est assez proche de celle du Cr volumique (voir Figure 8.4, avec un plateau dans son évolution ne survenant que vers 80 K et non 160 K).

Une autre explication invoquerait la quantification des périodes d'ODC dans l'épaisseur du film tel que décrite dans la section 3.3.1. Dans la montée en température, l'évolution en  $Q$  relevée ne correspond cependant pas à des sauts d'une période d'ODC supplémentaire dans l'épaisseur du film. La rugosité des interfaces doit en effet contribuer à un élargissement des pics et à un peuplement progressif des différents modes. Celui-ci ne serait pas détectable avec la résolution expérimentale dont on dispose (contrairement à l'étude reportée par Kumamuru *et al.* [82]).

Des effets de quantification des ODS dans nos couches sont néanmoins tout à fait probables. La stabilisation de la période de l'ODS à une température plus haute que dans les films minces et à une valeur plus élevée est expliquée par le modèle développé par Osquiguil *et al.* (décrit dans la partie 3.3.1) [81]. Nous apporterons une preuve supplémentaire de la validité de leur modèle de quantification des périodes d'ODS dans la section 11.2.2.

## 8.5 Conclusions

Nous avons donc démontré dans ce chapitre notre bonne maîtrise des propriétés structurales et magnétiques des couches déposées, grâce à des moyens de caractérisation complémentaires et à échelle variées. Le magnétisme du Cr est en effet complexe : il est aisément perturbé par des effets de contraintes ou la présence de défauts chimiques ou structuraux. Notre contrôle pointu des paramètres de croissance et notre caractérisation des conditions de contraintes permettent d'obtenir une bonne reproductibilité sur la phase magnétique de couches minces de Cr (dans le régime d'épaisseur de couche de la centaine de nm). Nous passerons à l'étape suivante dans le chapitre 11, où nous montrerons la possibilité de choisir l'anisotropie de la couche en jouant sur les paramètres de croissance. La caractérisation des contraintes ainsi que des défauts d'interface sera également utile dans l'étude du Cr sous champ magnétique (chapitre 10) et du Cr dopé (chapitre 12).

Par ailleurs, nous avons mis en évidence dans nos couches de 100 nm un possible effet de quantification de l'ODS, comme décrit précédemment [81, 82]. Ce domaine de recherche sur la quantification de l'ODS dans le Cr est récent et montre qu'il y a encore une physique très riche à étudier dans ce système en apparence simple qu'est une couche mince de Cr.

---

1. On a supposé pour la représentation des périodes sur la Figure 8.10 qu'à basse température, un nombre entier de périodes d'ODC était contenu dans l'épaisseur du film.

## Chapitre 9

# Structure électronique du Cr

Comme matériau modèle de magnétisme itinérant, le Cr a fait l'objet de nombreux calculs de structure de bande, qui rendent néanmoins difficilement compte de l'ordre magnétique présent dans le Cr. En effet, ces études prédisent de très faibles différences d'énergies entre les phases paramagnétique, AF commensurable ou incommensurable du Cr et ne prévoient pas l'ODS incommensurable comme état fondamental [103, 104]. Outre le lien de sa structure de bande (et en particulier de sa surface de Fermi) avec son magnétisme, il est également pertinent de s'intéresser aux états électroniques du Cr et à leurs symétries dans la perspective de l'inclusion d'une couche mince de Cr dans une hétérostructure épitaxiée telle que celles décrites en partie V, où la symétrie des fonctions d'onde est conservée [105].

Dans cette section, nous allons donc présenter une partie des résultats obtenus par photoémission résolue en angle sur une couche mince de Cr (éventuellement recouverte de MgO), en nous concentrant exclusivement sur sa structure de bande volumique. Ces résultats ont fait l'objet d'un article [98], où l'on pourra trouver des détails complémentaires sur cette étude. Nous laissons de côté l'analyse des états de surface et des effets liés à la pénétration de bandes métalliques dans le MgO, que nous reportons au chapitre concernant l'étude de la surface Cr(001) et de l'interface Cr/MgO (chapitre 15).

### 9.1 Etat de l'art

#### 9.1.1 Description de la structure de bande d'après les calculs théoriques

Dans la section 1, nous avons rapporté l'explication théorique de l'origine de la phase antiferromagnétique du Cr en terme de maximum de susceptibilité magnétique et de propriétés géométriques de sa surface de Fermi. Nous allons décrire plus en détail dans ce chapitre les structures de bandes paramagnétiques et antiferromagnétiques calculées pour le Cr, et leurs différences caractéristiques.

Pour la zone de Brillouin AF du Cr (Figures 9.1), la Figure 9.2 présente les dispersions des bandes selon les directions de haute symétrie du Cr, calculées par Asano *et al.* grâce à des méthodes autocohérentes utilisant le formalisme de la fonction de Green [106]. Des calculs plus récents par des méthodes *ab-initio* utilisant différentes formes de potentiel effectif et d'approximations pour le couplage d'échange ont été effectuées depuis [14, 107–110], mais ce calcul ancien a l'avantage de bien montrer le changement de la structure de bandes avec la phase magnétique.

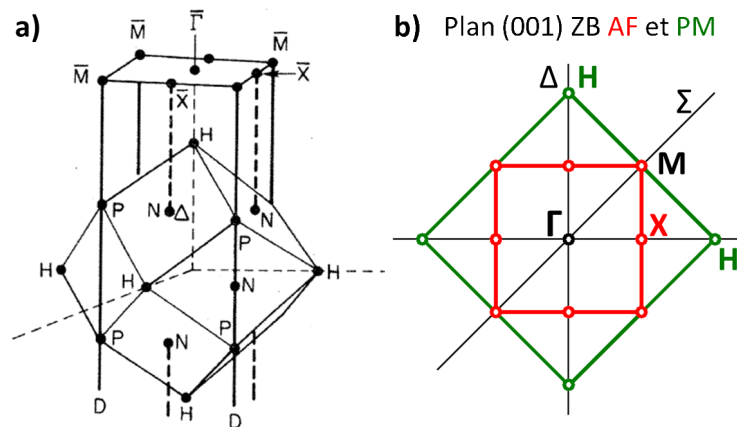


FIGURE 9.1 – a) Zone de Brillouin paramagnétique, points et directions de haute symétrie (et zone de Brillouin pour la surface (001)) [111] b) Coupe (001) de la zone de Brillouin paramagnétique (en vert) et antiferromagnétique (en rouge).

### Structure de bande paramagnétique

La première zone de Brillouin (ZB), où l'on repère les points et directions de haute symétrie indiquées dans la structure de bande, est un dodécaèdre rhombique en phase paramagnétique (Figure 9.1a).

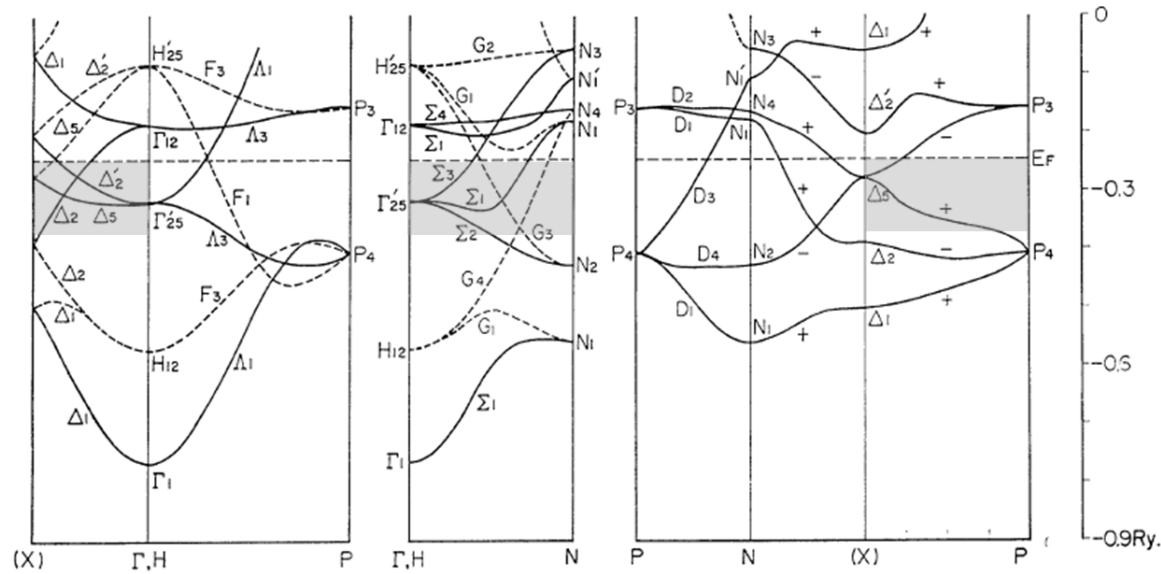
En phase paramagnétique (Figure 9.2a), la structure de bande du Cr montre une forte ressemblance avec celle d'autres métaux  $3d$  cc, comme le Fe, moyennant une baisse du niveau de Fermi dans le Cr (moins d'électrons de valence que le Fe), et l'absence de dédoublement des bandes par l'ordre ferromagnétique. Une bonne approximation de la structure de bande paramagnétique du Cr est obtenue en combinant des bandes  $3d$  dans un formalisme de liaisons fortes et des bandes  $sp$  d'électrons presque libres repliées dans la zone de Brillouin du Cr. On remarque également dans le Cr l'absence de bande de symétrie  $\Delta_1$  au niveau de Fermi pour la direction  $\Delta$ , ce qui l'a fait utiliser comme filtre en symétrie dans des empilements épitaxiés Fe/Cr/MgO/Fe [112, 113].

### Structure de bande en phase AF commensurable

Au premier ordre, l'antiferromagnétisme de bande du Cr peut être décrit comme pour un ferromagnétique  $3d$  grâce à un modèle de Stoner où deux bandes polarisées sont séparées par le couplage d'échange [15, 106, 107]. Dans la bande inférieure, les fonctions d'onde ont la même polarisation en spin que la modulation AF, alors que dans la bande supérieure, la polarisation est inversée. Si le niveau de Fermi est situé dans le gap entre ces deux bandes, seule la bande inférieure est occupée et une polarisation nette en spin est obtenue (mais s'inversant de site en site puisque c'est un antiferromagnétique). Nous allons à présent aborder une description plus précise de la structure de bande AF, s'appuyant sur les calculs présentés en Figure 9.2b.

En phase AF (commensurable), la perte de symétrie du réseau correspond à un repliement de la zone de Brillouin PM selon les axes  $\Gamma H$  : les directions  $\Gamma X$  et  $H X$  d'une part,  $\Gamma M$  et  $H M$  d'autre part, se superposent, les points de haute symétrie  $\Gamma$  et  $H$  deviennent équivalents (comme le montrent les coupes de la zone de Brillouin selon le plan (001) en Figure 9.1b). La première zone de Brillouin du Cr antiferromagnétique commensurable est donc un cube, de

### Paramagnétique



### Antiferromagnétique

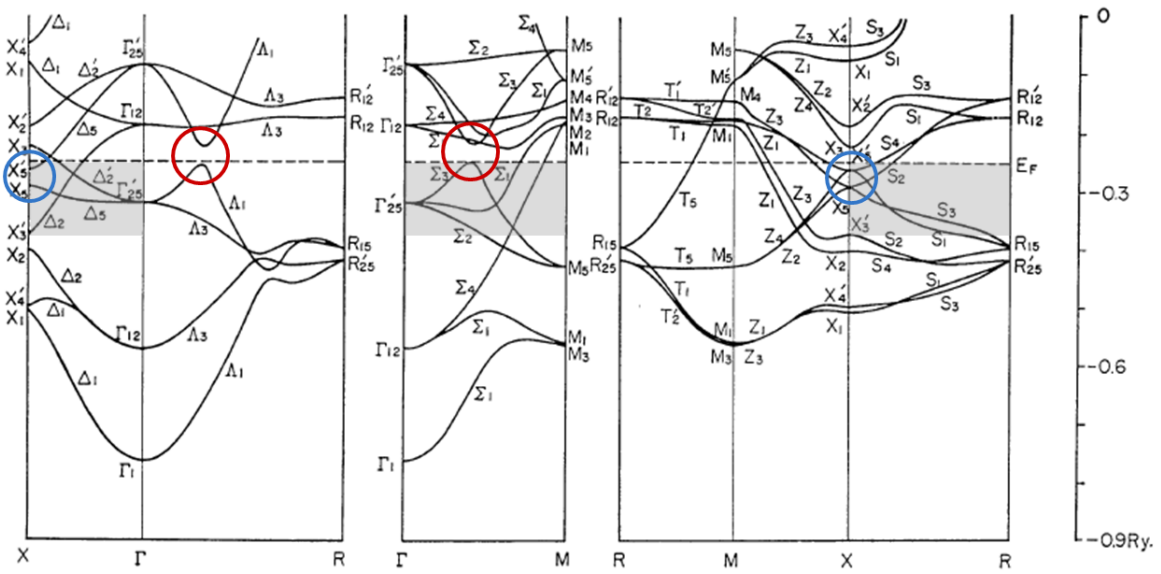


FIGURE 9.2 – Structure de bande du Cr en phase paramagnétique et antiferromagnétique, d’après les calculs d’Asano *et al.* [106]. Les bandes pointillées indiquent pour la phase paramagnétique les bandes provenant du repliement des bandes PM dans la zone de Brillouin AF. Les cercles indiquent les gaps de bords de zone de Brillouin (en bleu) et gaps accidentels (en rouge) près du niveau de Fermi. Les régions grisées sont les régions couvertes par notre étude expérimentale.

côté  $2\pi/a_{Cr}$ .

Le repliement simple de la structure de bande paramagnétique entraîne le croisement de bandes de même symétrie, (comme le montre la Figure 9.2b où les bandes paramagnétiques sont représentées dans la zone de Brillouin AF, pour faciliter la comparaison). En phase AF, des gaps de bords de zone de Brillouin (gap au point X, signalé par des cercles bleus en Figure 9.2b) et des gaps accidentels le long des directions  $\Sigma$  et  $\Lambda$  (cercles rouges en Figure 9.2b) s'ouvrent entre ces bandes. On peut relier l'existence de ces gaps au "nesting" des sections parallèles de l'octaèdre d'électron et de trou de la surface de Fermi (voir la surface de Fermi rappelée en Figure 1.2 page 4) : ces états (espacés de  $Q=\Gamma H$  pour la phase commensurable), de même énergie en phase paramagnétique, sont couplés par la modulation périodique de densité de spin (ici de période commensurable). Deux états sont créés, d'écart en énergie  $g$  proportionnel à la perturbation périodique (et donc au moment  $m$  de l'ODS) :  $g=J\cdot m$  avec  $J$  le paramètre d'échange effectif de Stoner [106]. De plus, si ces états sont au niveau de Fermi en phase paramagnétique, les états dédoublés par le potentiel AF qui en résultent se situent de part et d'autre du niveau de Fermi. L'existence de cette modulation de spin permet donc l'abaissement de l'énergie électronique par l'ouverture de gaps au niveau de Fermi. Réciproquement, le fait que d'importantes sections de la surface de Fermi puissent être couplées par le potentiel AF participe à la stabilisation de la phase AF du Cr (comme expliqué dans la section 1.2).

Sur les dispersions selon les directions de haute symétrie, l'ordre AF se reconnaît donc à l'existence de gaps et de branches supplémentaires provenant du repliement de la ZB : branche supérieure de la bande  $\Delta_5$  près du point X, section supplémentaire repliée de la bande  $\Sigma_3$ , bande  $\Sigma_4$  près du point M, bandes S1 et S4 dans la direction XR.

### Structure de bande en phase AF incommensurable

Les résultats décrits ci-dessus s'appliquent uniquement à la phase antiferromagnétique commensurable du Cr. La définition d'une zone de Brillouin pour une phase incommensurable est compliquée par le désaccord entre maille magnétique et maille cristalline. Les dispersions attendues peuvent néanmoins se déduire du raisonnement développé pour le cas commensurable. Dans le cas commensurable, comme modélisé en Figure 9.3b, la superposition des bandes d'électrons (en  $\Gamma$ ) et de trous (initialement en H) crée des repliements simples au niveau des zones de croisement. Dans le cas d'un ordre incommensurable, comme l'octaèdre de trous est légèrement plus grand que l'octaèdre d'électrons, la superposition parfaite des intersections des bandes au niveau de Fermi, obtenue par des translations des vecteurs de nesting  $\vec{Q}_+$  et  $\vec{Q}_-$  donne naissance à une double bande partant des gaps (voir Figure 9.3c). Ordre commensurable et incommensurable donnent lieu à une structure de Fermi analogue (même sections supprimées par le nesting), mais à des dispersions légèrement différentes près des gaps (repliements simples ou doubles).

#### 9.1.2 Résultats expérimentaux sur la structure de bande

Des mesures de structure électronique sur le Cr ont été menées dès les débuts du développement des techniques de photoémission résolue en angle afin de mettre en évidence dans la structure de bande les traits caractéristiques de l'antiferromagnétisme. Les études les plus anciennes ont fourni des données sur les dispersions des bandes paramagnétiques à hautes énergies de liaison, principalement pour les directions  $\Sigma$  et  $\Delta$  [92, 114–116], en accord quali-



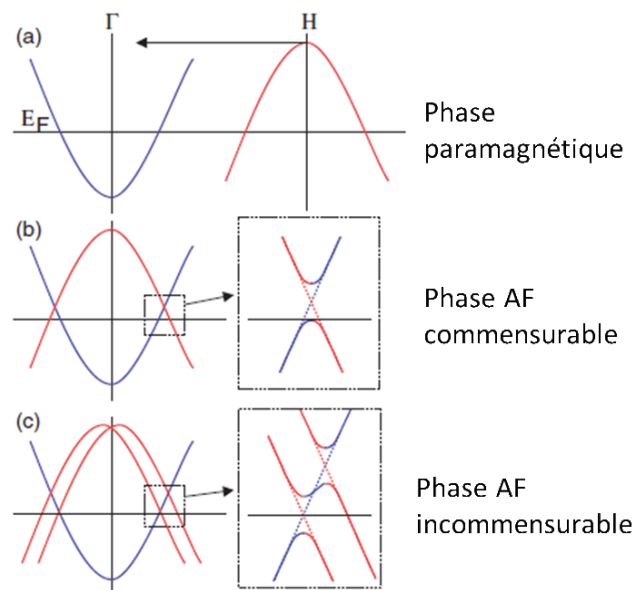


FIGURE 9.3 – Schéma du repliement des bandes du au nesting en phase AF, et de la dispersion associée selon  $\Sigma$ , pour les différentes phase magnétiques [50].

tatif avec les calculs théoriques. Les traits typiques de l'ordre antiferromagnétique ont d'abord été mis en évidence par la symétrie des dispersions par rapport au point X, extrémité de la zone de Brillouin AF [92, 117].

En exploitant la sensibilité et la résolution accrue des dispositifs d'ARPES, la présence dans la direction  $\Sigma$  d'un repliement caractéristique de la phase AF (simple ou double) et d'un gap accidentel au niveau de Fermi a pu être détectée avec précision [50, 69, 118]. Grâce à l'extraction des intensités légèrement au-dessus du niveau de Fermi, pour une surface de Cr(110), Schäfer *et al.* ont estimé la taille du gap AF selon  $\Sigma$  à environ 200 meV à 300 K (à comparer à 120 meV selon des mesures de réflectivité infrarouge à 0 K [8]), et montré que ce gap se referme progressivement, jusqu'à une température de Néel de surface de 440 K [118]. La photoémission résolue en angle peut donc être une sonde puissante de l'ordre magnétique à faible profondeur sous la surface. Rotenberg *et al.* ont ainsi démontré pour une surface Cr(110) la transition d'un ordre modulé incommensurable à un ordre commensurable sous l'effet de l'adsorption d'H en surface [68].

Une analyse des poches électroniques présentes sur la surface de Fermi du Cr et de leurs dimensions a été fournie dans un premier temps par des mesures indirectes mais très précises d'oscillations de Haas-Van-Alphen (dont l'article de revue de Fawcett [8] fournit une description détaillée), avec lesquelles les calculs théoriques ont pu se confronter. La photoémission permet à présent d'obtenir des cartographies précises de la surface de Fermi, comme en attestent les études de Rotenberg *et al.* [68] et Schäfer *et al.* [118].

Pour compléter ces travaux, nous nous proposons d'apporter une étude approfondie de la structure de bande volumique du Cr pour le Cr(001), moins étudiée récemment que le Cr(110). Nous avons tiré parti des différentes polarisations de photons disponibles et de la résolution élevée en angle et en énergie de la ligne CASSIOPEE afin de fournir des dispersions expérimentales de bandes résolues en symétrie, aux faibles énergies de liaison (voir description

au chapitre 7) Nous examinerons les caractéristiques AF des bandes (repliements, gaps) grâce à ces mesures.

## 9.2 Détermination expérimentale de la structure de bandes en volume

Des mesures de photoémission résolues en angle réalisées sur un film mince de Cr recouvert ou non de MgO, nous avons extrait les relations de dispersion volumique pour quelques directions de haute symétrie, à basse énergie de liaison, et avec une très haute résolution (en énergie et en vecteur d'onde), comme décrit au chapitre 7. Les zones de la structure de bande investiguées par notre étude ont été grisées dans les structures de bandes théoriques en Figure 9.2. Les dispersions obtenues selon les directions de haute symétrie sont comparées avec les calculs théoriques de Skriver pour la structure de bande du Cr AF [107]. Afin d'examiner l'influence de la phase magnétique sur la structure de bande, nous avons effectué nos mesures pour des températures de 150K et 370K, au-dessus et en-dessous de la température de Néel théorique de 311K (la majorité des cartographies présentées sont enregistrées à 150K, où l'élargissement thermique est plus faible).

### 9.2.1 Surface de Fermi

La coupe de la surface de Fermi, dans le cas de la couche de Cr nue ou recouverte de MgO, est extraite des mesures à énergie de photon constante (60eV) et représentée en Figure 9.4a et b. Il ne s'agit néanmoins pas exactement d'une coupe en centre de zone selon le plan (001). A une énergie de photons constante de 60 eV, la position à angles  $\theta$  et  $\psi$  nuls correspond bien à un point proche du point  $\Gamma$  de la ZB (puisque  $k_{001}=3.86\pi/a$ ). Néanmoins lorsque ces angles croissent, la composante  $k_{001}$  s'écarte de cette valeur et la direction scannée n'est donc plus exactement située dans le plan (001) de la ZB, mais sur une pellicule d'oignon tangente au plan (001) en  $\Gamma$  (pour plus de détails voir la partie expérimentale 7).

Sur la Figure 9.4a prise pour la couche de Cr nue, on reconnaît la coupe de l'octaèdre d'électrons centré en  $\Gamma$ , l'ellipse de trous centrée en M et l'on peut identifier les contours des balles centrées en X. Cependant, les dimensions des différentes poches électroniques extraites de ces données seraient erronées à cause de l'effet de déviation pré-cité. Une partie de l'octaèdre d'électrons est également visible sur la Figure 9.5a de la surface de Fermi (110).

La coupe de la surface de Fermi pour la couche de Cr/MgO est légèrement différente, les contours de l'octaèdre d'électrons étant notamment beaucoup moins marqués (en particulier les côtés parallèles à [110]). Elle diffère en cela de la coupe de la surface de Fermi calculée par Laurent *et al.* pour le Cr paramagnétique [14]. Comme on l'a montré dans la partie précédente, le "nesting" de la surface de Fermi dans la phase antiferromagnétique provoque la création de gaps le long des côtés de l'octaèdre d'électrons, et ainsi la disparition des côtés de l'octaèdre de la surface de Fermi antiferromagnétique. L'atténuation de l'intensité aux bords de la poche d'électrons centrées en  $\Gamma$  pour l'échantillon Cr /MgO est donc un signe de l'ordre AF dans cet échantillon.

### 9.2.2 Dispersion selon $\Sigma$

Les dispersions expérimentales selon la direction  $\Sigma$  dans le plan sont déterminées par des mesures d'émission en plans miroir (110) et ( $\bar{1}$ 10) (à énergie de photons constante) en

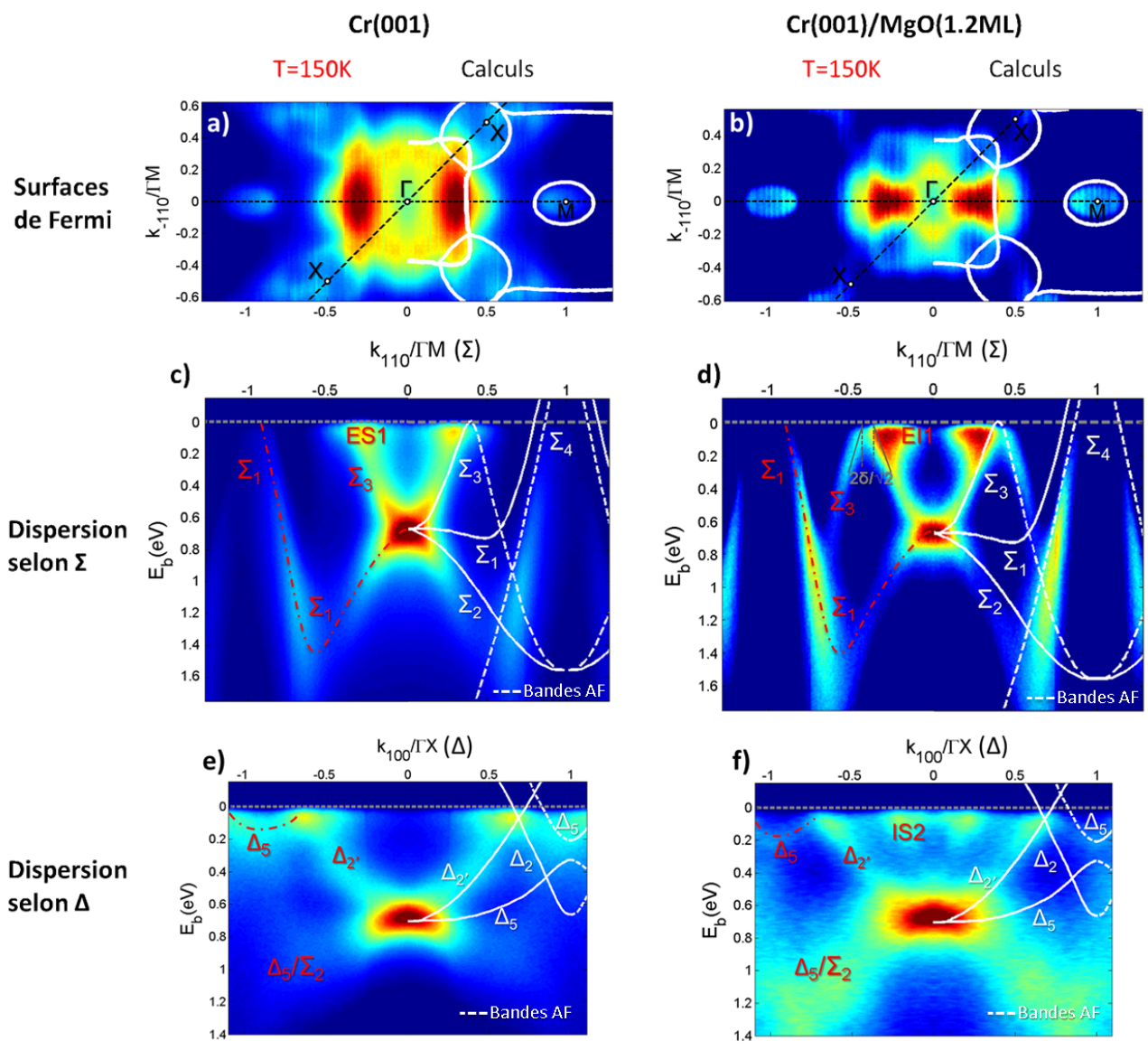


FIGURE 9.4 – Structure de bande volumique obtenue à T=150K pour les échantillons de Cr nu ou recouvert de MgO par des mesures à énergie de photon incidente constante (60eV), en polarisation  $p$ . a) et b) Coupes (001) de la surface de Fermi et surface de Fermi paramagnétique calculée par Laurent *et al.* [14]. c) et d) Dispersions expérimentales selon la direction  $\Sigma$  et dispersions théoriques calculées par Skriver *et al.* [107] sur lesquels un coefficient correcteur de 0.58 est appliqué (voir texte). e) et f) Dispersions expérimentales selon la direction  $\Delta$  et dispersions théoriques [107]. Les symétries attribuées aux bandes observées sont indiquées en rouge.

polarisation  $s$  et  $p$ . Les symétries sélectionnées dans ces deux configurations sont rappelées dans le tableau 7.3, en page 56.

### Caractéristiques paramagnétiques

Pour les deux échantillons (couche de Cr nue et couche de Cr recouverte de MgO), on identifie facilement les bandes paramagnétiques  $\Sigma_3$  et  $\Sigma_1$  près du point M, dont l'intersection avec le niveau de Fermi forme respectivement un côté de l'octaèdre d'électrons centré en  $\Gamma$ , et un côté de l'ellipsoïde de trous en M. Sur les Figures 9.4c et d présentant des mesures à énergie de photon constante (60eV) en polarisation  $p$ , seules les symétries  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_3$  sont visibles. L'intensité située entre 0 et  $-0.6\Gamma\text{M}$  à des énergies de liaison comprises entre 0.68 eV et 1.5 eV est attribuée à la bande  $\Sigma_1$ , comme indiqué en Figures 9.4b et c. Cette déduction, conséquence des règles de sélection, est en opposition avec l'allure théorique de cette bande selon les calculs. La déviation de la dispersion expérimentale de cette bande  $\Sigma_1$  par rapport à la dispersion théorique est également observée sur la dispersion extraite des mesures en émission plan miroir à différentes énergies de photon, où la direction balayée est exactement la direction  $\Sigma$ , sans déviation (voir chapitre 7).

### Caractéristiques AF

Comme expliqué dans la section 9.1.1, l'ordre AF se caractérise par le repliement de la bande  $\Sigma_3$  et par l'existence d'une bande  $\Sigma_4$  supplémentaire au niveau du point M. La section supplémentaire de la bande  $\Sigma_3$  est bien visible sur l'image 9.4d enregistrée sur l'échantillon de Cr recouvert de MgO. Néanmoins, elle n'est pas observée sur l'échantillon de Cr nu.

### 9.2.3 Dispersion selon $\Delta$

Des mesures en émission normale en polarisation  $s$  et  $p$ , et en émission plan miroir (010) (polarisation  $p$ ) à énergie constante (60 eV) permettent de déduire la dispersion selon  $\Delta$  respectivement dans la direction hors plan et dans le plan. Selon les règles de sélection en symétrie, les bandes de toutes les symétries sont visibles en émission plan miroir et polarisation horizontale (voir Tableau 7.3). En émission normale et polarisation  $p$ , seules les bandes  $\Delta_5$  et  $\Delta_1$  sont visibles et en polarisation  $s$  seules les bandes  $\Delta_5$ .

### Caractéristiques paramagnétiques

Sur la Figure 9.5b, en émission normale et polarisation verticale pour l'échantillon de Cr, on identifie une bande unique très plate près du point  $\Gamma$ , que l'on reconnaît comme la bande  $\Delta_5$ . Un décrochement abrupt est observé vers  $-1.1\Gamma\text{X}$ , ce qui correspond à une énergie de photons incident d'environ 30 eV. Aux énergies de photon inférieures (pour  $k_{001} < -1.1\Gamma\text{X}$ ), la bande observée expérimentalement montre une déviation nette de la dispersion théorique de la bande  $\Delta_5$ .

En polarisation horizontale, on détecte de surcroît une forte intensité près du niveau de Fermi, constante en énergie de liaison. Nous aborderons en détail dans le chapitre 15 les propriétés des bandes de surface dont cette intensité est caractéristique. Nous reportons également l'étude des mesures en émission normale sur l'échantillon recouvert de MgO au chapitre 15.

### Cr(001) à T=150K et 370K

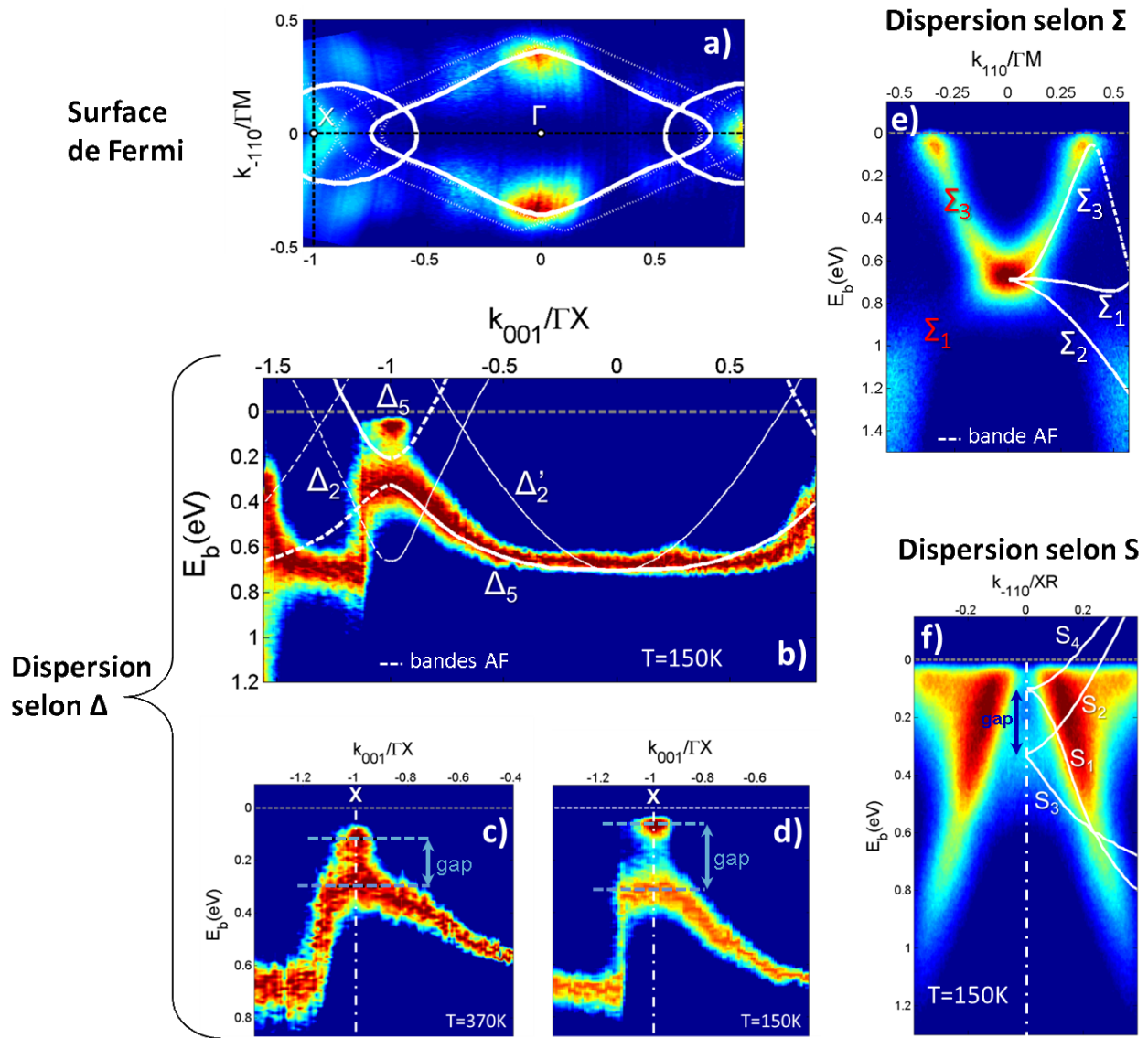


FIGURE 9.5 – Structure de bande volumique pour l'échantillon de Cr nu obtenu par des mesures à énergie de photon entre 20 et 120eV, en polarisation  $s$ , et à 150K (sauf l'image c). a) Coupe (110) de la surface de Fermi et comparaison aux calculs de Laurent *et al.* [14]. b) Dispersion selon  $\Delta$  et dispersion d'après les calculs théoriques de Skriver *et al.* [107]. c) et d) Zooms de la dispersion de la bande  $\Delta_5$  près du point X, respectivement à 370K et 150K, le gap en X est indiqué par une flèche bleue. e) Dispersion selon  $\Sigma$  et dispersion théorique (l'attribution expérimentale des bandes est en rouge). f) Dispersion selon S (XR) où le gap est également indiqué et dispersion théorique.

Sur les Figures 9.4e et f en émission plan miroir, la bande  $\Delta'_2$  est également identifiée, dont l'intersection avec le niveau de Fermi forme un coin de l'octaèdre d'électrons de la surface de Fermi. La bande  $\Delta_5$  n'a elle pas l'allure prévue par les calculs et observée en émission normale. Au contraire de la dispersion plate de la bande  $\Delta_5$  près du point  $\Gamma$ , la bande observée ici montre une inflexion vers des énergies de liaisons plus élevées. Cet écart par rapport à la dispersion de la bande  $\Delta_5$  est causée par la déviation de la direction de la direction mesurée vers la direction  $\Sigma$ , où existe une bande à forte dispersion vers les hautes énergies de liaison (la bande  $\Sigma_2$ ). Comme expliqué au-dessus, la mesure à énergie de photon constante ne fournit en effet pas une section plane de la ZB selon le plan (001) mais ce qui ressemblerait plutôt à une pellicule d'oignon, déviant vers des valeurs non nulles de  $k_{001}$ .

## Caractéristiques AF

En émission normale et polarisation  $s$  (sur l'échantillon de Cr nu), une observation plus attentive de la bande  $\Delta_5$  près du point X ( $k_{001} = -\Gamma X$ ) montre que celle-ci ne croise pas le niveau de Fermi mais atteint une énergie de liaison minimale de 0.3 eV avant de s'éloigner du niveau de Fermi (zoom en Figure 9.5c). De plus, une intensité caractéristique de l'existence d'une bande  $\Delta_5$  distincte de la précédente est observée près du niveau de Fermi en X. Ces caractéristiques expérimentales sont conformes aux calculs pour la bande  $\Delta_5$  en phase AF. Celle-ci comporte une portion inférieure et une portion supérieure séparées par un gap d'énergie. La détection de la section inférieure de la bande  $\Delta_5$  au-delà du point X serait aussi un fort indice de l'état AF de la couche de Cr, n'était la forte déviation de la bande mesurée par rapport à la dispersion théorique (que nous expliquerons au paragraphe suivant).

Le gap en énergie en X et le dédoublement de la bande  $\Delta_5$  sont plus difficiles à observer dans les scans à énergie de photons constante à cause de la déviation par rapport à la direction  $\Delta$  décrite au paragraphe précédent. Néanmoins, sur les Figures 9.4e et f, il est possible de détecter autour du point X une intensité diffuse près du niveau de Fermi qui peut être légitimement attribuée à la partie supérieure de la bande  $\Delta_5$ .

## 9.3 Interprétation

### 9.3.1 Comparaison entre la structure théorique et expérimentale

Nos mesures expérimentales de la dispersion des bandes volumiques pour une surface de Cr(001) montrent un bon accord qualitatif avec les calculs théoriques, à la notable exception des énergies de liaison, largement surévaluées par ces derniers. Un coefficient correctif de 0.58 sur les énergies de liaison a donc été appliqué afin de permettre la comparaison des bandes expérimentales et théoriques. L'écart en énergie entre mesures et calculs théoriques utilisant l'approximation locale de densité (LDA) est en effet un problème récurrent pour les métaux. Nous avons rassemblé dans le tableau 9.1 les données utiles concernant les énergies de liaisons, vitesse de groupe au niveau de Fermi et dimensions de poches électroniques, déterminées grâce à nos mesures.

Les mesures en émission normale confirment l'existence de la bande volumique  $\Delta_5$ , extrêmement plate, ce qui l'a fait confondre avec un état de surface par Klebanoff *et al.* [92], erreur ultérieurement corrigée par Nakajima *et al.* qui ont montré sa dispersion près du point X [117].

Bandes	Direction dans la ZB	Dimensions ( $\text{\AA}^{-1}$ )	Vitesse de groupe à $E_F$ ( $10^5\text{m/s}$ )
Bord de l'octaèdre d'électrons	selon $\Gamma X$	0.76 (0.76)	1.7 (1.9)
	selon $\Gamma M$	0.52 (0.54)	2.65 (2.65)
Bandes	Représentation	Energie de liaison (eV) à 150K	
Bandes volumiques $\Delta_5$ et $\Delta'_2$	$\Gamma'_{25}$	0.68 (0.65-0.67)	
Gap AF en X, bande inférieure	$X_5$	0.30 (0.40)	
Gap AF en X, bande supérieure	$X'_5$	0.06 (0.10)	

TABLE 9.1 – Caractéristiques de la structure de bande volumique mesurée pour le Cr(001) nu (entre parenthèses les valeurs pour le Cr/MgO), dimensions des poches électroniques de la surface de Fermi, vitesses au niveau de Fermi, et énergie de liaison pour des points de haute symétrie.

Grâce aux différentes polarisations disponibles de lumière incidente, nous pouvons attribuer la symétrie  $\Sigma_1$  à la bande observée aux hautes énergies de liaison selon la direction  $\Sigma$ . Des mesures précédentes par Johansson *et al.* [115] et Sakisaka *et al.* [116] ont imputé à la bande de symétrie  $\Sigma_2$  l'intensité observée à des valeurs d'énergie et de vecteur d'onde analogues aux nôtres, allant ainsi à l'encontre des règles de symétrie. Nous pensons néanmoins qu'il s'agit bien de la bande  $\Sigma_1$  (non détectée selon ces auteurs), d'une part parce que les calculs de structure de bandes montrent que selon le choix effectué des paramètres d'échange-corrélation et les corrections appliquées au calcul, cette bande peut en effet se confondre dans sa dispersion à la bande  $\Sigma_2$ , près du point  $\Gamma$  (voir les dispersions calculées par Kulikov *et al.* [119]). D'autre part, parce que l'on observe son intersection avec le niveau de Fermi, qui forme un côté de l'ellipse de trous en M. Il est selon nous douteux qu'il s'agisse au contraire de la bande  $\Sigma_4$ , car celle-ci est une bande observée pour la phase AF, et que dans ce cas, la poche électronique en M sur la surface de Fermi formerait un cercle (les dimensions selon  $\Gamma M$  et  $HM$  étant égales), et non une ellipse comme cela est observé.

Enfin, la dernière contradiction entre nos données expérimentales et les calculs théoriques concerne l'allure de la dispersion en émission normale aux basses énergies de photons. Les mesures à énergies de photons non fixées nécessitent, comme nous l'avons rappelé en section 7.2, la détermination du potentiel interne  $V_0$ . Nous l'avons fixé à  $V_0=11.4$ , en identifiant le centre de symétrie de la bande  $\Delta_5$  au point  $\Gamma$  et l'emplacement de l'ouverture du gap au point X. La dispersion expérimentale montre un très bon accord avec l'allure théorique à partir du point X mais montre une nette déviation juste avant celui-ci. Une évolution analogue a été reportée par Nakajima *et al.* [117]. A basse énergie d'excitation (30 eV et en dessous ici), le modèle utilisé d'une bande finale d'électrons libres ne convient plus, comme cela a déjà été montré pour le Cr ou le Fe [111, 115]. A haute énergie d'excitation, comme en attestent nos résultats, cette approximation donne de bons résultats, les bandes vides du matériau à très haute énergie pouvant en effet bien se déduire d'un repliement dans la zone de Brillouin d'une bande d'électrons libres (dont le minimum est situé au bas de la bande de valence, c'est-à-dire environ 7.4 eV sous le niveau de Fermi selon nos mesures). A plus basse énergie, les effets du potentiel du matériau deviennent plus importants et les bandes vides dévient de ces bandes théoriques. En particulier, la structure observée (le décrochement) peut être imputable à l'existence de deux bandes possibles d'état final à cette énergie d'excitation, et au passage

de l'une à l'autre. Il serait donc nécessaire au minimum d'utiliser en dessous de 30 eV une autre valeur de potentiel interne, pour calculer les vrais vecteurs d'onde de cette bande, qui correspond plutôt à une section proche de  $\Gamma$  de l'axe  $\Gamma X$ . Pour cela, la connaissance précise de la structure de bande vide vers 30 eV au-dessus du niveau de Fermi serait nécessaire (mais n'est pas disponible dans la littérature).

Outre ces bandes volumiques, une partie de l'intensité présente sur nos cartographies n'a pas été attribuée à des états volumiques. Nous y reviendrons dans notre étude sur la surface de Cr(001) au chapitre 15.

### 9.3.2 Magnétisme du Cr

En plus des études précédentes, nos travaux apportent des éléments supplémentaires sur le magnétisme dans la structure de bandes du Cr.

#### Détection dans le Cr nu ou recouvert de MgO

Nous avons examiné dans notre étude deux couches minces de Cr différentes, l'une nue, l'autre recouverte de MgO. La croissance de ces deux couches a été faite et contrôlée selon les méthodes exposées dans le chapitre 8 (une faible distorsion tétragonale, de  $-3.3 \cdot 10^{-4}$ , est ainsi obtenue pour l'échantillon Cr/MgO). En conséquence, et selon les résultats du chapitre 8, ces deux couches doivent comporter une phase AF incommensurable (ODS se propageant selon la normale au film) à la température de 150K, et une phase paramagnétique à 370K.

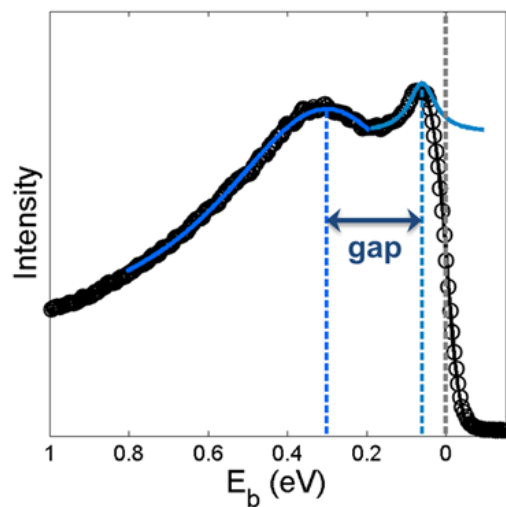


FIGURE 9.6 – Spectre d'énergie au point X à  $T=150K$  extrait des mesures en polarisation  $s$  et émission normale sur l'échantillon de Cr nu

L'échantillon couvert de MgO présente tous les signes d'un ordre AF : repliement de la bande  $\Sigma_3$  (Figure 9.4d), ouverture d'un gap en X selon  $\Delta$  et dédoublement des branches de dispersion selon XR, atténuation des sections "nestées" de la surface de Fermi (Figure 9.4b). L'échantillon de Cr nu, *a priori* identique pour ce qui est de la structure volumique, présente également ces signes à l'exception notable de la branche supplémentaire de la bande  $\Sigma_3$ , non détectée sur nos cartographies. Bien que cette couche de Cr soit également sans aucun doute en phase AF à 150K (présence du gap en X), il est possible que le "nesting" ne soit pas parfait



selon toutes les sections de l'octaèdre, ce qui expliquerait alors l'absence des bandes AF dans ces directions. On rappelle en effet que les conditions de croissance engendrent une distorsion tétragonale de la maille et un vecteur de propagation hors plan. Normalement, un seul vecteur de "nesting" suffit à permettre l'emboîtement de toutes les sections de l'octaèdre d'électrons et de trous, mais il se peut que dans notre cas, la distorsion de la maille empêche le couplage de toutes les sections de l'octaèdre.

Nos mesures ont permis de mettre en évidence et de quantifier le gap en énergie au point X, les articles précédents n'ayant étudié que les gaps accidentels selon les directions  $\Sigma$  [50, 69, 118]. Le gap en X n'étant pas situé au niveau de Fermi, il ne participe pas directement à la stabilisation de l'ordre AF (car il n'y a pas de gain en énergie, les deux bandes électroniques au niveau du gap étant pleines). Cependant, c'est également un marqueur de l'ordre AF, l'écart en énergie des bandes au niveau de gap décroît jusqu'à la température de transition, où le gap disparaît. A 150K, nos mesures dans le Cr nu l'estiment à 0.24 eV (grâce à la courbe de la Figure 9.6), ce gap correspondant à l'écart minimal entre bandes  $\Delta_5$  supérieures et inférieures (Figure 9.5d) et entre les deux paraboles  $S_1$  et  $S_3$  dans la direction S (Figure 9.5f).

### Persistance de l'ordre AF à haute température

Ce gap est toujours visible à 370K, comme le montre la Figure 9.5c, où nous l'avons alors estimé à environ 0.18 eV. D'autres signes de l'existence d'un ordre AF à cette température sont également détectés (repliement de la bande  $\Sigma_3$  dans l'échantillon couvert de MgO).

Il est peu probable que l'élévation de la température de transition soit imputable à une phase commensurable, dont la température de Néel est souvent beaucoup plus élevée que 311K. En effet, nous n'avons jamais observé de telles phases magnétiques dans les échantillons déposés et recuits selon la méthode utilisée pour tous nos films minces de référence. Certes, le repliement double de la bande  $\Sigma_3$  n'est pas observé (Figure 9.3), mais nous pensons que l'élargissement thermique à 150K rend cette discrimination impossible. En outre, la largeur respective selon  $\Sigma$  de l'octaèdre d'électrons et de trous mesurés par les intersections de la bande  $\Sigma_3$  avec le niveau de Fermi plaide en faveur d'un ordre incommensurable (voir Figure 9.4d). De cet écart de  $0.11 \text{ \AA}^{-1}$ , l'on déduit un vecteur de "nesting"  $\vec{Q}_{\pm} = (1 \pm \delta) \langle 001 \rangle$  avec  $\delta \approx 0.036$ . Cette valeur est cohérente avec la valeur rapportée pour le vecteur de "nesting" à cette température ( $\delta=0.033$ ) [50], sachant que le vecteur de "nesting" diffère en général du vecteur de propagation.

La persistance d'un ordre AF incommensurable à haute température démontrée par les mesures d'ARPES n'est qu'à première vue contradictoire avec les mesures macroscopiques (résistivité, diffraction de rayons X et de neutrons) qui identifient dans nos films minces des signes de transition à 311K et en-dessous. La photoémission résolue en angle étudie en effet des échelles de temps et de distance (quelques couches atomiques) bien inférieures à ces techniques macroscopiques. Il est possible que les moments locaux du volume restent corrélés aux faibles échelles de temps et de distance des processus de photoémission. La persistance d'un ordre AF près de la surface semble être un trait général des surfaces de Cr : Schäfer *et al.* ont également montré que l'ordre AF persistait jusqu'à 440K pour la surface Cr(110). La surface Cr(110) ne possédant, contrairement à la surface Cr(001), ni ordre ferromagnétique de surface, ni moment exalté de surface, l'augmentation de  $T_N$  en surface ne devrait pas être liée à ce magnétisme de surface.

## Chapitre 10

# Couche mince de Cr sous champ magnétique

Les mesures magnétiques exposées dans le chapitre 8 ont montré la forte anisotropie magnétique présente dans nos couches, et son origine structurale par le biais de contraintes épitaxiales. Nos échantillons sont donc monodomains en ce qui concerne la direction de propagation de l'onde de densité de spin, mais poly-domaines pour la polarisation, en phase transverse : les deux orientations  $[100]$  et  $[010]$  de  $\vec{S}$  dans le plan sont équivalentes. Il n'y a en effet à première vue pas de différence structurale entre ces deux directions dans le plan et l'on peut donc supposer que les domaines de polarisation des deux orientations sont énergétiquement équivalents. Ainsi, de la même manière que pour un matériau ferromagnétique, il doit être possible de favoriser la croissance d'un type de domaine par rapport à l'autre, par l'application d'un champ magnétique. Nous avons d'ailleurs décrit l'effet d'un champ magnétique sur les domaines antiferromagnétiques dans le Cr volumique durant l'état de l'art, en section 2.2.1. Nous allons étudier dans cette partie la réponse en champ magnétique d'une ODS transverse se propageant hors plan, et essayer de caractériser par ce biais les domaines de polarisation dans nos couches minces de Cr. Notre moyen d'investigation pour cette étude des domaines magnétiques est la diffraction de neutrons.

### 10.1 Expérience : retournement de domaines de polarisation du Cr en couche mince sous champ

#### 10.1.1 Configuration de l'expérience

Une couche mince de référence de 200 nm analogue à celles décrites dans le chapitre 8 est montée dans un porte échantillon dédié permettant un coalignement de plusieurs échantillons comme décrit au chapitre 6.1. Le champ est orienté selon l'axe vertical, qui correspond à la direction cristalline  $[010]$  du Cr. La bobine supraconductrice utilisée permet d'appliquer sur l'échantillon un champ magnétique atteignant 135 kOe. Pour cette expérience de diffraction de neutrons effectuée sur le diffractomètre D23 de l'ILL, comme il a été fait usage d'un détecteur ponctuel, nous fournirons des coupes linéaires de l'espace réciproque et non des cartographies (voir chapitre 6.1 pour plus de détails).

Le protocole d'expérience consiste en des scans répétés de l'espace réciproque du Cr autour des nœuds 100 et 001 selon la direction  $[001]$ , pour des champs magnétiques appliqués de 0 à

135 kOe, à l'aller et au retour. La mesure est faite à 150K, température suffisamment éloignée de la température de Néel (pour que le moment volumique soit maximal), et suffisamment au-dessus de la transition de spin-flip élargie (pour que l'ODS soit en phase transverse). Cela correspond également à la gamme de température utilisée pour l'étude de ces phénomènes dans la littérature (voir section 2.2.1). Une seconde série de mesures a été menée après montée en température de 150 K à 200 K, sous un champ magnétique de 135 kOe.

### 10.1.2 Ordre magnétique à champ nul

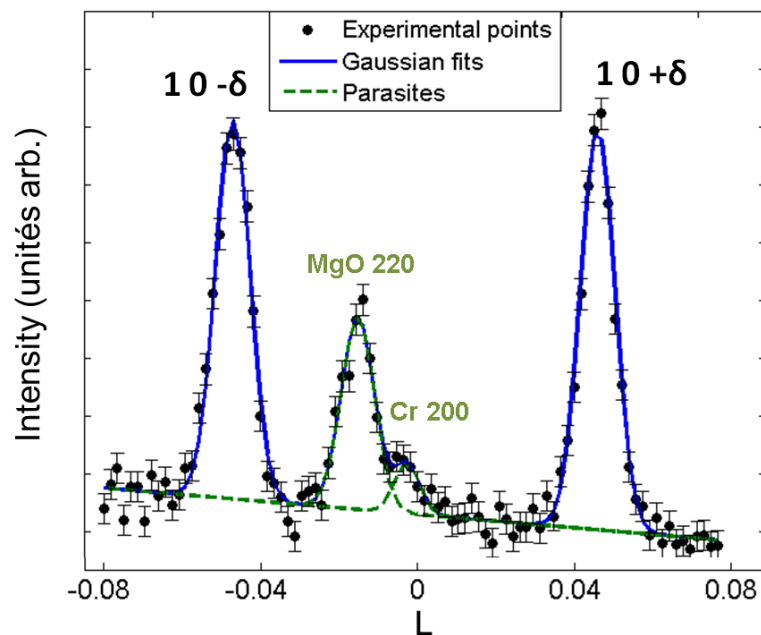


FIGURE 10.1 – Scan obtenu par diffraction de neutrons sur une couche mince de 200 nm de Cr à 150 K. Il a été effectué le long de la direction  $[00L]$ , près du noeud 100 de l'espace réciproque du Cr, et sommé pour les différentes valeurs de champs appliqué. Y figurent les 2 pics magnétiques et leur ajustement par une gaussienne (en bleu) ainsi que les pics parasites (en vert) provenant de l'harmonique en  $\lambda/2$  du faisceau de neutrons.

Le balayage représenté en Figure 10.1 est obtenu en sommant tous les scans effectués aux différents champs autour du noeud 100. Cela permet d'identifier les pics magnétiques avec une meilleure statistique, en tirant parti du fait que la position des pics reste la même à tout champ et qu'il n'y a pas de brusque apparition ou disparition de pics. On identifie bien selon  $[00L]$  les 2 pics satellites magnétiques en  $10 \pm \delta$ , pour  $\delta = 0.0467$  (soit  $Q = 0.9533$ ). Cette valeur obtenue pour un film de 200 nm est très proche de la valeur mesurée pour le Cr volumique, plus proche que celle de la couche de 85 nm dont l'évolution thermique est représentée en Figure 8.10, ce qui est cohérent avec leur différence d'épaisseur. Deux pics plus faibles sont observés en position centrale du scan : ils proviennent des pics structuraux de MgO(220) et Cr(200) diffractant avec une longueur d'onde incidente de neutrons deux fois plus faible. Dans cette expérience, le filtrage de l'harmonique en  $\lambda/2$  de la longueur d'onde était en effet insuffisant.

Près du noeud 001, un pic magnétique satellite en  $001 + \delta$  est détecté. Son intensité intégrée correspond à peu près au double de celle des pics  $10 \pm \delta$  (nous en verrons la cause plus tard).

En phase transverse, 2 domaines de polarisation dans le plan selon [100] et [010] coexistent, et l'intensité mesurée en  $001+\delta$  provient de tous les domaines de polarisation alors que celle mesurée en  $10\pm\delta$  provient uniquement des domaines de polarisation selon [010] (se référer au Tableau 6.2 en page 46). Aucun autre pic magnétique que les trois pré-cités n'a été détecté dans nos scans autour des position 100 et 001 du réseau réciproque. Conformément aux mesures de diffraction de neutron et diffraction synchrotron effectuées sur des couches minces analogues, cet échantillon possède donc une phase d'ODS avec un unique vecteur de propagation selon la direction hors plan [001]. A 150 K et sous champ nul, subsiste une légère dissymétrie des domaines de polarisation (environ 42% de domaines avec  $\vec{S}$  selon [010]).

### 10.1.3 Evolution magnétique sous champ

#### Mesures à 150K

Par application d'un champ magnétique atteignant 135 kOe, on observe une diminution significative de l'intensité des pics magnétiques  $10\pm\delta$  (de 60% à 135 kOe) par rapport à leur intensité à champ nul (voir Figure 10.2a). Le pic magnétique  $001+\delta$  conserve, lui, la même intensité à tous champs (encart de la Figure 10.2a). D'après ce qui a été dit précédemment, l'ODS reste donc transverse avec une polarisation dans le plan à tous champs (car la population des domaines de polarisation dans le plan reste constante). Par contre, la baisse de l'intensité en  $10\pm\delta$  traduit une réorganisation des domaines de polarisation perpendiculaire ou parallèle au champ, les premiers ( $\vec{S} \parallel [100]$ ) croissant au détriment des derniers ( $\vec{S} \parallel [010]$ ). Le schéma en Figure 10.2b illustre ce phénomène.

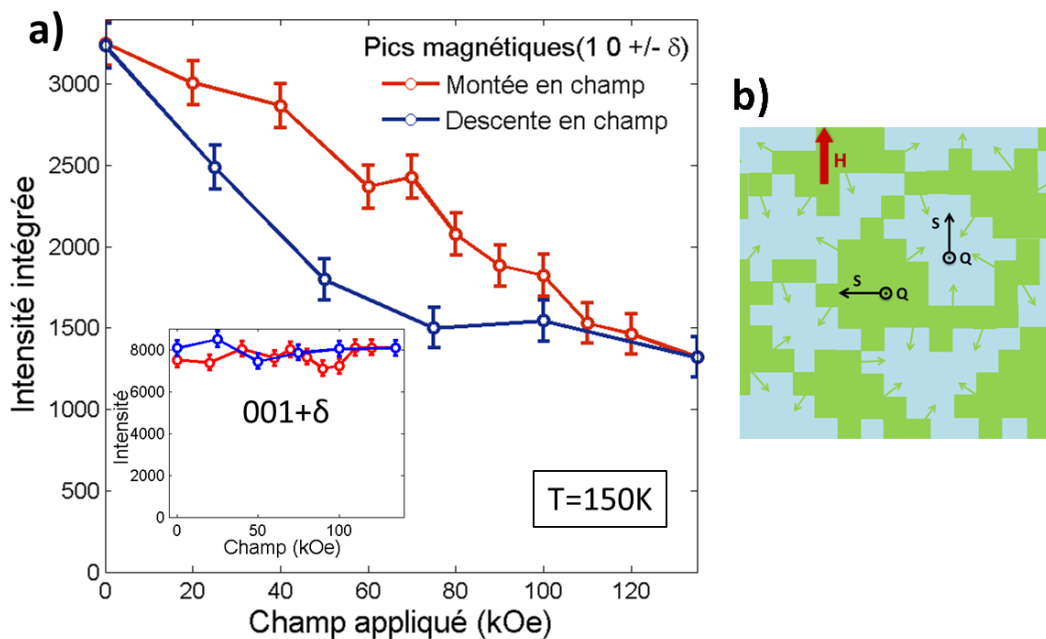


FIGURE 10.2 – Evolution sous champ des intensités intégrées des pics magnétiques  $10\pm\delta$  et  $001+\delta$  (en encart). b) Schéma de la croissance de domaines favorisés par le champ (avec  $\vec{S} \parallel \vec{H}$ ) dans notre film mince mono- $\vec{Q}$ .

L'évolution de la population des domaines de polarisation parallèle au champ est calculée

d'après l'intensité des 2 types de pics magnétiques et représentée en Figure 10.3a. La population des domaines défavorisés par le champ magnétique est ainsi réduite de 42% à 17% pour un champ de 135 kOe. La réorganisation des domaines magnétiques n'est donc pas complète, et ce même au champ très intense de mesure. De plus, elle est hystérétique pour la montée et la descente en champ, retrouvant néanmoins sa valeur initiale de 42% quand le champ est ramené à 0 : il y a donc une certaine inertie en champ pour le retournement des domaines.

### Mesures à 200 K

La seconde mesure a été effectuée après montée en température jusqu'à 200 K sous un champ magnétique de 135 kOe selon [010]. La population de domaines défavorisés par le champ se trouve alors légèrement réduite à champ nul par rapport à celle à 150 K : 35% au lieu de 42%. Sous champ, on observe, comme à 150 K, une diminution de la proportion de domaines défavorisés par le champ, celle-ci tombant à 10% sous 135 kOe. De façon manifeste, le retournement est élastique en champ, sans hystérèse marquée, contrairement à l'effet observé à 150 K (Figure 10.3b).

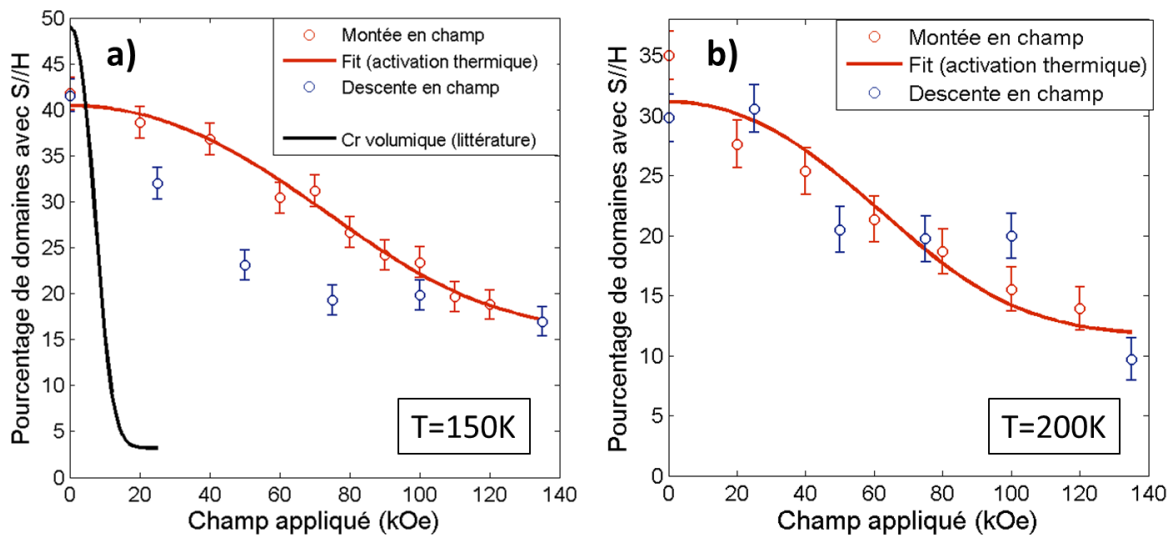


FIGURE 10.3 – Evolution en champ du pourcentage de domaines dont la polarisation est parallèle au champ magnétique, ajustement par un modèle d'activation thermique, et comparaison avec l'évolution observée pour le matériau volumique. a) Mesure à  $T=150$  K. b) Mesure à  $T=200$  K après montée en température sous un champ de 135 kOe.

## 10.2 Modèle simplifié de retournement des domaines de polarisation

Pour interpréter nos mesures et en tirer des renseignements sur les domaines magnétiques dans nos couches minces de Cr, nous exploitons un modèle de retournement des domaines de polarisation utilisé pour les mesures dans le Cr volumique. Nous le développons dans cette sous-partie, étendant ainsi la description des domaines magnétiques effectuée dans la section 2.3, et examinons son application ainsi que ses limitations dans notre système.

### 10.2.1 Energie magnétique d'un domaine

Pour le Cr volumique, Werner *et al.* ont développé un modèle d'activation thermique qui fournit une description phénoménologique du mouvement corrélé des moments magnétiques sous champ magnétique [16, 32]. Ce modèle permet de comprendre la réorientation de la polarisation des domaines AF pour une ODS transverse ( $\vec{Q} \parallel [001]$  et  $\vec{S}$  dans le plan (001)) sous un champ magnétique dans le plan. Celle-ci a été observée expérimentalement et interprétée grâce à ce modèle par plusieurs groupes dans du Cr volumique [16, 19, 32, 35, 36, 41, 120], et un bon accord avec l'évolution sous champ prédite par ce modèle a été constaté. Par rapport au modèle phénoménologique considéré en partie 2.3, seuls sont considérés ici le terme d'anisotropie d'ordre 4, rendant compte de l'orientation préférentielle de la polarisation selon les axes [100] et [010] dans le plan, et le terme d'énergie magnétique provenant de l'application d'un champ magnétique dans le plan. En supposant comme dans notre expérience que le champ est appliqué selon la direction [010], on obtient l'expression suivante,  $\theta$  étant l'angle de la polarisation avec la direction [100] :

$$E(\theta) = K \sin^2(2\theta) - \frac{1}{2}[\chi_{\perp} \cos^2(\theta) + \chi_{\parallel} \sin^2(\theta)]H^2 \quad (10.1)$$

$$= K \sin^2(2\theta) + \frac{1}{2}\Delta\chi H^2 \cos^2(\theta) - \frac{1}{2}\chi_{\perp} H^2 \quad (10.2)$$

$K$  est la constante d'anisotropie biaxiale,  $\chi_{\perp}$  et  $\chi_{\parallel}$  les susceptibilités magnétiques pour des champs appliqués perpendiculairement ou parallèlement au champ, et  $\Delta\chi$  est la différence, positive, de ces susceptibilités. Comme décrit dans la section 2.3, le terme de champ magnétique favorise une orientation de la polarisation à  $90^\circ$  du champ magnétique, du fait de cette différence de susceptibilité. L'évolution de la densité d'énergie en fonction de l'angle  $\theta$  (par rapport à l'axe [100]) forme donc deux puits de potentiel à  $\theta=0$  ou  $90^\circ$ , dont la profondeur, égale à champ nul, provient de l'anisotropie cristalline. Quand un champ magnétique est appliqué selon [010], le puits de potentiel en  $\theta=90^\circ$  se creuse progressivement alors que celui en  $0^\circ$  remonte en énergie. La barrière d'énergie à franchir pour passer de l'orientation  $\theta=0^\circ$  à  $\theta=90^\circ$  est donc plus faible que celle pour passer de  $90^\circ$  à  $0^\circ$ .

L'énergie d'un domaine de polarisation orientée à  $\theta$ , de taille  $\delta V$ , vaut donc  $E(\theta)\delta V$ . Dans ce modèle pour le Cr volumique, des tailles caractéristiques de domaines de l'ordre  $10^{-16} \text{ cm}^3$  (soit une taille latérale d'une centaine de nm) sont obtenues [19, 35, 36]. Ce volume élémentaire  $\delta V$  correspond à des ensembles de spins cohérents susceptibles de se retourner grâce à l'énergie thermique (d'où le nom du modèle). L'énergie nécessaire sous champ nul pour retourner un domaine de polarisation à  $90^\circ$  de ses voisins est  $C_{11}\epsilon^2\delta V$  (avec  $C_{11}$ , constante élastique et  $\epsilon$  magnétostriction spontanée), et pour un volume élémentaire de  $10^{-16} \text{ cm}^3$ , cette énergie est effectivement de l'ordre de  $k_B T$  [36]. Ces domaines d'activation thermique sont plus petits que les domaines de polarisation, ne sont pas statiques mais susceptibles de fluctuer dans le temps (par mouvement des parois), à moins que des défauts cristallins ne bloquent leurs parois [19, 36]. Des zones de couplage faible entre les plans atomiques (plans nodaux de l'ODS, paroi de domaines de distorsion) constituent des parois naturelles pour les domaines de polarisation, avec un coût faible pour le déplacement ou la création de parois [19, 121]. Une description plus approfondie des domaines antiferromagnétiques a été menée dans la partie 2.4.

Ce modèle d'activation thermique néglige le coût de création et de mouvement de parois de domaines, une possible interaction entre les domaines, et suppose qu'une transition vers une ODS longitudinale (avec  $\vec{S}$  sortant du plan (001)) ou une réorientation de  $\vec{Q}$  est bien plus

coûteuse en énergie [38]. Dans ce cadre, la population en domaines d'orientation  $\theta$ , d'énergie  $E(\theta)\delta V$  est donnée par une distribution de Boltzmann.

### 10.2.2 Simplification dans le cas d'un système à deux états et intensité des pics magnétiques

Afin d'obtenir une solution analytique simple, nous allons, à l'instar de Steinitz *et al.* [36], nous placer dans le cas du système à 2 états, l'un correspondant à une polarisation perpendiculaire au champ et l'autre à une polarisation parallèle. Cela équivaut à considérer que le terme d'énergie d'anisotropie cristalline dans l'équation 10.2 est beaucoup plus élevé que les autres énergies caractéristiques du système<sup>1</sup>. Dans ces hypothèses de travail, et en supprimant les termes constants d'énergie, l'énergie de chaque état est :

$$E_{\vec{S}\parallel\vec{H}} = 0 \quad (10.3)$$

$$E_{\vec{S}\perp\vec{H}} = -\frac{1}{2}H^2\Delta\chi < 0 \quad (10.4)$$

La population des domaines défavorisés par le champ magnétique ( $\vec{S} \parallel \vec{H}$ ), donnée par la distribution de Boltzmann sur ce système à deux états, s'exprime alors comme suit :

$$P(\vec{S} \parallel \vec{H}) = \frac{\exp\left(-E_{\vec{S}\parallel\vec{H}}\delta V/(k_B T)\right)}{\exp\left(-E_{\vec{S}\perp\vec{H}}\delta V/(k_B T)\right) + \exp\left(-E_{\vec{S}\parallel\vec{H}}\delta V/(k_B T)\right)} \quad (10.5)$$

$$= \frac{1}{1 + \exp(H^2\Delta\chi\delta V/(2k_B T))} \quad (10.6)$$

L'intensité des pics magnétiques observés par diffraction de neutrons est proportionnelle au volume d'échantillon dans les phases correspondantes. Comme la taille caractéristique de domaine  $\delta V$  est supérieure à la longueur de cohérence du faisceau de neutrons, l'intensité est constituée d'une somme incohérente sur ces domaines. En supposant par ailleurs que l'amplitude de l'ODS reste constante sous champ, pour les pics magnétiques correspondants à la polarisation défavorisée par le champ (selon [010]), l'intensité est donnée par :

$$I_{10\pm\delta}(H) \propto \left|M_{[001\pm\delta]}\right|^2 \text{Vol}(\vec{S} \parallel \vec{H}) \quad (10.7)$$

$$\propto \left|M_{[001\pm\delta]}\right|^2 \frac{V}{1 + \exp(H^2\Delta\chi\delta V/(2k_B T))} \quad (10.8)$$

$V$  étant le volume total de l'échantillon,  $\text{Vol}(\vec{S} \parallel \vec{H})$  le volume de domaines avec  $\vec{S} \parallel \vec{H}$ , et  $M_{[001\pm\delta]}$  l'amplitude de l'ODS de vecteur de propagation  $\vec{Q} = (1 \pm \delta)\vec{G}_{[001]}$ . Cette évolution et le modèle d'activation thermique permettent un bon accord avec les données expérimentales pour le Cr volumique [32, 35] comme le montre la Figure 10.4, et donnent pour celui-ci des tailles de domaines d'activation  $\delta V$  de l'ordre de  $10^{-16} \text{ cm}^3$ , pour les anisotropies de susceptibilité mesurées expérimentalement ( $\Delta\chi=0.174 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$  [36]).

Il est à noter cependant que l'hypothèse de déplacement et de création des domaines sans coût en énergie est mise en défaut pour les échantillons comportant un important taux de

1. Approximation qui fonctionne bien, faute d'être toujours justifiée, par exemple pour un matériau comportant un taux élevé de centres de blocage [40].

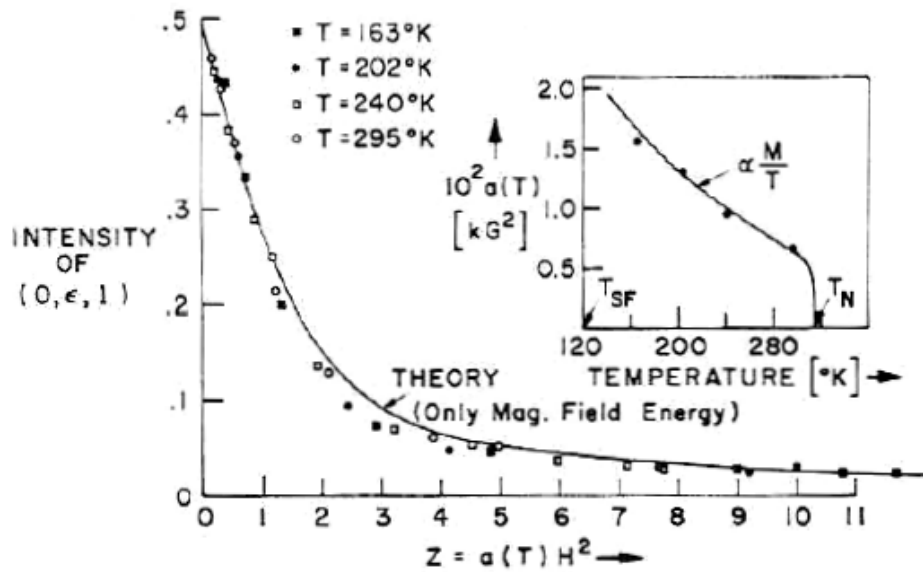


FIGURE 10.4 – Dépendance en champ de la réflexion magnétique correspondant aux domaines défavorisés par le champ. Mise à l'échelle pour différentes températures montrant le bon accord avec le modèle théorique d'activation thermique, et la diminution de l'anisotropie de susceptibilité avec la température [32].

défauts cristallins, qui agissent comme des centres de blocage des parois de domaines. L'existence de contraintes inhomogènes et d'imperfections nécessite l'application de champs plus élevés pour retourner la polarisation. Ainsi, la comparaison avec des échantillons à moindre qualité cristalline représentée en Figure 10.5b montre que le retournement de polarisation y est plus difficile. Le chauffage sous champ en passant la transition de spin flip permet de durcir certains centres de blocages des spins dans la configuration favorisée par le champ [35]. Werner *et al.* donnent une équivalence phénoménologique entre des contraintes de quelques  $\text{kg}/\text{mm}^2$  (soit quelques dizaines de MPa) et un champ de 32 kOe [16].

### 10.2.3 Modèle d'activation thermique étendu aux contraintes

Le modèle d'activation thermique a été étendu par Pink *et al.* en prenant en compte l'existence de contraintes internes [39] afin d'expliquer les hystérèses (faibles) en champs observées par mesures d'atténuation d'ultrasons [122] (et également en diffraction de neutrons, en atteste la Figure 10.5a). Par rapport à celui-ci, les termes d'énergie magnétoélastiques (décrits dans la sous-partie 2.3.2) sont réintroduits dans le système de manière simplifiée. L'interaction entre les domaines de polarisation, provenant de la déformation anisotrope associée à une orientation de la polarisation et des contraintes exercées par les domaines voisins, rajoute un terme d'échange dans l'équation 10.2. Un champ magnétique effectif supplémentaire provient par couplage magnétostrictif, de la contrainte uniaxiale résiduelle. Celui-ci favorise une direction de polarisation et réduit le mouvement de domaines par activation thermique. L'application d'un champ magnétique renforcera le blocage des spins dans la direction préférentielle donnée par les contraintes, ou devra contrebalancer les effets de ce champ effectif.



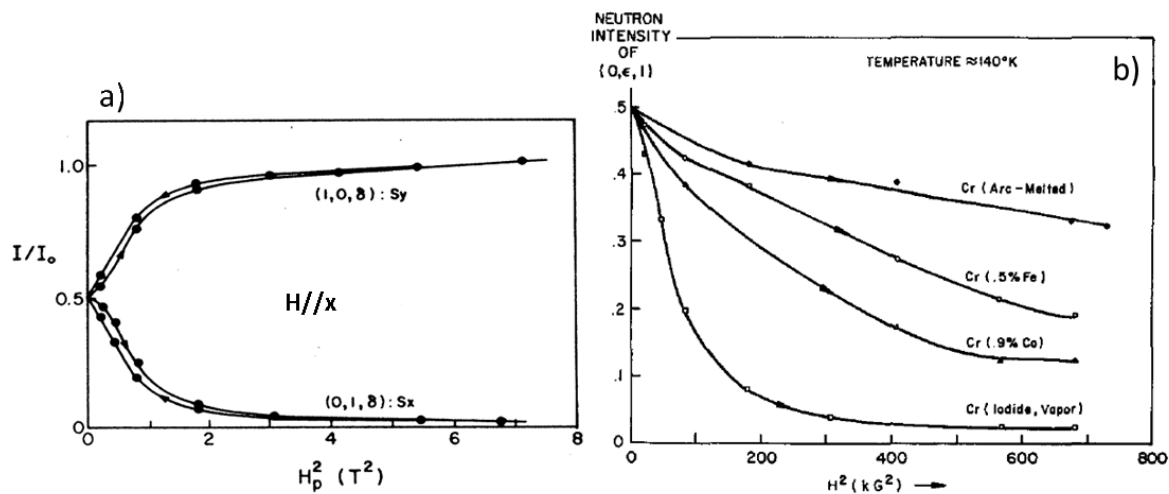


FIGURE 10.5 – Ecart au modèle d'activation thermique : a) Evolution des pics magnétiques correspondant aux deux types de domaines de polarisation en champ montant et descendant : présence d'une faible hystérèse [41]. b) Comparaison du retournement de polarisation pour des échantillons à différents modes de croissance et taux de défauts [41].

### 10.3 Interprétation des données expérimentales

#### 10.3.1 Réduction de la taille des domaines magnétiques dans les films minces

Nous avons comparé en Figure 10.3 les données expérimentales sur l'évolution de la population de domaine défavorisé par le champ pour notre film mince de Cr à 150 K et pour un monocristal de Cr à 140 K [32]. Deux différences importantes apparaissent : le retournement est beaucoup plus progressif et nécessite des champs bien plus intenses, et l'évolution est fortement hystérétique pour la montée et la descente en champ. Ce dernier élément est une indication forte du blocage de parois de domaines par des imperfections cristallines. Nous avons cependant tenté une interprétation de nos données dans le cadre du modèle simple d'activation thermique qui vient d'être décrit.

En ajustant celles-ci par une fonction :

$$I = \frac{A}{1 + \exp(H^2/H_0^2)} + I_0$$

on obtient pour le coefficient  $H_0^2 = 2k_B T / \Delta\chi \delta V$  à 150 K une valeur 97 fois plus élevée que celle obtenue pour le Cr volumique à 140 K. En considérant que la susceptibilité magnétique est identique dans les 2 systèmes ( $\Delta\chi/\rho = 0.174 \cdot 10^{-6}$  emu/g), la taille ajustée de domaine d'activation dans ce film mince est  $\delta V = 6.3 \cdot 10^{-18}$  cm<sup>-3</sup>, ce qui équivaut à une taille latérale de domaine de 18 nm (pour des domaines cubiques).

Les micrographies TEM présentées sur les couches minces (en Figure 8.2, page 64) montrent que l'ordre cristallin est perturbé principalement dans le plan (001) du film, alors que dans la direction hors plan la continuité des colonnes atomiques est assurée. Si l'on y ajoute l'observation des phénomènes de quantification des périodes de l'ODS dans l'épaisseur et l'absence

de domaines en  $\vec{Q}$ , l'on peut conclure que les domaines doivent s'étendre dans la direction hors plan sur toute l'épaisseur du film, c'est-à-dire plutôt 200 nm que 18 nm. La largeur du domaine dans le plan s'en trouve réduite à environ 5.6 nm. Il est très intéressant de remarquer que cette largeur estimée est du même ordre de grandeur que la distance inter-dislocations mesurée à l'interface Cr/MgO (qui est de 4.5 nm environ, voir page 64).

L'on peut donc postuler que ce film mince comporte des domaines cohérents de spin (domaine d'activation thermique) beaucoup plus petits que ceux présents dans le Cr volumique, dont la taille est limitée dans la direction hors plan par l'épaisseur du film, et dans le plan du film par le réseau de dislocations d'interface. Ces domaines très anisotropes (à cause de l'anisotropie de la qualité cristalline des films minces), correspondent aux colonnes observées en Figure 8.3b, page 64), entre les dislocations. Les dislocations coin peuvent accommoder un changement d'orientation de la polarisation ou un éventuel changement de phase de l'onde de densité de spin.

L'évolution plus progressive de la réorientation des domaines de polarisation observée dans notre film mince provient donc de la perte de périodicité du réseau dans le plan (présence de défauts d'interface), et de la taille finie du système pour la direction hors plan. Cependant, ces défauts ne font pas que réduire la taille des domaines cohérents de polarisation, mais peuvent aussi agir comme centres de blocage de moments magnétiques.

### 10.3.2 Effet des contraintes

Nous allons examiner comment l'existence de contraintes résiduelles dans nos films peut expliquer les deux phénomènes qui sortent du cadre du modèle d'activation thermique, à savoir l'hystérèse en champ, et la différence de comportement à 200K après montée sous champ.

#### Sources d'anisotropie locale dans le film mince de Cr

L'hypothèse de couplage magnétostrictif entre des domaines de polarisation peut être écartée comme explication de l'hystérèse en champ, car celle-ci est absente à 200 K. Nous allons donc chercher les causes de cette irréversibilité dans l'existence de contraintes résiduelles inhomogènes. Les contraintes macroscopiques mesurées en rayons X (*cf* section 8.2.2) sont en effet isotropes dans le plan pour les directions [100] et [010] et ne peuvent donc pas influencer le retournement de domaines. Dans cet échantillon étudié par des mesures de transport dans la section 8.3.1, les contraintes inhomogènes ont été évaluées, par l'élargissement de la transition de Néel, à 0.2 GPa. Une des sources de déformation et de contraintes inhomogènes est le réseau de dislocations d'interface identifié dans la section 8.2.1.

Une dislocation coin crée un champ de déformation et de contrainte local (qui décroît en  $1/r$ ), rappelé en Figure 10.6 pour une dislocation formant un plan supplémentaire normal à  $x$ . La contrainte hydrostatique peut atteindre 2.4 GPa à 2 nm du coeur de la dislocation, et décroît à 0.48 GPa à 10 nm (Figure 10.7) [59]. On remarque notamment une brisure de symétrie entre les directions dans le plan  $x$  et  $y$  : la contrainte  $\sigma_{11}$  selon  $x$ , direction normale au plan supplémentaire, est plus faible que la contrainte  $\sigma_{22}$  selon  $y$  quelques soient les coordonnées dans le Cr par rapport au coeur de la dislocation. La situation sera inversée pour une dislocation dont le plan supplémentaire est normal à  $y$ . On en tire un terme supplémentaire d'énergie magnétoélastique locale, de même symétrie que l'énergie magnétique provenant du champ ( $\theta$  est ici l'orientation du moment par rapport à l'axe [100]) :

$$E(\vec{r}) = JS^2(\sigma_{11}(\vec{r}) - \sigma_{22}(\vec{r})) \cos^2(\theta) \quad (10.9)$$

Composantes de déformation et de contrainte induites par une dislocation de type coin  
 $C = b/[4\pi(1 - \nu)]$  et  $D = 2\mu C$ .

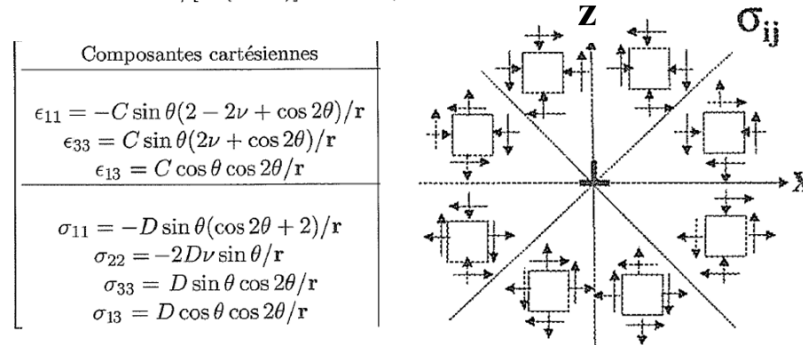


FIGURE 10.6 – Champ de déformation et de contrainte créé par une dislocation coin, avec  $r$  et  $\theta$  les coordonnées par rapport au coeur de la dislocation,  $\lambda$  et  $\mu$  les coefficients de Lamé,  $\nu$  le module du Poisson et  $b$  la norme du vecteur de Bürgers de la dislocation [123].

où  $J$  est un coefficient de couplage magnétoélastique positif [37, 38] (voir section 2.3.2), et  $S$  est l'amplitude du moment local. Cela correspond, en analogie avec le modèle de Pink *et al.* décrit précédemment, à un champ magnétique effectif local, qui favorise une direction de polarisation locale [39]. On obtient donc une énergie d'anisotropie locale liée aux dislocations, dont on a donné ici un aperçu (très simplifié, car il faudrait prendre en compte l'interaction entre dislocations comme effectué par Williams *et al.* [124]). Du fait de la décroissance en  $1/r$  des contraintes, les centres de blocage des moments se situent au plus près des dislocations, où la contrainte est maximale. Entre ces zones de forte anisotropie, à distance suffisante des dislocations, se trouvent des blocs de spin plus libres de se retourner sous champ par activation thermique.

Il subsiste la question de savoir si cette anisotropie locale aux interfaces peut dicter la polarisation sur toute l'épaisseur. Un autre effet des contraintes uniaxiales est de décaler la température de Néel, qui est augmentée pour une expansion dans la direction de modulation de l'ODS (la direction  $z$  dans notre cas). Cet effet peut être localement très important (il provoque l'élargissement de la transition constaté en transport 8.3.1) [124]. Il apparaît selon la Figure 10.6 que les zones près de l'interface connaissent une expansion selon la direction hors plan, il est donc possible qu'à la transition de Néel, les domaines magnétiques (de polarisation) nucléent au niveau de l'interface, avant de s'étendre dans l'épaisseur du film. Si la cohérence et l'orientation de l'ODS est conservée selon la direction hors plan du film (de bonne qualité cristalline), un domaine de polarisation dicté par la contrainte locale d'une dislocation d'interface s'étend jusqu'à la surface du film de Cr. Cela pourrait aussi expliquer la légère dissymétrie constatée à champ nul à 150 K, qui proviendrait de l'orientation des marches atomiques du substrat de MgO ("miscut" du substrat).

## Description phénoménologique du retournement dans une couche mince contrainte

Pendant la première mesure à 150 K, le champ intense appliqué permet non seulement de retourner la polarisation de zones éloignées des centres de blocage formés par les dislocations, mais aussi des moments en interaction plus forte avec ces centres de blocage. Un certain nombre de moments plus liés aux centres de blocages restent dans leur état primitif à haut

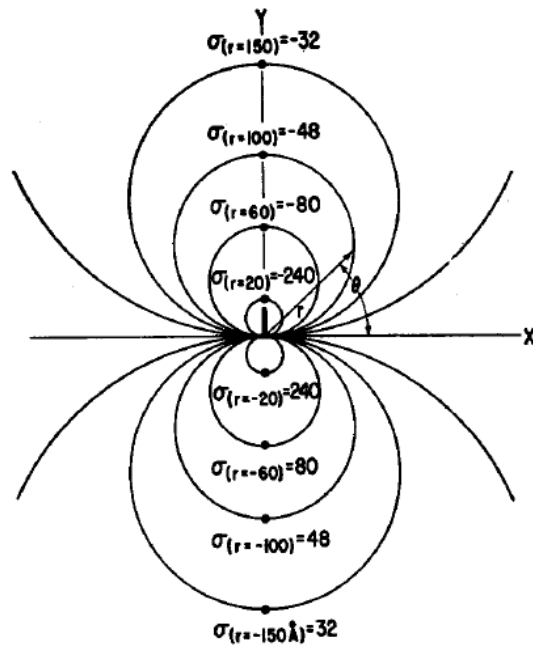


FIGURE 10.7 – Schéma d'une dislocation coin d'interface et contrainte hydrostatique autour de cette dislocation (contrainte donnée en unités de  $\text{MPa} \times 10$  et distances en  $\text{\AA}$ ) [59]

champ (formant notamment les 15% restants de domaines défavorisés par le champ sous 135 kOe). Pendant la descente en champ, lorsque l'énergie magnétique fournie par le champ ne suffit plus à contrebalancer l'orientation préférentielle induite par la contrainte locale (les centres de blocage), les domaines de polarisation se retournent et rejoignent leur configuration d'équilibre en accord avec la distribution de contraintes inhomogènes dans l'échantillon. On revient donc à champ nul au même pourcentage de domaines de polarisation selon  $[010]$  qu'avant l'application du champ.

L'hystérèse en champ provient du retournement par le champ de moments en assez forte interaction avec les centres de blocage. La force de rappel exercée sur les domaines de polarisation par les centres de blocage est donc plus faible lors de la descente en champ que lors de la montée. Des champs plus faibles à la descente qu'à la montée suffisent alors à contrebalancer l'anisotropie uniaxiale provenant des centres de blocage, affaiblis.

### Durcissement magnétique

La montée en température sous 135 kOe permet de mettre en évidence un phénomène de durcissement magnétique des domaines (quelque peu similaire à celui évoqué par Steinitz *et al.* [35]). Ce chauffage permet de bloquer dans la configuration favorisée par le champ, à 200 K, environ 7% du volume de l'échantillon, qui reste dans cette configuration même après retrait du champ magnétique, ce qui donne alors un pourcentage de domaines  $\vec{S} \parallel \vec{H}$  à champ nul de 35% au lieu de 42% à 150 K. Ainsi l'énergie thermique a dû jouer un rôle pour le durcissement des domaines puisqu'à 150 K, l'application du champ seul redonnant la même distribution de domaines après retrait du champ (42% de domaines avec  $\vec{S} \parallel [010]$ ).

Une différence frappante avec l'évolution observée à 150 K est l'absence d'hystérèse en

champ : cela peut se comprendre par le fait que les moments initialement partiellement bloqués par les contraintes et responsables de l'hystérèse ont pu être retournés et ancrés dans l'orientation favorisée par le champ sous le champ maximal de 135 kOe. Ainsi, le paysage en énergie à la montée et à la descente en champ, pour les domaines de polarisation "libres", est le même. En outre, à cette deuxième application du champ maximal, on parvient à un pourcentage sous champ de domaines défavorisés par le champ de 10% plus faible qu'à 150 K. L'échantillon s'approche d'une phase mono- $\vec{S}$  (et il est déjà mono- $\vec{Q}$ ) sous champ.

## 10.4 Conclusion

Pour notre couche mince de 200 nm de Cr, nous avons montré qu'il est possible, de même que pour le Cr volumique, de réorienter la polarisation d'une ODS transverse en appliquant un champ magnétique parallèlement à sa direction de polarisation. Cela va à l'encontre de résultats reportés précédemment, mais dans lesquels des champs plus faibles sont appliqués (40 kOe et 75 kOe), sur des films comportant plus de défauts (puisqu'ils comportent une phase commensurable contrairement au nôtre)[49, 60].

Un modèle d'activation thermique rend bien compte de la croissance des domaines de polarisation perpendiculaire au champ au détriment de ceux à polarisation parallèle au champ. Cependant, le retournement des domaines de polarisation défavorisés par le champ est beaucoup plus difficile et progressif dans notre couche mince : il n'est encore que partiel sous 135 kOe de champ alors qu'il est complet sous 20 kOe dans le Cr volumique. Cela tiendrait à une taille de domaine de moments cohérents beaucoup plus faible dans notre film mince (taille latérale divisée par 10), et à l'existence de centres de blocage des moments (ce qui conditionne la faible dimension des domaines dans le plan). Il s'agit donc là d'une conséquence de la taille finie du système (étendue des domaines dans l'épaisseur), et de la moindre qualité cristalline inhérente aux films minces (*cf* partie 3). Les dislocations d'interface sont à l'origine de ces centres de blocage, en créant un champ d'anisotropie local pour les moments voisins, par effet magnétostrictif. Ce phénomène de blocage de moments sur des défauts explique l'évolution et l'hystérèse en champ observés à 150 K et un phénomène de durcissement magnétique explique l'évolution constatée à 200 K.

L'intérêt des films minces pour ce problème est que l'on dispose de degrés de liberté supplémentaires : il est possible d'influer sur la réponse en champ magnétique de l'échantillon en changeant la densité de centres de blocage ou le taux de moments bloqués par rapport aux moments libres. En effet, la densité de dislocation d'interface peut être modifiée en insérant une couche tampon épaisse (d'or par exemple) pour assimiler le désaccord paramétrique entre le substrat de MgO et le chrome et fournir un désaccord de paramètre de maille beaucoup plus faible entre l'or et le chrome (0.015%). Alternativement, employer un autre type de substrat avec un désaccord paramétrique plus élevé ou plus faible permettrait également de moduler la quantité de centres de blocage. En outre, en faisant croître des couches plus épaisses, les zones de moments bloqués (aux interfaces) constitueront une portion volumique plus faible, à condition qu'on ne crée pas de défauts additionnels dans le volume de la couche.

Une piste alternative pour obtenir un échantillon mono- $\vec{S}$  et mono- $\vec{Q}$  serait d'exploiter l'importance de l'anisotropie locale à l'interface pour l'orientation de la polarisation, en déposant une couche assez mince de Cr sur un substrat comportant une densité de marches atomiques élevée (due à un fort "miscut").

La réorientation de la polarisation nécessitera cependant toujours des champs intenses,

ce qui montre la faiblesse de l'énergie magnétique provenant d'un champ par rapport aux énergies élastiques et magnétoélastiques en jeu dans ces films minces. Ainsi, en considérant les champs intenses déjà nécessaires pour obtenir un monocristal mono- $\vec{Q}$  par refroidissement sous champ (*cf* sous-partie 2.2.1), il paraît peu probable d'obtenir cet effet dans un film mince à des champs raisonnables. Au contraire, les contraintes résiduelles fortes dans les films minces rendent très facile l'obtention d'un cristal mono- $\vec{Q}$  par refroidissement sous pression, comme nous l'allons montrer au chapitre suivant.

# Chapitre 11

## Le Cr sous contraintes

Nous avons examiné la possibilité de contrôler l'anisotropie magnétique de la phase d'ODS par les conditions de recuit de nos couches minces. Pour cela, nous avons caractérisé structurellement et magnétiquement 5 échantillons déposés dans les mêmes conditions de dépôt mais recuit à des températures différentes : non recuit, recuit à 450°C, 500°C, 650°C et 800°C<sup>1</sup>, pendant des durées de recuit analogues.

### 11.1 Effet de la température de recuit sur les propriétés structurales

Les couches d'épaisseurs comprises entre 150 et 200 nm ont été mesurées par diffraction de rayons X à température ambiante, afin d'en déduire l'influence de la température de recuit sur les caractéristiques structurales du film (contraintes, distorsion tétragonale, mosaïcité...), selon le protocole décrit dans la section 5.2. Des mesures de transport en température permettent de caractériser également la qualité électronique des films (par l'estimation du RRR, voir section 6.4), ainsi que les contraintes inhomogènes présentes.

#### 11.1.1 Amélioration des qualités cristallines des couches

##### Mesures de diffraction X à température ambiante

Une première constatation est l'amélioration de la qualité cristalline de la couche avec l'augmentation de la température de recuit. Comme en atteste la Figure 11.1b, la largeur en  $\omega$  de la raie 002 (qui donne la mosaïcité du réseau) et sa largeur en  $2\theta$  (caractéristique de la longueur de cohérence du réseau) diminuent conjointement avec la température de recuit. Ils atteignent une valeur seuil entre 650°C et 800°C de 0.2° pour la mosaïcité et de 0.19° pour la largeur en  $2\theta$ , signe que le recuit n'apporte pas d'amélioration considérable de la cristallinité du réseau au-dessus de ces températures de recuit. Une température de recuit haute permet d'activer thermiquement la réorganisation du réseau grâce à l'élimination par diffusion atomique de défauts cristallins dans la couche, ou grâce à la relaxation des dislocations en surface sous forme de marches atomiques. La qualité cristalline dans la direction hors plan du réseau s'en trouve donc notablement améliorée, et dans la direction dans le plan, il se forme

1. Ces températures correspondent à un réglage de la puissance de chauffage et non à une mesure directe de la température de l'échantillon qui dépend néanmoins linéairement de cette dernière.

un réseau de dislocations d'interface afin d'assimiler le désaccord paramétrique de la couche avec le substrat.

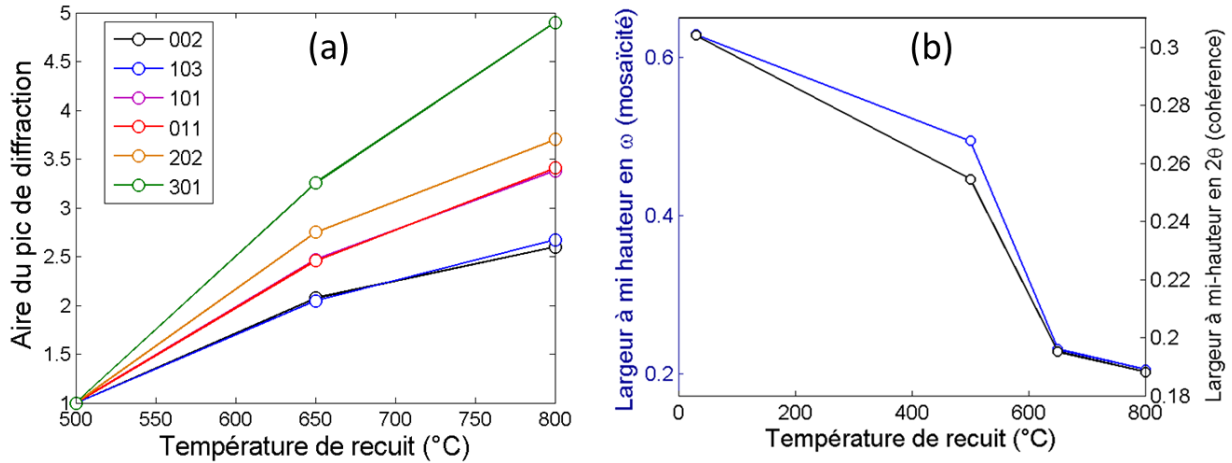


FIGURE 11.1 – Influence de la température de recuit sur a) l'aire des pics de diffraction du Cr b) les largeurs à mi-hauteur du pic 002 du Cr selon  $\omega$  et  $2\theta$ .

La Figure 11.1a montre qu'une croissance significative de l'aire des pics structuraux est observée en augmentant la température de recuit de 500°C à 800°C (dans les mêmes configurations de mesure et pour des épaisseurs de couches égales), celle-ci étant par ailleurs d'autant plus marquée que la raie considérée est proche du plan (001) du film mince et éloignée de la normale. La cohérence du réseau dans le plan s'améliore donc également grâce au recuit, bien plus que celle hors plan car elle peut excéder l'épaisseur de la couche, 200 nm, valeur limite pour la longueur de cohérence normale au plan du film. Ainsi, même si près de l'interface, la cohérence dans le plan est faible à cause du réseau de dislocations d'interface, à bonne distance de l'interface, cette cohérence est considérablement renforcée. Il semble même que pour celle-ci, une augmentation de la température de recuit au-dessus de 800°C permettrait une amélioration encore substantielle de la qualité cristalline de la couche.

### Mesures de transport en température

Des mesures de résistivité en fonction de la température permettent d'obtenir une mesure de la qualité électronique de la couche pour le transport électronique dans le plan, par le coefficient RRR dont l'évolution avec la température de recuit est représentée en Figure 11.2a. Celui-ci varie de manière analogue à la largeur à mi-hauteur du pic structural 002, montrant une nette amélioration à partir de 650°C. A 800°C, des couches d'une qualité supérieure à toutes les autres couches minces reportées dans la littérature [45, 46, 82, 100], sont obtenues.

On peut également extraire à partir des données de transport mesurées pour les échantillons recuits (450°C, 500°C, 650°C et 800°C) la température de Néel et son élargissement en température. Une mesure de la contrainte inhomogène en est déduite, selon le rapport de proportionnalité  $\Delta T_N/dP=51\text{ K/GPa}$ , et est représentée en même temps que l'élargissement de la transition dans la Figure 11.2b. La largeur de la transition et les contraintes inhomogènes diminuent fortement à 650°C puis plus faiblement pour une température de recuit plus élevée (les contraintes inhomogènes restent plus faibles que la pression équivalente comme nous le verrons en Figure 11.4). Une forte corrélation (coefficient de corrélation de 0.992) existe entre



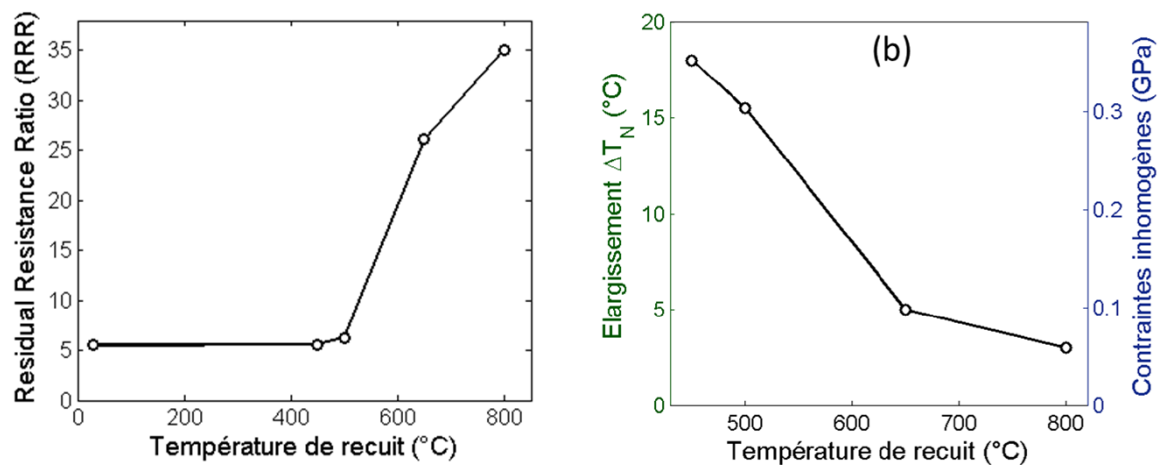


FIGURE 11.2 – Evolution avec la température de recuit du RRR a) et de l'élargissement thermique de  $T_N$  b), conséquence de la présence de contraintes inhomogènes.

l'inverse du RRR et la largeur de la transition magnétique. Tous deux ont la même origine : les déformations inhomogènes et défauts de la couche (à l'origine d'une mosaïcité plus élevée) occasionnent une distribution de température de transitions magnétiques mais constituent aussi des centres diffuseurs pour le transport électrique à basse température.

Les effets de la température de recuit sont donc une amélioration globale du réseau cristallin de la couche, et à cet égard, un recuit à température maximale paraît optimal. Néanmoins, c'est sans considérer le deuxième effet du recuit, qui est le refroidissement subséquent sous contrainte épitaxiale.

### 11.1.2 Effet du refroidissement sous contrainte

#### Caractéristiques d'une couche non recuite

Pour une couche non recuite (point à 30°C sur les courbes), la maille cristalline du Cr dans le plan est partiellement contrainte par le réseau du substrat, et le paramètre de maille dans le plan prend une valeur intermédiaire entre le paramètre de maille du Cr volumique et celui du MgO. En conséquence, le réseau est contracté dans la direction hors plan (paramètre hors plan inférieur au paramètre volumique) et la distorsion tétragonale de la maille est fortement négative (-0.48%). Le paramètre moyen (donnant le volume de la maille) est supérieur au paramètre volumique du Cr, ce qui traduit un gonflement de la maille. Ces déformations à grande échelle proviennent de l'étirement du réseau à l'interface provoqué par l'épitaxie sur le substrat mais aussi de la présence de défauts locaux dans la couche. A ces déformations sont associées une forte contrainte dans le plan, de 1.4 GPa (induite par le substrat) et une contrainte hors plan (qui pourrait être liée au processus de dépôt<sup>2</sup>), produisant une forte pression équivalente.

2. De même que les paramètres de croissance peuvent induire une contrainte soit tensile soit contractile dans des films déposés par pulvérisation cathodique [55]

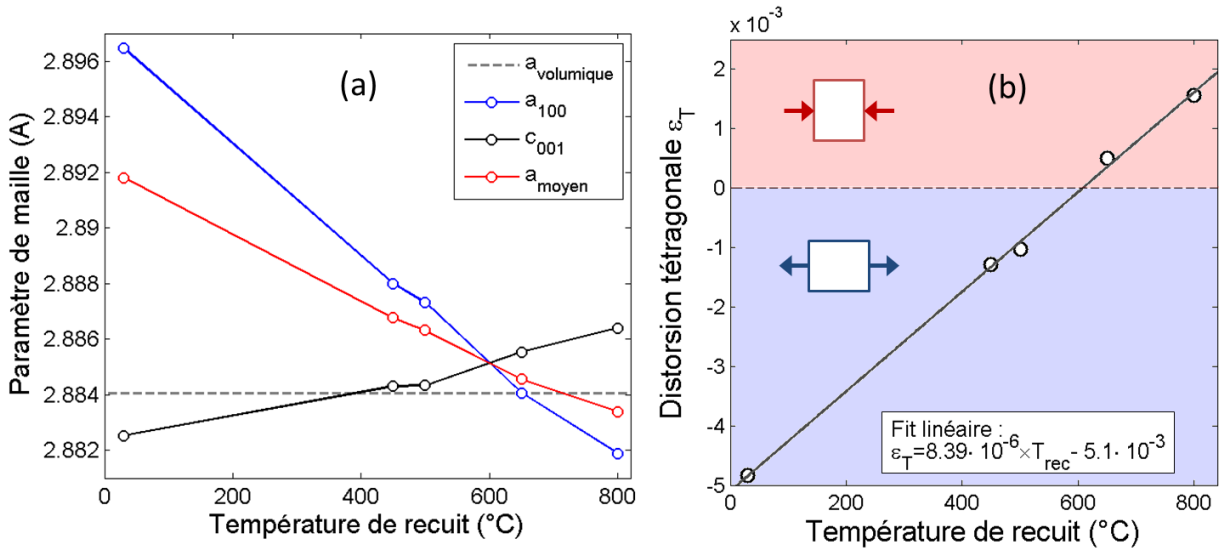


FIGURE 11.3 – Influence de la température de recuit sur les paramètres de maille a) et la distorsion tétragonale b) mesurés à température ambiante.

### Contraintes dans les couches recuites

Si l'on attendait un effet du seul recuit sur les paramètres de maille et contraintes (représentés en Figure 11.3 et 11.4), les paramètres de maille devraient tendre vers leur valeur volumique et les contraintes (et la pression équivalente) devenir de plus en plus faibles en valeur absolue avec l'augmentation de la température de recuit. C'est effectivement le cas jusqu'à environ 700°C et l'effet de la température de recuit peut alors s'expliquer par la baisse de la densité de défauts (lacunes, atomes interstitiels, dislocations) qui entraîne une diminution du gonflement de la maille. En outre, on constate également que la contrainte anormale hors plan  $\sigma_{zz}$  observée en Figure 11.4a est liée au dépôt de la couche (puisque maximale dans la couche non recuite) et peut être partiellement éliminée en augmentant la température de recuit jusqu'à 500°C (elle stagne cependant pour les températures de recuit plus élevées). Cela est cohérent avec les mesures de contraintes faites en température, qui montrent que celle-ci reste constante (Figure 8.4b, page 66).

Néanmoins, au-dessus de 700°C, le réseau se contracte par rapport au réseau volumique (le paramètre moyen du réseau  $a_{\text{moyen}}$  est inférieur au paramètre volumique), les contraintes et la distorsion tétragonale changent de signe et augmentent en valeur absolue, en désaccord avec un effet unique du recuit (Figures 11.3 et 11.4b). Cela provient, comme déjà mentionné dans la section 8.2.3 du refroidissement après le recuit. En effet, pendant cette descente en température jusqu'à la température ambiante, la déformation thermique de la couche de Cr dans le plan est imposée par celle du substrat, plus épais. Or la déformation thermique du MgO est plus élevée que celle du Cr, comme le montre la Figure 11.5. La contraction du réseau dans le plan occasionnée par cette descente en température est donc plus élevée que celle qu'aurait subie un monocristal volumique de Cr. Cela engendre dans la couche une contrainte dans le plan négative (en contraction) et une distorsion tétragonale positive qui s'intensifient pendant la descente en température (comme le montraient les Figures 8.4b et 8.5, page 66).

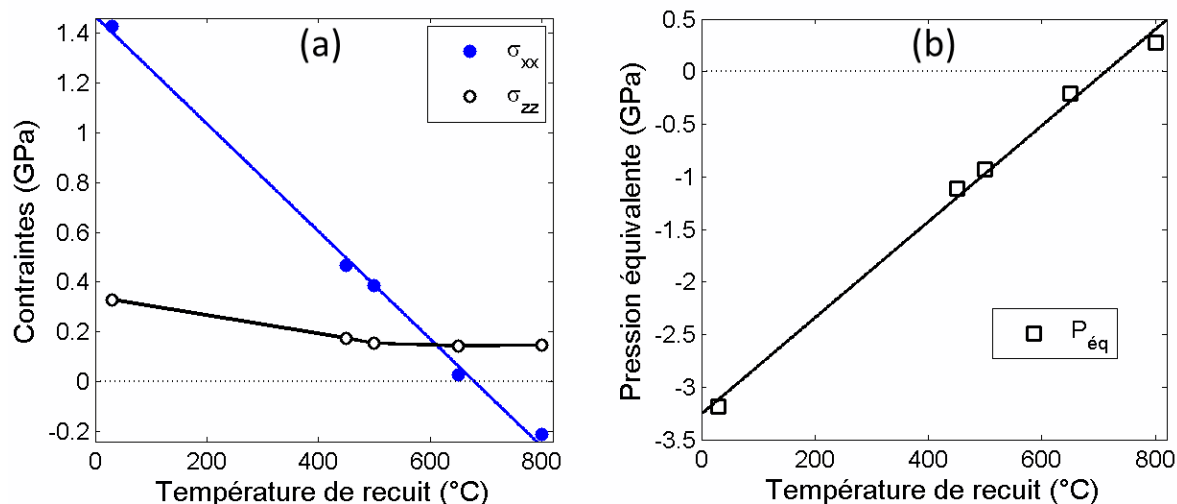


FIGURE 11.4 – Evolution des contraintes dans le plan et hors plan a) et de la pression équivalente b) (à température ambiante) avec la température de recuit des couches

De plus, comme elle dépend de la descente en température effectuée, cette contrainte dans le plan sera d'autant plus forte et négative à température ambiante que le refroidissement s'est effectué d'une température de recuit plus élevée. Les paramètres de maille et contraintes mesurés à température ambiante proviennent donc de l'effet cumulé de baisse des déformations et contraintes induit par le recuit à haute température, et de l'apport d'une contrainte dans le plan en tension (qui provoque une diminution du volume de la maille) favorisé par un refroidissement de la couche d'une température de recuit élevée.

### Contrôler les contraintes et la distorsion tétragonale par la température de recuit

Nous avons donc montré qu'il est possible, grâce à la température de recuit de la couche après croissance, de choisir la contrainte dans le plan à température ambiante et la distorsion tétragonale associée. On peut par exemple chercher à minimiser (en valeur absolue) les contraintes dans le plan, il suffit alors de choisir une température de recuit de la couche de Cr de 670 °C environ ; ou chercher à minimiser la distorsion tétragonale (et se rapprocher d'un réseau cubique), en choisissant une température de recuit de 610 °C. De part et d'autre de ces valeurs intermédiaires, des états de contrainte et des distorsion bien définis peuvent être obtenues par simple choix de la température de recuit. Il est par ailleurs particulièrement intéressant de contrôler la déformation de la couche à température ambiante, car la transition de Néel s'effectue typiquement à ses abords, et que dans le Cr volumique (comme nous l'avons rappelé en section 2.3.2) l'état de contrainte à la température de transition dicte l'anisotropie de la phase antiferromagnétique. Nous allons le prouver pour nos films dans la section suivante.

### Limitations de la méthode

Ces caractéristiques fonctionnent convenablement pour des films de Cr d'épaisseur typiques entre 100 et 200 nm déposés sur les mêmes substrats de MgO (la planéité de sa surface peut influencer sur la qualité de la couche) dans le même bâti ultravide, avec les mêmes para-

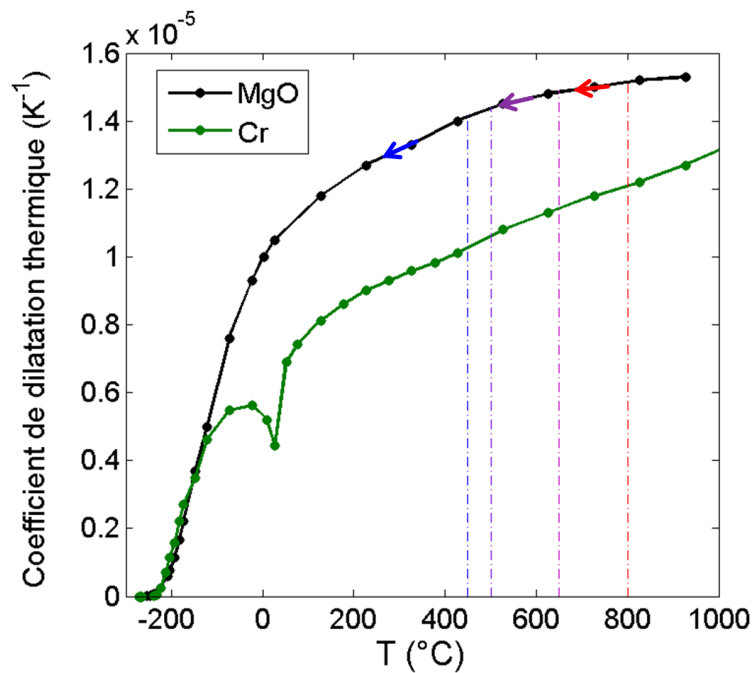


FIGURE 11.5 – Comparaison des coefficients de dilatation thermique linéaire du Cr et du MgO et évolution en température. Les traits en pointillés de différentes couleurs indiquent les températures de recuit étudiées et les flèches schématisent la déformation thermique adoptée pendant le refroidissement.

mètres de croissance, et sur les mêmes porte-échantillons (dont la qualité du contact thermique a une forte influence sur la température de recuit effective du film).

Un désavantage d'une faible température de recuit est la perte de qualité cristalline associée, démontrée en section précédente. La surface de la couche est également plus rugueuse, les clichés RHEED montrant des raies plus larges et d'intensité moins homogène qu'à forte température de recuit. Nous avons observé que pour une température de recuit de 450°C, cet effet peut être contrebalancé par une durée de recuit plus longue. Une légère diminution de la mosaïcité par rapport à celle mesurée pour des échantillons aux durées de recuit standard est également observée. En tout état de cause, sur cet échantillon recuit à 450°C, les largeurs de pics sont encore suffisamment faibles pour qu'il soit possible de l'étudier en diffraction de neutrons, comme nous allons le montrer dans la prochaine section.

## 11.2 Effet sur les propriétés magnétiques

Afin d'analyser les conséquences du choix de différentes températures de recuit et des différentes distorsions tétraгонаles obtenues, nous avons examiné par diffraction de neutrons trois échantillons différents parmi ceux présentés précédemment afin de déterminer leur phase magnétique. Il s'agit des échantillons recuit à 650°C, recuit à 450°C, ou non recuit, dont nous décrirons dans cette partie les structures en domaines magnétiques ainsi que les évolutions thermiques. Il est à noter que la mesure en température se fait en montant à partir de la température de mesure la plus faible, de 20 K.

### 11.2.1 Anisotropie des phases magnétiques

#### Couche recuite à 650°C

Les couches recuites à cette haute température sont les couches de référence dont nous avons préalablement décrit la phase magnétique dans la section 8.4. Il s'agit d'une onde de densité de spin incommensurable principalement transverse au-dessus de 80 K, mais également longitudinale en-dessous de cette température. Ces couches sont mono-domaines pour le vecteur de propagation orienté hors plan, et bi-domaines pour la polarisation (orientée selon [100] ou [010] en phase transverse). Aucune phase commensurable n'y est observée.

Au regard de la caractérisation structurale effectuée dans la partie précédente, il est intéressant de constater que l'orientation de la phase magnétique est en accord avec la distorsion de la maille structurale (d'après la description de la section 3.1.3) : le vecteur de propagation est orienté selon la direction la plus longue,  $c_{001}$ , et la polarisation selon les directions les plus courtes,  $a_{100}$  et  $a_{010}$ .

#### Couche recuite à 450°C

La couche recuite à plus faible température, 450°C, présente une faible distorsion tétraгонаle négative mais aussi une moins bonne qualité cristalline, comme décrit dans la section précédente. De ce fait, les pics structuraux et magnétiques sont d'intensité plus faible à épaisseur de couche égale, ce qui signale des tailles cohérentes de domaines plus petites. Les pics magnétiques sont donc plus difficiles à détecter par diffraction de neutrons pour cette couche. Pour la clarté du propos, nous montrerons donc les cartographies de l'espace réciproque sommées pour les différentes températures. Nous confirmerons ensuite la présence à chaque température des différents pics magnétiques par la mesure de l'évolution de leur intensité en fonction de la température.

Les cartographies en Figures 11.6 représentent des coupes respectivement selon les plans (001) et (010) du réseau réciproque près du nœud 100. On y identifie 2 paires de satellites magnétiques intenses,  $1 \pm \delta 00$  et  $1 \pm \delta 0$  le long des directions [100] et [010] dans le plan, *a priori* équivalentes. Une paire de satellites en  $10 \pm \delta$  le long de la direction [001], moins intenses, est également détectée sur les cartographies 11.6b et c. Les évolutions thermiques des intensités de ces pics, présentées en Figure 11.7 montrent que ces différents satellites sont présents à toutes températures. Aucun pic commensurable n'est observé comme le montre l'absence de pic 100 sur la cartographie 11.6a et de pic 001 sur la cartographie 11.6c<sup>3</sup>.

3. L'intensité présente au centre de la cartographie 11.6b est un artefact qui provient de l'intégration effectuée selon la direction [100] autour de  $K=0$  pour obtenir cette coupe (010) : La forte intensité des pics satellites  $1 \pm \delta 0$  voisins crée un intensité parasite.

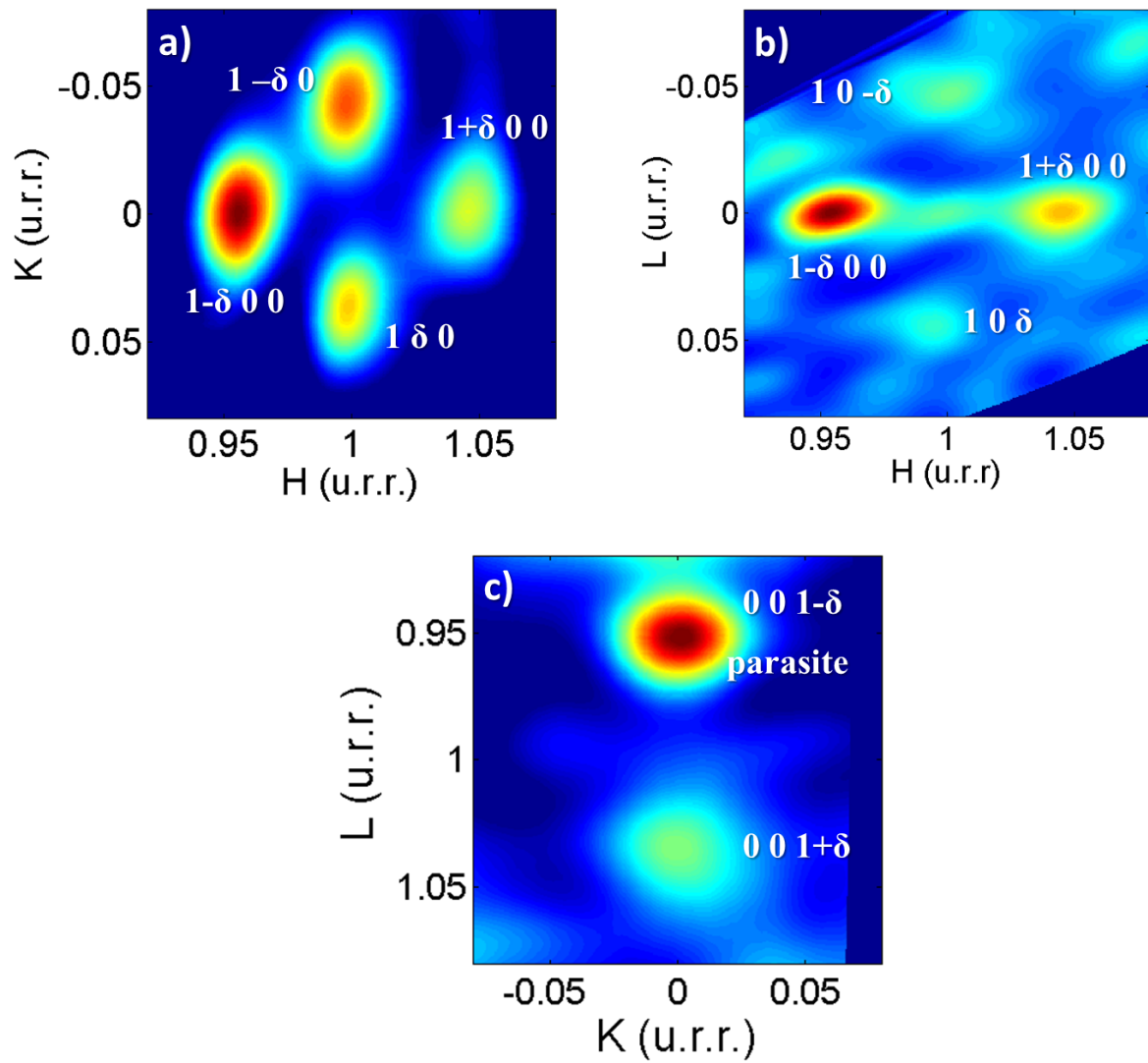


FIGURE 11.6 – Cartographies autour de la position 100 (coupes selon (010) et (001) en figure a) et b) et autour de la position 001 c) du réseau réciproque (somme sur toutes les températures de mesure) pour la couche recuite à 450°C.

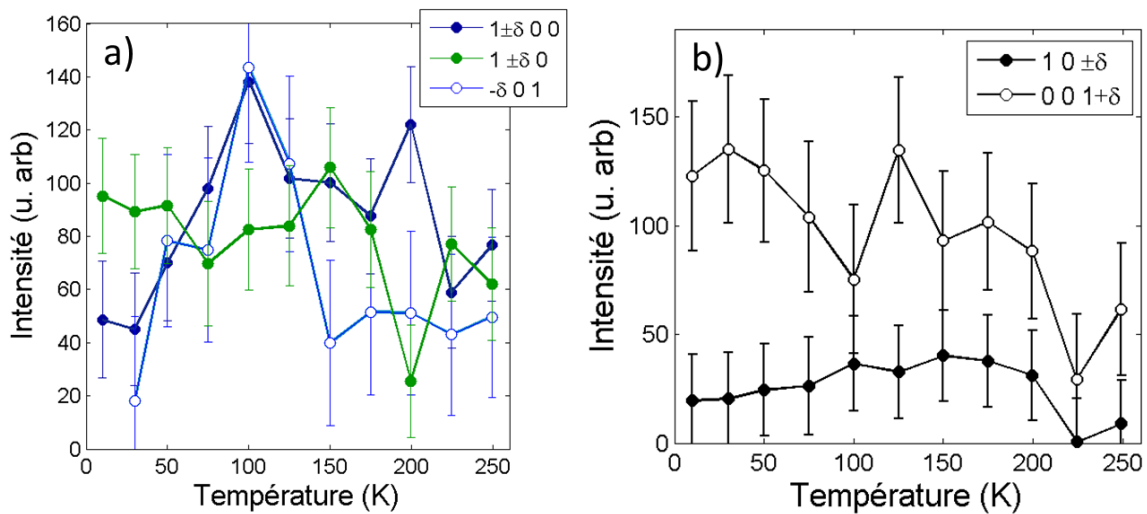


FIGURE 11.7 – Evolution thermique des pics magnétiques correspondant aux ODS se propageant dans le plan a) et hors plan b) dans l'échantillon recuit à 450°C.

Cet échantillon possède donc une phase AF modulée (ODS incommensurable) et est multi-domaine en  $\vec{Q}$ , le vecteur de propagation s'orientant préférentiellement dans le plan, mais aussi en moindre proportion dans la direction hors plan. Les évolutions thermiques des intensités des différents pics magnétiques, qui permettent d'évaluer le volume respectif de chaque phase magnétique, sont représentées en Figures 11.7. Pour les ondes de densité de spin se propageant dans le plan, jusqu'à 120 K, l'intensité analogue des pics  $1 \pm \delta 0 0$  et  $-\delta 0 1$  indique une coexistence de phases longitudinales et transverses. Vers 120 K, la décroissance du pic  $-\delta 0 1$  est la marque d'une transition de spin-flip partielle, et au-dessus de cette température, la polarisation est principalement orientée selon la direction hors plan [001]. Les ondes de densité de spin se propageant hors plan semblent exclusivement transverses (pics  $0 0 1 + \delta$  plus de deux fois plus intenses que les pics  $1 0 \pm \delta$ ), de polarisation dans le plan (001). La décroissance globale en température de l'intensité de ces satellites magnétiques qui se fait plus marquée vers 220 K indique que ces phases de vecteur de propagation hors plan possèdent une température de Néel plus faible que les phases de vecteur de propagation dans le plan, dont l'intensité des pics magnétiques décroît peu jusqu'à 250 K.

Nous pouvons à présent tenter de corréler la structure magnétique plus complexe de cet échantillon avec ces caractéristiques structurales. L'existence de phases d'ODS se propageant dans le plan et de polarisation hors plan est en accord avec la distorsion tétragonale de cet échantillon à température ambiante, inverse de celle de l'échantillon précédent (vecteur de propagation selon  $a_{[100]}$  ou  $a_{[010]}$ , directions les plus longues, et polarisation selon  $c_{[001]}$ , direction la plus courte). Par contre, l'existence d'une phase d'ODS avec  $\vec{Q}$  hors plan est *a priori* contradictoire avec la déformation de la couche, même si cette phase existe en plus faible proportion, et disparaît à plus basse température que les autres.

Cette phase peut provenir de l'anisotropie magnétique en surface, qui favorise une orientation des spins dans le plan, et donc un vecteur de propagation normal au plan en phase transverse. Néanmoins, pour un film de 150 nm, cet effet de surface devrait être assez faible

par rapport à l'énergie magnétoélastique. Pour les couches de 30 nm du superréseau (de la sous-partie 16.1.2), nous verrons que l'effet de l'anisotropie magnétique peut être important.

En fait, la distorsion tétragonale relevée pour nos couches minces est mesurée à température ambiante. Or la contrainte en contraction dans le plan due au substrat s'exerce non seulement pendant le refroidissement de la couche après le recuit à haute température, mais aussi pendant le refroidissement de la température ambiante à la première température de mesure, 20 K. Ainsi, comme nous l'avons vu dans la partie 11.1.2, pendant ce refroidissement, le réseau se contracte dans le plan, ce qui a pour conséquence de diminuer sa distorsion tétragonale (en valeur absolue) sur cet échantillon, et donc de le rapprocher structurellement de l'échantillon recuit à 650°C. Vue l'évolution thermique de la distorsion tétragonale rapportée pour la couche de référence (Figure 8.5, page 67), il est possible que celle de cet échantillon s'inverse à 20 K par rapport à sa valeur à température ambiante. Cela explique pourquoi des domaines de vecteurs de propagation orientés hors plan sont favorisés à basse température et possèdent une température de Néel plus faible (car ils sont déstabilisés par la déformation structurale à haute température). L'intensité légèrement plus faible des pics magnétiques de la phase se propageant dans le plan à très basse température pourrait provenir d'une plus faible taille de ces domaines, lorsqu'ils sont défavorisés par la déformation locale.

### Echantillon non recuit

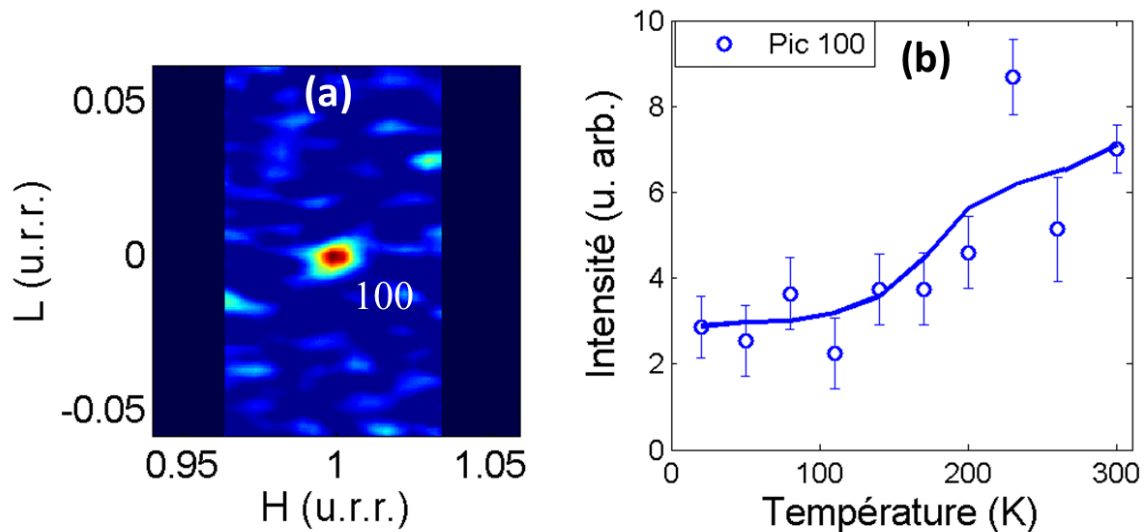


FIGURE 11.8 – a) Cartographie autour de la position 100 du réseau réciproque (somme sur toutes les températures de mesure) pour la couche non recuite. b) Evolution thermique du pic 100 pour l'échantillon non recuit.

L'étude par diffraction de neutrons de l'échantillon de Cr non recuit est rendue délicate par sa faible qualité cristalline. A partir de la somme des données prises à différentes températures autour de la position 100 du réseau réciproque, la cartographie 11.8a est néanmoins obtenue : un seul pic est observé, au niveau du nœud 100. Aucun pic magnétique n'est discernable autour de la position 001. On peut donc en déduire que cet échantillon comporte une phase AF commensurable, dont les spins sont préférentiellement orientés dans la direction



hors plan. Cette couche semble donc mono-domaine, de polarisation selon la normale au plan [001], mais il est possible que de petits domaines de spins dans le plan existent, produisant un pic magnétique trop faible pour être détecté dans nos mesures. Dans cet échantillon, la polarisation s'oriente donc selon la direction du réseau la plus petite (l'axe  $c$ ), de manière cohérente avec la minimisation de l'énergie magnétoélastique.

L'évolution thermique relevée pour ce pic montre une croissance en température, s'effectuant environ entre 180 K et 230 K. Elle peut être attribuée soit à une augmentation en température du moment magnétique AF, soit à l'élimination des petits domaines de polarisation dans le plan (de tailles trop petites par rapport à la longueur de cohérence), et à la croissance de domaines plus grands de polarisation hors plan (occupant tout l'échantillon). Nous rediscuterons cet effet particulier des couches non recuites dans le chapitre 18.

### Contrôle de l'anisotropie magnétique par les conditions de croissance

La Figure 11.9 récapitule les phases magnétiques majoritaires observées dans les trois couches non recuite, recuite à 450°C ou 650°C. D'après cette étude des phases magnétiques des différentes couches, le choix de la température de recuit et la distorsion tétragonale correspondante à température ambiante permettent bien de gouverner d'une part la phase magnétique du film : commensurable ou incommensurable, mais également l'anisotropie de sa polarisation et de sa direction de propagation, ainsi que sa nature mono- ou pluri-domaine. On obtient ainsi une polarisation majoritairement hors plan pour de faibles températures de recuit, et dans le plan pour les hautes températures de recuit. Il est aussi possible d'obtenir une forte anisotropie magnétique (ODS se propageant uniquement dans le plan ou hors plan) en recuisant soit à basse température, soit à haute température. Alternativement, on peut parvenir à une distribution équivalente des domaines en Q, comme dans un échantillon volumique non contraint, en recuisant l'échantillon à température intermédiaire.

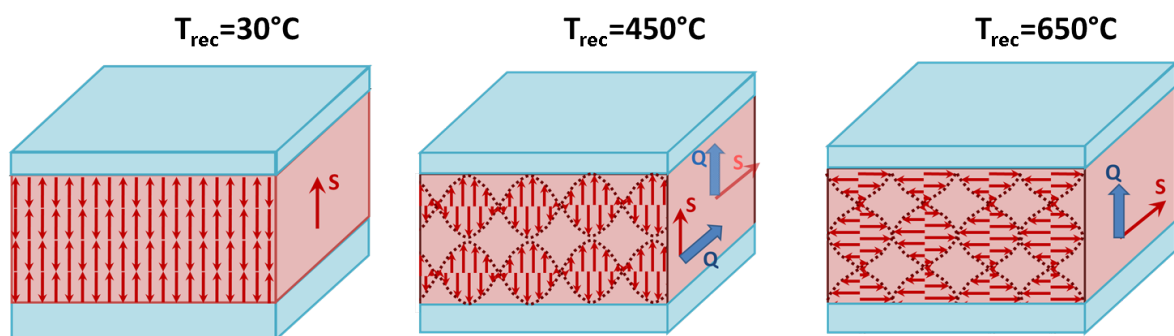


FIGURE 11.9 – Schéma des phases magnétiques observées dans les couches minces en fonction de leur température de recuit.

Cette étude étend donc les observations et calculs théoriques menés sur les monocristaux sous contrainte uniaxiale au cas des films minces sous contrainte bi-axiales (dans le plan) : la phase magnétique observée est (sans doute) entièrement cohérente avec l'état de déformation à basse température, et partiellement cohérente avec celui mesuré à température ambiante.

Nous avons donc démontré qu'il est possible de contrôler facilement l'anisotropie magnétique de films minces antiferromagnétiques, comme dans les cristaux volumiques, même si c'est ici de manière irréversible. Pour l'utilisation de films AF dans des dispositifs d'électro-

nique de spin, maîtriser l'anisotropie de l'ordre magnétique est un prérequis comme cela l'a été pour les films ferromagnétiques. De plus, la possibilité de moduler la force de cette anisotropie peut s'avérer intéressante pour l'étude de phénomènes de couplage dans des hétérostructures magnétiques. Nous aborderons ce sujet dans la partie V .

### 11.2.2 Mise en évidence de la quantification de l'ODS

Une application intéressante de notre nouvelle maîtrise de l'anisotropie magnétique est de vérifier expérimentalement si l'évolution du vecteur de propagation décrite dans la section 8.4.2 est bien la conséquence d'un phénomène de quantification, comme prévu par Osquiguil *et al.* [81].

L'évolution précise du vecteur de propagation (et de la période  $\Lambda=a/(1-Q)$ ) est obtenue par mesure par diffraction (par rayonnement synchrotron) des pics d'onde de densité de charge situés autour des pics structuraux. Les résultats obtenus pour les échantillons fortement recuits (à 650°C) ont déjà été rapportés dans la section 8.4.2 : le vecteur de propagation se stabilise à une valeur constante dès 180 K, légèrement plus élevée que la valeur volumique (Figure 11.10). Cet effet est attribué au blocage de la période de l'ODS par les surfaces et interfaces : à cause des conditions aux limites, un nombre entier de demi-périodes de l'ODS est fixé dans l'épaisseur de la couche et la période ne suit donc plus l'évolution thermique de la période du Cr volumique déterminée par le "nesting" de sa surface de Fermi. Ce phénomène étant lié aux conditions aux limites imposées pour une onde de densité de spin se propageant dans la direction normale au plan, on peut prévoir qu'il ne doit pas exister pour des ondes de densité de spin se propageant dans le plan.

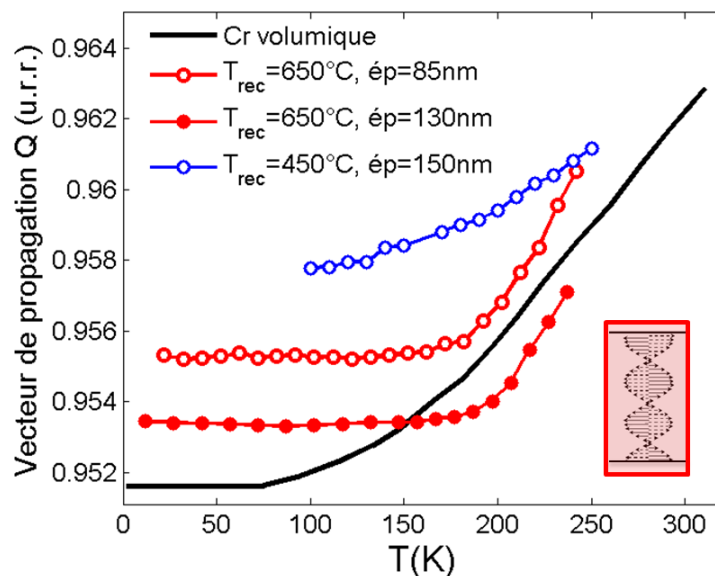


FIGURE 11.10 – Evolution en température du vecteur de propagation pour le Cr en monocristaux volumiques, en couches minces recuites à haute température (650°C) ou basse température (450°C).

La mesure du vecteur de propagation de l'ODC dans le plan pour l'échantillon recuit à 450°C montre en effet un comportement différent : Q ne semble pas se stabiliser, y compris

jusqu'à une température de 100K (voir Figure 11.10). Malgré la plus forte épaisseur de ce film (150 nm), cette évolution différente n'en est pas la conséquence puisque le même plateau de  $Q$  en température est observé pour les films recuits à 650°C, de 80 ou 130 nm. La valeur plus élevée du vecteur de propagation mesurée dans cet échantillon peut être la conséquence du gonflement de la maille (qui entraîne une augmentation de  $Q$ , vers la commensurabilité). Cette évolution en température de  $Q$  est plus proche de l'évolution rapportée pour le Cr volumique que de celle du Cr en couche mince recuit à 650°C, et traduit donc l'absence d'effet de blocage de l'ODS à basse température pour cette orientation dans le plan de l'ODS.

La possibilité de faire croître des films de différentes anisotropies magnétiques nous a donc permis de vérifier que le plateau de l'évolution de la période observé à basse température est bien la conséquence d'un effet de taille finie, lorsque l'ODS se propage dans la direction de l'épaisseur finie du film mince. Ce phénomène de quantification de l'ODS dans le film (nombre de périodes entières dans son épaisseur) n'est donc présent que pour une orientation hors plan de l'ODS (voir schéma 11.9).

# Chapitre 12

## Le Cr dopé

Un autre domaine intéressant portant sur le Cr volumique est l'étude des alliages de Cr (à faible concentration en dopants), sur lesquels Fawcett *et al.* ont aussi fourni un article de revue exhaustif [125]. Nous rappellerons quelques-uns des résultats obtenus sur ces matériaux et nous concentrerons sur le cas, original, du CrFe. Nous mettrons ensuite en perspective ces connaissances accumulées sur le CrFe volumique avec nos travaux sur le CrFe en couche mince.

### 12.1 Etat de l'art sur les alliages de Cr

#### 12.1.1 Caractéristiques générales des alliages

Comme nous l'avons rappelé dans la partie 1.2 le magnétisme du Cr est intimement lié aux propriétés de sa surface de Fermi, et en particulier à la géométrie de l'octaèdre d'électrons et de celui de trous. La position du niveau de Fermi dans la structure de bande, fixée par le nombre d'électrons de valence par atome (6 pour le Cr) détermine la taille respective de ces poches électroniques, et par conséquent, la nature de la phase magnétique (commensurable ou incommensurable).

#### Modèle de bandes rigides

Dans un modèle de bandes rigides (où la structure de bande n'est pas perturbée par le dopage), l'introduction dans la matrice de Cr d'éléments d'alliage comportant un nombre d'électrons de valence différent permet de modifier le nombre d'électrons par atome, et ainsi la position du niveau de Fermi dans la structure de bande.

Ainsi, en introduisant des métaux de transition des 7<sup>ème</sup>, 8<sup>ème</sup> ou 9<sup>ème</sup> colonnes de la classification périodique (Mn, Fe, Co par exemple) qui possèdent un nombre d'électrons de valence supérieur au Cr, on accroît la concentration électronique, décale le niveau de Fermi vers les plus grandes énergies et augmente ainsi progressivement la taille de l'octaèdre d'électrons par rapport à l'octaèdre de trous. Cela provoque donc une augmentation du vecteur de nesting pour l'ODS incommensurable (donc une augmentation de la période) avec la concentration en dopant, jusqu'à ce que le matériau transite vers une phase commensurable. Cette augmentation de la concentration électronique a par ailleurs pour conséquence une augmentation du moment magnétique et de la température de Néel avec la concentration en dopants.

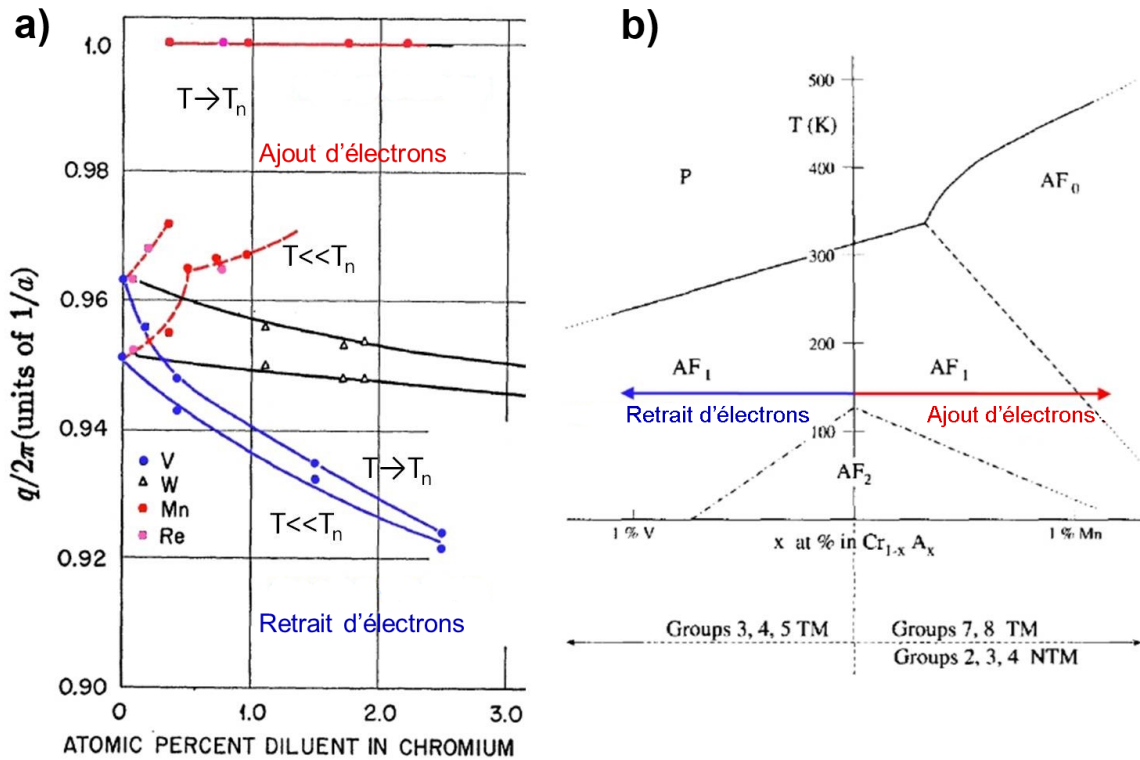


FIGURE 12.1 – a) Evolution du vecteur de propagation en fonction du taux d'élément d'alliage inclus dans la base de Cr, juste en dessous de  $T_N$  ou à basse température. b) Diagramme de phase schématique pour les alliages de Cr, et particulièrement pour les alliages CrV et CrMn (P est la phase paramagnétique,  $AF_0$  la phase commensurable,  $AF_1$  la phase d'ODS incommensurable transverse et  $AF_2$  longitudinale). D'après Fawcett *et al.* [125]

A l'inverse, si l'on introduit comme dopants des métaux de transition des 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> ou 5<sup>ème</sup> colonnes (V, Ti, Nb par exemple), la baisse du niveau de Fermi stabilise davantage une ODS incommensurable, le vecteur de nesting diminuant avec la concentration en dopants. Outre la période de l'ODS, la température de Néel et le moment magnétique doivent décroître avec la concentration en dopants.

Ce modèle de bandes rigides, valable pour les faibles concentrations en éléments d'alliage, fonctionne bien pour les alliages de CrV et CrMn, et prédit notamment pour ces deux dopants une évolution égale et opposée de  $T_N$  et du vecteur de propagation  $Q$  avec la concentration en dopant. Les Figures 12.1 illustrent cette évolution et le diagramme de phase déduit de la description précédente. Néanmoins, pour les autres alliages, le diagramme de phase diffère de ce diagramme modèle et des mécanismes plus complexes sont à l'œuvre.

### Autres effets de l'ajout d'éléments d'alliage

La présence d'atomes étrangers dissous dans la matrice de Cr provoque deux types d'effets sur sa phase magnétique : diffusion des électrons itinérants du Cr sur l'atome ou couplage avec celui-ci. La diffusion par l'élément d'alliage peut provenir d'une interaction coulombienne (éléments chargés), ou d'une interaction d'échange magnétique (éléments magnétiques) avec

celui-ci, mais ces deux mécanismes déstabilisent tous deux l'interaction électrons-trous ("nesting") à l'origine de la phase magnétique modulée. En revanche, le couplage du réseau avec le dopant est un mécanisme qui stabilise la phase magnétique, que ce soit par le transfert d'électron du dopant vers le Cr qui, en augmentant l'énergie de Fermi, permet un meilleur "nesting" des poches d'électrons et de trous, ou le couplage d'échange entre le spin de l'atome étranger et les moments de l'ODS.

Dans le cas du dopage par des atomes isoélectroniques au Cr (même nombre d'électrons de valence) comme Mo ou W, les effets de diffusion électronique sont seuls présents et déstabilisent la phase magnétique ( $T_N$  décroît avec le dopage).

L'interaction du réseau du Cr avec les atomes dissous peut en outre se décrire grâce à un modèle de diffusion résonnante par des impuretés, qui rend bien compte des effets électriques observés à basse température. D'après ce modèle, lorsque le Cr est en phase commensurable, les impuretés créent deux niveaux polarisés en spin dans le gap de l'antiferromagnétique. Des maxima de diffusion électronique en fonction du dopage (correspondant à des maxima de la résistivité résiduelle) sont observés lorsque le niveau de dopage place le niveau de Fermi à la même énergie que ces niveaux d'impuretés. Dans le cas d'une phase modulée, les atomes d'éléments d'alliage étant situés de manière aléatoire par rapport à la phase de l'ODS, il se forme une distribution de niveaux électroniques dans le gap [125].

## Diagramme de phase

Si le modèle de bandes rigides donne une idée globalement exacte des phases en présence pour les différents éléments dopants, les diagrammes de phases précis montrent des disparités importantes selon les éléments pour l'ordre des transitions, l'évolution de la température de Néel, ou la position des phases magnétiques dans le diagramme (concentration, température). Le CrFe en sera une bonne illustration. Par exemple, si pour le Cr la transition de Néel (vers une phase incommensurable) est du premier ordre (faiblement), dans le CrV elle devient continue (même pour de faibles dopages), alors qu'elle reste du premier ordre pour d'autres éléments. De même, la transition de Néel vers une phase commensurable est en général continue, sauf pour le CrFe ou le CrSi pour lesquels elle est fortement du premier ordre, avec hystérèse. La transition d'une phase incommensurable à une phase commensurable est par contre toujours du premier ordre. Une des causes de ces disparités pourrait être le couplage de l'ODS avec ses harmoniques (ODC, OD), plus ou moins fortes selon l'élément dopant.

Finalement, un autre point d'importance est l'existence d'un point triple où phases paramagnétique, commensurable et incommensurables se rejoignent, pour les métaux à la droite du Cr dans la classification périodique (*cf* diagramme de phase en Figure 12.1b).

Ces différentes transitions ainsi que les diagrammes de phases magnétiques sont déterminés soit par diffraction de neutrons, soit par des mesures de résistivité, de susceptibilité magnétique, de chaleur spécifique ou d'expansion thermique qui montrent des anomalies plus ou moins nettes à ces transitions (le changement de pente de la résistivité permet d'estimer  $T_N$  en Figure 12.2). Un excellent contrôle de l'homogénéité en concentration de dopant de l'échantillon est nécessaire pour déterminer avec certitude l'ordre des transitions. Nous nous appuyons pour notre étude sur des mesures de diffraction de neutrons et de résistivité.

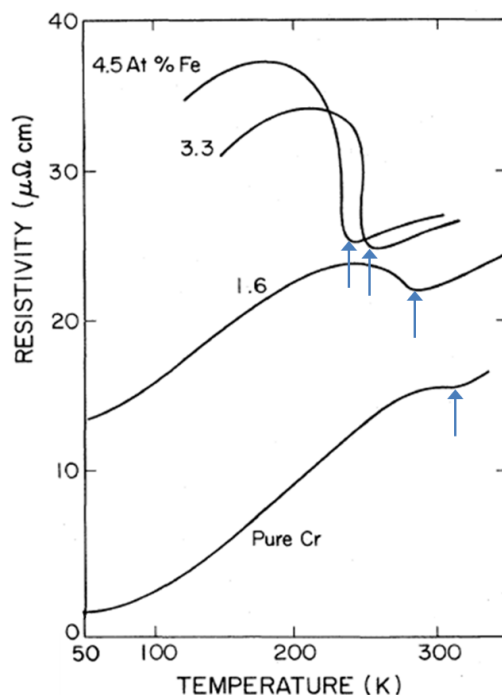


FIGURE 12.2 – Evolution de la résistivité de plusieurs alliages de CrFe avec la température [125], l’anomalie caractéristique de la température de Néel est de plus en plus marquée avec le taux de Fe.  $T_N$  est indiquée par une flèche.

### Equivalence avec la pression

Une autre propriété intéressante des alliages de Cr est l’équivalence entre dopage par des éléments d’alliage, et application d’une pression hydrostatique : une augmentation de la concentration électronique de 1% correspond à une pression de  $-2.8\text{GPa}$  (expansion de la maille). Un même type de diagramme de phase en (pression, température) et (concentration électronique) est observé, et présente une transition vers une phase commensurable pour des pressions négatives ou un dopage en éléments donneurs d’électrons. Les évolutions thermiques de  $T_N$  en dopage ou pression peuvent néanmoins être inversées comme c’est le cas pour le CrFe dont les diagrammes de phase sont représentés en Figures 12.3a et b.

Néanmoins, cette évolution analogue n’a pas pour origine une modification identique de la surface de Fermi sous l’action de ces deux facteurs : l’application d’une pression hydrostatique a *a priori* la même action sur la taille de la poche d’électrons et de trous. L’évolution du vecteur de propagation sous pression est d’ailleurs très différente de son évolution en fonction du dopage (existence d’un mode dur et mode mou, *cf* partie 2.2).

#### 12.1.2 Alliages de CrFe

Après cette description dans les grandes lignes des propriétés des alliages de Cr (une description complète pourra être trouvée dans l’article de revue de Fawcett *et al.* [125]), nous portons ici notre attention sur le cas, complexe et original, des alliages au Fe. Nous rapporterons les résultats de nos travaux expérimentaux sur ces alliages en couche mince dans la section 12.2. Dans le CrFe, l’introduction d’atomes de Fe dans la matrice de Cr

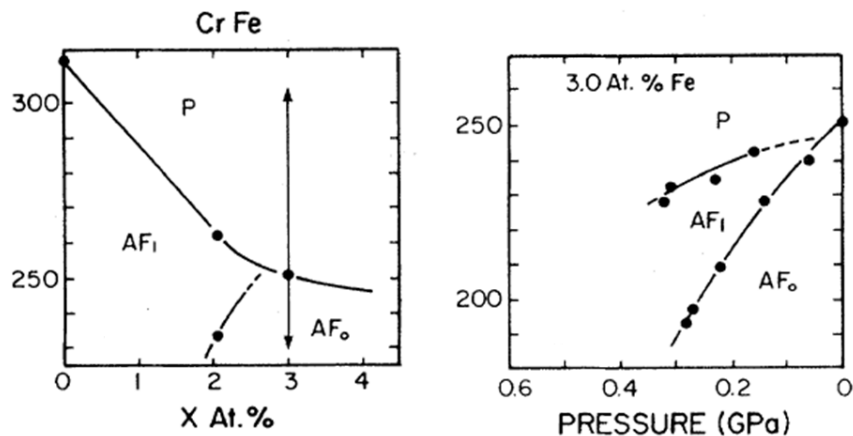


FIGURE 12.3 – a) Diagramme de phase du Fe en fonction de la température et du taux de Fe. b) Diagramme de phase en fonction de la pression hydrostatique et de la température pour un échantillon dopé à 3% en Fe [126].

provoque une augmentation de la concentration électronique et ainsi une transition vers une phase commensurable. Néanmoins, en dehors de cette transition, le modèle des bandes rigides ne convient pas pour expliquer avec précision le diagramme de phase du CrFe (toujours sujet à controverse, mais dont nous avons fourni une version en Figure 12.4).

### Diagramme de phase

La particularité principale des alliages au Fe (commune aux alliages au Si) est l'existence d'une phase incommensurable à plus haute température que la phase commensurable pour la gamme de concentration en Fe entre 1.62% et 2.4% atomique. La pente associée à la transition incommensurable-commensurable (IC) est donc positive près du point triple :  $dT_{IC}/dx=10\text{K}$  par pourcent atomique. Les pentes respectivement négatives et nulles des transitions de Néel incommensurable et commensurable en fonction du dopage ( $dT_{NI}/dx=-40\text{K/pourcent}$  atomique) ne peuvent pas non plus se justifier par le seul effet de transfert électronique des dopants. La croissance de  $T_N$  à cause de l'augmentation de la concentration électronique est compensée par l'effet de la diffusion par les moments locaux des atomes de Fe dissous. L'évolution du moment en fonction de la concentration n'est, elle, pas très claire et contradictoire entre les différents travaux.

Le point triple se situe à un dopage de 2.4% et à une température de 250K. D'après Tsunoda *et al.*, la transition IC est verticale en dessous de 200K et se situe à un dopage de 1.62% [127].

Deux études [127, 128] rapportent la présence d'une phase mixte d'ODS et de phase commensurable à bas dopage (également observées dans CrSi et CrRu), bien qu'il soit difficile de dédouaner complètement l'effet d'inhomogénéités de concentrations en dopant dans les échantillons. Une forte augmentation de volume est constatée dans la phase antiferromagnétique au passage de la transition de Néel ainsi qu'une anomalie de premier ordre de la déformation à la transition IC. L'énergie élastique liée à cette déformation anisotropique pourrait être en partie relaxée par la stabilisation d'une phase mixte [128]. Selon ces mêmes auteurs, la transition



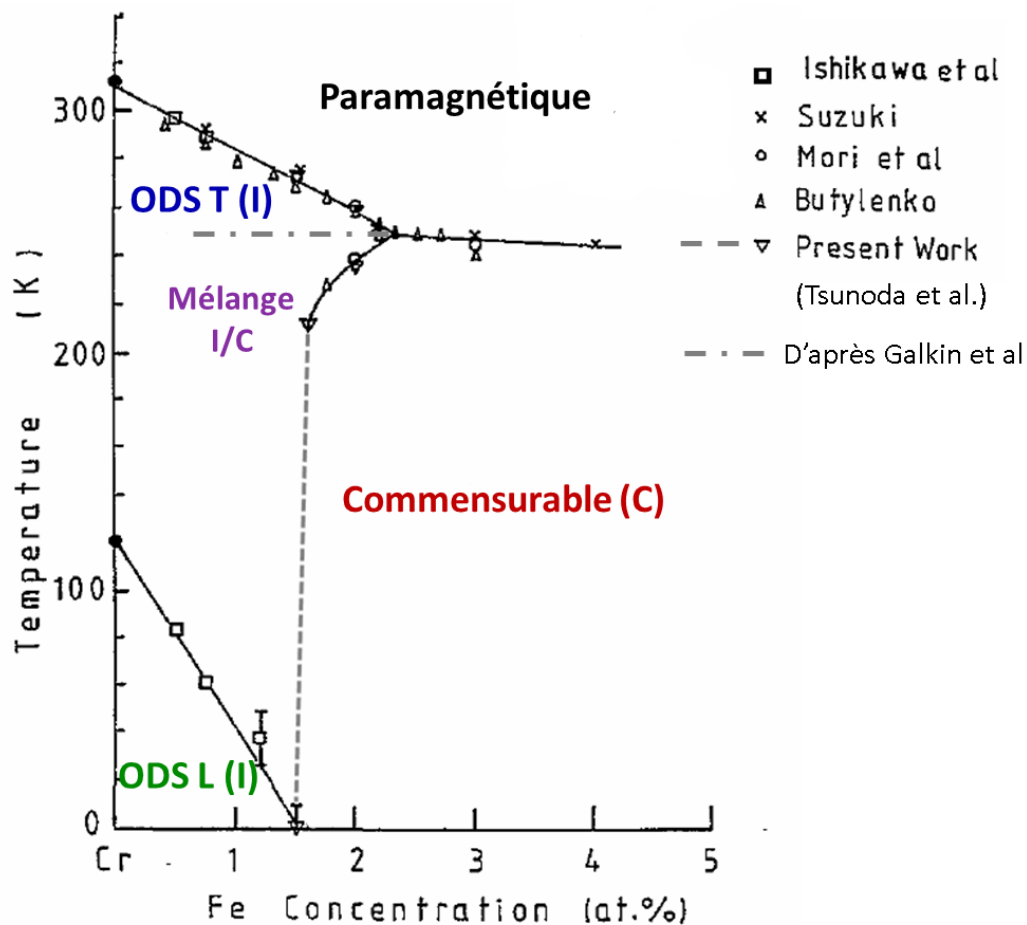


FIGURE 12.4 – Diagramme de phase indicatif pour le CrFe en fonction de la température, d’après les données rassemblées par différents auteurs, remanié d’après Tsunoda *et al.* [127]. “ODS T” indique la phase d’onde de densité de spin incommensurable transverse et “ODS L” la phase longitudinale, “Mélange I/C” indique un mélange de phase incommensurable et commensurable.

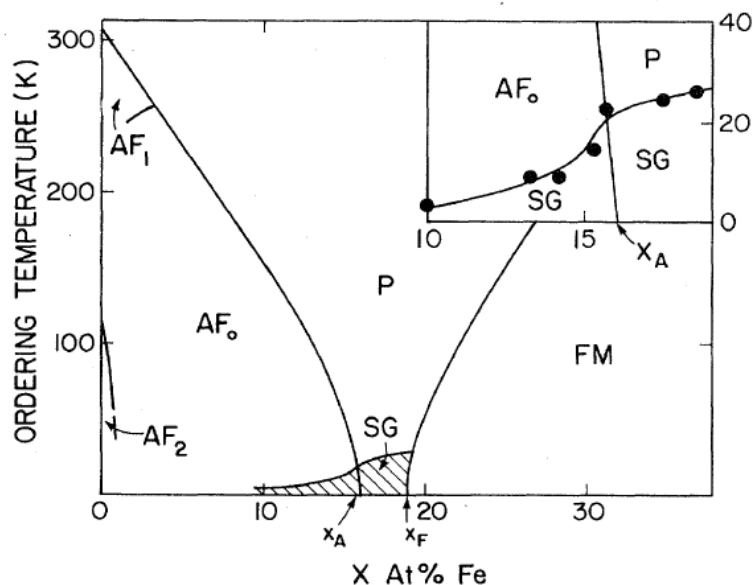


FIGURE 12.5 – Diagramme de phase du CrFe étendu aux plus fortes concentrations de Fe, d'après Fawcett *et al.* [125], montrant, outre la phase antiferromagnétique qui s'étend jusqu'à  $x=15\%$ , la présence d'une phase de verre de spin (SG) à basse température pour  $5\% < x < 19\%$  et d'une phase ferromagnétique (FM) pour les concentrations en Fe supérieure à  $19\%$ .

de la phase mixte à l'ODS se ferait à température constante, et ce jusqu'à une concentration minimale non déterminée.

Contrairement à la plupart des alliages (sauf CrSi et CrMn), dans le CrFe, les transitions de phase vers la phase commensurable (de la phase incommensurable ou paramagnétique) sont fortement du premier ordre et présentent une forte hystérèse en température. La transition de Néel pour la phase d'ODS incommensurable reste également du premier ordre.

A plus fort dopage en Fe, le diagramme de phase de l'alliage CrFe présente également des spécificités intéressantes comme l'existence d'une phase de verre de spin vers des taux de Fe de  $15\%$  (voir Figure 12.5).

### Moments locaux du Fe

La susceptibilité magnétique des alliages au Fe suit une loi de Curie-Weiss en température, dans la phase antiferromagnétique et la phase paramagnétique, signe de l'existence de moments locaux portés par les atomes de Fe (d'environ  $2\mu_B$  pour  $2\%$  de Fe, et croissant avec le taux de Fe). Ces moments sont plus forts dans la phase paramagnétique du Cr que dans la phase antiferromagnétique mais le Fe est le seul dopant qui reste magnétique en phase AF. Galkin *et al.* ont montré que le moment du Fe est sensible à la phase magnétique du Cr : il est plus fort de  $6\%$  en phase incommensurable qu'en phase commensurable [129]. Selon eux, une partie du moment du Fe est fortement liée à l'ODS et forme un moment identique au moment manquant de l'ODS (commensurable ou incommensurable), alors que l'autre partie est libre et appartient en propre à l'atome de Fe (responsable de la susceptibilité de type Curie Weiss). Ainsi le moment du Cr étant plus élevé en phase commensurable, la partie libre du moment du Fe y est plus faible qu'en phase incommensurable.

## Explications théoriques

Pour expliquer les spécificités du diagramme de phase du CrFe par rapport aux autres alliages, les théoriciens ont introduit dans la description énergétique du système, un terme supplémentaire de magnétostriction [125, 130, 131], dont l'origine est néanmoins obscure. Ce terme permet d'expliquer notamment l'existence d'une phase d'ODS à plus haute température que la phase commensurable. Selon les calculs d'Ishikawa *et al.* [131], l'ordre commensurable possède une énergie magnétique inférieure à l'ordre incommensurable. Ainsi, même si la poche d'électrons est légèrement plus petite que la poche de trous, un ordre commensurable sera favorisé. Néanmoins, lorsque la taille des deux poches est identique, l'ordre commensurable se développera avec un moment, une température de Néel, et un gap plus élevé. Ainsi aux concentrations où une phase commensurable est observée à basse température, le réseau se déforme légèrement pour favoriser un nesting commensurable (par expansion de la poche d'électrons et contraction de la poche de trous), et le gain ainsi obtenu en énergie magnétique supplante l'augmentation de l'énergie élastique. A plus haute température, l'entropie favorise la phase d'onde de densité de spin incommensurable.

Selon Fishman *et al.*, l'existence d'une transition commensurable/paramagnétique du premier ordre dans le CrFe est provoquée par une augmentation de l'interaction de Coulomb entre électrons et trous de la surface de Fermi, qui devrait également induire la croissance d'ODC de forte amplitude dans la phase incommensurable [132].

## 12.2 Résultats expérimentaux sur les couches minces de CrFe

Parmi les nombreux alliages de Cr décrits dans l'article de revue de Fawcett *et al.*, deux d'entre eux ont été récemment étudiés sous forme de film mince : les alliages de CrMn, dans des superréseaux Cr/CrMn [65] et les alliages de CrV pour la sensibilité de leur phase magnétique à l'adsorption d'H [69]. A notre connaissance il n'existe pas à ce jour de travaux s'intéressant au magnétisme du CrFe (à basse concentration en Fe) dans des films minces et au demeurant des doutes persistent encore sur le magnétisme du CrFe en monocristaux [128, 133, 134]. Nos travaux poursuivent ainsi deux buts : le premier est de comparer le diagramme de phase magnétique du CrFe en film mince et en monocristaux, afin d'éventuellement mettre en évidence des effets de taille finie. Le deuxième est d'acquérir par ce biais un contrôle plus fin de la phase magnétique de nos films AF, grâce au degré de liberté supplémentaire fourni par le dopage en Fe. Nous corrélons dans cette étude mesures de transport, de contraintes par diffraction de rayons X, et de phase magnétique par diffraction de neutrons.

### 12.2.1 Croissance et caractérisation structurale des films de CrFe

#### Dépôt d'alliage CrFe

Les films minces sont déposés sur substrat de MgO(001) selon le même protocole que les films minces de référence de Cr de la section 8.1. On effectue une codéposition du Cr et du Fe dont les flux atomiques respectifs sont choisis selon le taux de dopage désiré. La source de Cr est chauffée à 1200°C ce qui fournit une vitesse de dépôt de 8s/MC. Pour le Fe, une calibration préliminaire permet de déterminer la valeur du flux en fonction de la température de la source et d'estimer les températures de chauffage nécessaires selon le taux de Fe. Le taux de dopage est extrêmement sensible à la température de la source ainsi pour un taux de dopage de 4%, la source de Fe est chauffée à 1218°C, et pour un dopage de 1.5% (limite basse atteignable), à 1176°C. Des incertitudes sur le dopage effectif sont possibles à ce bas taux de dopage.

Les films de 80 nm sont ensuite recuits à différentes températures autour de la température de recuit idéale de 650°C, ce qui fournit différents états de contrainte interne dans les films minces (comme expliqué dans la partie 11). Ces films sont recouverts d'une couche protectrice d'Au de 1 nm. Nous avons préparé onze films de  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x$  différents, dont les dopages sont compris entre 0 et 4% atomiques et les pressions équivalentes varient entre -1.8 GPa et 0.8 GPa.

#### Vérification *a posteriori* du taux de dopage ?

La surface des films minces a été examinée par spectroscopie Auger, afin de confirmer l'absence de ségrégation du Fe dans le Cr après recuit. Cette mesure nous a permis de remarquer que la sensibilité de l'appareil était suffisamment bonne pour détecter les  $x$  % du Fe en surface pour un film mince de  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x$ .

Cette étude n'a malheureusement pas été effectuée de manière routinière sur tous les films mais montre pour deux films une bonne cohérence avec les taux de dopage nominaux. Comme le montre la Figure 12.6, en plus des pics du Cr (et des pics d'impuretés<sup>1</sup>), une faible série de pics est détectée entre 650 eV et 700 eV, qui est imputable au Fe. Le quotient de la somme des intensités pic à pic pour les pics Auger du Fe et du Cr fournit, moyennant la correction

1. dont la présence en surface n'a pas d'influence *a priori* sur le magnétisme volumique de la couche que nous étudions dans cette partie.

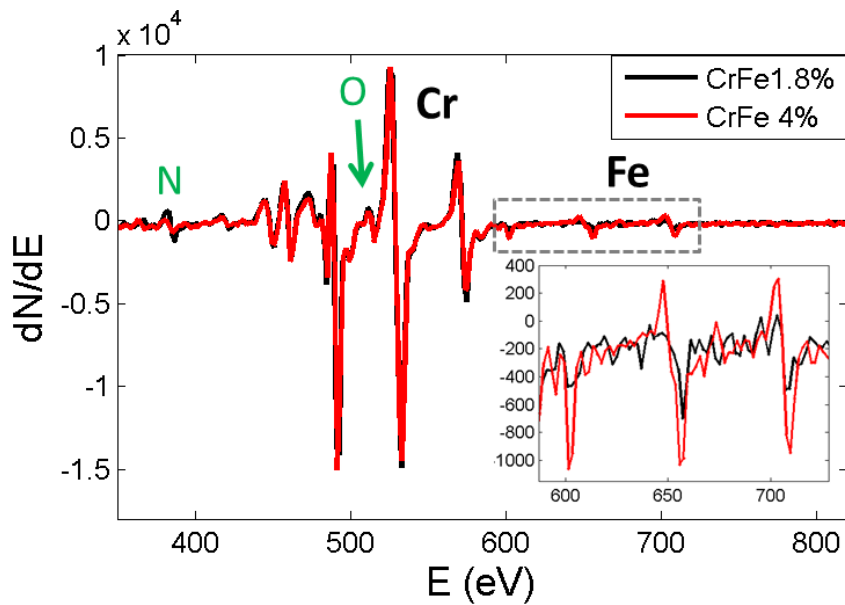


FIGURE 12.6 – Spectre Auger enregistré pour deux couches minces de Cr dopé au Fe, montrant les pics du Cr et ceux plus faibles, du Fe (voir encart).

par le facteur de sensibilité pour chaque élément, une estimation du taux de Fe en surface, et en l'absence d'inhomogénéité en épaisseur, du taux de Fe dans le volume du film. On estime ainsi un taux de Fe de 0.018 pour l'échantillon dopé à 1.8% nominaux, et un taux de 0.048 pour l'échantillon dopé à 4%. A défaut de permettre de déterminer le taux exact de dopage des films, cette mesure nous indique que le taux nominal est qualitativement correct.

### Mesures de contraintes

La pression équivalente est avec le taux de dopage le deuxième facteur qui influe fortement sur la phase magnétique, les températures de transitions et l'anisotropie magnétique, comme nous l'avons montré dans le chapitre 11. Ainsi que les autres caractéristiques structurales (contraintes dans le plan et hors plan, distorsion tétragonale), elle a donc été soigneusement relevée à température ambiante pour tous les échantillons et sera la deuxième variable à prendre en compte dans l'interprétation de nos résultats.

### 12.2.2 Mesures électriques

Des mesures de résistivité électrique ont été menées sur tous les films d'alliage, pendant une descente en température de 350 K à 10 K, puis une remontée en température jusqu'à 350 K, afin d'identifier la température de transition de Néel, ainsi qu'une possible hystérèse thermique autour de celle-ci.

### Allure générale

La Figure 12.7 reproduit la plupart des évolutions thermiques mesurées pour la résistance des films d'alliage, en fonction du taux de dopage et de la pression équivalente. Sur la colonne centrale correspondant à une pression équivalente faible (en valeur absolue), la bosse

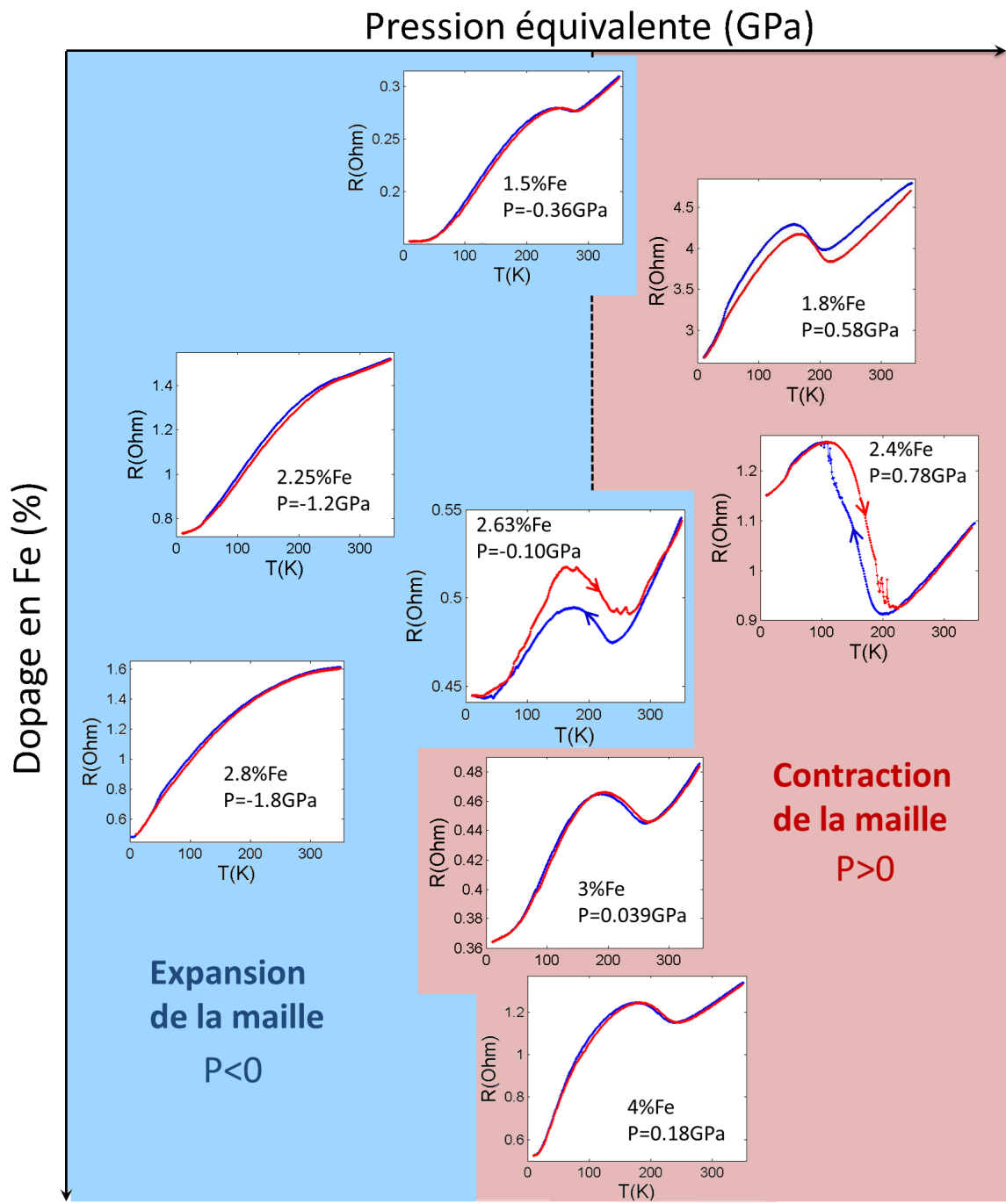


FIGURE 12.7 – Résistance en fonction de la température pour des films minces de CrFe comportant différentes pressions équivalentes (abscisse) et différents taux de dopage (ordonnée). Les emplacements des graphiques sont indicatifs et ne sont pas à l'échelle.

marquant la transition de Néel est de plus en plus prononcée. En effet, l'augmentation de la concentration électronique (grâce aux donneurs d'électrons introduits dans la matrice de Cr) permet d'augmenter la taille de la poche électronique en  $\Gamma$  qui se rapproche alors de la taille de la poche de trous en H. Le "nesting" permet donc de coupler des sections de plus en plus importantes de ces poches électroniques. En conséquence, la densité électronique décroît de plus en plus au niveau de Fermi (à cause de l'ouverture des gaps AF), et l'augmentation de la résistivité à la transition vers la phase AF s'intensifie.

Les formes des courbes de résistivité dépendent également de la pression équivalente (déterminée par leur température de recuit, cf chapitre 11) : si l'on examine une direction horizontale, l'allure des courbes est très contrastée. L'anomalie de résistivité liée à  $T_N$  est beaucoup moins marquée pour les basses températures de recuit (ce qui est aussi le cas dans une moindre mesure dans le Cr pur à différentes température de recuit), ce qui peut être une conséquence de la moindre qualité cristalline du film plus que de la déformation de la maille. Cela est d'autant plus vraisemblable que pour ces films, la distorsion tétragonale est fortement négative ( $a_{100} > c_{001}$ ) favorisant ainsi une ODS se propageant dans le plan. Comme la qualité du film est moins bonne dans le plan qu'hors plan, le "nesting" de la surface de Fermi est imparfait.

Enfin, une particularité intéressante est l'existence d'une très forte hystérèse thermique pour les films dont la concentration en Fe est comprise entre 1.8% et 2.63% et la pression équivalente est positive. Des hystérèses thermiques de la résistivité ont déjà été détectées dans des monocristaux de CrRu ou de CrMn au niveau de leur transition Incommensurable/Commensurable [135, 136] mais elles sont bien plus faibles que celles observées ici.

## Evolution du RRR

L'analyse de ces données de résistivité a été poussée plus avant par le relevé et la cartographie du RRR en fonction du dopage et de la pression équivalente. La Figure 12.8 représente une interpolation linéaire dans l'espace 2D ( $P_{eq}$ , Dopage) de l'inverse du RRR, obtenue à partir des données expérimentales (indiquées par des cercles noirs). Si l'on considère la direction horizontale pour les pressions équivalentes faibles, on observe que l'inverse du RRR (mesure de l'imperfection et du désordre dans la couche<sup>2</sup>) ne croît pas de manière monotone avec le taux de dopant, comme on pourrait s'y attendre si les atomes de dopants n'avait qu'un effet de diffusion électronique. Le paramètre  $1/RRR$  est ici sensible également à l'ordre magnétique, et est par exemple maximum lorsque l'hystérèse thermique et la taille de la bosse de la transition de Néel (par rapport à la résistivité à basse température) sont les plus marqués.

En outre, comme nous l'avons décrit dans la partie 12.1.1 dans la phase commensurable (qui doit être présente dans les échantillons à dopage supérieur à 1.5%), des maxima de résistivité résiduelle à très basse température peuvent être observés par un phénomène de diffusion électrique résonnante des impuretés, lorsque le niveau de Fermi est situé à la même énergie que les niveaux d'impuretés. Cela pourrait partiellement expliquer le maximum de résistivité résiduelle (et donc de l'inverse du RRR) pour des dopages proches de 2.3%, et sa décroissance pour des taux plus élevés.

---

2. celui-ci tendant vers zéro pour un film idéal.

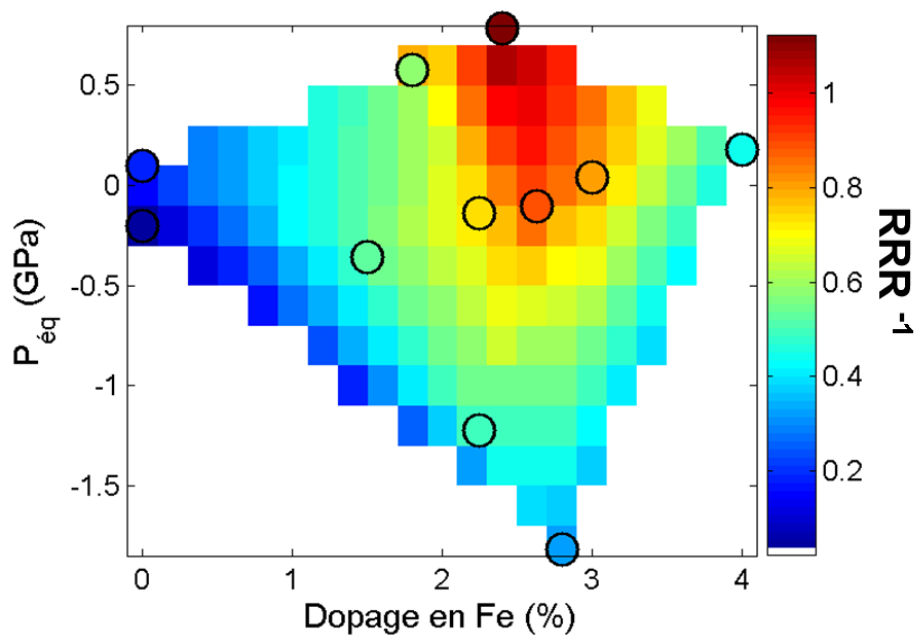


FIGURE 12.8 – Cartographie de la dépendance du paramètre  $1/RRR$  (Resistance Residual Ratio) avec le taux de dopage et la pression équivalente. Les cercles noirs représentent les points expérimentaux utilisés pour l'interpolation de cette cartographie.

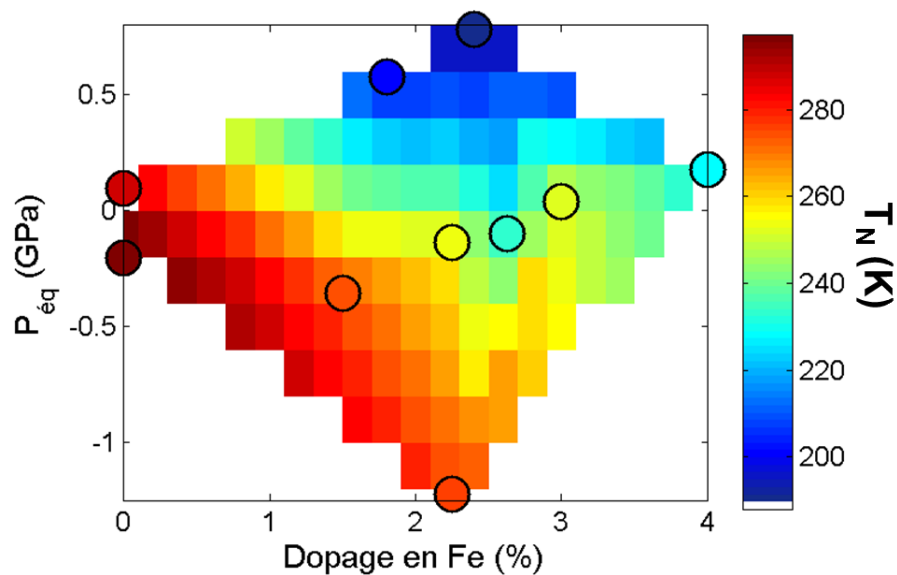


FIGURE 12.9 – Cartographie de la dépendance de la température de Néel avec le taux de dopage et la pression équivalente. Les cercles noirs représentent les points expérimentaux utilisés pour l'interpolation de cette cartographie.



## Evolution de la température de Néel

A partir des graphes de la Figure 12.7, les températures de Néel ont été estimées par le minimum de la résistivité (pour les échantillons présentant une forte anomalie) et/ou de la dérivée de la résistivité. Elles sont moyennées entre leurs valeurs pour la descente et la montée en température. Leur dépendance en pression équivalente et en dopage est rapportée en Figure 12.9, avec le même type d'interpolation linéaire que pour le paramètre  $1/RRR$ .

**Dépendance en dopage** A pression équivalente faible en valeur absolue, l'évolution de  $T_N$  avec le dopage se réduit au graphique présenté en Figure 12.10, que nous pouvons comparer à l'évolution rapportée pour le Cr volumique [125]. Un bon accord qualitatif est obtenu : la température de Néel décroît fortement avec le taux de dopage jusqu'au taux de 2.63% (proche du point triple), puis varie plus faiblement pour les dopages plus importants. De cette comparaison, nous pouvons déduire qu'une phase d'ODS (éventuellement mixte I/C) est attendue pour les faibles dopages, dans la première portion de l'évolution de  $T_N$ , et une phase commensurable dans la deuxième portion. Cela nous confirme également que les taux de dopage effectifs des échantillons sont comparables avec les taux nominaux.

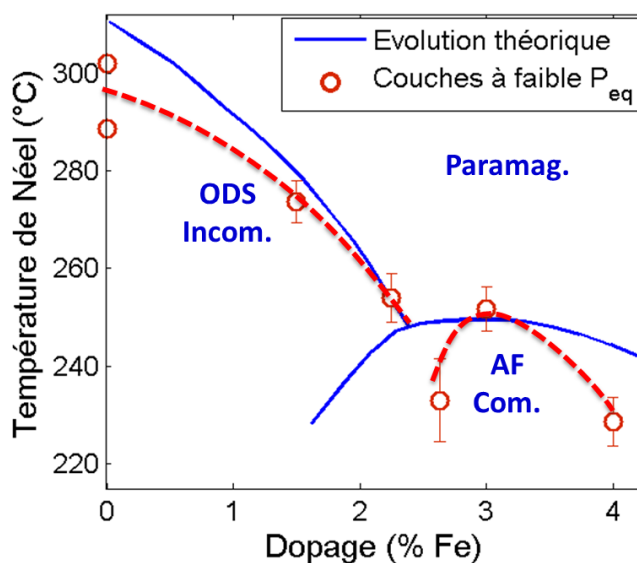


FIGURE 12.10 – Evolution de la température de Néel avec le taux de dopage à faible pression équivalente (points rouges et guide pour les yeux en rouge), et comparaison avec le diagramme de phase théorique (en bleu) [125].

Le point à 2.63% montre un écart assez important avec la courbe théorique, puisqu'un minimum de  $T_N$  y est obtenu, ce qui n'est pas observé dans le Cr volumique. La détermination de  $T_N$  est rendue délicate pour cet échantillon par sa forte hystérèse thermique (ce que dénote sa forte barre d'erreur sur le graphe). Néanmoins,  $T_N$  reste plus faible pour ce taux de 2.63% de Fe que pour l'échantillon au taux de 3%, ce qui constitue une différence avec le diagramme volumique. La cartographie 12.9 laisse bien apparaître cette singularité de l'évolution de  $T_N$  autour d'un taux de 2.5% de Fe.

**Dépendance en pression équivalente** Si l'on considère à présent une ligne verticale dans la cartographie de la Figure 12.9, on constate que  $T_N$  décroît avec la pression équivalente d'un taux d'environ  $-42 \pm 10$  K/GPa, pour un dopage en Fe autour de 2.3%. Cela est en bonne conformité avec les mesures expérimentales de Mizuki *et al.* sur des monocristaux de CrFe, qui déterminent des taux de dépendance de  $T_N$  avec la pression compris entre  $-40$  K/GPa et  $-85$  K/GPa pour la transition de Néel de la phase incommensurable à la phase paramagnétique [126]. Pour la transition de la phase commensurable à la phase paramagnétique, le taux de décroissance serait plus important, de  $-200$  K/GPa, d'après ces auteurs. Cela nous permet donc de confirmer la présence d'une phase incommensurable sous la température de Néel, autour de ce taux de 2.3% de Fe. Comme nous l'avons mentionné dans la partie 12.1.1 et comme le montrait la Figure 12.3 en page 117, le parallèle entre diminution de la concentration de dopant et augmentation de la pression existe mais n'est en effet pas parfait dans le CrFe, puisque  $T_N$  décroît avec la pression.

### Interprétation de l'hystérèse thermique

Une évolution hystérétique de la résistivité est observée pour l'échantillon à faible pression équivalente et dopé à 2.63%, qui se situe d'après la Figure 12.10 très près du point triple. Une hystérèse plus forte encore (en amplitude et en largeur en température) est constatée pour un dopage plus faible, de 2.4% de Fe, et une pression équivalente positive (équivalente à une baisse du dopage). D'après nous, cette hystérèse peut trouver son origine dans l'existence d'une transition IC élargie en température (à cause des contraintes inhomogènes) et d'une métastabilité de la phase magnétique en température. Sa forte amplitude provient du fait que dans ces échantillons, la transition IC est située très près de la transition de Néel, et que l'amplitude de l'anomalie liée à cette dernière est forte (Figure 12.11).

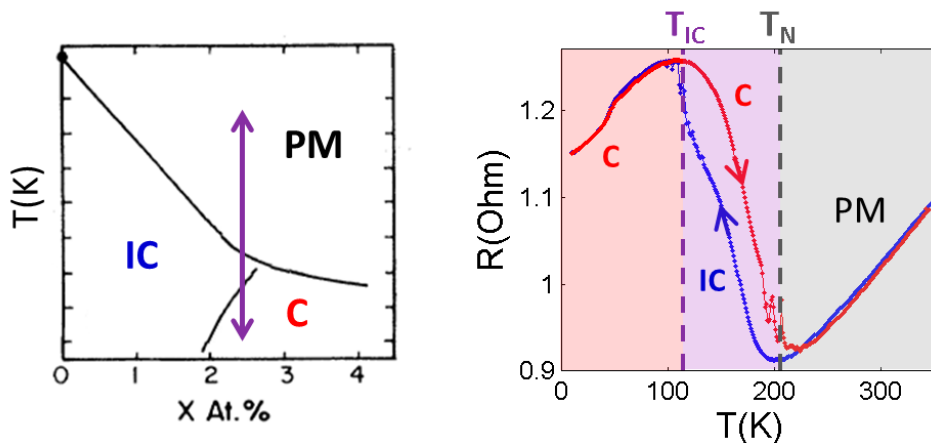


FIGURE 12.11 – Interprétation de l'hystérèse thermique observée pour l'échantillon dopé à 2.4% de Fe. A gauche : trajectoire dans le diagramme de phase. A droite : Phases magnétiques associées à la résistance mesurée pour les différentes gammes de température (C : commensurable, IC : incommensurable, PM : paramagnétique).

Lors de la descente en température, la phase d'ODS incommensurable est formée en premier puisqu'elle est située à plus haute température que la phase commensurable dans le diagramme de phase (Figure 12.10). Le fait que l'amplitude de l'anomalie de transition de

Néel soit plus faible à la descente qu'à la montée confirme d'ailleurs cette déduction (le nesting incommensurable élimine moins de sections de la surface de Fermi). L'augmentation de la pression lors du refroidissement (voir Figure 8.4b en page 66) favorise par ailleurs également la phase incommensurable pendant la descente en température. A plus basse température, une phase commensurable (ou mixte IC) se forme finalement, ce qui occasionne le décrochement observé vers 110 K pour l'échantillon à 2.4% de Fe. Cette même phase est présente au début de la remontée en température, ce qui explique que les deux courbes coïncident sur la section à basse température de la courbe. L'anomalie de la transition de Néel plus marquée en phase commensurable produit la courbe supérieure. A haute température, la phase commensurable (ou mixte) peut éventuellement transiter vers une phase incommensurable avant la transition de Néel (décrochement vers 190 K pour l'échantillon à 2.4% de Fe). Enfin, les deux courbes se rejoignent dans la phase paramagnétique.

Nous essayerons de confirmer cette hypothèse, qui semble bien décrire nos résultats, grâce à des mesures de diffraction de neutrons, qui sont rapportées dans la partie suivante. Il serait par ailleurs intéressant d'examiner si les transitions que nous avons décrites entraînent des anomalies de l'évolution thermique des paramètres de maille des couches.

### 12.2.3 Etude par diffraction de neutrons

Quatre des onze échantillons précédents ont été étudiés par diffraction de neutrons, afin de déterminer leur diagramme de phase magnétique en température, et de compléter l'analyse précédente (en particulier sur l'existence d'une forte hystérèse thermique). Il s'agit des échantillons dopés à 1.8% et 2.4%, de pressions équivalentes positives, et 2.25% et 2.8% de pressions équivalentes négatives (voir Figure 12.7). Pour tous ces échantillons, la procédure expérimentale a été identique : les films sont refroidis jusqu'à 20 K puis les régions de l'espace réciproque autour des positions 100 et 001 sont observées pendant la montée en température, jusqu'à environ 250 K. Ce sens de mesure est imposé par l'utilisation d'un dysplex pour le contrôle en température (qui doit d'abord être refroidi à 20 K avant les mesures à basses températures). Comme nous l'avons montré pour les mesures de résistance, le sens de mesure semble influencer fortement sur l'état du système.

Tous les échantillons que nous avons examinés par diffraction de neutrons ont un dopage supérieur à 1.62%. D'après le diagramme de phase (Figure 12.4), la phase détectée à basse température doit donc être une phase commensurable. A haute température, il est possible que les échantillons comportant des dopages nominaux entre 1.62% et 2.4% (point triple) présentent une phase incommensurable (la fameuse phase réentrante). Voilà ce qu'on attendrait pour des monocristaux massifs dont le dopage serait parfaitement contrôlé.

Cependant, nos échantillons sont susceptibles de s'éloigner de ce diagramme de phase modèle d'une part à cause des contraintes internes présentes dans ces couches, et d'autre part à cause de la densité de défauts plus élevée et d'une inhomogénéité possible de dopage en Fe. L'effet de la pression sur le comportement d'alliages de CrFe a certes déjà été étudié (*cf* section 12.1), mais seulement pour des pressions hydrostatiques, et positives. Dans notre cas, la pression équivalente peut être négative (sur les films faiblement recuits), et la contrainte appliquée est biaxiale. Nous allons donc tenter d'établir un diagramme de phase pour nos couches et d'examiner leurs spécificités par rapport aux alliages volumiques.

### Couche de CrFe à 2.4% de Fe

Cette couche est celle qui présente l'hystérèse thermique la plus importante de la résistivité. Selon notre interprétation proposée au paragraphe précédent, cette hystérèse est due à la prédominance d'une phase incommensurable pendant la descente en température et d'une phase commensurable à la remontée.

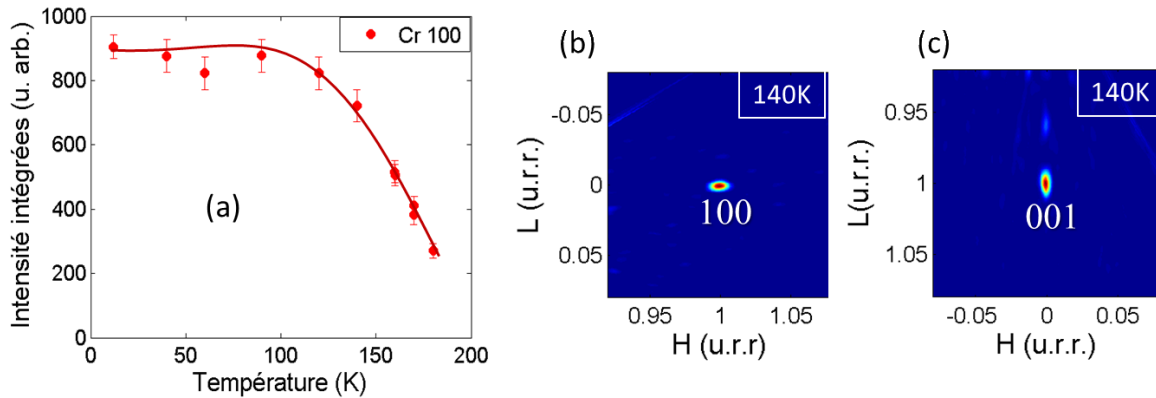


FIGURE 12.12 – Echantillon Cr dopé à 2.4% de Fe. a) Evolution thermique de l'intensité du pic commensurable 100. b) et c) Cartographies autour des noeuds 100 et 001 du réseau réciproque à 140K.

La mesure pendant la montée en température montre l'existence d'une unique phase commensurable, sur toute la gamme de température (Figure 12.12). L'intensité du pic 100 associé à cette phase décroît à l'approche de la transition de Néel, vers 200 K. Le minimum de résistivité relevé pour cet échantillon correspond donc à la transition de Néel de la phase commensurable à la phase paramagnétique.

Cette prédominance de la phase commensurable est attendue à ce taux de dopage d'après le diagramme de phase du CrFe, mais la contrainte interne forte ( $P_{\text{éq}}=0.78$  GPa) pourrait néanmoins favoriser l'existence d'une phase incommensurable. Une phase incommensurable est en effet réobtenue à ces dopages par application d'une pression positive (*cf* Figure 12.3). C'est par la prévalence de la phase commensurable ou incommensurable selon l'histoire thermique de l'échantillon que nous avons expliqué la forte hystérèse thermique de la résistivité mesurée pour cette couche. L'observation en diffraction de neutrons d'une unique phase commensurable pendant la montée en température est donc parfaitement compatible avec cette interprétation (voir Figure 12.11).

### Couche de CrFe à 1.8% de Fe

La couche de CrFe dopée à 1.8% présente également un comportement hystérétique de la résistivité et une pression équivalente positive. De fait, la mesure par diffraction de neutrons montre un comportement analogue à celui de l'échantillon précédent (Figure 12.13a et b) : une phase commensurable est observée sur toute la gamme en température et l'intensité de ses pics magnétiques décroît à l'approche de la transition de Néel vers 200 K, température proche de celle mesurée en résistivité.

Néanmoins, une analyse très fine des données montre que juste avant la transition de Néel, de (très) faibles pics sont identifiés de part et d'autre du pic 001. Le pic 001- $\delta$  est situé

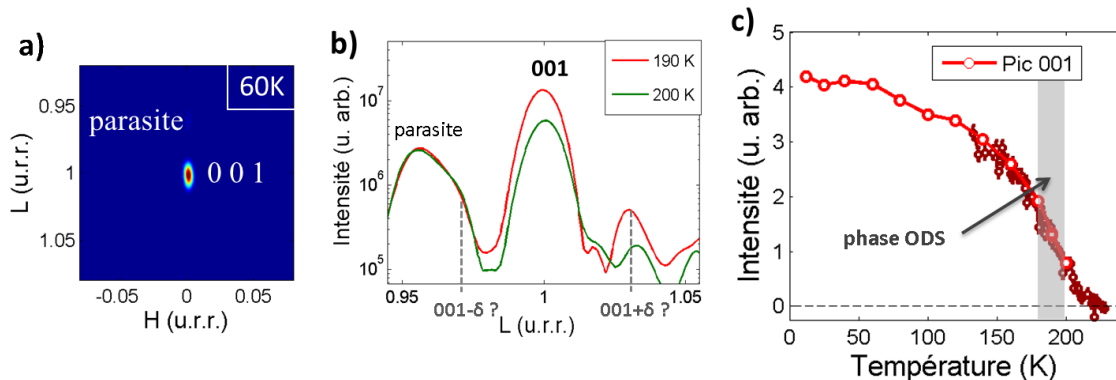


FIGURE 12.13 – Echantillon Cr dopé à 1.8% de Fe. a) Cartographie autour du noeud 001 du réseau réciproque. b) Balayage autour du pic commensurable 001 le long de la direction [001] des données convoluées (voir chapitre 6.1) montrant un faible pic en  $001+\delta$ . c) Evolution thermique de l'intensité du pic commensurable 001 et emplacement de la phase d'ODS détectée.

dans le pic parasite, mais celui en  $001+\delta$  est visible et significatif. Il pourrait s'agir selon nous d'une trace de la phase incommensurable réentrante présente dans le diagramme de phase du CrFe pour des dopages entre 1.62% et 2.4% de Fe à température plus élevée que la phase commensurable. La valeur relevée du paramètre d'incommensurabilité ( $\delta \approx 0.031$ ) est cohérente avec celles rapportées dans la littérature pour des alliages de CrFe sous une pression et à un dopage proches près de  $T_N$  [126].

Dans nos films de CrFe, la transition d'une phase commensurable à une phase incommensurable près de  $T_N$  ne serait néanmoins que très partielle, la phase commensurable restant largement prédominante jusqu'à la transition. Il est également possible que les domaines d'ODS soient de trop petite taille (à cause de défauts cristallins, ou d'inhomogénéités de concentration en Fe), pour être facilement détectables par diffraction de neutrons sur une plus large gamme de température.

Les deux autres échantillons analysés présentent au contraire une pression équivalente fortement négative, liée à un recuit à plus faible température.

### Couche de CrFe à 2.8%

Cet échantillon plus fortement dopé comporte une phase commensurable sur toute la gamme de température mesurée, de manière cohérente avec son fort dopage et sa pression équivalente négative (voir chapitre 11). De plus, l'intensité des pics magnétiques ne montre pas d'évolution manifeste, ce qui est en accord avec l'absence d'anomalie dans sa courbe de résistivité jusqu'à 350K. La transition de Néel de cette phase commensurable se situe donc à une température plus élevée.

### Couche de CrFe à 2.25%

Cet échantillon au dopage intermédiaire présente, au contraire des trois derniers échantillons, une coexistence de phases commensurables et incommensurables, et de différentes

orientations d'ODS. Les cartographies du réseau réciproque à 120K reproduites en Figure 12.14 comportent en effet les pics commensurables 100 et 001 mais également les pics d'ODS se propageant hors plan  $10\pm\delta$  et  $001\pm\delta$  et d'ODS dans le plan du film  $1\pm\delta00$ . La valeur du paramètre d'incommensurabilité  $\delta \approx 0.034$  est plus faible que celle du Cr pur, comme attendu pour ces alliages au Fe. Ces phases incommensurables ne sont présentes qu'à basse température et disparaissent entre 170 K et 270 K, de manière concomitante avec la croissance des phases commensurables. L'anomalie de résistivité peu marquée correspond donc pour cet échantillon à la disparition de la phase incommensurable.

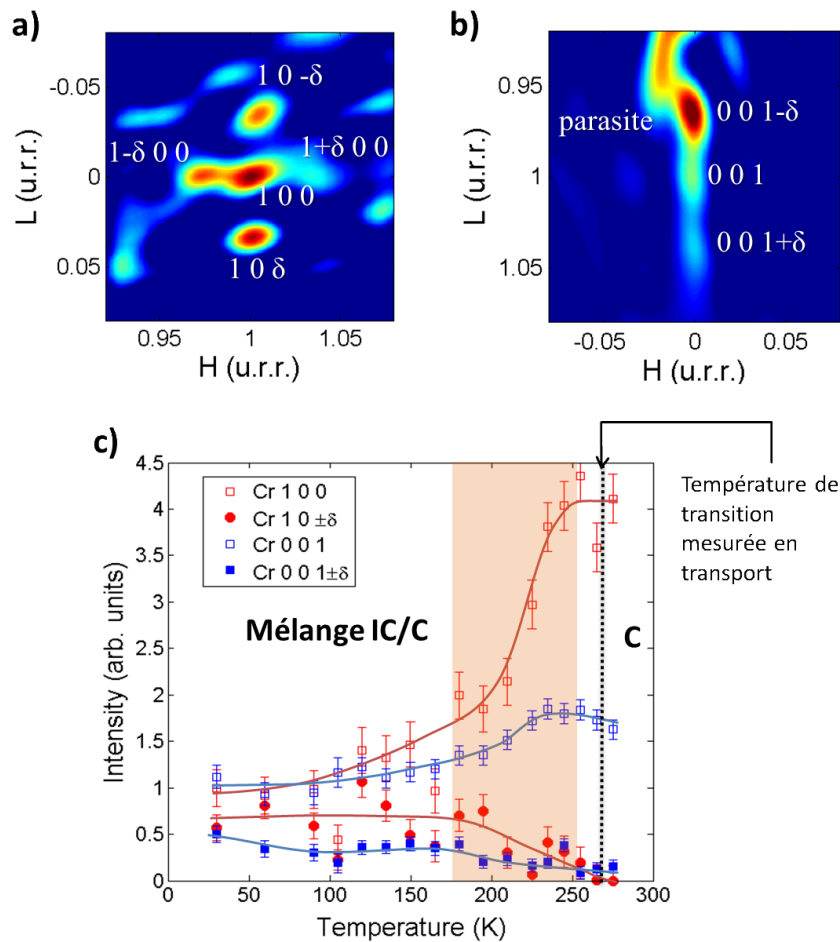


FIGURE 12.14 – Echantillon Cr dopé à 2.25% de Fe. a) et b) Cartographies autour des noeuds 100 et 001 du réseau réciproque montrant les pics magnétiques commensurables et incommensurables. c) Evolution en intensité des pics magnétiques et transition de Néel mesurée en résistivité (IC : incommensurable et C : commensurable)

Par rapport aux alliages de CrFe sous forme de monocristaux massifs, la structure magnétique de cet échantillon est contradictoire. Pour un composé non contraint dopé à 2.25%, un ordre commensurable doit en effet prédominer à basse température, et une phase incommensurable se développer juste avant  $T_N$ . Néanmoins, si l'on compare cet échantillon à un film mince de Cr pur de même contrainte interne, l'existence de phases d'ODS incommensurables se propageant dans et hors plan est attendue à cette valeur de pression équivalente

(voir chapitre 11). Le mélange de phases commensurables et incommensurables peut être la conséquence du désordre dans la couche, provoquée par l'inclusion d'atomes de Fe et par un recuit insuffisant (on peut se référer au graphique 3.1 en page 22). Le RRR, mesure électrique du désordre, est en effet assez élevé dans cette couche et n'est pas causé par une anomalie marquée à  $T_N$ . La modification de la période des ODS (paramètre d'incommensurabilité  $\delta$ ) peut par contre être imputée au dopage au Fe de la matrice de Cr.

#### 12.2.4 Conclusions

Cette première exploration menée sur des couches minces de CrFe a démontré la possibilité de faire croître des couches de Cr aux dopages et aux conditions de contraintes contrôlables. Pour les couches peu contraintes, nous avons démontré une forte parenté du diagramme de phase des couches dopées avec celui du matériau massif, grâce à des mesures de résistivité que des expériences complémentaires de diffraction de neutrons pourraient opportunément compléter. Le magnétisme du CrFe en couche mince partage certaines caractéristiques avec celui du CrFe massif : une augmentation de la période de l'ODS, et en particulier l'existence d'une phase d'ODS incommensurable à plus haute température que la phase commensurable. A cause des contraintes internes et des défauts, les frontières de phases magnétiques esquissées grâce aux mesures de résistivité sont sans doute élargies en température et en dopage. Le compromis entre effet du dopage et des contraintes (dépendant de la température) occasionne par ailleurs des effets d'hystérèse importants dans la résistivité des films au dopage intermédiaire que nous attribuons à l'influence de l'histoire thermique de l'échantillon sur les phases magnétiques présentes.

L'étude d'alliage de CrFe en couche mince enrichit encore le diagramme de phase de cet alliage par l'effet des contraintes internes, que nous pouvons maîtriser (chapitre 11). Nous avons ainsi montré que pour un dopage (2.25%) proche du point triple pour le CrFe massif, une coexistence de phases incommensurables (de différentes orientations) et commensurables est observée. Pour une meilleure maîtrise des propriétés des couches minces de CrFe, des études supplémentaires d'échantillons peu contraints par diffraction de neutrons s'avèrent nécessaire.

Pour étudier l'influence d'effets électriques sur le magnétisme du Cr dans des jonctions magnétiques, l'utilisation de couches minces de cet alliage est judicieuse : à des dopages proches de la transition IC, une faible modification de sa structure électronique (ajout ou retrait d'électrons) doit pouvoir induire une transition IC, ou si les transitions sont élargies, la croissance d'une phase aux dépens de l'autre. Si l'on arrivait ainsi à changer les propriétés magnétiques d'une couche antiferromagnétique sous l'effet d'un champ électrique, on pourrait imaginer agir également par ce biais sur l'ordre magnétique d'une couche ferromagnétique couplée par échange avec cet AF. Si nous disposons bien actuellement des couches de CrFe contrôlées, tout le reste n'est cependant que spéculations.

# Maîtrise des propriétés volumiques de couches minces épitaxiées de Cr

Dans cette partie qui recense nos différents travaux centrés sur les caractéristiques volumiques des couches de Cr, nous nous sommes attachés à établir notre bonne maîtrise de leurs propriétés tant structurales qu'électroniques ou magnétiques, intimement liées entre elles. Nous avons dans un premier chapitre dressé le profil type de nos couches de Cr, dont nous pouvons assurer la reproductibilité des propriétés.

L'étude électronique des couches par photoémission a permis d'approfondir la connaissance de la structure de bande électronique du Cr (différant légèrement des calculs théoriques) et d'y déceler les signatures de l'ordre antiferromagnétique. C'est également une caractérisation indispensable pour l'utilisation de couches minces de Cr dans des dispositifs épitaxiés de spintronique, où la symétrie des fonctions d'onde électroniques joue un rôle capital.

D'un autre côté, grâce à l'approche complémentaire des techniques de diffraction et de microscopie, l'étude de couches minces de Cr sous champ magnétique a fourni des indications précieuses sur les domaines de polarisation dans ces couches minces et sur des moyens éventuels d'influer sur leur taille ou leur distribution.

Le défi suivant était de démontrer un contrôle possible du magnétisme des couches de Cr. Nous avons proposé deux solutions exploitant la méthode de croissance des couches : la modification de la température de recuit ou le dopage du Cr par des atomes de Fe. La première technique exploite un effet *a priori* nuisible : la distorsion de la maille induite par la déformation thermique différentielle du substrat et de la couche, et en tire un moyen simple (ajuster la température de recuit) de dicter l'anisotropie de la phase AF (entre autres). La seconde méthode permet de faire varier la période de l'ODS ou d'obtenir par exemple une couche présentant une coexistence de phases et éventuellement très sensible à une faible modification de sa structure électronique.

Grâce à une meilleure compréhension du rôle des contraintes internes dans le magnétisme du Cr en couche mince, il devrait être plus aisé de discriminer les effets liés à une interaction magnétique, des effets propres à une couche isolée.

Mais pour l'inclusion de couches de Cr dans des dispositifs d'électronique de spin, bien plus que les propriétés de la couche en volume, ce sont les propriétés de surface (ou plus exactement d'interface) du matériau qui sont susceptibles de jouer un rôle essentiel. Nous allons les caractériser dans la partie suivante par une étude complémentaire de la structure électronique et du magnétisme d'interface.



Quatrième partie

**La surface Cr(001) et l'interface  
Cr/MgO : structure électronique et  
magnétisme**

Les propriétés volumiques des couches de Cr ayant été caractérisées avec soin dans la partie précédente, nous nous intéressons à présent aux propriétés de surface et d'interface de films minces de Cr, dont l'importance pour la compréhension du système distingue les couches minces du matériau volumique. Ces propriétés peuvent néanmoins être subtiles et difficiles à mettre en évidence comme nous allons le montrer dans cette étude.

Pour introduire le sujet, nous exposons tout d'abord l'état actuel des connaissances théoriques et expérimentales sur la surface de Cr(001), et, en lien avec l'interface Cr/MgO, les caractéristiques électroniques des barrières tunnel de MgO. En réponse à la caractérisation volumique de la partie précédente, nous procédons ensuite à une description des propriétés des surfaces et interfaces de Cr(001) obtenues par nos techniques de dépôt. Nous abordons alors le coeur de cette partie, qui concerne l'étude des bandes électroniques de surface et d'interface, et de la perturbation des bandes volumiques dans un système Cr/MgO. Enfin, dans le dernier chapitre, nous examinons l'ordre magnétique à l'interface Cr/MgO que nous mettons en regard avec la structure électronique de surface déterminée au chapitre précédent.

## Chapitre 13

# Etat de l'art sur la surface Cr(001) et l'interface Cr/MgO(001)

### 13.1 Calculs théoriques sur la surface Cr(001)

Par rapport à la structure électronique du Cr volumique, décrite en détail au chapitre 9, la brisure de symétrie et la perte de périodicité occasionnée par la présence d'une surface altèrent la structure électronique sur les derniers plans atomiques près de cette discontinuité. Cela modifie localement les propriétés magnétiques et électroniques du matériau. Nous allons dans un premier temps rappeler les raisonnements physiques dont découlent la prévision d'une orientation ferromagnétique de la surface Cr(001) et d'un moment de surface exalté.

#### 13.1.1 Ordre magnétique en surface et densité d'état électronique

Le rétrécissement de la largeur des bandes électroniques sur les derniers plans de la surface de Cr(001) provoque une augmentation locale de la densité d'état au niveau de Fermi, et donc de la susceptibilité magnétique, par rapport au volume de la couche où ils sont faibles. Des calculs sur le Cr paramagnétique montrent la présence d'un pic près du niveau de Fermi dans la densité d'état locale sur le dernier plan atomique [137, 138]. Le critère de Stoner étant alors rempli en surface (maximum de la susceptibilité magnétique), un ordre ferromagnétique peut se développer à la surface du Cr(001).

La Figure 13.1 schématise la densité d'état locale de surface et montre notamment la séparation en énergie des états polarisés en spin de la surface ferromagnétique (les états majoritaires sont ceux pour lesquels les spins sont parallèles à l'aimantation de la surface). En conséquence de la plus forte susceptibilité magnétique et densité électronique en surface, le moment magnétique et l'écartement des états polarisés par le potentiel d'échange sont plus grands en surface que dans le volume. Gap d'énergie de surface  $g_s$  et moment de surface  $m_s$  sont liés par la relation :

$$g_s = J \cdot m_s \quad (13.1)$$

où  $J$  est le coefficient d'échange effectif de Stoner (qu'on approxime en surface par sa valeur volumique). Le gap vaut selon les calculs entre 1.8 eV et 1.9 eV, ce qui correspond à un moment de surface vers 2.5-2.8  $\mu_B$  [138, 139]. La valeur du moment en surface varie fortement avec la position du pic de la densité d'état de surface en phase paramagnétique, alors que les énergies de liaison sont justement peu précises dans les calculs de structure de bande (voir chapitre

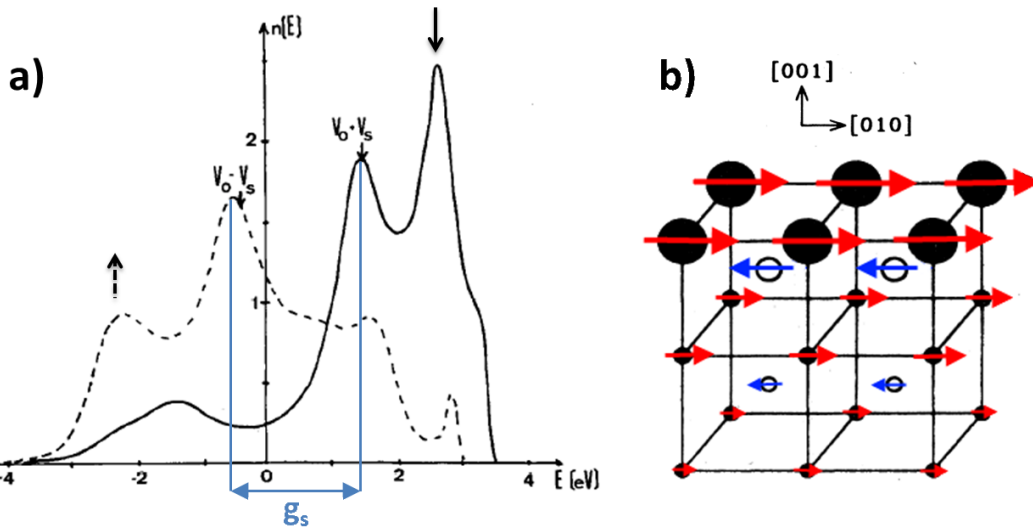


FIGURE 13.1 – a) Densité d'état en surface pour la surface du Cr(001) antiferromagnétique. La densité d'état pour les états majoritaires (spin parallèle au moment de surface) est représentée en pointillé, celle pour les minoritaires en trait plein. On remarque la séparation en énergie des pics correspondants aux états de surface polarisés [138]. b) Schéma de l'orientation des moments magnétiques près de la surface de Cr(001), montrant l'orientation anti-parallèle des moments et leur décroissance d'un plan atomique au suivant, d'après [92].

9). Si les différentes études s'entendent sur l'existence de moments exaltés ferromagnétiques en surface, la valeur prévue pour ce moment à  $T=0\text{ K}$  varie typiquement de  $2.2\ \mu_B$  à  $3\ \mu_B$  [110, 138–142], pour un moment volumique de  $0.6\ \mu_B$ <sup>1</sup>.

L'existence à température finie de cette phase ferromagnétique de surface dépend de l'intensité du couplage entre les moments de la surface et des couches inférieures, caractérisé par le taux de décroissance des moments magnétiques de leur valeur en surface jusqu'à leur valeur volumique. Gempel a montré que dans le cas du Cr, le couplage est fort et la décroissance des moments rapide ce qui permet la stabilité de la phase ferromagnétique de surface bien au-dessus de la température de Néel du volume (sa température de Curie pourrait atteindre plus de 900 K) [140, 142]. Les moments des plans atomiques (001) sous la surface sont orientés antiparallèlement d'un plan au suivant et décroissent de manière exponentielle, la valeur volumique de  $0.6\ \mu_B$  étant atteinte environ à la sixième couche sous la surface [139–142]. La configuration des moments magnétiques près de la surface est schématisée en Figure 13.1b. La dépendance en température de la décroissance des moments de surface et sous la surface est indiquée en Figures 13.2a et b.

Pour une surface présentant des marches atomiques, les moments ferromagnétiques du dernier plan de part et d'autre d'une marche atomique sont orientés antiparallèlement, en accord avec l'ordre antiferromagnétique du volume du matériau. Cet ordonnancement des moments en surface donne lieu à ce que Bluegel *et al.* ont appelé un antiferromagnétisme topologique de surface [143], bien identifiable sur les images de STM polarisé en spin (voir par exemple la Figure 2.5 en page 18). En outre, des calculs de la configuration magnétique d'équilibre de la surface de Cr(001) en présence de défauts de surface (rugosité et marches

1. valeur difficilement reproduite par les calculs de structure de bande par DFT, qui le surestime [110, 139]

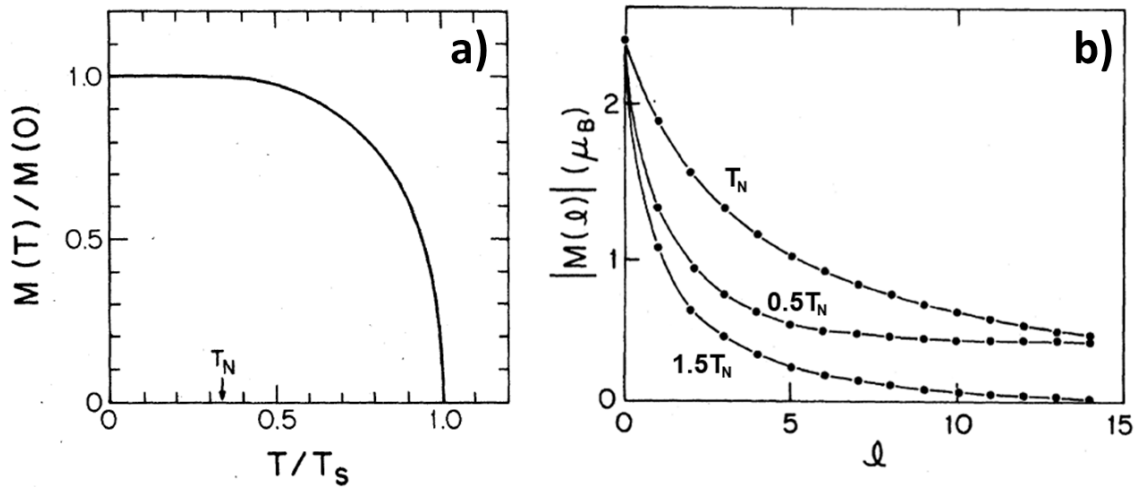


FIGURE 13.2 – a) Evolution du moment magnétique en surface en fonction de la température : la transition de Curie de la surface est bien supérieure à la température de Néel du volume [140]. b) Décroissance des moments magnétiques sous la surface de Cr(001), au-dessus, en-dessous et à  $T_N$  [140].

atomiques) montrent que l'orientation collinéaire des moments aux abords du défaut est très peu perturbée, et que le moment de surface reste exalté par rapport au moment volumique ( $2.26 \mu_B$  pour une surface rugueuse contre  $2.12 \mu_B$  pour une surface lisse) [144].

Seule la surface Cr(001) possède un ordre ferromagnétique de surface. Pour la surface Cr(110) qui coupe des ODS à différentes phases et possède donc des moments magnétiques de surface de différentes tailles, les moments de surface demeurent orientés antiferromagnétiquement. Il est à noter que le développement de l'ordre ferromagnétique sur la surface Cr(001) n'est pas étranger à l'anisotropie magnétique de cette surface imposant une orientation de la direction de propagation normale à la surface et le blocage d'un ventre de l'ODS en surface. Une orientation des ODS dans le plan près de la surface est incompatible avec une surface ferromagnétique. Dans la phase transverse de l'ODS, les moments ferromagnétiques de surface sont donc orientés dans le plan de la surface. L'existence d'un ordre ferromagnétique pour la surface Cr(001) permet en outre la plus grande stabilité thermodynamique de cette orientation vis-à-vis des autres orientations, bien que les plans (001) ne soient pas les plus denses [145].

### 13.1.2 Structure électronique de surface : états de surface

Nous allons à présent examiner plus en profondeur la modification de la structure électronique locale provoquée par la discontinuité du matériau à sa surface.

Les calculs de Fu et Freeman révèlent une éruption de charge à la surface (001) du Cr qui correspond à un transfert de 0.3 électrons dans le vide [139]. Ces bandes de surface, de caractère orbital  $p$ , déterminent le potentiel électrostatique de surface (et le travail de sortie du matériau). La cartographie de densité de spin en surface de Cr(001) met en lumière, elle, une forte éruption de polarisation positive localisée en surface, traduisant la forte augmentation du moment magnétique de surface (voir Figure 13.3). La polarisation s'inverse et s'atténue d'une couche à l'autre, de même que le moment magnétique s'inverse et s'atténue de plan atomique

en plan atomique. L'augmentation du moment en surface provient très majoritairement de la contribution d'électrons  $d$ .

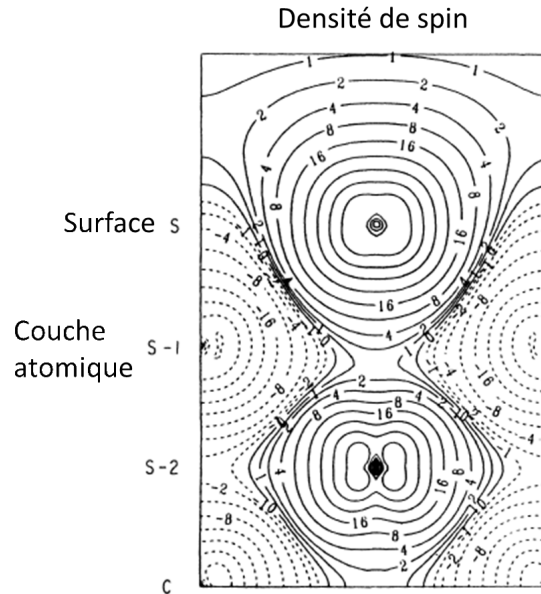


FIGURE 13.3 – Cartographie selon le plan (110) de la densité de spin sur les derniers plans sous une surface de Cr(001), en unité de  $10^{-3}$  électrons/(unité atomique)<sup>3</sup> [139].

Cette densité d'états électroniques accrue en surface provient de la présence d'états localisés en surface, appelés états de surface purs s'ils se situent dans un gap en énergie pour les états volumiques, et états résonnants s'ils se trouvent dans un continuum d'états volumiques. L'étude de ces états localisés présente un grand intérêt pour comprendre les propriétés magnétiques et électroniques de la surface de Cr(001). La présence d'une forte polarisation de spin en surface signifie en outre que ces états de surface sont polarisés, et que les états majoritaires (polarisés en spin parallèlement à l'aimantation de surface) se situent à plus basse énergie et sont plus peuplés que les états minoritaires (polarisés antiparallèlement). La polarisation et l'écart en énergie des états de surface majoritaires et minoritaires sont d'autant plus élevés que leur caractère orbitalaire  $d$  est fort [142], la polarisation de surface provenant essentiellement (voire uniquement) d'électrons à caractère  $d$  [139].

Les calculs d'états électroniques effectués par Hasegawa à température finie montrent que l'écart en énergie entre états majoritaires et minoritaires décroît en température (l'état majoritaire plein se rapproche du niveau de Fermi). Etats majoritaire et minoritaire fusionnent en un seul état non polarisé au-dessus de la température de Curie de la surface [142]. Le caractère orbitalaire des états de surface influe non seulement sur leur contribution au moment de surface mais aussi sur leur atténuation dans le vide, et leur possible détection par spectroscopie tunnel. Habibi *et al.* ont en effet montré que la densité locale loin au-dessus de la surface (à 5.1 Å) est dominée par la contribution des électrons  $p$ , alors qu'à distance moins élevée de la surface (à 2.4 Å), elle comporte un mélange d'orbitales  $p_z$  et  $d_{z^2}$  [110].

Nous avons reproduit en Figure 13.4 un diagramme de structure de bande calculé par Habibi *et al.* indiquant la dispersion prévue des états de surface par rapport au continuum d'états volumiques [110]. Parmi ces états de surface, les états situés près du point  $\Gamma$  et dans

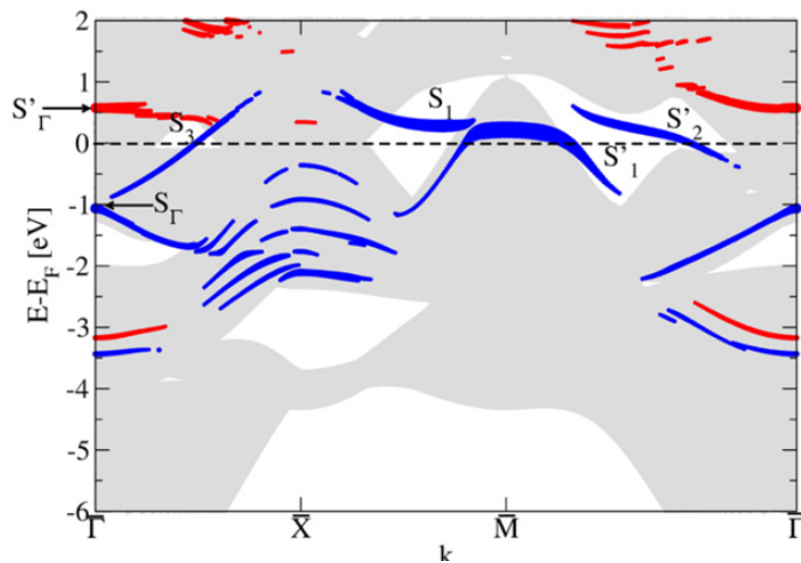


FIGURE 13.4 – Structure de bande en surface projetée sur les orbitales  $d_{z^2}$ , pour les spins majoritaires en bleu, minoritaires en rouge. En gris est représentée la structure de bande volumique projetée pour la surface (001) [110].

la direction  $\Delta$  ont particulièrement attiré l'attention des théoriciens. Ils possèdent la symétrie  $\Delta_1$ , qui comporte un composante orbitale  $d_{z^2}$ , et par surcroît sont proches niveau de Fermi. En conséquence ils doivent être fortement polarisés et apporter une contribution notable au moment de surface. Les calculs de bandes d'énergie de surface par DFT (LDA ou GGA), liaisons fortes et fonction de Green s'accordent globalement sur la présence en  $\Gamma$  d'un état minoritaire de symétrie  $\Delta_1$  vers 0.5-1 eV au-dessus du niveau de Fermi et d'états majoritaires  $\Delta_1$  et  $\Delta_5$  vers 1 eV sous le niveau de Fermi (ce qui correspond bien à un écart en énergie d'environ 1.9 eV entre ces deux états  $\Delta_1$  hautement polarisés [110, 139, 141, 142]). La dispersion des états de surface (projetés sur les orbitales  $d_{z^2}$ ) et notamment des états sus-mentionnés  $S_\Gamma$  et  $S'_\Gamma$ , obtenue par calculs DFT, est reproduite en Figure 13.4 [110]. Nous confronterons nos mesures par photoémission des états de surface et d'interface du Cr(001) et Cr/MgO avec ces calculs théoriques dans le chapitre 15.

## 13.2 Etat de l'art expérimental sur la surface Cr(001)

### 13.2.1 Magnétisme de la surface de Cr(001)

Les images obtenues par mesures de STM polarisé en spin montrent la configuration ferromagnétique des moments du Cr sur un même plan atomique, et l'orientation antiparallèle des moments de terrasses séparées par une marche atomique. Cela fournit donc la preuve par l'image du caractère ferromagnétique de la surface de Cr(001), de l'orientation antiparallèle d'un plan atomique au plan inférieur sous la surface, et de l'antiferromagnétisme topologique présent pour des surfaces comportant des marches atomiques (voir Figure 13.5) [64, 146–148]. Outre le contraste topographique lié aux terrasses (Figure 13.5a) le pic de densité d'état sous le niveau de Fermi (correspondant à l'état de surface, voir paragraphe suivant), montre un contraste d'intensité d'une terrasse à une autre (Figure 13.5b). Ce contraste est dû à la polarisation de cet état de surface lié à la polarisation en surface des moments magnétiques, antiparallèle d'une marche atomique à la suivante. Cela permet de confirmer le calcul de Blügel *et al.* sur l'antiferromagnétisme topologique de la surface du Cr(001).

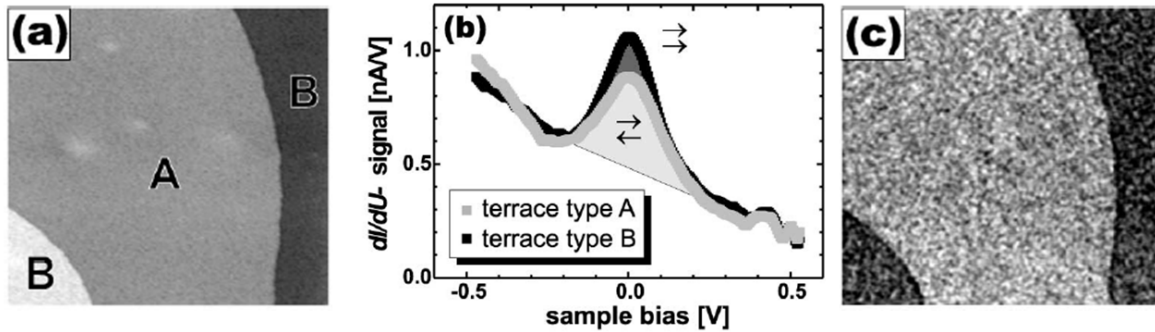


FIGURE 13.5 – a) Image par STM de la topographie de la surface de Cr(001) montrant les terrasses atomiques A, B, et C. b) Spectres tunnel locaux obtenus au-dessus des terrasses A et B, montrant un contraste en intensité de l'état de surface, et l'orientation respective de l'aimantation de la pointe et de la surface (indiquée par des flèches). c) Image par STM polarisé en spin de la même région que a), à la tension de l'état de surface montrant le contraste magnétique lié à l'orientation antiparallèle des moments d'une terrasse à l'autre, d'après Kleiber *et al.* [64]

Il est plus difficile de quantifier directement la valeur du moment de surface. Des mesures par spectroscopie de capture électronique ont montré un ordre ferromagnétique sur la surface de Cr(001) et déterminé une polarisation de -18% sur une surface contaminée (présentant une reconstruction  $c(2 \times 2)$ ) [149]. Cependant il est délicat d'essayer de quantifier le moment de surface par des mesures de polarisation électronique au niveau de Fermi. En effet, dans le Cr, alors que la polarisation en spin moyenne doit atteindre environ 25%, elle n'est que de quelques pourcents pour la densité de spin au niveau de Fermi [150].

Une méthode indirecte pour déterminer le moment de surface est de mesurer l'énergie de liaison d'états de surface polarisés minoritaire et majoritaire. La séparation en énergie de ces états polarisés provenant du potentiel d'échange de surface est en effet proportionnelle au moment de surface. Cela a suscité un intérêt précoce pour la détection des états de surface du Cr(001), et nous décrivons en détail les mesures de la structure électronique de surface du Cr dans un prochain chapitre.



Dans nos travaux, nous avons opté pour une mesure directe des moments du Cr à une interface avec du MgO, en exploitant la grande sensibilité aux interfaces magnétiques de la réflectivité de neutrons polarisés [151].

### 13.2.2 Structure électronique de surface

En photoémission résolue en angle, les états de surface sont usuellement identifiés par leur sensibilité à la contamination de surface : ils s'atténuent puis disparaissent lorsque les atomes à la surface forment des liaisons avec les contaminants déposés à la surface (oxygène ou monoxyde de carbone). Cela n'est cependant pas suffisant car des états volumiques peuvent être également sensibles à l'introduction de contaminants. En effet, aux énergies de photons considérées (une dizaine d'eV), seuls les derniers plans près de la surface sont sondés et le contaminant peut également perturber les plans sous la surface (en s'incorporant en partie dans la couche). Un critère plus discriminant est donc l'absence de dispersion des états de surface dans la direction normale à la surface. En effet, ces états étant extrêmement localisés en position (selon  $z$ ) au niveau de la surface, par le principe d'indétermination, ils sont donc complètement délocalisés en impulsion (ou vecteur d'onde  $k_z$ ), sur une zone de Brillouin complète. L'énergie de liaison de ces états est donc constante en fonction du vecteur d'onde dans la direction normale à la surface.

#### Un état de surface $\Delta_1$ minoritaire près du niveau de Fermi ?

Différentes études par photoémission et spectroscopie tunnel s'accordent sur la présence d'un état de surface près du niveau de Fermi : dans les premières études de photoémission sur la surface de Cr, Klebanoff *et al.* ont décelé un pic à 80meV sous le niveau de Fermi qu'ils ont attribué à un état de surface du fait de sa sensibilité à la contamination [92]. Dans une étude plus récente, Nakajima *et al.* ont confirmé le caractère localisé de cet état par son absence de dispersion selon la normale à la surface [117]. Tous deux attribuent le pic sous le niveau de Fermi à la troncature d'un état vide minoritaire (d'après les calculs) par le niveau de Fermi. Par STM, Stroscio *et al.* ont également détecté cet état de surface (à 50 meV sous le niveau de Fermi), qu'ils attribuent à un état minoritaire, issu d'une orbitale  $d$  peu perturbée [152] (cela correspond au trait rouge sur la Figure 13.6). Ils en font une caractéristique des surfaces (001) de métaux  $3d$  (un état de surface est également détecté pour une surface de Fe(001)). Comme décrit dans le paragraphe précédent (et montré en Figure 13.5b), cet état de surface polarisé est utilisé en STM polarisé en spin pour mettre en évidence l'orientation ferromagnétique des moments sur les terrasses atomiques. Les énergies de liaison en centre de zone mesurées pour cet état de surface différent d'une expérience à l'autre et d'un échantillon à l'autre, le situant parfois au-dessous ou parfois au-dessus du niveau de Fermi [152–154]. Cela pourrait être expliqué par différents niveaux de pureté de la surface, comme nous le verrons au paragraphe suivant.

La symétrie de cet état est encore sujet à controverse : des mesures de photoémission à lumière polarisée [92] et de STM polarisé en spin [154, 155] s'accordent sur une symétrie  $\Delta_1$  (dans la direction  $\Delta$  de la zone de Brillouin) pour cet état de surface de type Schockley, alors qu'une autre étude attribue cet état à une résonance Kondo orbitale, de symétrie  $\Delta_5$  [153].

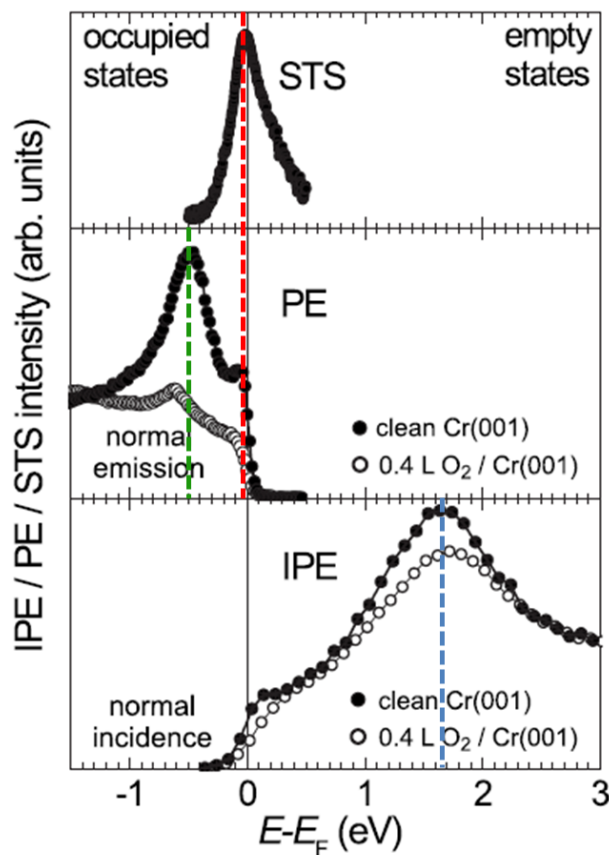


FIGURE 13.6 – États de surface présents pour une surface de Cr(001), étudiés par spectroscopie tunnel (STS), photoémission (PE), et photoémission inverse (IPE). Trois états de surface, désignés par les traits de couleur, sont mis en évidence [154].

### Autres états de surface

En dehors de cet état de surface près du niveau de Fermi, l'étude de Klebanoff *et al.* a également mis en évidence un état sensible à la contamination de surface, à 0.63 eV sous le niveau de Fermi. Mais Nakajima *et al.* ont montré que cet état dispersait dans la direction normale à la surface et correspondait donc à une bande volumique (la bande  $\Delta_5$  que nous avons présenté dans le chapitre 9). Nous rediscuterons de cette contradiction à la lumière de nos données dans le chapitre 15. Un état sensible à la contamination est également détecté par photoémission en émission normale à 0.5 eV sous le niveau de Fermi, très proche de la bande volumique à 0.65 eV (souligné par un trait vert sur la Figure 13.6) [154].

### Détermination du moment de surface à partir de la position des états de surface

La détermination des énergies de liaisons des états de surface polarisés peut permettre d'estimer le moment de surface. Klebanoff *et al.* ont suivi en température les états à 0.08 eV et 0.63 eV sous le niveau de Fermi et en ont déduit une température de Curie pour la surface ferromagnétique de 780 K [156]. Néanmoins, leur interprétation est discutable car d'une part ces états n'ont pas la même symétrie, et ne peuvent donc pas être des états provenant du

dédoublément d'un état de surface paramagnétique et d'autre part, il semble que le deuxième état soit en fait un état volumique. En confrontant l'énergie de liaison déduite pour l'état de surface  $\Delta_1$  (50 meV) et leurs calculs de structure électronique de surface, Stroscio *et al.* ont montré qu'il était nécessaire de réduire le moment de surface exalté à une valeur de  $1.75 \mu_B$  (au lieu de  $2.5 \mu_B$ ) pour retrouver la même valeur d'énergie de liaison. Cela pourrait provenir des limitations de l'approximation locale de densité de spin pour le Cr.

### 13.2.3 Contamination de surface

L'importance de la pureté de la surface pour la détection de moments de surface a été soulignée par Blügel *et al.* [143] et lui a permis d'expliquer les contradictions entre mesures de SRPES qui ne mesuraient pas de moment de surface sur une surface contaminée à l'oxygène, et mesures d'ARPES de Klebanoff qui mesuraient une séparation en énergie entre deux états prétendument de surface, signe d'une aimantation de surface [92]. La présence de contaminants en surface est en effet susceptible de modifier de manière importante la structure électronique locale (en particulier l'énergie de liaison des états de surface), et la valeur du moment de surface.

Une étude par spectroscopie Auger et STM des impuretés sur la surface de Cr(001) a montré une ségrégation compétitive des contaminants atomiques (C, N, O ou S) avec la température de recuit. Pour une surface propre de Cr, aucune reconstruction de surface n'est observée. Pour une couverture de contaminants inférieure à une demie-monocouche, la surface présente une reconstruction  $c(2 \times 2)$  (que l'on décrira au chapitre 14), puis pour des couvertures supérieures une reconstruction  $p(1 \times 1)$  [157]. La présence de contaminants induit par ailleurs une déformation de la maille en surface. Alors que pour une surface nue, le réseau est contracté vers l'intérieur à cause des liaisons pendantes en surface, pour les surfaces contaminées, une forte relaxation vers l'extérieur (25% environ) est observée [158].

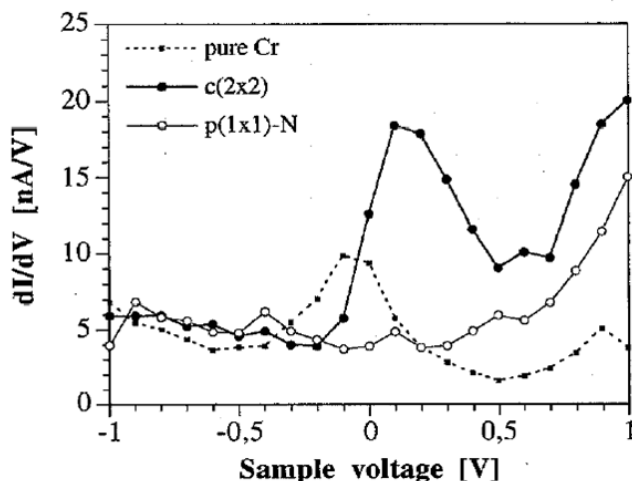


FIGURE 13.7 – Spectre tunnel pour une surface propre de Cr(001), pour une surface reconstruite  $c(2 \times 2)$ N/Cr(001), et pour une surface  $p(1 \times 1)$ N/Cr(001) [157].

Pour une surface de Cr(001) propre, le pic détecté par STM correspondant à l'état de surface  $\Delta_1$  est situé à environ -0.1V, mais se déplace à 0.15V environ pour une surface présentant une reconstruction  $c(2 \times 2)$  de l'azote en surface, et disparaît pour une surface reconstruite en

$p(1\times 1)$  [157]. Des effets analogues ont été reportés pour des surfaces  $c(2\times 2)$  contaminées en carbone, soufre, et azote : le pic de surface passe au-dessus du niveau de Fermi, vers 0.1-0.15eV [148, 159]. Pour de faibles taux de C en surface, et en l'absence de reconstruction de surface, l'état de surface, toujours polarisé, conserve une énergie de liaison proche de celle sur la surface propre (environ  $-60$  meV) [64, 147]. L'effet de l'oxygène en surface paraît plus complexe : Nakajima *et al.* montrent que l'état de surface ne varie pas sous l'effet de l'adsorption d'une monocouche d'oxygène [160]. Meier *et al.* rapportent dans leur étude par photoémission polarisée en spin l'existence d'une polarisation en surface, uniquement quand de l'oxygène est incorporé dans le réseau (et non sur une surface recouverte d'oxygène ou sans oxygène du tout). Néanmoins la prise en compte de leurs résultats est rendue délicate par la contamination importante à l'azote de la surface sans oxygène (reconstruction  $p(1\times 1)$ ).

Des calculs *ab-initio* ont été menés pour rendre compte de l'effet des contaminants sur les propriétés structurales et magnétiques de la surface de Cr(001) [161]. La relaxation en surface observée pour les surfaces de Cr nue et couverte de C, N, ou O provient d'un compromis entre le renforcement des liaisons de la surface vers les couches inférieures du fait des liaisons pendantes (effet dominant pour le Cr nu), et un effet de magnétovolume favorisant le peuplement d'états non-liants majoritaires du fait du ferromagnétisme de surface. Ces calculs prédisent en outre un moment de surface réduit pour les surfaces  $p(1\times 1)$  contaminées au carbone ou à l'azote, mais au contraire augmenté pour les surfaces contaminées à l'oxygène en raison d'effet d'hybridation des orbitales du Cr et de l'O, qui induit un peuplement préférentiel d'états polarisés majoritaires.

## 13.3 Etats électroniques dans le MgO

### 13.3.1 Etats induits par le métal dans le MgO (MIGS)

Le MgO formant un réseau cubique à faces centrées, la symétrie cubique est conservée pour un empilement épitaxié(001) de Cr/MgO. Comme isolant (gap de 7.5eV), le MgO ne comporte pas d'état électronique au niveau de Fermi. Néanmoins, des états évanescents à vecteur d'onde complexe et énergie dans le gap peuvent être solution de l'équation de Schrödinger dans l'isolant (Figure 13.8) [9, 162]. Les états itinérants métalliques (ici du Cr) se raccordent aux états évanescents de même symétrie dans le MgO, dont la densité d'état est donc maximale aux interfaces métal/MgO. Ces états formés dans la bande interdite, provenant de l'atténuation dans l'isolant d'états métalliques sont appelés MIGS (Metal Induced Gap States) [9, 162].

De même que pour le transport dans des hétérostructures sans conservation de symétrie, l'atténuation des fonctions d'onde dans l'isolant est minimale pour une direction normale à la surface, c'est-à-dire pour les vecteurs d'onde au centre de la zone de Brillouin de surface  $\bar{\Gamma}$ . La Figure 13.9a qui montre l'atténuation des états de Bloch dans le MgO en fonction de la composante dans le plan  $k_{\parallel}$  du vecteur d'onde illustre ce phénomène [163].

### 13.3.2 Importance des symétries

Néanmoins, dans les empilements épitaxiés où la symétrie des fonctions d'onde est conservée, celle-ci influe sur leur taux d'atténuation dans l'isolant. L'amortissement dans le MgO est plus faible pour des fonctions d'onde de type électrons libres ou à caractère  $s$  marqué, qui comportent moins de nœuds dans le plan (001), que pour des fonctions d'onde de type  $d$  [9]. Dans la direction  $\Delta$  (normale à l'interface), le taux d'atténuation des fonctions d'onde des

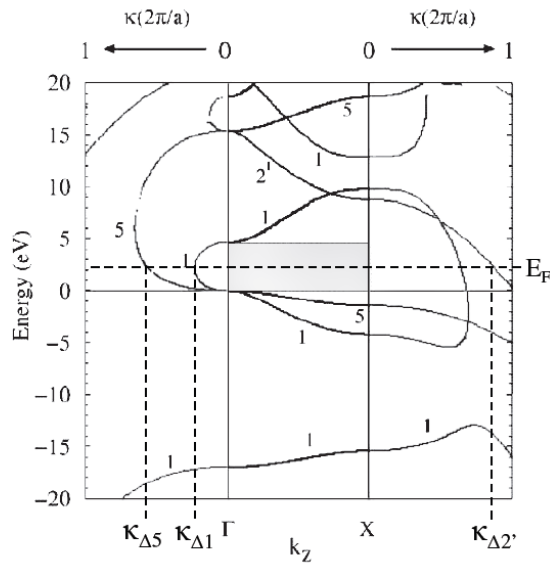


FIGURE 13.8 – Diagramme de bande complexe du MgO dans la direction  $\Delta$ . Les taux d’atténuation au niveau de Fermi des fonctions d’onde des différentes symétries,  $\kappa_{\Delta_1}$ ,  $\kappa_{\Delta_5}$  et  $\kappa_{\Delta'_2}$  sont indiqués. D’après Dederichs *et al.* [162].

différentes symétries est déterminé par la structure de bande complexe du MgO [162, 164]. Les bandes de la structure électronique complexe forment des boucles qui relient les bandes de conduction et de valence de même symétrie, et le vecteur d’onde au niveau de Fermi donne le taux d’atténuation  $\kappa_{\Delta_1}$ ,  $\kappa_{\Delta_5}$  ou  $\kappa_{\Delta'_2}$  de l’onde évanescente de cette symétrie (voir Figure 13.8). On voit ainsi que  $\kappa_{\Delta_1} < \kappa_{\Delta_5}$  : les états de symétrie  $\Delta_1$  sont donc plus faiblement atténués dans la barrière que les états  $\Delta_5$ . Pour des barrières de MgO épaisses, les états de symétrie  $\Delta_5$  et  $\Delta'_2$  s’évanouissent et seuls les états  $\Delta_1$  persistent à travers celle-ci : le MgO agit donc comme un filtre pour la symétrie  $\Delta_1$ .

La Figure 13.10 représente la densité d’état tunnel en  $\bar{\Gamma}$  pour les différentes symétries des bandes volumiques majoritaires dans le Fe : les états  $\Delta_1$  et  $\Delta_5$  s’atténuent le moins rapidement dans le MgO et peuvent donc être transmises à travers la barrière tunnel dans l’électrode réceptrice.

### 13.3.3 Rôle des états résonnants d’interface

A  $k_{\parallel}$  croissant, la transmission des fonctions d’onde à travers le MgO s’atténue en oscillant mais comporte des maxima locaux en quelques points chauds de la zone de Brillouin de surface. Pour les états minoritaires du Fe, par exemple, la transmission est maximale sur un anneau autour du point  $\bar{\Gamma}$  [163]. Cette transmission importante d’états à  $k_{\parallel}$  non nul provient de la présence d’états résonnants d’interface (états localisés situés dans le continuum des états volumiques) qui créent une forte densité d’état à l’interface (reproduite en Figure 13.9b), augmentant ainsi significativement la transmission tunnel pour certains  $k_{\parallel}$  [9, 162]. Selon ces calculs, dans le cas d’une hétérostructure épitaxiée comportant des interfaces symétriques, la formation d’états hybrides à partir des états résonnants d’interface peut permettre, dans les conditions de résonance, une transmission sans atténuation des électrons à travers la barrière

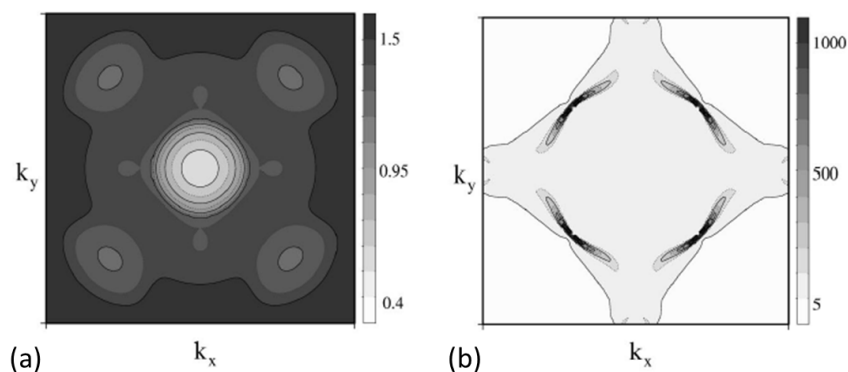


FIGURE 13.9 – a) Taux d’atténuation minimal des fonctions d’onde dans le MgO en fonction du vecteur d’onde dans la zone de Brillouin de surface. b) Densité spectrale des spins minoritaires pour la surface du Fe(001). D’après [163].

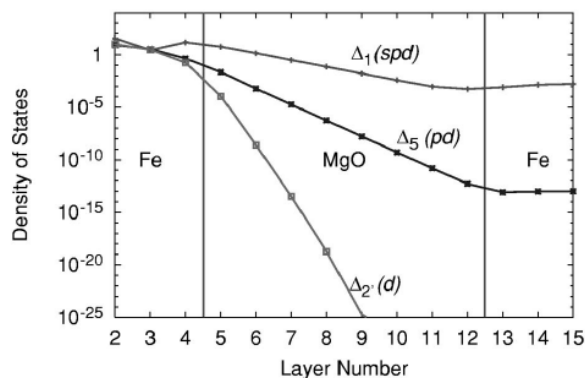


FIGURE 13.10 – Densité d’état tunnel pour les états de Bloch des différentes symétries provenant de la couche de Fe. Les états métalliques du Fe pénètrent dans le MgO, ceux de symétrie  $\Delta_1$  et  $\Delta_5$  s’atténuent à un taux plus faible dans le MgO et se raccordent avec les états de Bloch de même symétrie dans l’autre électrode de Fe [9].

tunnel [162, 165].

Une connaissance détaillée des états d’interface, dont la contribution au transport tunnel peut être déterminante, est donc indispensable pour l’étude d’hétérostructures épitaxiées. Les états localisés de l’interface Fe/MgO ont fait l’objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. A notre connaissance, il n’en existe aucune sur l’interface Cr/MgO, qui présente un intérêt en propre (spintronique avec des AF, voir chapitre 17.3.3) mais aussi dans l’objectif d’une comparaison avec d’autres systèmes [métal cc/MgO]. Afin d’interpréter les phénomènes de couplage dans nos systèmes comportant des interfaces Cr/MgO, nous avons étudié les propriétés de la structure électronique à l’interface Cr/MgO, dont les résultats sont rapportés dans le chapitre 15.

## Chapitre 14

# Caractérisation de la surface Cr(001) et de l'interface Cr/MgO

Dans nos travaux, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'interface Cr/MgO et plusieurs raisons motivent ce choix. Tout d'abord, il est délicat d'étudier une surface de Cr(001) nue, car au contact de l'air, celle-ci se recouvre de contaminants, et le Cr se passive de manière non contrôlée par formation d'un oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cela modifie les propriétés électroniques de la surface par l'hybridation du Cr avec l'O, et ainsi potentiellement aussi ses propriétés magnétiques. Il est donc très difficile d'observer une surface de Cr(001) propre, à moins d'effectuer les mesures sous vide, après de nombreux nettoyages de la surface (comme pour notre étude d'ARPES décrite au chapitre 7). En revanche, il est plus facile de contrôler les propriétés d'une interface, dans notre cas, l'interface Cr/MgO : le nettoyage s'effectue *in-situ* et assure la pureté de la surface avant dépôt du MgO ; les propriétés structurales et chimiques de l'interface peuvent être analysées *in-situ* par des techniques de surface (RHEED et Auger) ; et enfin, une fois la couche de MgO déposée, l'empilement peut être sorti à l'air sans risque de modifier les propriétés de l'interface, enterrée<sup>1</sup>. En outre, grâce aux études décrites dans le chapitre 8 sur le magnétisme de couches minces isolées recouvertes de MgO, nous avons établi que son interface avec le MgO ne modifie pas le magnétisme volumique de la couche isolée de Cr. D'autre part, hormis cette facilité à contrôler la nature de l'interface, l'étude du système Cr/MgO est également motivée par un intérêt scientifique, à savoir le transport tunnel dans des empilements épitaxiés métal/oxyde. Nous exposerons plus en détail les phénomènes mettant en jeu de tels systèmes métal bcc/MgO (comme Fe/MgO/Fe) dans la partie V.

### 14.1 Croissance d'une couche de MgO

#### 14.1.1 Propriétés structurales de la surface de Cr(001)

La qualité de la surface de Cr(001) obtenue après dépôt du Cr et recuit peut être analysée *in-situ* par des moyens de caractérisation de surface, structuraux et chimiques comme le RHEED et la spectrométrie de photoélectrons X ou Auger (techniques décrites dans les sections 4.2.2). Cela nous permet ensuite de connaître précisément les propriétés du Cr à l'interface Cr/MgO.

---

1. en tout cas pour des durées de quelques jours, à condition que la couche de MgO soit suffisamment épaisse (quelques nm), et ne soit pas exposée à l'eau.

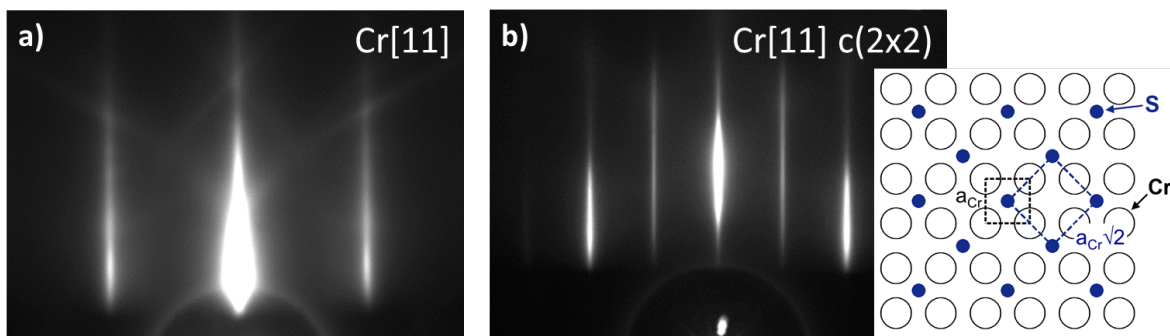


FIGURE 14.1 – Clichés RHEED selon la direction [11] du Cr sur une surface de Cr(001) propre a) et contaminée b) présentant une reconstruction  $c(2 \times 2)$ , schématisée sur l'image de droite.

Les clichés de diffraction électronique de surface obtenu par RHEED selon la direction [11] du réseau réciproque de surface du Cr permettent de mettre en évidence un reconstruction  $c(2 \times 2)$  causée par la présence de contaminants en surface (Figure 14.1b)<sup>2</sup>. Elle se matérialise par des raies à mi-distance des raies du Cr non contaminé (surface non contaminée en Figure 14.1a). Cela est caractéristique d'une organisation en surface des atomes de contaminants (de soufre par exemple) et correspond à un recouvrement maximum d'une demi-couche atomique de contaminants (schéma de droite).

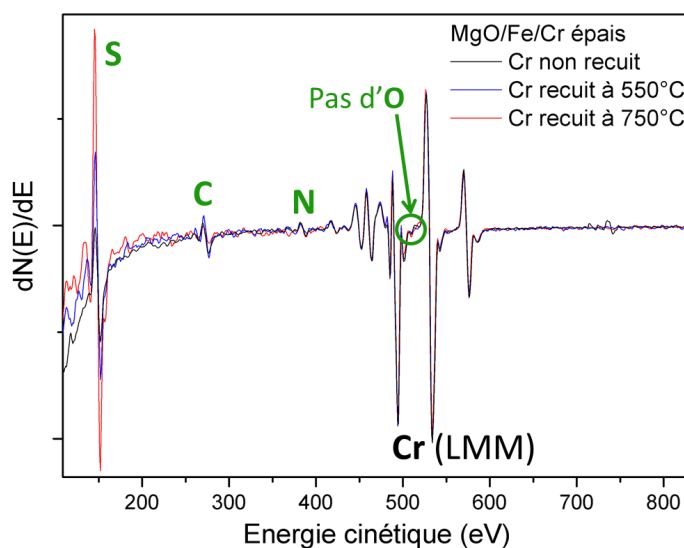


FIGURE 14.2 – Spectre différentiel obtenu par spectroscopie Auger sur une surface de Cr(001) contaminée, et pics correspondants aux espèces chimiques présentes.

La nature chimique des contaminants de surface peut être analysée par spectroscopie Auger. Le spectre enregistré pour l'échantillon contaminé montrant une reconstruction  $c(2 \times 2)$  est présenté en Figure 14.2. Outre les pics caractéristiques des transitions LMM du Cr, on observe les pics associés respectivement aux transitions LMM du soufre, KLL du carbone et de

2. On a supposé pour ce schéma que les contaminants se plaçaient en position "hollow" sur la surface de Cr(001).



l'azote. En revanche, il n'y a pas trace d'oxygène, dans la limite de la sensibilité de l'appareil. Comme démontré par Schmid *et al.* [157], le recuit à haute température permet de réduire substantiellement les taux de carbone et d'azote en surface. Néanmoins, le taux de soufre, lui, est démultiplié après recuit<sup>3</sup>. Cette contamination importante, à l'origine de la reconstruction  $c(2 \times 2)$ , provient non pas du substrat (la couche tampon de MgO déposée sur celui-ci sert de barrière de diffusion aux impuretés possiblement présentes en surface du substrat), mais de la couche de Cr. Le recuit à haute température favorise en effet la ségrégation en surface du S. Plusieurs dégazages successifs de la cellule sur plusieurs jours permettent de s'affranchir peu à peu du S dans la charge de Cr. Pour ce qui est des autres impuretés, le dépôt d'une couche tampon de MgO à la surface du substrat et le recuit à haute température permettent d'obtenir des surfaces de Cr ne présentant pas de reconstruction  $c(2 \times 2)$  et dont le taux d'impuretés est sous le seuil de détection de la spectroscopie Auger.

#### 14.1.2 Dépôt d'une couche de MgO(001)

La couche de MgO déposée sur cette surface de Cr a pour but soit de servir de couche protectrice contre l'oxydation pour une couche de Cr (comme celles décrites dans la partie III), soit de servir de barrière isolante (éventuellement tunnel si son épaisseur est de quelques monocouches atomiques) dans une hétérostructure métal/oxyde. Un contrôle précis de l'épaisseur déposée est indispensable dans le second cas.

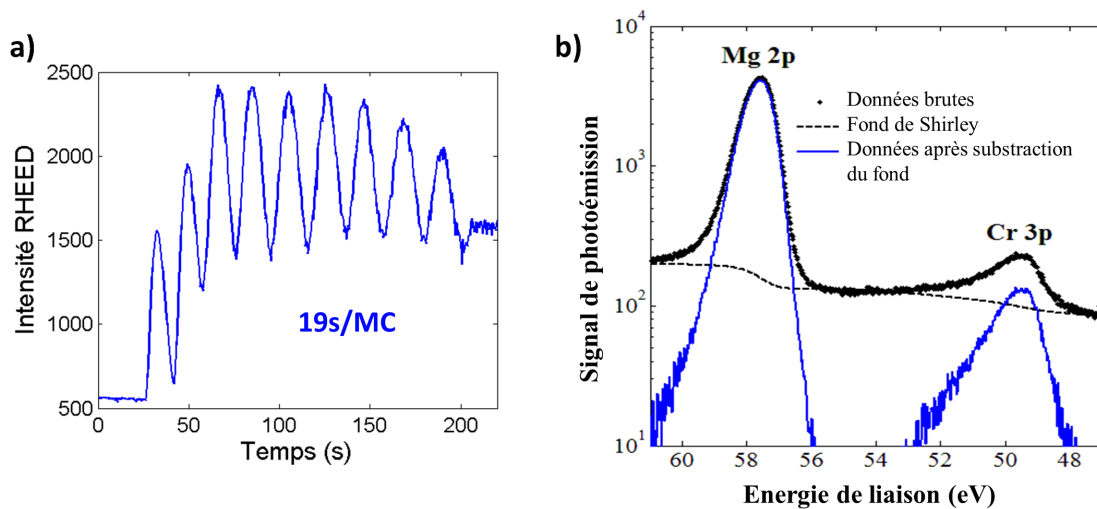


FIGURE 14.3 – a) Oscillations de l'intensité du pic 00 du MgO déposé sur la surface de Cr(001). Ici une couche de 9MC de MgO est déposée. b) Photoémission des niveaux de coeur pour une interface Cr/MgO, montrant les pics de Cr 3p et de Mg 2p.

Le MgO est déposé à une vitesse de 19s/MC environ ce qui correspond à 6.54 Å/min. La croissance s'effectue couche par couche comme en témoignent les oscillations d'intensité RHEED pour le dépôt du MgO sur une surface de Cr (en Figure 14.3a). Il est ainsi possible de contrôler l'épaisseur de MgO avec une précision de  $\pm 0.2MC$  (cela sera nécessaire pour l'étude présentée en partie V). Pour l'expérience de photoémission où une fine couche de MgO de

3. A noter cependant que la section efficace du soufre en spectroscopie Auger est particulièrement grande [84].

1.2MC a été déposée sur une couche de Cr, sa présence est attestée par l'existence du pic associé au niveau de cœur  $2p$  du Mg, en plus du pic  $3p$  du Cr (Figure 14.3b). L'épaisseur de MgO peut également être déduite de l'aire relative des pics.

## 14.2 Propriétés de l'interface Cr/MgO

### 14.2.1 Propriétés chimiques

#### Oxydation à l'interface ?

Nous avons établi qu'il est possible d'obtenir une surface propre de Cr, sans contaminant. Néanmoins il est possible que l'ajout d'une couche de MgO modifie les propriétés électroniques du Cr, par hybridation du Cr avec l'oxygène (bien que le magnésium soit fortement électropositif). Afin d'examiner une éventuelle oxydation locale du Cr à l'interface avec le MgO, nous avons étudié par spectroscopie XPS l'influence de l'ajout de MgO sur un échantillon comportant une monocouche de Cr déposée sur une couche tampon de Fe sur substrat de MgO. Dans cet empilement, le signal du Cr provient uniquement de sa surface ou de l'interface Cr/MgO. Ces mesures ont été comparées à celles enregistrées sur un empilement identique MgO//Fe/Cr(1ML) à la surface duquel une monocouche d'O a été intentionnellement déposée.

Le spectre XPS large (Figure 14.4) permet d'identifier les seuils  $2p$  du Fe et du Cr, présents avant et après dépôt du MgO. La couche recouverte de MgO présente également le pic Auger caractéristique de l'oxygène, ainsi que les seuils  $1s$  du Mg et de l'oxygène. Une mesure plus précise autour du seuil du Cr montre l'absence de différence notable sur le doublet de pics  $2p^{1/2}$  et  $2p^{3/2}$  (niveaux séparés par le couplage spin-orbite) après ajout de MgO sur la surface du Cr (voir Figure 14.5). Ceux-ci conservent même énergie de liaison (et même séparation), même largeur et intensité analogue (le pic  $2p^{1/2}$  est légèrement plus faible). Pour comparaison, la mesure sur la couche de Cr recouverte d'oxygène affiche un net décalage en énergie du doublet de pics, une largeur de pics accrue et la présence d'un pic satellite à 598 eV. Ce spectre est conforme à ceux reportés dans la littérature pour l'oxyde de Cr le plus répandu,  $Cr_2O_3$ , où le Cr est à son degré d'oxydation III.

Le spectre enregistré pour le Cr recouvert de MgO est donc semblable à celui du Cr nu, et très différent de celui du Cr oxydé. On peut donc en conclure, que, à la sensibilité chimique de la mesure XPS près, le Cr n'est pas oxydé à l'interface avec le MgO et est donc chimiquement identique au Cr sur une surface de Cr nue.

#### Tenue au recuit

Pour les hétérostructures où le MgO joue le rôle de barrière isolante entre deux films métalliques, il peut être nécessaire de recuire l'empilement complet (comprenant donc la couche de MgO) après dépôt de la couche métallique supérieure. Il est donc intéressant d'examiner l'influence du recuit sur l'état chimique du Cr à l'interface. Nous avons donc recuit l'échantillon précédent MgO//Fe/Cr(1MC)/MgO à des températures croissantes et examiné l'influence de ce traitement thermique sur le seuil du Cr mesuré in-situ par XPS. Comme le démontre la Figure 14.6, il n'y a pas de changement notable sur le doublet de pics jusqu'à 450°C. Pour les températures supérieures à 450°C, les pics décroissent en intensité sans toutefois se décaler en énergie, et aucun satellite caractéristique de l'oxyde n'apparaît. La décroissance des pics

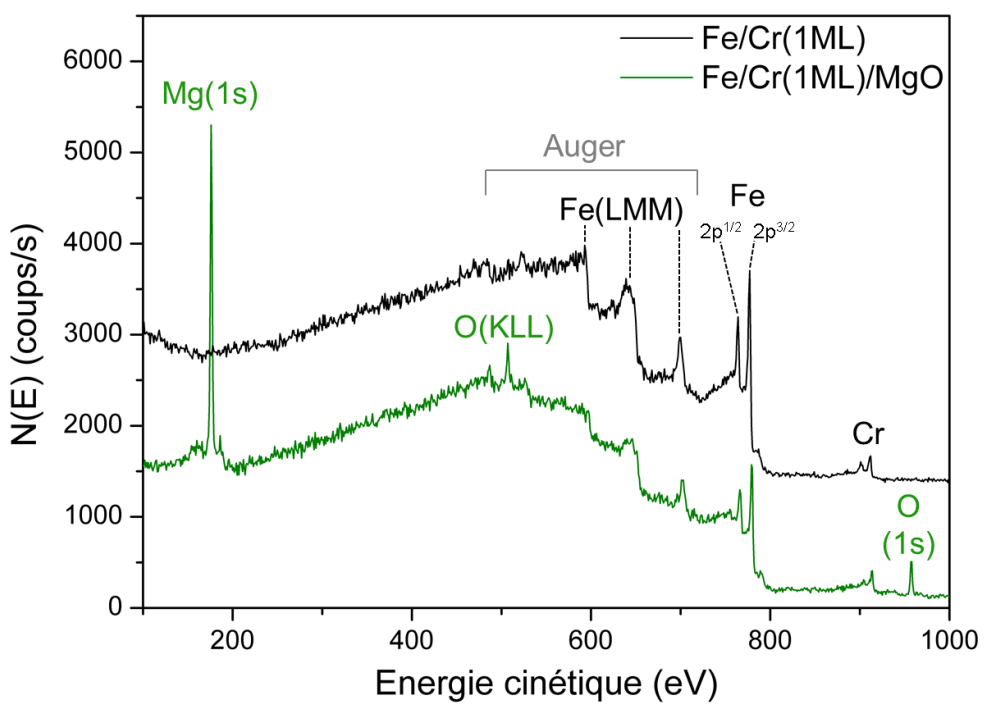


FIGURE 14.4 – Spectre XPS sur l'échantillon MgO//Fe/Cr(1ML) recouvert ou non de MgO, permettant d'identifier les espèces chimiques en présence et l'absence d'O sur la surface de Cr nue (énergie des photons incidents  $h\nu=1494\text{eV}$ ).

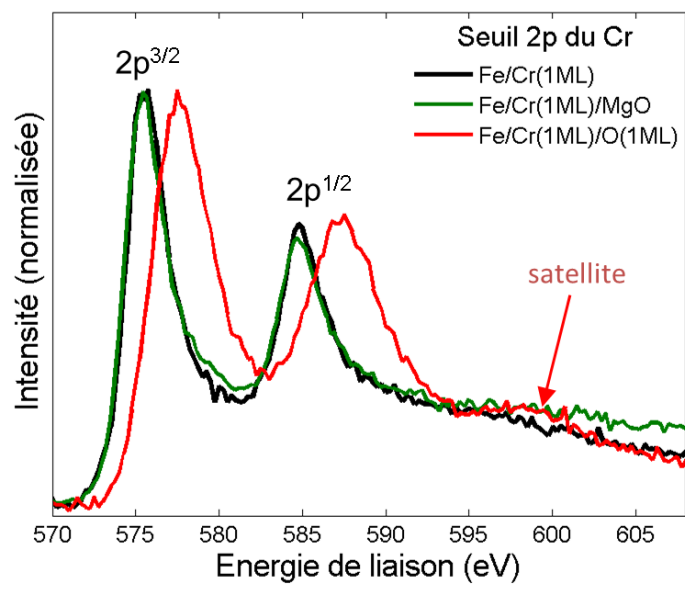


FIGURE 14.5 – Spectre XPS enregistré au seuil  $2p$  du Cr montrant le doublet électronique  $2p^{1/2}$  et  $2p^{3/2}$ , pour une surface de Cr nue, recouverte de MgO, ou recouverte d'oxygène.

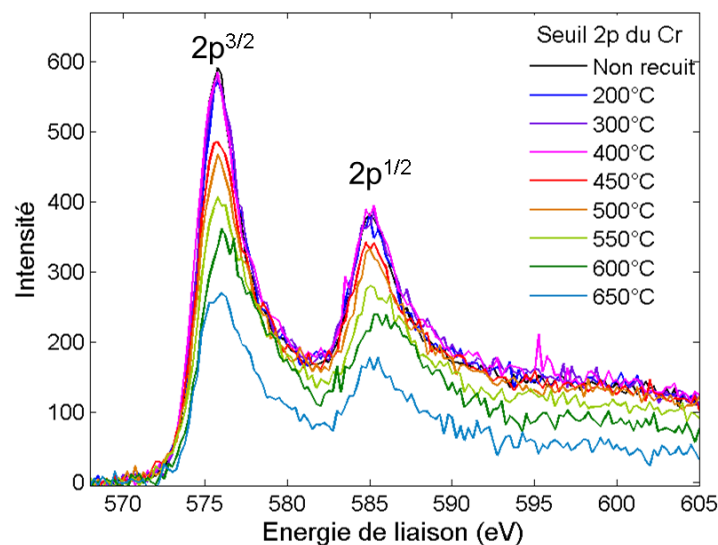


FIGURE 14.6 – Evolution avec la température de recuit du seuil  $2p$  du Cr à une interface Cr/MgO.

de Cr peut être attribuée à l'interdiffusion du Cr et du Fe à haute température, hypothèse corroborée par la croissance avec la température de recuit des pics du seuil  $2p$  du Fe.

Il apparaît donc qu'il n'y a pas d'oxydation du Cr pendant un recuit à haute température, et que l'interface Cr/MgO est stable vis-à-vis des traitements thermiques au moins jusqu'à 450°C.

#### 14.2.2 Rugosité de l'interface

La rugosité à grande échelle de l'interface peut être mesurée par réflectivité de rayons X sur nos empilements épitaxiés. L'évolution de la réflectivité en fonction du vecteur d'onde  $Q$  est représentée en Figure 14.7 pour une couche mince de Cr déposée sur substrat de MgO et recouverte d'une couche protectrice de MgO. On observe deux battements, celui de basse fréquence correspondant à la couche supérieure de MgO de faible épaisseur, et celui de haute fréquence à la couche de Cr, plus épaisse. À partir de la décroissance de la courbe et de l'atténuation des oscillations en fonction du vecteur d'onde, l'on peut déduire la rugosité des différentes couches (à leur interface supérieure). Le modèle structural utilisé pour l'ajustement fournit donc, en sus des épaisseurs précises des couches, la rugosité (en moyenne quadratique) de la couche de Cr. Celle-ci est faible (4.2 Å soit environ 3MC de Cr) par rapport à l'épaisseur de la couche, et est partiellement imputable à la rugosité intrinsèque du substrat (3 Å soit 1.4MC de MgO).

Comme en atteste le suivi par RHEED du recuit de la couche de Cr après dépôt, le traitement thermique permet de lisser considérablement la surface et d'augmenter la taille des terrasses atomiques : pour une couche non recuite, la rugosité moyenne de l'interface atteint 25 Å, alors qu'à 500°C, elle est réduite à 5.3 Å et entre 650°C et 800°C, à 3 Å.

À une échelle plus locale, les micrographies de l'interface Cr/MgO comme celle de la Figure 14.8 attestent de la qualité structurale de l'interface Cr/MgO : la couche de MgO (ici une couche épaisse, relaxée) croît avec une faible densité de défauts sur le Cr. En plus des dislocations d'interface qui seront discutées dans le paragraphe suivant, nous avons mis

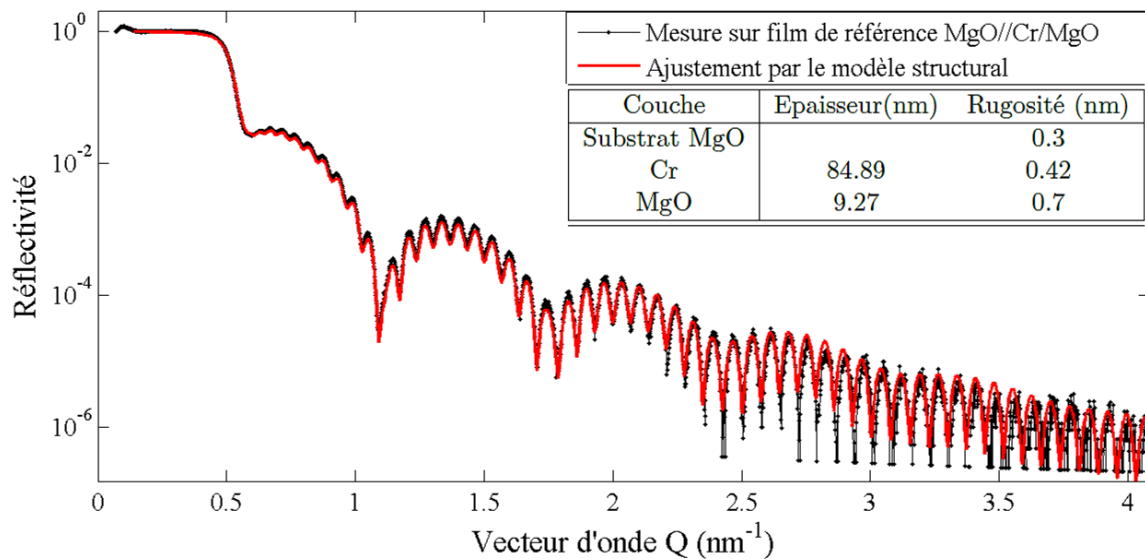


FIGURE 14.7 – Spectre de réflectivité enregistré sur un empilement MgO//Cr/MgO et ajustement des paramètres structuraux.

en évidence sur la figure des dislocations coin relaxées sous forme de marches atomiques à l'interface. Elles définissent un îlot central de 15.7 nm.

## 14.3 Propriétés d'une couche fine de MgO

### 14.3.1 Propriétés structurales

Pour ces couches extrêmement minces de MgO, et avec un substrat du même matériau, il n'est pas possible d'extraire la contrainte macroscopique par mesure de diffraction X. Néanmoins, les clichés haute résolution de microscopie électronique permettent une analyse des déformations locales.

Pour des épaisseurs suffisamment élevées de MgO (une dizaine de nm sur les Figures 14.8 et 14.9), la création d'un réseau de dislocations permet de relaxer les contraintes dues au désaccord paramétrique, de la même manière qu'à l'interface entre la couche de Cr et le substrat. Nous signalons par des ellipses rouges sur l'image 14.8 trois dislocations d'interface, qui consiste en un plan (110) supplémentaire dans le Cr. L'image de phase présentée en Figure 14.9 met également en évidence un réseau de dislocations coin, formées par glissement des plans (110) et ( $\bar{1}10$ ) dans le MgO, comme l'indique l'orientation des sauts de phase. Cette relaxation plastique des contraintes par création de dislocations d'interface est observable dès une épaisseur de 8MC de MgO, comme en atteste la Figure 14.10a, sur une tricouche de Cr/MgO/Cr à barrière "épaisse" (les ronds blancs soulignent la présence de dislocations). En effet, la déformation dans le plan  $\epsilon_{xx}$  dans le MgO (calculée relativement au paramètre du Cr) atteint quelques pourcents, ce qui traduit la relaxation (partielle) du paramètre de maille du MgO dans cette couche.

A plus faible épaisseur de MgO (4MC), dans le cas de la tricouche à barrière "fine" présentée en Figure 14.10b, on n'observe au contraire pas de déformation de la couche de MgO

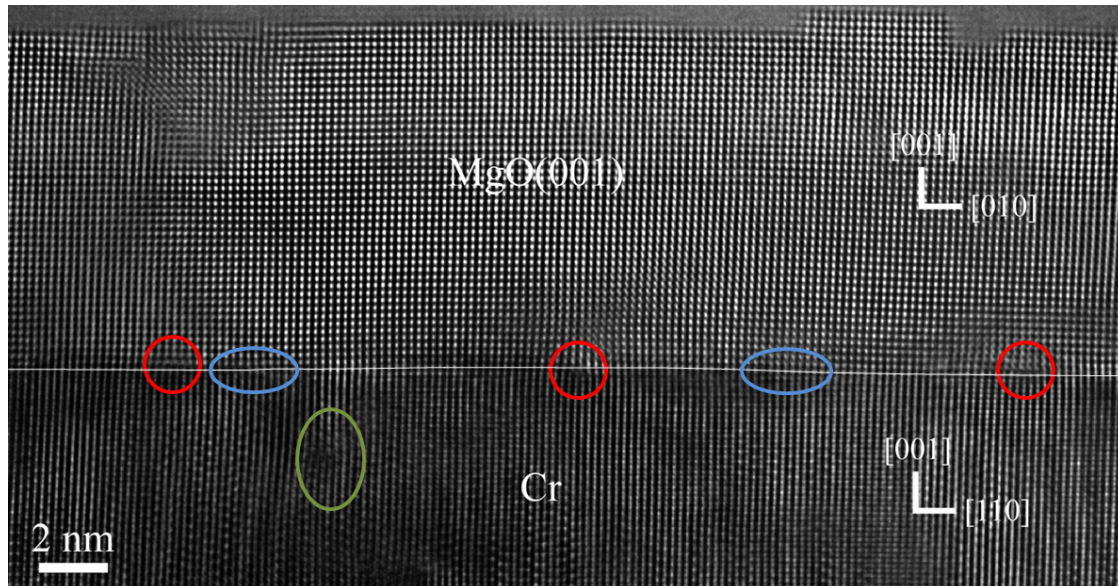


FIGURE 14.8 – Coupe transversale d’une interface Cr/MgO obtenue par microscopie électronique à haute résolution, selon l’axe de zone  $[100]$  du MgO, le trait blanc souligne l’interface et les marches atomiques qui s’y trouvent (ellipses bleues), les cercles rouges indiquent la présence de dislocations coin et l’ellipse verte d’un ensemble de dislocations vis.

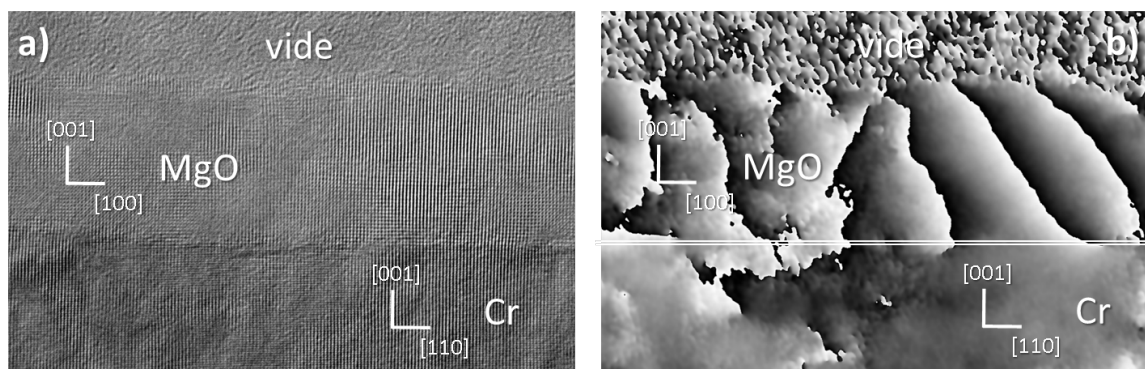


FIGURE 14.9 – Image d’une interface Cr/MgO par HRTEM et image de phase associée permettant d’identifier un réseau de dislocations d’interface.

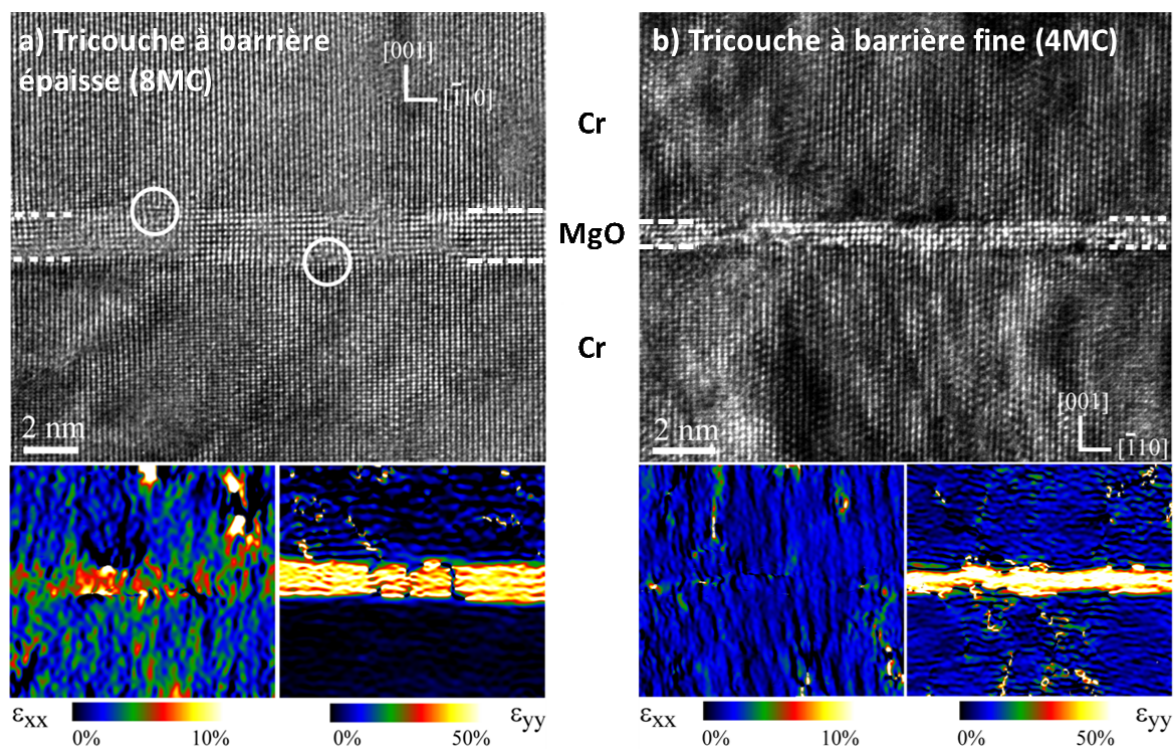


FIGURE 14.10 – Micrographies haute résolution d’une hétérostructure Cr/MgO/Cr à barrière de MgO épaisse a) et fine b) en coupe transverse, selon l’axe de zone [110] du Cr. Cartographies de déformations locales dans le plan ( $\epsilon_{xx}$ ) et selon la normale au plan du film ( $\epsilon_{zz}$ ), calculées par rapport au paramètre de maille du Cr, d’après les images précédentes.

relativement au Cr : la couche de MgO est donc complètement contrainte au paramètre du Cr et il n'y a pas de dislocation d'interface.

Cela est cohérent avec la croissance du MgO sur d'autres métaux cubiques centrés comme le Fe (dont le paramètre de maille est proche de celui du Cr) : le MgO croît de manière pseudomorphe jusqu'à une épaisseur critique d'environ 5MC à partir de laquelle des dislocations d'interface se forment pour relaxer la contrainte épitaxiale.

### 14.3.2 Propriétés électriques

Afin de caractériser la qualité électrique de nos barrières de MgO de quelques plans atomiques, nous avons effectué des mesures électriques par pointe AFM conductrice sur la surface du MgO. Cette expérience a été réalisée au sein de l'UMR CNRS/Thalès en collaboration avec K. Bouzehouane. Elle fournit une mesure de la topographie de la surface et de la résistance locale de l'échantillon (ici de la couche de MgO). Les échantillons consistent en des couches de Cr épaisses (50 nm) recouvertes de fines couches de MgO d'épaisseur entre 1.5MC et 8MC, représentatives des barrières utilisées pour nos hétérostructures. Etant donnée la fragilité de ces couches très fines et non protégées, les échantillons ont été conservés sous azote sec de leur sortie du bâti de croissance au dispositif de mesure AFM, ce qui a permis une mesure satisfaisante de ces couches.

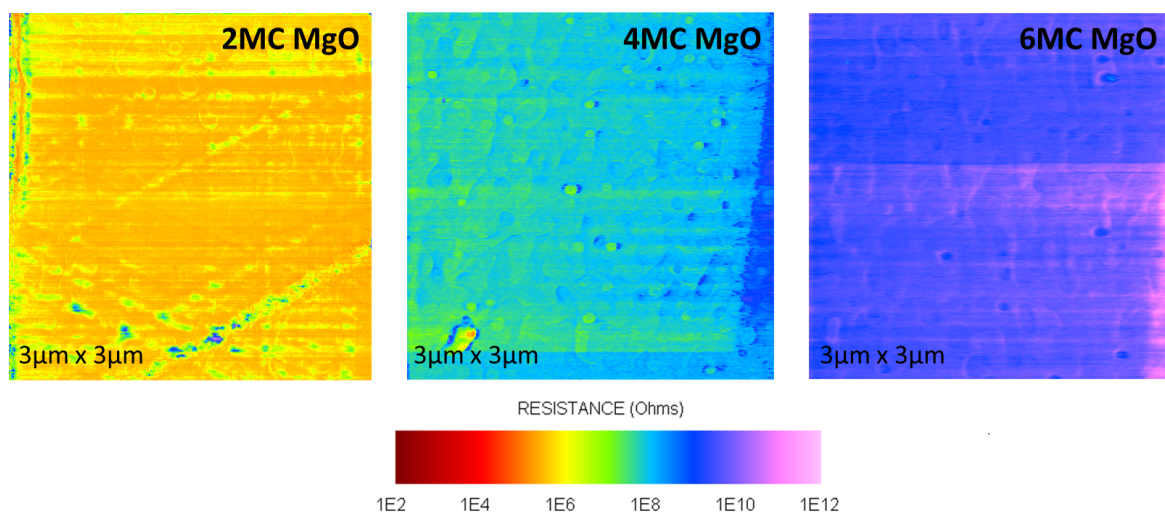


FIGURE 14.11 – Cartographie de résistance enregistrées pour des échantillons de Cr recouverts de 2, 4 ou 6MC de MgO.

Le contact électrique inférieur est effectué grâce à la couche de Cr. Une tension de 3V est appliquée entre la pointe et l'échantillon pour les cartographies de résistance locale (dont quelques-unes sont présentées dans les Figures 14.11). Ces cartographies démontrent l'homogénéité de la résistance et confirment le caractère isolant des barrières de MgO de différentes épaisseurs (ce qui va de pair avec leur faible rugosité) aux échelles micrométriques. En particulier, même pour des couches de MgO extrêmement fines, de 1.5MC ou 2MC, aucun pinhole (point chaud de conductance) n'a été constaté à la surface de l'échantillon, ce qui atteste de la continuité de nos très fines barrières isolantes.

La valeur moyenne de la résistance des couches de MgO a été relevée sur les cartographies



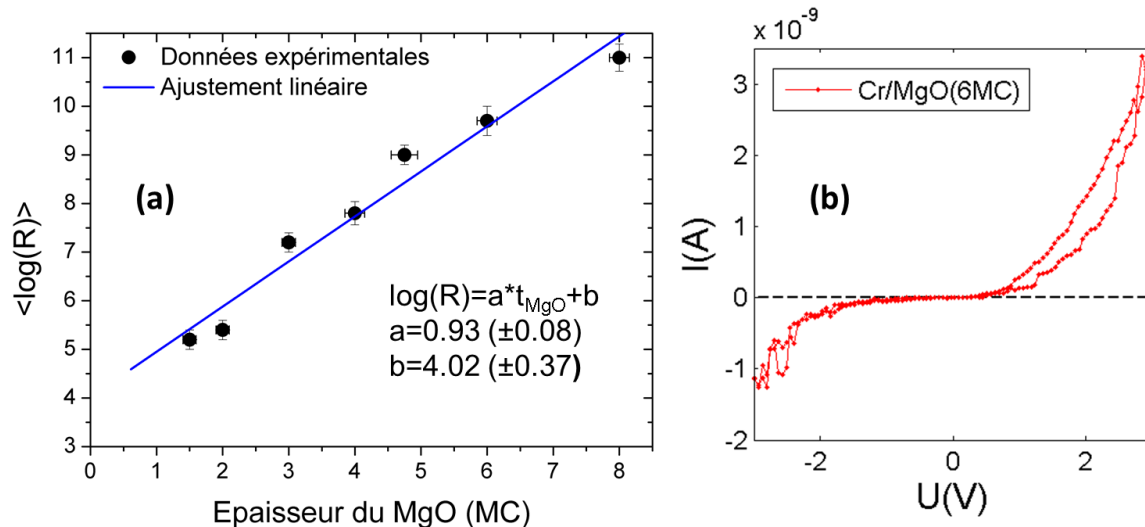


FIGURE 14.12 – a) Evolution de la valeur moyenne du logarithme de la résistance mesurée avec l'épaisseur de la barrière de MgO et ajustement linéaire. b) Caractéristique courant-tension locale mesurée pour l'échantillon comportant une couche de 3MC de MgO.

pour les sept épaisseurs de MgO mesurées. Son logarithme montre une dépendance linéaire avec l'épaisseur de la couche isolante (Figure 14.12a), ce qui est caractéristique d'un transport tunnel des électrons à travers celle-ci (l'intensité est une fonction exponentielle de l'épaisseur de la barrière). Les caractéristiques non-linéaires courant-tension locales par pointe AFM (exemple en Figure 14.12b) confirment le caractère tunnel de nos barrières de MgO (le gap du MgO est de 7.5eV).

## 14.4 Conclusions

Pour les études très fines des propriétés électroniques et magnétiques en surface et interface menées dans les chapitres suivants, l'obtention d'échantillons présentant des surfaces de Cr(001) et des interfaces de Cr/MgO(001) d'excellente qualité structurale est un prérequis. Nous avons montré comment nous pouvons nous assurer de la pureté chimique et de la faible rugosité de la surface du Cr(001). Nous avons également vérifié les propriétés essentielles qui font de nos couches fines de MgO des barrières tunnel assurant un filtrage en symétrie des fonctions d'onde électroniques : leur faible épaisseur et leur rugosité limitée (permises par les conditions de croissance contrôlées), la bonne continuité des colonnes atomiques [001] du Cr à travers le MgO (caractérisée par microscopie en transmission)<sup>4</sup>, et leur caractère isolant même à très faible épaisseur (caractérisé par résiscope).

4. Les dislocations d'interface sont absentes en dessous du seuil de relaxation plastique du MgO.

## Chapitre 15

# Structure électronique de la surface et de l'interface

Grâce à l'étude expérimentale de photoémission résolue en angle menée sur des films de Cr(001), nous avons pu recueillir des informations sur la structure électronique de la surface (001) du Cr, en plus de la structure de bande volumique du Cr (décrite au chapitre 9). Nous avons relevé un défi supplémentaire en examinant la structure électronique pour une interface Cr/MgO : notamment la persistance éventuelle d'états d'interface et la modification de la structure de bande volumique observée à l'interface.

### 15.1 Etats localisés de surface et d'interface

Certaines bandes présentes sur les Figures 9.4 et 9.5 des pages 80 et 82 n'ont pas été attribuées à des bandes volumiques ni discutées dans la chapitre 9 portant sur la structure de bande volumique. Il s'agit par exemple des intensités détectées près du niveau de Fermi sur les Figures 9.4b, c et e, et notées ES1, EI1 ou EI2. Nous allons montrer qu'elles sont caractéristiques de la présence d'états de surface ou d'interface.

Les états de surface ou d'interface sont en général identifiés par leur sensibilité à la contamination de surface ou par leur absence de dispersion dans la direction normale à la surface (émission normale), deux conditions nécessaires qui peuvent éventuellement ne pas être suffisantes. Dans notre cas, nous les identifions non seulement à leur absence de dispersion dans la direction normale, mais également à la similitude de leur dispersion dans le plan pour une large gamme de valeurs de la composante normale  $k_{001}$  du vecteur d'onde.

#### 15.1.1 Importance de la pureté de la surface/interface

Comme nous l'avons exposé dans le chapitre 13, la pureté de la surface (ou de l'interface examinée) est déterminante afin d'observer les états de surface du matériau à l'énergie de liaison correspondant à une surface non contaminée. Après croissance, les films de Cr ont subi des cycles de bombardements ioniques et recuits afin d'éliminer les contaminants de la surface (C, N et O), tout en conservant une faible rugosité de surface. Il n'est en effet pas possible pour ces échantillons de déposer une couche tampon de MgO préalablement à la couche de Cr<sup>1</sup>. Un nettoyage beaucoup plus intensif est donc nécessaire pour éliminer les impuretés qui

1. pour éviter les effets de charge à cause de la mise à la masse de l'échantillon par les fixations du substrat.

ségrégent en surface du Cr. Grâce à ce traitement, nous avons pu obtenir des surfaces ne présentant pas la reconstruction  $c(2 \times 2)$  typique d'une surface contaminée, et dont les taux d'O ou de N sont sous les seuils de détection du spectroscope Auger. Néanmoins, une légère contamination en C (contaminant le plus délicat à éliminer [157]) persiste en surface, comme le signale un faible pic en spectroscopie Auger. Le taux de couverture en C est cependant nettement inférieur à la demi-couche atomique.

La couche de Cr de l'échantillon couvert de MgO a subi le même protocole de nettoyage de la surface de Cr, produisant les mêmes résultats. En outre, d'après l'étude rapportée dans le chapitre 14, le Cr n'est pas oxydé à son interface avec le MgO, et doit donc à première vue manifester des propriétés électroniques et magnétiques analogues à celles du Cr sur une surface non recouverte.

### 15.1.2 Etat localisé de symétrie $\Delta_1$

#### A la surface du Cr(001)

Sur la Figure 15.1a qui représente un zoom de la mesure effectuée à 150 K en émission normale et polarisation  $p$ , une forte intensité est présente près du niveau de Fermi. Cette intensité n'est pas détectée en polarisation  $s$  comme le montre la Figure 9.5b page 82, et peut donc être attribuée à une bande de symétrie  $\Delta_1$ , d'après les règles de sélection rappelées dans le tableau 7.3 en page 56.

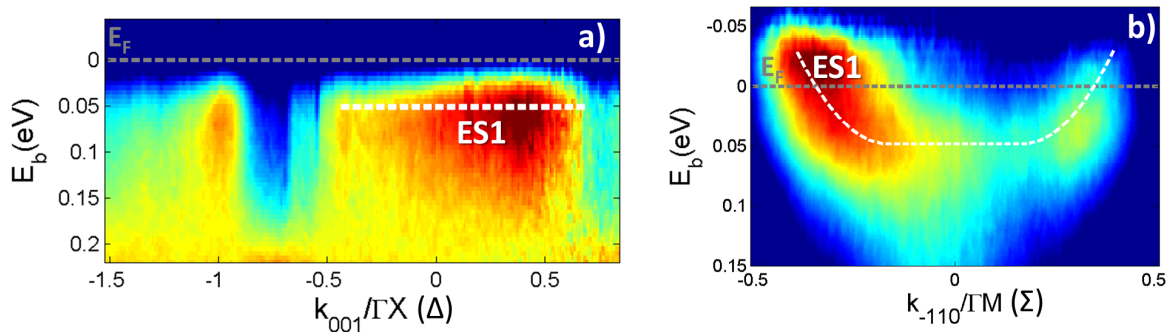


FIGURE 15.1 – Etat de surface pour le Cr(001). a) Zoom à basse énergie de liaison de la cartographie en émission normale (et polarisation  $p$ ), montrant un état non dispersif noté ES1. b) Dispersion selon  $\Gamma\bar{M}$  de l'état de surface noté ES1.

Les spectres pris à chaque valeur de  $k_{001}$ , qui composent la cartographie de la Figure 15.1a, sont ajustés par une combinaison de fonction pseudo-Voigt et de distribution de Fermi-Dirac (voir section 7.3.3). L'énergie de liaison de l'état près du niveau de Fermi fluctue autour d'une valeur moyenne de 51 meV (écart type de 10 meV) pour les valeurs de vecteurs d'onde où il est possible de l'ajuster correctement (entre  $-0.45\Gamma X$  et  $0.7\Gamma X$ , là où le contraste est le plus élevé sur la Figure 15.1a). L'absence de dispersion marquée indique que cet état est un état localisé 2D, c'est-à-dire un état de surface. Cet état est de toute évidence un état plein : les ajustements ne fournissent pas d'énergies de liaison négatives en utilisant pour la distribution de Fermi Dirac la température expérimentale (150 K environ), sauf à définir une largeur de pic trop élevée (pour un état de surface près du niveau de Fermi).

La dispersion selon  $[110]$  dans le plan du film est identique quelque soit la composante

normale du vecteur d'onde  $k_{001}$  (sur la gamme en  $k_{001}$  où elle apparaît distinctement). Pour fournir la dispersion de l'état de surface selon  $\overline{\Gamma M}$ , les dispersions à différents  $k_{001}$  ont été sommées afin de la faire apparaître plus distinctement (en ayant auparavant confirmé la similitude des dispersions pour tout  $k_{001}$ ). Nous avons ensuite retranché les mêmes dispersions en polarisation  $s$  afin d'éliminer les bandes volumiques de symétrie  $\Delta_5$ , et divisé le spectre par la distribution de Fermi-Dirac afin d'avoir accès aux états légèrement au-dessus du niveau de Fermi. La dispersion de l'état de surface  $\Delta_1$  (selon  $\Delta$ ) ainsi obtenue est représentée en Figure 15.1b.

Cette dispersion est très plate près de  $\overline{\Gamma}$ , ce qui est typique d'un caractère orbital  $d$  marqué, la symétrie  $\Delta_1$  comporte d'ailleurs dans sa combinaison d'orbitales atomiques l'orbitale  $d_{z^2}$ .

### A l'interface Cr/MgO

L'ajout de MgO (1.2MC) sur une couche de Cr(001) permet d'examiner les états 2D localisés à l'interface. Comme le MgO croît couche par couche sur le Cr (partie 14), la surface est entièrement recouverte grâce à l'ajout de 1.2MC de MgO, et le signal étudié en photoémission provient des dernières couches de Cr près de l'interface (se référer à la Figure 7.4 en page 56).

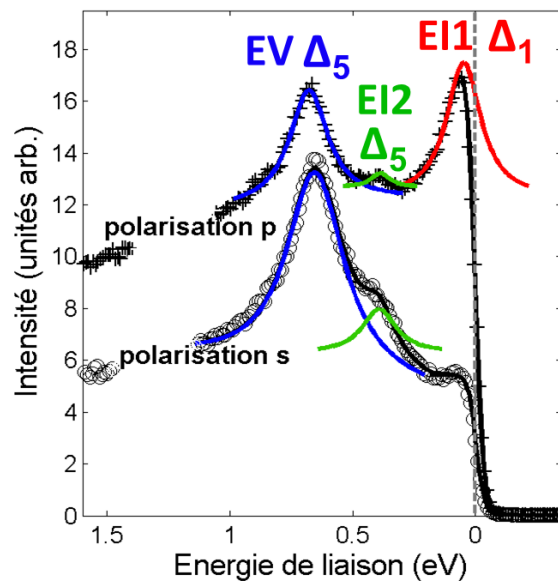


FIGURE 15.2 – Spectre au point  $\Gamma$  pour l'échantillon Cr/MgO à 150 K en polarisation  $s$  et  $p$ , montrant les états d'interface (EI) et l'état volumique  $\Delta_5$  (EV).

L'état localisé  $\Delta_1$  mis en évidence pour la surface de Cr(001) persiste à l'interface Cr/MgO comme le montre le spectre 15.2 pris au point  $\Gamma$  à 150 K. En polarisation  $p$ , une forte intensité est observée près du niveau de Fermi, attribuable à l'état localisé  $\Delta_1$ . En polarisation  $s$ , pour laquelle la symétrie  $\Delta_1$  n'est pas détectée, l'intensité sous le niveau de Fermi est fortement réduite (mais persiste néanmoins, nous en expliquerons la raison dans la section 15.2.2). L'ajustement de cet état à différents  $k_{001}$  montre de nouveau son absence de dispersion, et donne une énergie de liaison moyenne de 59 meV (écart type de 11 meV). L'état localisé

persiste donc à l'interface Cr/MgO avec les mêmes caractéristiques que sur la surface nue, l'écart en énergie de liaison n'étant pas statistiquement significatif.

A haute température (370 K), l'état d'interface est toujours présent, à une énergie de liaison légèrement plus élevée, de 87 meV (écart type de 17 meV).

### 15.1.3 Etat localisé de symétrie $\Delta_5$

En plus de ce premier état localisé, un examen attentif des cartographies montre l'existence d'un second état non dispersif.

#### A la surface du Cr(001)

Comme nous le montrerons, cet état est très proche en énergie de l'état volumique intense  $\Delta_5$ , et il est donc par conséquent difficile à détecter. Néanmoins, grâce à la sommation des dispersions selon  $k_{\bar{1}10}$  (dans le plan) à différents  $k_{001}$ , il apparaît une dispersion identique à celle obtenue sur les cartographies individuelles (à un  $k_{001}$  donné), et différente des dispersions volumiques. Nous pouvons donc conclure qu'il s'agit bien d'un état de surface. Du fait de la forte intensité de l'état volumique  $\Delta_5$  voisin pour la surface de Cr nue, il n'est pas possible de fournir une énergie de liaison précise en  $\bar{\Gamma}$  pour cet état. Sa dispersion dans la direction  $\bar{\Sigma}$  dans le plan, obtenue par le même protocole que pour la dispersion de l'état  $\Delta_1$ , est représentée en Figure 15.3a. Au contraire de l'état précédent, cet état de surface possède une dispersion abrupte, ce qui est indicateur d'un fort caractère orbital *sp*, avec une vitesse de groupe élevée au niveau de Fermi. Il est détecté en émission normale pour les deux polarisations, et possède donc la symétrie  $\Delta_5$ .

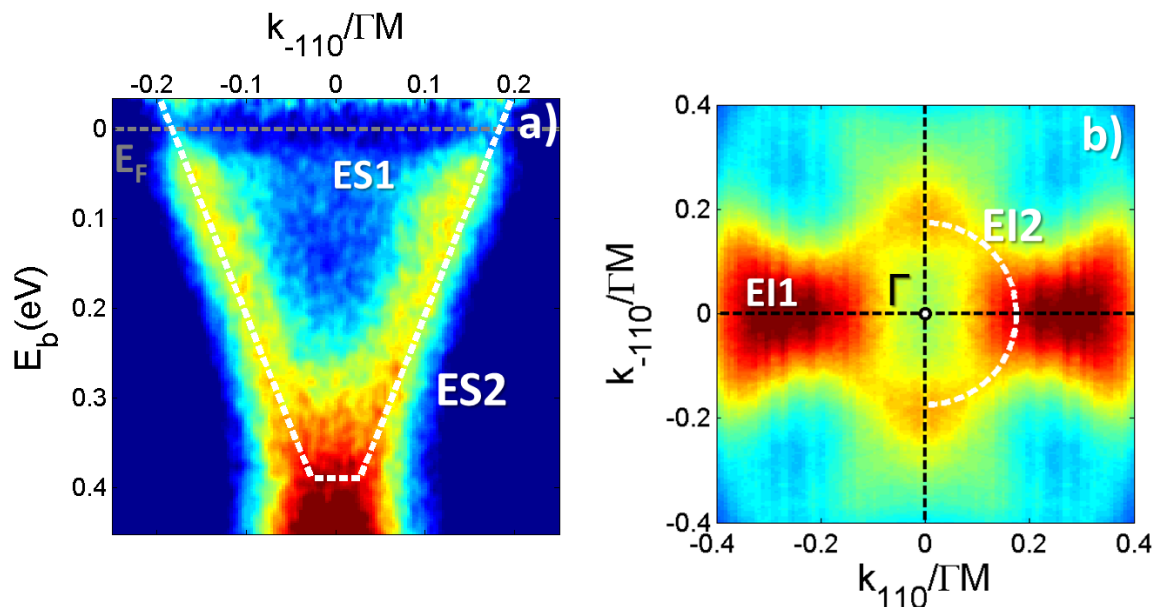


FIGURE 15.3 – a) Dispersion selon  $\bar{\Sigma}$  de l'état de surface ES2 en polarisation *p*, pour la surface de Cr à  $T=150$  K. b) Zoom de la section (001) de la surface de Fermi pour le Cr/MgO, en polarisation *p*, montrant la poche électronique formée par l'état d'interface EI2.

## A l'interface Cr/MgO

Cet état est également présent à l'interface Cr/MgO, comme en atteste le spectre 15.2 en  $\Gamma$  où il apparaît pour les deux polarisations incidentes (pic en vert marqué EI2). L'état volumique  $\Delta_5$  semble proportionnellement plus faible dans le Cr/MgO que dans le Cr et l'état d'interface y est donc plus facilement visible. Grâce à l'ajustement des spectres à différents  $k_{001}$ , on estime l'énergie de liaison de l'état d'interface EI2 à 0.39 eV (écart type de 0.03 eV).

Cet état localisé est aussi détecté selon la direction  $\bar{\Delta}$  dans le plan où sa dispersion est également abrupte (Figure 9.4f page 80, état marqué EI2). Il croise le niveau de Fermi pour une norme de vecteur d'onde égale selon les directions  $\bar{\Sigma}$  et  $\bar{\Delta}$ . Sur la coupe (001) de la surface de Fermi du Cr/MgO (en Figure 15.3b), cet état crée une poche électronique sphérique centrée en  $\Gamma$  (dont le contour est représenté par des pointillés).

A 370 K, l'état localisé est toujours présent, à une énergie de liaison qu'il n'est pas possible de déterminer précisément à cause de l'élargissement thermique.

### 15.1.4 Confrontation avec les résultats de la littérature

#### Accord avec les résultats expérimentaux précédents

Les données expérimentales recueillies sur les états de surface et d'interfaces sont rassemblées dans le tableau 15.1 qui rappelle leurs énergies de liaison et leur dimension sur la surface de Fermi.

En ce qui concerne l'état de surface/interface de symétrie  $\Delta_1$ , nos mesures sont cohérentes avec les précédentes expériences d'ARPES ou de SPSTM (passées en revue dans la section 13.2) ce qui confirme l'absence de contamination importante à la surface ou interface du Cr. En effet, l'état de surface que nous identifions est un état plein, qui possède une énergie de liaison d'environ 50 meV, similaire à celle déterminée par les études portant sur des surfaces de Cr propres [92, 117, 152, 154]. Comme rappelé en section 13.2.3, pour des surfaces contaminées (comportant une reconstruction  $c(2\times 2)$ ), le pic de l'état de surface passe au-dessus du niveau de Fermi et l'état est vide.

En outre, l'analyse en symétrie permise par les deux polarisations incidentes disponibles (polarisations  $s$  et  $p$ ) nous permet de confirmer la symétrie  $\Delta_1$  de cet état de surface proche du niveau de Fermi. Nous rejoignons l'analyse de Budke *et al.* qui attribuent l'intensité présente en spectroscopie près du niveau de Fermi à un état de surface de type Schockley [154, 155] et non à une résonance de Kondo orbitaire, de symétrie  $\Delta_5$  [153]. De plus, d'après les études de STM polarisé en spin qui l'utilisent pour observer l'antiferromagnétisme topologique de la surface (001) du Cr, l'état  $\Delta_1$  que nous mesurons est un état polarisé en spin.

L'état  $\Delta_5$  mis en évidence par nos expériences est vraisemblablement le même que celui mentionné dans l'étude de Budke *et al.*, qui identifient en émission normale un état de surface à 0.5 eV sous  $E_F$  grâce à sa sensibilité à la contamination en surface. L'existence de cet état localisé, très proche de l'état volumique de même symétrie (situé selon nos mesures à 0.68 eV sous  $E_F$ ) permet de réconcilier les résultats de Klebanoff *et al.* [92] et ceux de Nakajima *et al.* [117]. En effet, si le spectre en énergie est sensible à la contamination de surface pour des énergies proches de 0.5 eV, cela est dû non à l'état à 0.68 eV qui est un état volumique (comme le montrent notre étude et celle de Nakajima *et al.*) mais à l'état de surface sous-jacent à 0.4-0.5 eV (que la faible résolution en énergie de Klebanoff *et al.* ne permettait pas de discriminer).

Bandes	Direction dans la ZB	Dimensions ( $\text{\AA}^{-1}$ )	Vitesse de groupe à $E_F$ ( $10^5\text{m/s}$ )
Etat 2D ES1(EI1)	selon $\overline{\Gamma M}$	0.54	0.55
Etat 2D ES2(EI2)	selon $\overline{\Gamma M}$	0.28 (0.29)	2.42 (2.56)
Bandes	Représentation	Energie de liaison (eV) à 150K	
Etat 2D ES1(EI1)	$\Gamma'_{12}$	0.051 (0.059)	
Etat 2D ES2(EI2)	$\Gamma_{15}$	(0.39)	

TABLE 15.1 – Caractéristiques de la structure de bande de surface (interface) mesurée pour le Cr(001) nu (entre parenthèses les valeurs pour le Cr/MgO), dimensions des poches électroniques de la surface de Fermi, vitesses au niveau de Fermi, et énergie de liaison en  $\overline{\Gamma}$ .

### Confrontation avec les calculs théoriques pour la surface Cr(001)

Par rapport aux résultats expérimentaux antérieurs, nous apportons des informations supplémentaires sur les états localisés du Cr(001) (en particulier sur l'état  $\Delta_5$ ) et surtout sur leur dispersion selon  $\overline{\Gamma M}$ . Ces informations s'avèrent propices à une comparaison avec des calculs récents de structure de bande en surface. La dispersion expérimentales de nos deux états de surface est représentée en Figure 15.4, accompagnée de la structure de bande de surface calculée par Habibi *et al.* [110]. Bien que les énergies de liaisons soient sensiblement différentes (l'état  $\Delta_1$  est plein selon nos expériences, vide d'après leurs calculs), l'allure des dispersions est similaire entre calculs et expériences : très plate près de  $\overline{\Gamma}$  pour un état, quasiment linéaire pour l'autre. Cela nous permet de déduire (en accord avec les conclusions d'autres auteurs) que notre état de surface plein à 50 meV en  $\overline{\Gamma}$  correspond à l'état polarisé minoritaire situé selon les calculs à 0.6 eV au-dessus du niveau de Fermi, de symétrie  $\Delta_1$ . De même notre état de surface plein à 0.4 eV en  $\overline{\Gamma}$  correspond à l'état polarisé majoritaire situé selon les calculs à environ 1 eV en-dessous du niveau de Fermi, de symétrie  $\Delta_5$ .

L'exactitude des énergies de liaisons obtenues par les calculs théoriques peut être limitée par l'approximation utilisée pour le potentiel d'échange-corrélation dans ces calculs DFT. Alternativement, la surestimation des énergies de liaison (en valeur absolue) et de l'écart entre états polarisés dans les calculs peut être imputable à une mauvaise description du magnétisme de surface (surévaluation du moment de surface). Nous reviendrons sur ce point dans un prochain paragraphe.

Sur la Figure 15.4, les zones grisées représentent la structure de bande volumique projetée pour la surface (001). L'examen des dispersions expérimentales des états de surface par rapport à celle-ci montre que selon la direction  $\overline{\Sigma}$ , l'état de surface ES2 très dispersif est un état résonnant à toutes les énergies sous le niveau de Fermi. L'état de surface ES1 est lui aussi un état résonnant sur la plus grande partie de sa dispersion, puis devient un état de surface pur lorsqu'il croise le niveau de Fermi. Contrairement au cas du Fe qui comporte lui aussi un état de surface  $\Delta_1$  résonnant, l'état de surface  $\Delta_1$  du Cr n'est pas une résonance d'une bande volumique de même symétrie, le Cr ne comportant pas de bande volumique  $\Delta_1$  proche du niveau de Fermi.

Il serait intéressant d'examiner si des calculs théoriques portant sur un empilement Cr/MgO pourrait reproduire nos conclusions à savoir que les états localisés subsistent à une interface Cr/MgO, avec la même énergie de liaison que pour une surface de Cr nue. Pour une interface Fe/MgO(001), l'état de surface  $\Delta_1$  du Fe(001) survit également à l'interface [105]. Malheu-

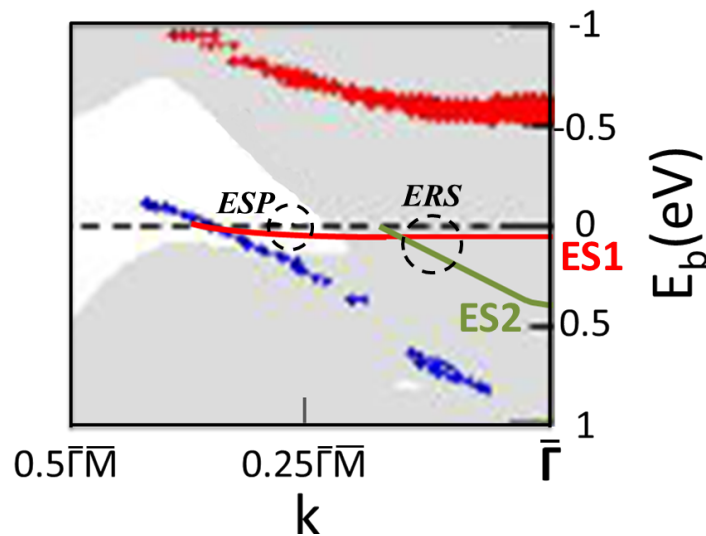


FIGURE 15.4 – Dispersion selon  $\overline{\Gamma M}$  des états de surface calculés par Habibi *et al.* (état majoritaire en bleu, minoritaire en rouge), et mesurés expérimentalement par nous (en rouge l'état ES1, en vert l'état ES2). Les zones grisées représentent la structure de bande volumique projetée pour la surface (001). Les cercles pointillés marquent les zones où les états de surface sont des états résonnants (ERS) ou des états de surface purs (ESP). D'après Habibi *et al.* [110]

reusement, les calculs théoriques de structure de bande locale n'ont pas encore été étendus à une interface Cr/MgO(001).

### 15.1.5 Intérêt de ces états de surface / interface

D'après son caractère orbitalaire, l'état de surface à forte composante  $d$  situé près du niveau de Fermi a une contribution importante au magnétisme de surface, alors que l'état situé à 0.4 eV sous  $E_F$  à forte composante  $sp$  doit plutôt intervenir dans le transport électronique (forte vitesse de groupe au niveau de Fermi).

### Magnétisme de surface / interface : participation de l'état $\Delta_1$

Selon les calculs théoriques, la position de l'état de surface minoritaire  $\Delta_1$ , et surtout son écart en énergie avec l'état majoritaire associé sont reliés à la valeur du moment de surface. Le fait que cet état soit situé à la même énergie de liaison pour la surface de Cr(001) et l'interface Cr/MgO indique donc que le moment de surface est identique au moment d'interface.

Cependant, les calculs théoriques sur la surface de Cr(001) positionnent cet état de surface minoritaire largement au-dessus du niveau de Fermi (environ 0.5 eV) et l'état majoritaire associé à 1 eV sous le niveau de Fermi, l'écart entre ces deux états polarisés provenant d'un moment de surface exalté d'environ  $2.5\mu_B$  (voir chapitre 13). Afin de recouvrer pour l'état minoritaire l'énergie de liaison mesurée expérimentalement, il est nécessaire d'imposer dans les calculs un moment de surface bien plus faible que le moment exalté initialement prévu :  $1.75\mu_B$  (sachant que le moment volumique, surestimé dans les calculs DFT, atteint  $1.1\mu_B$ ) [110, 152]. La question est de savoir si ce désaccord entre énergie de liaison expérimentale



et théorique, lié au magnétisme de surface, provient de défauts d'approximation dans les calculs théoriques, ou d'une réduction effective de la valeur du moment par rapport à la valeur théorique prévue. Grâce à des mesures de réflectivité de neutrons polarisés, nous avons déterminé directement la valeur du moment magnétique à l'interface Cr/MgO (chapitre 16). Puisque l'énergie de liaison de l'état polarisé reste identique pour une surface nue et une interface Cr/MgO, cette expérience nous permettra aussi de conclure quant à la valeur du moment de surface du Cr(001).

L'augmentation de l'énergie de liaison de l'état  $\Delta_1$  minoritaire à 370 K par rapport à 150 K est cohérente avec une réduction du moment de surface à 370 K, la transition de Curie de surface s'effectuant, selon les calculs, à une température très supérieure à celle de la transition magnétique de l'AF.

### Transport dans des empilements épitaxiés : rôle des symétries

L'existence à l'interface Cr/MgO d'un état  $\Delta_1$ , symétrie la mieux transmise dans le MgO, est capitale pour la description du transport électronique dans des hétérostructures comportant une barrière tunnel de MgO et une électrode de Cr. Contrairement aux allégations de plusieurs auteurs à propos des systèmes épitaxiés Fe/Cr/MgO/Fe [112, 113], le Cr ne constitue pas un "filtre" parfait pour la symétrie  $\Delta_1$ , en dépit de son absence d'états volumiques  $\Delta_1$  au niveau de Fermi : pour de faibles épaisseurs de Cr, les états d'interface  $\Delta_1$  peuvent en effet créer un canal de conduction parasite.

La résonance d'interface  $\Delta_5$ , bien que plus fortement atténuée dans le MgO, est aussi susceptible de jouer un rôle important pour le transport dans un système épitaxié Cr/MgO/X (avec X=Fe ou Cr), par la formation de MIGS dans le MgO (voir section 13.3). L'amplification de la bande de symétrie  $\Delta_5$  aux interfaces peut permettre un meilleur raccord des fonctions d'ondes volumiques à travers le MgO, et pourrait être un vecteur du couplage magnétique des couches métalliques à travers l'isolant dans ces hétérostructures (comme nous le montrerons en partie V). Pour le transport tunnel dans une structure Cr/MgO/Cr épitaxiée, on peut s'attendre à une forte contribution de cet état résonnant d'interface, dont les contours sphériques sur la surface de Fermi constituent un point chaud pour la conductance de la jonction (de même que l'état résonnant  $\Delta_1$  pour les jonctions Fe/MgO/Fe).

Ces deux états d'interface résonnants pourraient d'après les études théoriques [166], jouer un rôle crucial dans l'effet GMR pour les AF (voir partie 17.3.3).

## 15.2 Modification de la structure de bande volumique par le MgO

Les résultats concernant exclusivement la structure volumique du Cr ont été décrits dans le chapitre 9 pour l'échantillon de Cr nu et pour certaines mesures de l'échantillon de Cr recouvert de MgO. Mis à part l'absence de certains marqueurs de l'ordre AF pour l'échantillon de Cr nu, on s'attend à ce que la présence de MgO en surface du Cr ne perturbe pas la structure de bande volumique du matériau (d'autant moins que le Cr n'est pas oxydé à l'interface). Les résultats présentés dans le chapitre 9 pour les deux échantillons sont en bonne conformité qualitative avec la structure de bande théorique.

Néanmoins, les mesures effectuées en émission normale (pour différentes énergies de photons incidents) sur le Cr/MgO montrent des dispersions qualitativement différentes de celles du Cr, dont nous allons essayer d'expliquer la cause dans cette partie.

### 15.2.1 Observations

Sur la Figure 15.5a en émission normale et polarisation  $s$ , la bande volumique  $\Delta_5$  est bien visible, ainsi que sa partie supérieure près du niveau de Fermi au niveau du gap en  $X$ , vers 33 eV. Cependant, ces deux points mis à part, cette cartographie pour la direction  $\Delta$  pour le Cr/MgO est qualitativement différente de celle du Cr nu (en Figure 9.5b page 82). D'une part, une forte intensité est visible près du niveau de Fermi à partir de 65 eV, qui ne provient pas de l'état localisé  $\Delta_1$  puisque seule la symétrie  $\Delta_5$  est détectée en polarisation  $s$ . D'autre part, un transfert d'intensité à partir de l'énergie de liaison de la bande volumique  $\Delta_5$  vers les plus faibles énergies de liaisons est observé dès 60 eV et particulièrement apparent à 95 eV. Cette évolution est en désaccord avec la dispersion de la bande  $\Delta_5$  calculée, et mesurée pour le Cr : le transfert d'intensité observé ici commence à une valeur de  $k_{001}$  de  $0.12\Gamma X$  (en utilisant la valeur de  $V_0$  du Cr) très éloignée du point  $X$ , et le minimum d'énergie de liaison (qui devrait correspondre au point  $X$ ) est en  $0.86\Gamma X$ . Le spectre obtenu pour le Cr/MgO diffère donc nettement de celui attendu d'après la structure de bande volumique du Cr.

Afin de déterminer l'origine de ces bandes supplémentaires, nous avons examiné la dispersion dans le plan (selon  $[\bar{1}10]$ ) à différentes énergies de photons incidents (les cartographies à 71 et 101 eV sont représentées en Figures 15.5b et c). Il est attendu que la dispersion à 71 eV ressemble sensiblement à la dispersion selon  $\Gamma M$  (le point  $\Gamma$  est atteint pour une énergie incidente de 65 eV) : les bandes  $\Sigma$  sont effectivement identifiées (lignes noires). De même pour la dispersion à 101 eV, proche du point  $X$  (situé à 106 eV), les bandes  $S$  caractéristiques du gap sont visibles (lignes noires).

Grâce à la cartographie 15.5b, on peut remarquer que l'intensité située près du niveau de Fermi en  $k_{\bar{1}10}=0$  correspond à une bande formant une parabole renversée selon  $k_{\bar{1}10}$  qui ressemble très nettement à celle de la cartographie 15.5c, et donc à la bande supérieure  $S$  du gap en  $X$ . De même le transfert d'intensité vers les énergies de liaison autour de  $E_b \approx 0.4$  eV en  $k_{\bar{1}10}=0$  peut être rapproché de l'existence de la bande  $S$  inférieure, telle que sur la cartographie 15.5c près de  $X$ . La Figure 15.5c comporte elle aussi, outre les bandes  $S$ , une bande linéaire repliée au niveau de Fermi qui n'est pas sans rappeler la bande  $\Sigma_3$  de la dispersion selon  $\Gamma M$ . Ainsi, les deux cartographies pris à des  $k_{001}$  éloignés (presque  $\frac{1}{2}$  ZB) sont très ressemblantes et montrent la superposition des dispersions caractéristiques selon  $\Gamma M$  et  $XR$ . Pour le Cr recouvert de MgO, il semble donc y avoir un effet de perte de résolution en  $k_{001}$  de la dispersion des états volumiques (visible également en polarisation  $p$ , et à 370 K). Ce fait établi, nous

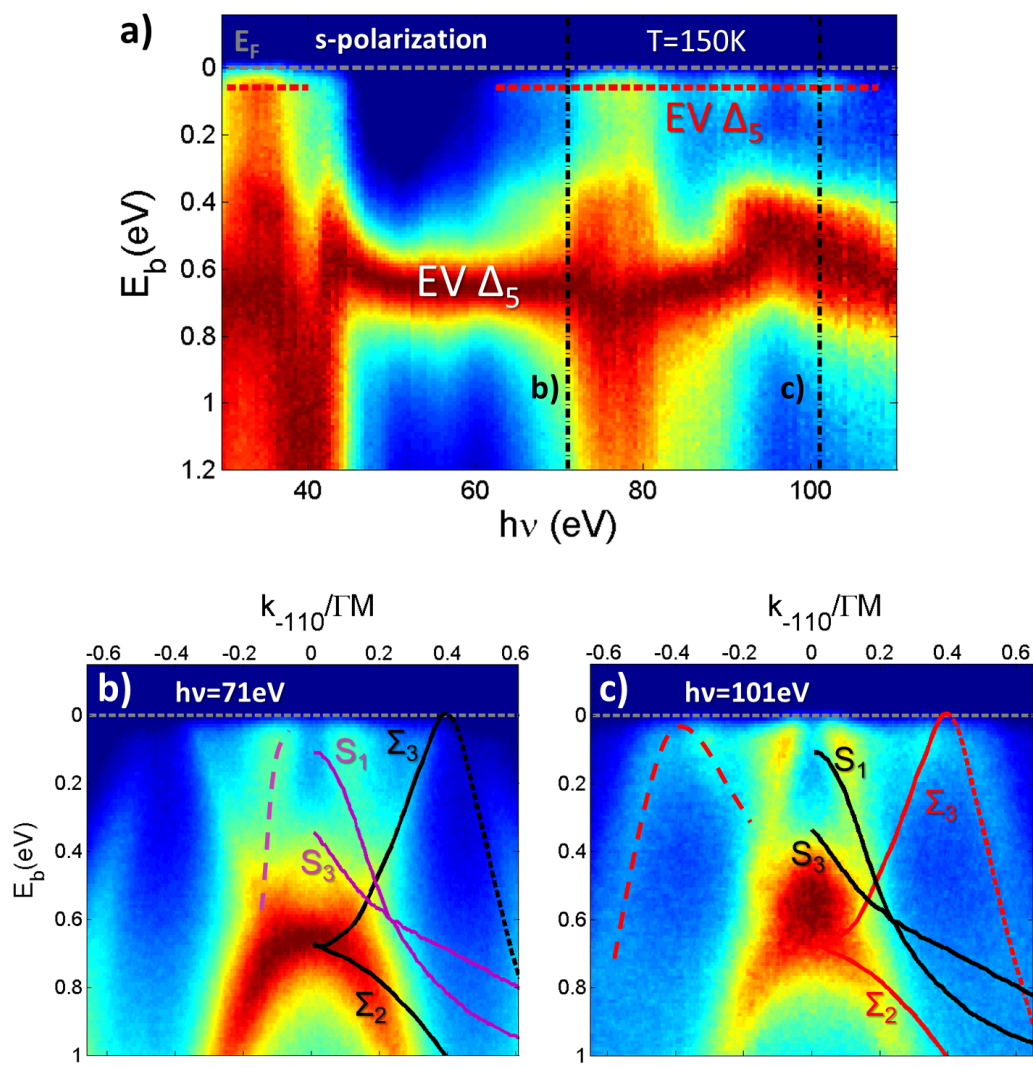


FIGURE 15.5 – Mesures en fonction de l'énergie de photons incidents prises pour l'échantillon Cr/MgO à 150 K, en polarisation *s*. a) Dispersion le long de la normale (direction  $\Delta$ ). La notation  $EV \Delta_5$  indique la présence d'un état volumique  $\Delta_5$  (seule symétrie autorisée), notamment près du niveau de Fermi (traits pointillés rouges). Les pointillés noirs indiquent les énergies de photons auxquelles correspondent les cartographies b et c. Les Figures b) et c) représentent les dispersions selon la direction  $[\bar{1}10]$  dans le plan du film. Les bandes attendues pour ces valeurs de  $k_{001}$  (aux énergies  $h\nu=71$  eV et 101 eV) sont représentées en noir, les bandes supplémentaires en couleur.

allons en proposer une interprétation.

### 15.2.2 Interprétation : rôle des MIGS

La perte de résolution en  $k_{001}$  pourrait être imputable à une modification du travail de sortie du matériau par la présence d'une couche de MgO en surface. La rugosité de la couche de MgO à l'échelle du faisceau incident ( $50 \mu\text{m}$ ) pourrait engendrer une distribution de travail de sortie selon l'épaisseur locale du MgO. Néanmoins, ce genre d'effet n'est pas observé puisque pour l'échantillon de Cr/MgO, le travail de sortie reste bien défini et très proche de sa valeur dans l'échantillon de Cr nu. En outre, une large distribution de valeur de  $\phi$  (qui n'aurait pas de justification physique), serait nécessaire pour expliquer cette perte de résolution sur une demie zone de Brillouin.

Nous proposons que les caractéristiques particulières des dispersions expérimentales observées pour une couche de Cr recouverte de MgO proviennent de l'existence de MIGS dans le MgO (voir section 13.3). Aux énergies de photons utilisées (entre 20 et 100 eV), les photoélectrons détectés proviennent des tout derniers plans près de la surface (3MC pour la surface de Cr nue). Lorsque le Cr est recouvert de MgO, ce sont donc les états électroniques dans le MgO et proches de l'interface dans le Cr (profondeur d'échappement électronique de moins de 2MC) qui contribuent le plus à l'intensité détectée (voir Figure 7.4 en page 56). Les énergies de liaison examinées dans notre étude se situant dans le gap de l'isolant, aucun état intrinsèque au MgO n'est visible. En revanche, les états induits par le métal dans le MgO sont susceptibles d'être détectés, d'autant plus que les profondeurs sondées sont faibles (moins de 2MC dans le Cr) c'est-à-dire pour des énergies de photons à partir de 60 eV.

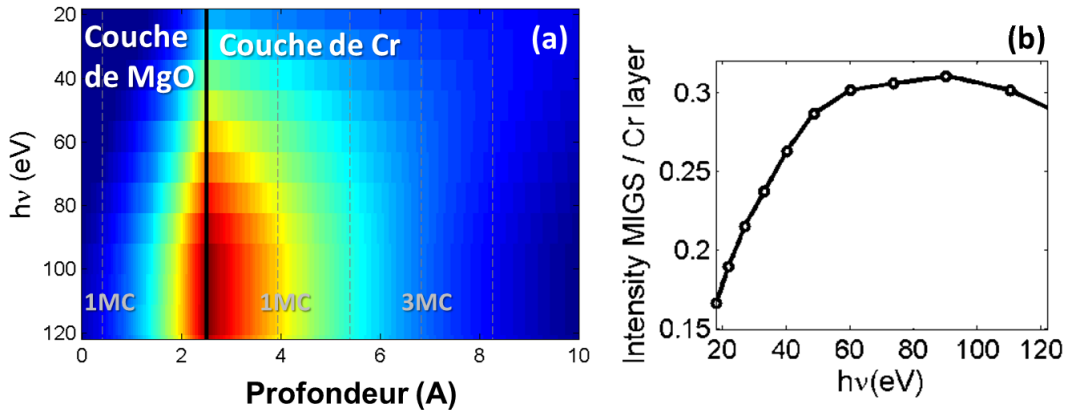


FIGURE 15.6 – a) Contribution à l'intensité détectée pour une bande volumique, provenant des différentes profondeurs dans l'échantillon, en fonction de l'énergie de photon incident  $h\nu$ . Seules la dépendance de la profondeur d'échappement des photons en fonction de  $h\nu$  et l'atténuation de la bande  $\Delta_5$  dans le MgO ( $\kappa=0.81 \text{ \AA}^{-1}$  [9]) sont pris en compte. b) Evolution du poids des MIGS dans l'intensité détectée, en fonction de  $h\nu$ .

La participation des MIGS au signal détecté pour le Cr/MgO permet d'expliquer deux principales caractéristiques observées sur les spectres, à savoir la superposition des dispersions, provenant d'une perte de résolution en  $k_{001}$ , et l'accentuation de l'effet pour les énergies de photons supérieures à 60 eV. Pour les fonctions d'onde de part et d'autre de l'interface Cr/MgO, la composante dans le plan du vecteur d'onde est conservée, mais non la composante

normale à l'interface. En outre, les MIGS étant très localisés près de l'interface Cr/MgO (onde évanescente dans le MgO) de même qu'un état de surface, ils ne doivent pas présenter de dispersion par rapport à la normale à l'interface. Les MIGS peuvent contribuer aux bandes détectées en émission normale ( $k_{\parallel}=0$ ) mais aussi plus faiblement à la dispersion aux faibles  $k_{\parallel}$ . D'ailleurs, la présence d'états résonnants (EI1 et EI2) à des  $k_{\parallel}$  et des énergies de liaison proches de ceux des bandes volumiques observées doit favoriser leur transmission dans le MgO. Les bandes situées près du niveau de Fermi et en centre de zone sont néanmoins les mieux transmises dans le MgO, ce qui explique la bande intense  $\Delta_5$  détectée près du niveau de Fermi (en Figure 15.5a).

La plus grande sensibilité des mesures aux états présents dans le MgO quand l'énergie de photons  $h\nu$  augmente, qui se traduit par une intensité plus forte pour la bande près du niveau de Fermi, peut s'expliquer par l'évolution de la profondeur d'échappement des électrons en fonction de leur énergie cinétique. Quand l'énergie des photons incidents augmente, le signal détecté provient de profondeurs plus faibles dans l'échantillon, et la contribution des interfaces et de la couche de MgO se renforce. D'autre part, la présence de MIGS qui s'atténuent exponentiellement dans le MgO favorise également la contribution des régions dans le MgO situées près de l'interface. En conséquence de ces deux effets combinés, il apparaît dans la Figure 15.6 que le poids des MIGS dans le signal détecté double entre 20 et 60 eV, puis reste constant. Cela concorde avec l'accentuation de l'effet de perte de résolution en  $k_{001}$  observé à partir de 60 eV.

Nous attribuons donc les caractéristiques des spectres mesurés pour le Cr/MgO à la superposition d'un signal provenant des états métalliques de la couche de Cr (comme pour l'échantillon de Cr nu) et d'états évanescents (MIGS) dans le MgO.

### 15.3 Conclusions sur la structure électronique de surface et d'interface

Nous pouvons à présent conclure ce chapitre présentant la deuxième partie de notre étude de la structure électronique du Cr. Nous avons apporté une contribution significative à la connaissance des états de surface du Cr par la détermination précise de leur énergie de liaison, la confirmation de leur symétrie électronique selon la direction  $\Delta$ , et la première mesure de leur dispersion dans le plan. Nous avons notamment mis en avant l'existence d'un état résonnant de symétrie  $\Delta_5$ . Cette description pourra s'avérer utile pour le recalage en énergie des calculs théoriques sur la surface de Cr(001).

Qui plus est, nous avons également réussi à établir que ces états de surface sont toujours présents avec des caractéristiques identiques à une interface Cr/MgO, ce qui n'avait pas été examiné jusqu'à présent. L'étude de l'état  $\Delta_1$  polarisé est complémentaire à celle que nous entreprenons dans la partie suivante, sur le magnétisme du Cr à l'interface Cr/MgO. Quant à celle de l'état  $\Delta_5$ , elle nous permettra d'apporter une interprétation aux phénomènes de couplage tunnel que nous observons dans des hétérostructures comportant des interfaces Cr/MgO, décrites dans la partie V.

Grâce à notre bonne compréhension de la structure de bande volumique du Cr, nous avons mis à jour l'existence de MIGS dans l'échantillon de Cr/MgO, états évanescents dans le MgO induits par la couche métallique voisine. A notre connaissance, cela n'avait pas encore été vu par des mesures de photoémission. La prise en compte de cet effet est également capital pour l'interprétation du couplage tunnel dans nos hétérostructures épitaxiées.

## Chapitre 16

# Magnétisme de la surface et de l'interface

D'après l'étude des états de surface et d'interface menée au chapitre précédent, surface de Cr(001) et interface Cr/MgO(001) possèdent toutes deux des états localisés (polarisés) aux mêmes énergies de liaison. De la forte imbrication entre structure électronique et magnétisme, rappelée dans le chapitre 13, nous déduisons que l'ordre magnétique à l'interface Cr/MgO est analogue à celui de la surface de Cr(001). Ainsi, selon théorie et expériences, les moments du Cr sur le dernier plan sont orientés ferromagnétiquement, et leur valeur est supérieure à celle du moment en volume (d'après les calculs théoriques). Nous allons tenter de déterminer expérimentalement l'amplitude de ces moments d'interface.

Une des rares techniques expérimentales qui permettent de déterminer directement la valeur de moments magnétiques enterrés dans un empilement est la réflectivité de neutrons polarisés. De plus, le volume de la couche de Cr étant antiferromagnétique donc sans aimantation résultante, le signal d'asymétrie de spin détecté proviendra uniquement d'interfaces magnétiques. Par cette méthode, nous allons donc pouvoir quantifier le moment des atomes de Cr à l'interface avec le MgO. Afin d'amplifier au mieux le signal magnétique provenant des interfaces Cr/MgO, ce n'est pas une simple couche de Cr que nous avons étudiée, mais un superréseau constitué de cinq répétitions de couches de Cr recouvertes de MgO, qui comporte donc 10 interfaces Cr/MgO. Nous allons dans un premier temps prouver la bonne qualité structurale et magnétique de cet échantillon, essentielle pour l'étude magnétique de ce système par réflectivité de neutrons.

### 16.1 Caractérisation du superréseau

#### 16.1.1 Caractéristiques structurales

##### Croissance du superréseau

Les couches de Cr du superréseau  $[\text{Cr}/\text{MgO}]_5$  ont été déposées selon le même mode opératoire que celui utilisé pour les films minces de Cr de référence (expliqué dans la section 8.1). La couche de Cr d'environ 16 nm est recuite à 650°C après croissance à froid puis le film de MgO est déposé à froid, son épaisseur (de 10 MC environ) étant contrôlée grâce aux oscillations RHEED sur sa surface. Ce processus est répété 5 fois dans les mêmes conditions, puis l'empilement est recouvert d'une couche protectrice de MgO de 8.8 nm. Les épaisseurs des

couches ont été choisies après simulation du signal d'asymétrie de spin attendu (en réflectivité de neutrons polarisés) pour des moments situés aux interfaces Cr/MgO, et afin d'optimiser la détection de celui-ci. La croissance d'un superréseau métal/oxyde est délicate, bien plus que celle d'un empilement entièrement métallique, ce qui explique que nous n'ayons effectué qu'un nombre assez faible de répétitions. En effet, en plus du risque d'oxydation du Cr à l'interface avec le MgO (oxydation qui n'est cependant pas observée pour nos couches comme démontré dans la section 14.2.1), le mode de croissance 3D du Cr sur le MgO entraîne une faible qualité cristalline et une forte rugosité de la surface du Cr. Un recuit chronophage des couches de Cr, qui peut induire un démouillage des couches fines de l'empilement, est donc nécessaire.

### Qualité structurale

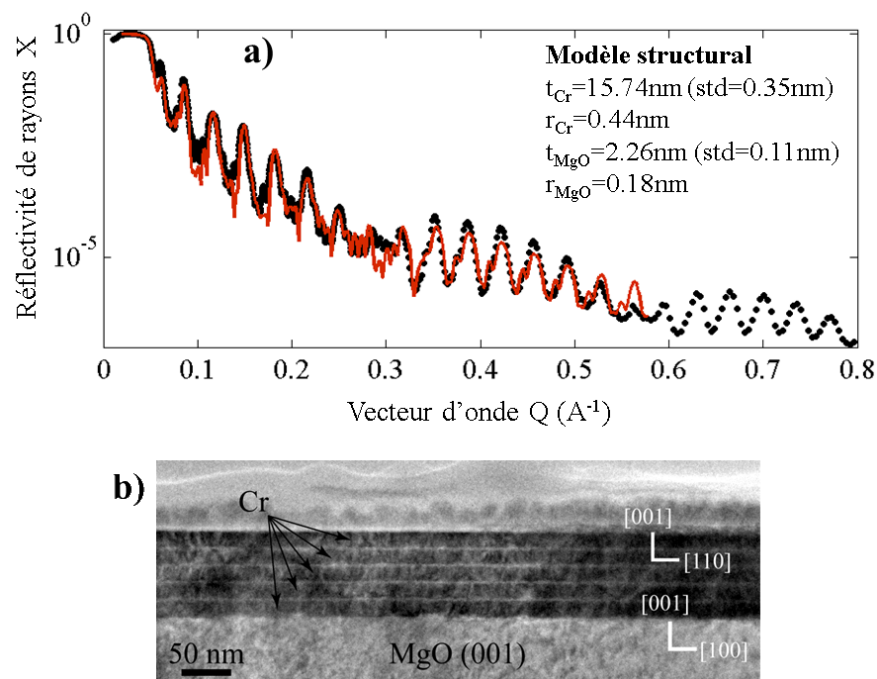


FIGURE 16.1 – a) Réflectivité de rayons X sur le superréseau  $[\text{Cr}/\text{MgO}]_5$  et ajustement par un modèle structural résumé en encart ( $t$  est l'épaisseur,  $r$  la rugosité). b) Image par TEM basse résolution montrant l'alternance de couches de Cr et de MgO dans le superréseau.

Une mesure de réflectivité de rayons X (ici avec une source synchrotron, sur la ligne SixS) permet de vérifier les épaisseurs effectives des couches, leur bonne reproductibilité dans l'empilement, et d'estimer la rugosité des interfaces. Comme le montre la Figure 16.1a, des pics de sur-structures sont observés ici jusqu'au 22<sup>ème</sup> ordre ce qui témoigne de la bonne qualité de l'empilement et de sa faible rugosité (donc de l'absence de démouillage à cette échelle). Les paramètres structuraux déduits de l'ajustement de la courbe de réflectivité permettent d'estimer une rugosité (en moyenne quadratique) assez faible, de 3 plans atomiques pour le Cr et d'un peu moins d'un plan atomique pour le MgO. La micrographie TEM à basse résolution de la Figure 16.1b confirme la bonne continuité des couches de Cr et de MgO et leur faible rugosité à grande échelle. A l'échelle atomique, la micrographie 16.2 atteste de la bonne épitaxie de l'empilement et de la continuité de la couche de MgO, comme déjà établi

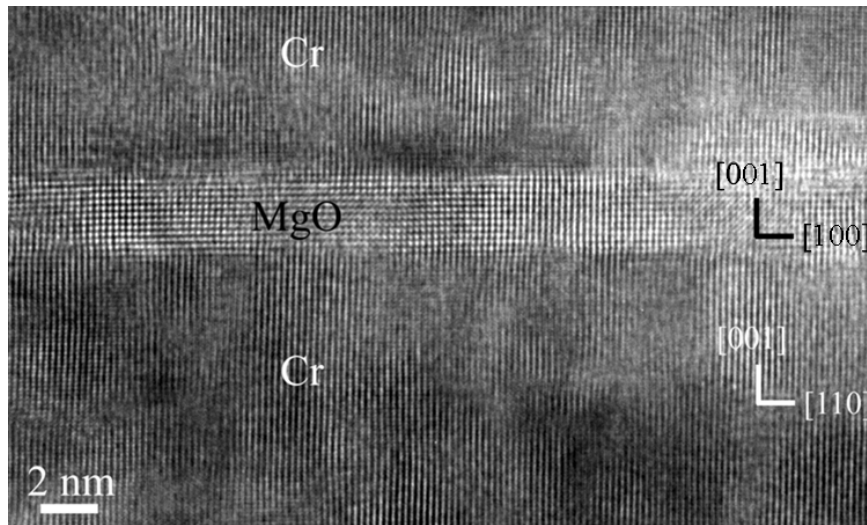


FIGURE 16.2 – Micrographie haute résolution du superréseau montrant deux interfaces Cr/MgO.

dans la section 14.2.2.

La mesure des paramètres de maille du Cr dans le superréseau met en évidence une forte déformation de la maille (distorsion tétragonale  $\epsilon_T = 3 \cdot 10^{-3}$ ) et une forte pression équivalente ( $P_{\text{éq}} = -3.3 \text{ GPa}$ ) malgré le recuit des couches à  $650^\circ\text{C}$ . Nous avons établi dans la section 11.1.2 la dépendance linéaire de la distorsion tétragonale et de la pression équivalente en fonction de la température de recuit, qui n'est cependant valable que pour des films d'épaisseur de l'ordre de 100 nm, comme nous l'avons déjà souligné. Pour des films beaucoup plus minces, le recuit ne permet pas de relaxer les contraintes aussi bien que dans les films épais. Nos films très minces restent fortement contraints en expansion par le substrat de MgO, et le refroidissement sous contrainte après recuit ne permet de diminuer que très partiellement cette déformation.

Nous avons démontré pour les films épais (d'environ 100 nm) qu'à une distorsion tétragonale négative causée par un recuit insuffisant était associée une orientation hors plan de la polarisation. Si les moments du Cr à l'interface se raccordent aux moments volumiques et s'orientent donc eux aussi dans la direction normale à l'interface, aucun signal magnétique ne sera détecté en réflectivité de neutrons, technique sensible uniquement aux moments dans le plan du film. En conséquence, il est indispensable de vérifier l'état magnétique de nos couches de Cr.

### 16.1.2 Caractéristiques magnétiques du volume des couches de Cr

Nous avons étudié par diffraction de neutrons les pics magnétiques présents autour des nœuds 100 et 001 du réseau réciproque du Cr à 80 K, 150 K et 300 K, qui sont une partie des températures utilisées pour les mesures de réflectivité de neutrons. Sur les cartographies autour de la position 001, des pics satellites selon [00L] sont détectés à 80 K et 150 K : le pic 001- $\delta$  est fusionné avec le parasite (Figure 16.3 à 80 K). A 150 K, une trace de pic incommensurable en 001 peut également être décelée, et à 300 K, seul ce pic est présent (Figure 16.3 à 300 K). Les cartographies autour de la position 100 ne permettent pas de détecter distinctement de pic magnétique, ce qui suggère une orientation des spins majoritairement



dans le plan, à toutes températures. Nous pouvons donc en déduire que la phase magnétique de ces couches est une phase d'ODS transverse se propageant dans la direction hors plan à basse température qui est remplacée à haute température (300 K) par une phase commensurable. Aux températures de mesure, ces deux phases ont leur moments magnétiques dans le plan du film. Cette coexistence de phases est imputable à un taux de défauts plus élevé dans ces films de Cr très minces (15 nm), le recuit n'ayant pas été suffisant pour relaxer les contraintes épitaxiales internes.

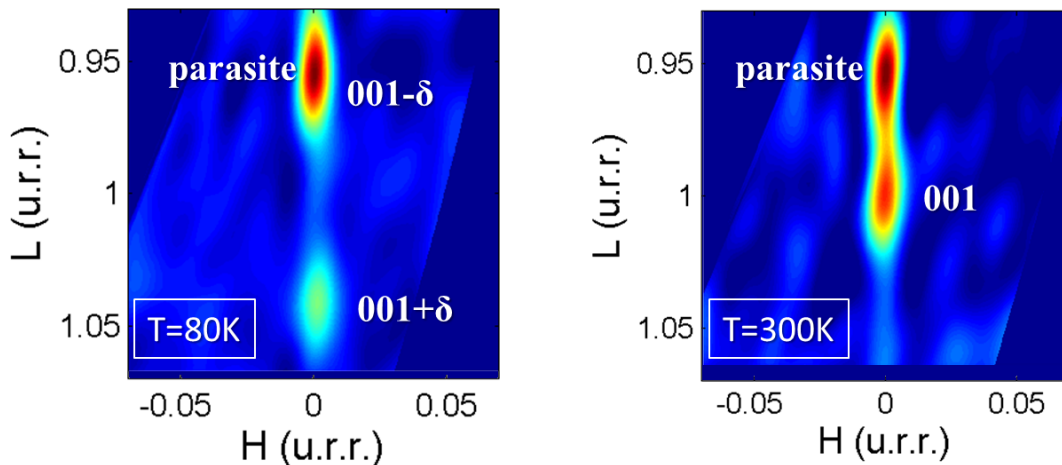


FIGURE 16.3 – Cartographies autour de la position 001 du réseau réciproque du Cr, à 80 K et 300 K, montrant les pics magnétiques  $001\pm\delta$  et 001.

De manière inattendue mais opportune pour notre étude par réflectivité de neutrons, l'anisotropie magnétique des couches de ce superréseau est donc en désaccord avec sa distorsion tétragonale qui favoriserait une orientation des moments hors plan, alors que nos mesures magnétiques montrent que les moments sont dans le plan du film. Cela confirme les limites de l'étude d'anisotropie magnétique entreprise dans le chapitre 11 qui ne s'applique que pour les films suffisamment épais. A faible épaisseur de Cr, les surfaces et interfaces jouent un rôle plus important, et peuvent induire une anisotropie magnétique locale, comme évoqué dans le chapitre 3, et comme cela a été montré pour des monocristaux de Cr [80]. Cet effet est assez important puisque dans ces films de 15 nm fortement contraints, l'anisotropie de surface favorise à basse température une phase mono- $\vec{Q}$ , de vecteur de propagation hors plan et de polarisation dans le plan, contraire à l'état de déformation du volume de la couche.

Ces couches ont leurs moments magnétiques AF orientés dans le plan du film, mais comme pour les films minces de référence, il existe deux directions équivalentes de polarisation dans le plan et donc deux types de domaines de polarisation. Vue la faiblesse des signaux magnétiques, il est cependant possible que les domaines de polarisation soient de très petite taille.

Cette caractérisation structurale et magnétique des couches de Cr du superréseau nous a confirmé la bonne qualité de cet échantillon et son adéquation à la mesure par réflectivité de neutrons polarisés des moments magnétiques aux interfaces Cr/MgO.

## 16.2 Etude des moments magnétiques à l'interface Cr/MgO

### 16.2.1 Principe de l'expérience

Grâce à la réflectivité de neutrons polarisés, il est possible de détecter de très faibles moments magnétiques dans le plan, et de déterminer leur localisation dans l'empilement. Nous avons décrit plus en détail la réflectivité de neutrons polarisés (sur les deux appareils PRISM et ASTERIX) dans le chapitre 6.2, et montré que la mesure de la réflectivité dans les canaux spins "up"/spins "up" et spins "down"/spins "down" permettait d'avoir accès à la structure magnétique des couches étudiées. Dans cette étude, le canal "spin-flip" (spins "up"/spins "down" ou inversement) qui permet de détecter une orientation inhomogène des spins dans l'épaisseur de l'empilement ne produit pas de signal significatif.

Les mesures de réflectivité ont été effectuées en fonction de la température, pour des températures de 10 K, 80 K (situées sous la température de spin-flip théorique), 150 K, 200 K, et 300 K sous un champ de 110 kOe appliqué dans la direction [010] dans le plan du film. A 150 K, température à laquelle le moment de surface doit être maximal [140], l'expérience a été répétée pour des champs magnétiques appliqués de 0 kOe, 40 kOe, 80 kOe, et 110 kOe. Nous pourrions ainsi connaître la dépendance en température et en champ du moment aux interfaces Cr/MgO.

### Modèle magnétique utilisé pour les interfaces

Notre système est bien adapté à cette étude puisqu'il présente des interfaces bien définies et que les moments magnétiques sont orientés dans le plan du film. De plus, comme le Cr est antiferromagnétique et que la résolution de la mesure en épaisseur n'atteint pas le plan atomique, le volume des couches de l'empilement n'induit aucun signal magnétique. Par contre, si les moments ferromagnétiques à l'interface sont exaltés par rapport aux moments en volume, une aimantation non compensée apparaît près des interfaces. C'est cette aimantation que nous allons tenter de détecter. Pour cela, étant donné la résolution spatiale de la mesure, nous interpréterons nos mesures non pas grâce un modèle de décroissance exponentielle des moments aux interfaces (comme prévu par la théorie, Figure 16.4a) mais avec un modèle plus grossier de moment moyen constant sur 1 nm au niveau des interfaces (Figure 16.4b).

### Réorienter les domaines de surface

Cette aimantation d'interface non compensée doit produire par réflectivité de neutrons une signature magnétique claire, dont l'intensité est proportionnelle à l'amplitude de l'aimantation pour ces faibles valeurs d'asymétrie. Néanmoins, comme l'a montré la caractérisation structurale, une faible rugosité est présente au niveau des interfaces Cr/MgO. D'autre part, les moments magnétiques étant orientés antiparallèlement d'un plan atomique au plan inférieur (pour un vecteur de propagation hors plan), la présence de marches atomiques à l'interface entraîne la formation de domaines d'aimantation de surface. Les moments du Cr en contact avec le MgO sont orientés antiparallèlement d'une marche atomique à la suivante (antiferromagnétisme topologique, illustré par la Figure 13.5 en page 141).

D'autre part, deux directions de polarisation sont équivalentes dans le volume de la couche (selon [100] ou [010]), donc au total 4 types de domaines de surface peuvent exister, les moments s'orientant selon [100],  $[\bar{1}00]$ , [010] ou  $[0\bar{1}0]$ . Ainsi, même si l'ordre idéal d'une surface de Cr(001) est ferromagnétique, la présence de défauts de surface et de domaines en  $\vec{S}$  en

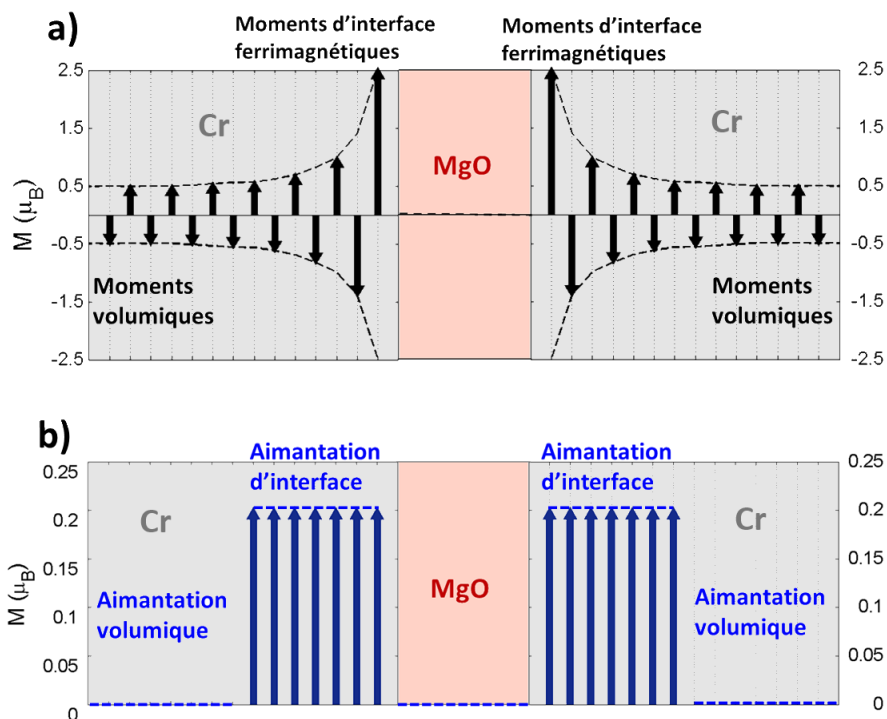


FIGURE 16.4 – Modèle de structure magnétique aux interfaces Cr/MgO. a) Décroissance exponentielle des moments magnétiques alternés aux interfaces, et moments volumiques [140]. b) Adaptation du modèle précédent pour l’ajustement des mesures de réflectivité : aimantation résultante moyenne sur les 7 derniers plans aux interfaces, et nulle en volume.

volume crée des domaines ferromagnétiques en surface (ou interface), qu’il est nécessaire de réorienter par un champ magnétique. A toutes les températures de mesure, les mesures de réflectivité ont donc été effectuées sous un champ, maximal applicable, de 110 kOe.

Nous savons d’après l’étude menée dans le chapitre 10 qu’il est très difficile de réorienter la polarisation de l’ODS sous champ magnétique, et que celle-ci s’oriente perpendiculairement au champ appliqué. Pour l’aimantation de surface, des études sur des pointes de Cr(001) pour la microscopie à effet tunnel polarisé en spin montrent par contre que leur aimantation peut être retournée par l’application de champs magnétiques de l’ordre 10 kOe [167]. Ainsi, nous estimons qu’un champ magnétique intense de 110 kOe appliqué dans le plan du film doit être largement suffisant pour aligner les moments résultants d’interface parallèlement à celui-ci.

### 16.2.2 Réflectivité de neutrons

Grâce aux mesures des intensités détectées, on obtient la réflectivité pour les spins “up” et pour les spins “down”, en fonction du vecteur d’onde  $Q$ , représentée en Figure 16.5. A ce stade, aucune différence visible n’est observée entre la réflectivité pour les deux directions de spin, et ces courbes peuvent donc être ajustées par le même modèle structural que celui déterminé grâce à la réflectivité de rayons X. Cette courbe a été prise à une température de 300 K et un champ de 110 kOe, mais étant donné qu’aucune information magnétique n’y

apparaît à première vue, les courbes aux autres températures et champs possèdent une allure très similaire.

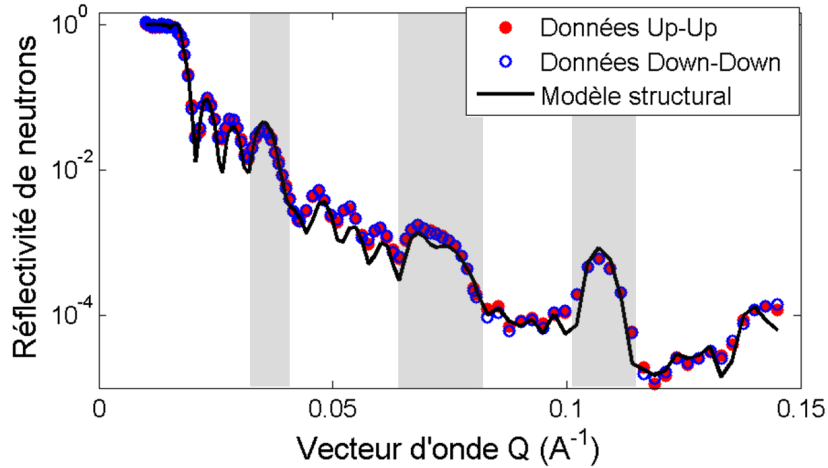


FIGURE 16.5 – Réflectivité de neutrons polarisés en fonction du vecteur d’onde : mesure sur une large gamme en  $Q$  faite à 300 K sous 110 kOe et ajustement par le modèle structural du superréseau. Les pics de surstructures sont indiqués par les zones grisées.

Cette expérience utilise un réflectomètre de neutrons par temps de vol, ASTERIX, qui possède une sensibilité et une résolution en vecteur d’onde extrêmement compétitives par rapport aux autres réflectomètres existants, comme en atteste la Figure 16.5. Trois pics de sur-structures soulignés par les zones grisées sont donc identifiés sur cette courbe. Le signal magnétique recherché étant faible (non visible directement sur les courbes de réflectivité), nous nous sommes limités à la mesure de la réflectivité autour des premiers pics de sur-structures, plus intenses (Figure 16.6a). Nous quantifierons par la suite le moment magnétique grâce à l’asymétrie de spin sur le premier pic de surstructure. Comme nous exploitons les données relevées pour les faibles valeurs en  $Q$ , la résolution en profondeur sur l’information magnétique est faible. Ceci explique que nous utilisons un modèle simplifié d’aimantation aux interfaces, à un seul paramètre d’aimantation moyenne non compensée sur 1nm (schéma 16.4b).

### 16.2.3 Asymétrie de spin

L’asymétrie en spin expérimentale correspond à la différence de l’intensité détectée pour les spins incidents “up” et les spins incidents “down” :

$$As = \frac{I_{\uparrow} - I_{\downarrow}}{I_{\uparrow} + I_{\downarrow}} \quad (16.1)$$

Elle représente la signature de la présence d’un ordre magnétique de moments orientés dans le plan dans l’échantillon étudié.

Considérons l’asymétrie en spin mesurée à 80 K sous 110 kOe, représentée en Figure 16.6b, à droite de la courbe de réflectivité mesurée dans les mêmes conditions. A très faible  $Q$ , (zone correspondant au plateau de réflectivité et au début de la descente sur la courbe de réflectivité), l’asymétrie est nulle à l’erreur expérimentale près. Cela constitue une bonne vérification de l’absence de source parasite d’asymétrie de spin dans le système (ce qui n’est pas

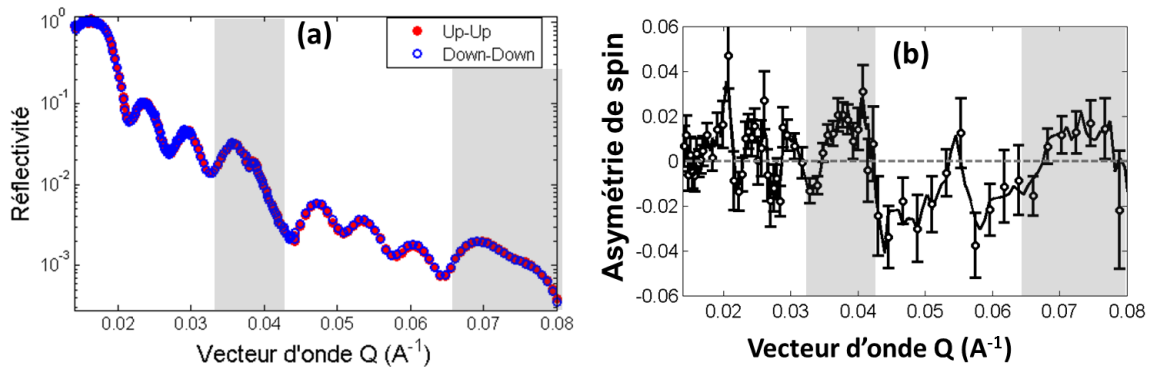


FIGURE 16.6 – Mesures à 80K sous un champ de 110kOe. a) Réflectivité pour les spins “up” et “down”. b) Asymétrie de spin calculée à partir de la réflectivité. Les zones grisées soulignent les pics de surstructure du superréseau.

évident quand on applique un champ de 110 kOe). A plus forte valeurs de  $Q$ , l’asymétrie n’est pas identiquement nulle, mais présente de faibles oscillations qui correspondent grossièrement aux battements de la réflectivité.

Aux autres températures et champs, la courbe de l’asymétrie de spin a une allure similaire et présente des pics d’amplitude légèrement différente. Nous pouvons donc en conclure qu’il existe une aimantation résultante dans ce superréseau, à l’origine de l’asymétrie de spin.

### Origine de l’asymétrie

**Confrontation aux prévisions théoriques pour le Cr(001)** Les prévisions théoriques pour la surface de Cr(001) font état d’une aimantation exaltée sur le dernier plan ( $2.3\mu_B$ - $3\mu_B$ ), puis alternée et décroissante d’un plan au suivant, ce qui peut se ramener (avec la résolution expérimentale disponible dans cette étude) à une aimantation non compensée moyenne d’environ  $0.2\mu_B$  sur les 1 nm aux interfaces. En rajoutant au modèle structural cette aimantation sur les sept dernières MC de Cr (1 nm) aux 10 interfaces, nous obtenons la courbe théorique (en bleu) de la Figure 16.7, que nous avons comparée à la courbe expérimentale à 80 K sous 110 kOe.

L’asymétrie de spin attendue pour une telle aimantation exaltée aux interfaces atteint une valeur de 25% environ sur le premier pic de superréseau, alors que l’asymétrie expérimentale mesurée est bien plus faible et culmine à des valeurs d’environ 2%. Les moments d’interface de notre superréseau sont donc beaucoup plus faibles que les moments de surfaces attendus d’après les prévisions théoriques pour les surfaces de Cr(001).

**Localisation des moments magnétiques** En injectant dans le modèle structural une aimantation de  $0.02\mu_B$  sur 1 nm (soit d’un facteur 10 plus faible que les prévisions théoriques), l’asymétrie calculée est beaucoup plus proche de l’asymétrie expérimentale : les oscillations d’asymétrie au niveau des pics de sur-structures sont bien ajustées par ce modèle d’aimantation aux interfaces (zones bleutées sur la Figure 16.8a). Néanmoins, les trois premières oscillations à basses valeurs de  $Q$  sont mal reproduites par ce modèle.

En faisant au contraire l’hypothèse d’une aimantation localisée dans le volume de la couche et non plus seulement aux interfaces, la courbe d’asymétrie de la Figure 16.8b est obtenue.

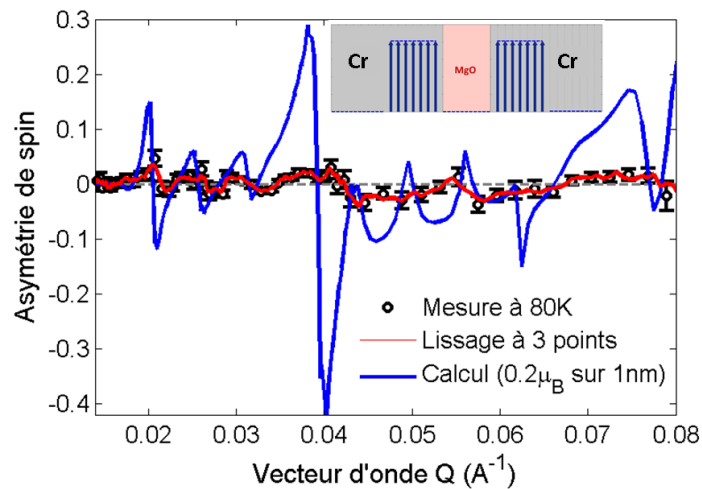


FIGURE 16.7 – Comparaison de l’asymétrie de spin mesurée à 80 K sous 110 kOe (points noirs et lissage par courbe rouge) et de l’asymétrie de spin attendue (courbe bleue) d’après l’adaptation du modèle théorique (en Figure 16.4b)

Les trois premières oscillations (zone verte) sont bien ajustées par ce modèle d’aimantation volumique de  $0.004\mu_B$  dans toute l’épaisseur de la couche. En revanche, à plus hauts  $Q$ , aucune asymétrie en spin n’est présente au niveau des pics de surstructures, et la courbe expérimentale est donc mal reproduite. L’asymétrie en spin au niveau des pics de sur-structures est en effet directement liée à l’aimantation aux interfaces.

En conséquence, le modèle idoine pour ajuster nos données d’asymétrie de spin est une combinaison de ces deux modèles : une très faible aimantation en volume de  $0.004\mu_B$ , et une faible aimantation aux interfaces, de  $0.02\mu_B$  environ (Figure 16.8c).

### Evolution en température et en champ magnétique

Pour l’étude quantitative de l’évolution de l’aimantation aux interfaces en fonction du champ et de la température, nous avons relevé la valeur maximale de l’asymétrie en spin lissée, au niveau du premier pic de surstructure. En simulant des modèles magnétiques du superréseau où différentes valeurs de moments d’interface sont injectées dans le modèle structural, nous obtenons un abaque donnant le coefficient de proportionnalité entre l’aimantation d’interface (valeur moyenne sur 1nm) et l’asymétrie de spin (lissée) sur le premier pic de surstructure (pour ces faibles asymétries, la relation est en effet linéaire). Par ce biais, nous pouvons fournir les aimantations résultantes (sur 1 nm) en fonction de la température et du champ, présentées en Figure 16.9.

L’évolution du moment d’interface en température (sous champ de 110 kOe) montre une croissance progressive entre 10 K et 300 K, qui est en bon accord avec l’évolution prédite par Gempel *et al.* [140] pour le moment de surface total. Si l’on considère seulement le moment sur le dernier plan de la surface, son évolution thermique correspond à celle, classique, d’un ferromagnétique dont le moment décroît à l’approche de la température de Curie  $T_C$ . Dans le Cr, la température de Curie de la surface est bien supérieure à la température de Néel du volume (jusqu’à 3 fois cette dernière). Cependant, ce que nos mesures de réflectivité nous fournissent n’est pas une mesure du moment de surface (ou d’interface) mais une mesure de

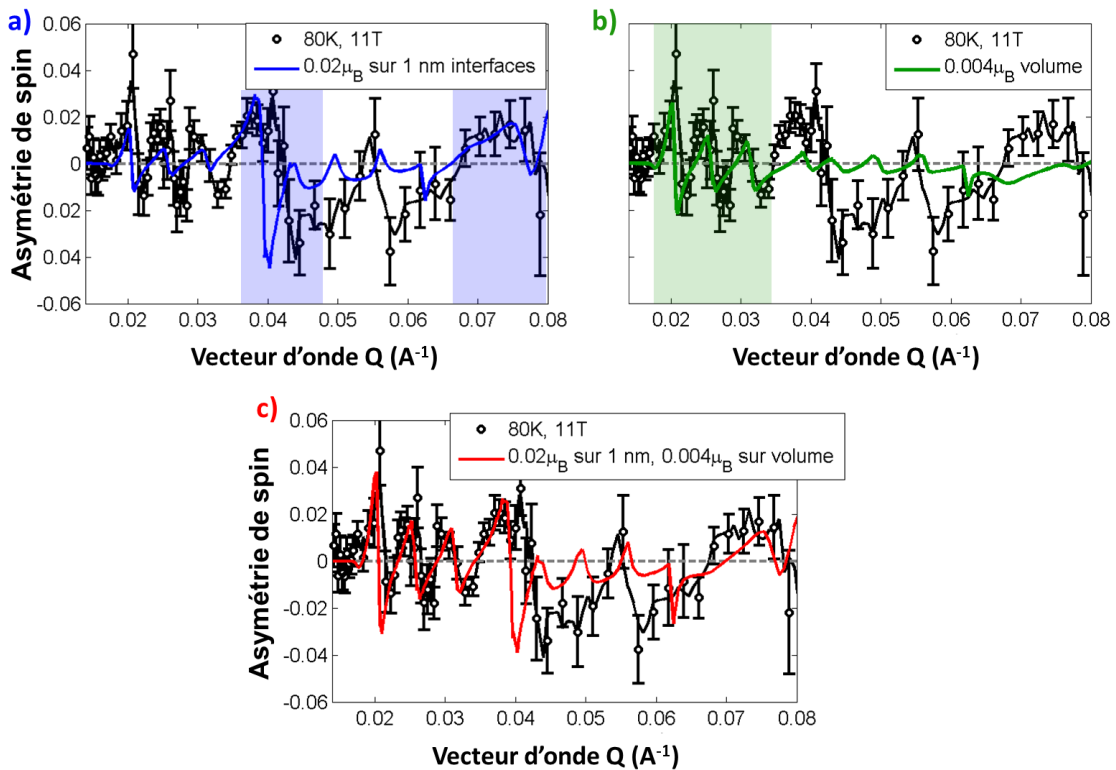


FIGURE 16.8 – Ajustement de l'asymétrie de spin expérimentale à 80 K sous 110 kOe. a) Modèle d'aimantation aux interfaces. Les zones bleues représentent les gammes de vecteur d'onde bien ajustées par ce modèle. b) Modèle d'aimantation homogène dans le volume de la couche. Les zones vertes représentent les gammes de vecteur d'onde bien ajustées par ce modèle. c) Modèle combinant les 2 précédents.

l'aimantation résultante sur les derniers plans. Ainsi, en dessous de la température de Néel du volume de la couche, l'aimantation résultante est affaiblie par les moments des couches inférieures au dernier plan qui sont orientés antiparallèlement. L'aimantation résultante est donc maximale lorsque les moments volumiques s'annulent à la température de Néel. Au-dessus de celle-ci, elle suit une évolution analogue à celle du moment du dernier plan, s'affaiblissant à l'approche de la température de Curie. Dans notre cas, la phase d'ODS ne disparaît pas à 300 K, mais est remplacée entre 150 K et 300 K par une phase commensurable à température de Néel sans doute plus élevée. L'augmentation de l'aimantation résultante entre 100 K et 300 K pourrait provenir de la transition d'une phase incommensurable à une phase commensurable : les moments magnétiques de la phase commensurable sont en effet inférieurs à l'amplitude de l'ODS et l'aimantation résultante en surface sera donc moins affaiblie pour cette phase volumique.

L'évolution sous champ de l'aimantation résultante montre une croissance linéaire à 150 K (Figure 16.9b). Si l'on attendait un retournement de domaines ferromagnétiques de surface dans la direction du champ, une saturation de l'aimantation mesurée devrait être observée pour des champs raisonnables (pour le retournement d'un ferromagnétique) d'environ

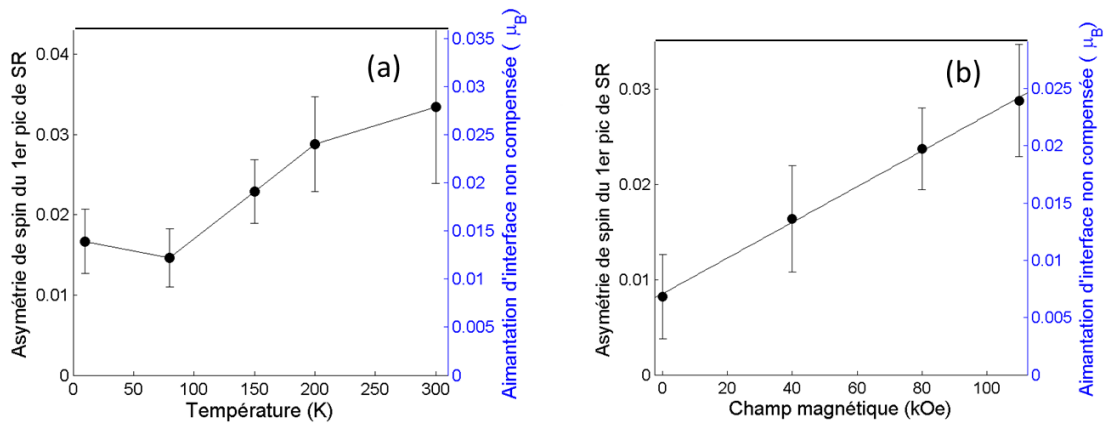


FIGURE 16.9 – a) Evolution en fonction de la température de l’aimantation résultante aux interfaces sous un champ de 110 kOe. b) Evolution en fonction du champ magnétique dans le plan (selon [010]) de l’aimantation résultante à 150 K.

10-20 kOe tout au plus. L’augmentation de l’aimantation résultante pourrait être due à une réorientation progressive dans la direction du champ magnétique des moments ferrimagnétiques des derniers plans près des interfaces. Ce phénomène pourrait se superposer à la saturation des moments d’interface qui interviendrait à plus bas champ, avant la réorientation des moments sous la surface. Une chose est cependant certaine d’après cette mesure : c’est qu’il existe bel et bien une aimantation d’interface non compensée, et ce même sous champ nul. Les mesures à champ nul avant et après application du champ de 110 kOe présentent en effet une asymétrie de spin non nulle, de valeur proche. Il existe donc bien un moment ferromagnétique rémanent sur le dernier plan, ou plus exactement un ordre ferrimagnétique près des interfaces. Afin de maximiser le signal mesuré et de s’assurer de la saturation des moments d’interface, les mesures de l’aimantation en température ont été effectuées sous le champ maximal de 110 kOe.

### 16.3 Conclusion

Dans cette étude, nous avons réussi la prouesse de mesurer des moments d’interfaces enterrées extrêmement faibles ( $0.02\mu_B$  environ sur 1 nm, ce qui équivaudrait à un moment additionnel de  $0.2\mu_B$  environ sur le dernier plan par rapport au moment volumique) grâce à un dispositif de réflectivité de neutrons polarisés extrêmement sensible et un échantillon conçu spécialement dans cette optique. Si la présence de moments résultants aux interfaces est indéniable (comme le montre la mesure d’asymétrie de spin), la quantification exacte de ces moments est rendue plus délicate par la présence aux interfaces de domaines de moments orientés à  $90^\circ$ , que nous avons tenté de réorienter grâce à un fort champ magnétique de 110 kOe. La comparaison aux prévisions théoriques pour la surface Cr(001) fournit néanmoins une conclusion très claire, à savoir que l’aimantation résultante aux interfaces est bien plus faible que la forte aimantation exaltée prévue dans les calculs pour la surface Cr(001) (Figure 16.7). La cause de cette faiblesse de l’aimantation aux interfaces n’est selon nous pas seulement la conséquence de l’imperfection structurale de nos interfaces, mais bien d’une aimantation intrinsèquement plus faible que celle prévue par les théoriciens.



# Moments de surface, d'interface et états localisés

Dans cette partie, nous sommes parvenus à mettre en évidence des effets très faibles, puisqu'ils sont cantonnés à la surface ou l'interface de notre matériau, en associant deux sondes puissantes de la structure électronique et de l'ordre magnétique : la photoémission résolue en angle et la réflectivité de neutrons polarisés. Nous avons ainsi prouvé l'existence pour une interface Cr/MgO d'une aimantation résultante moyenne d'environ  $0.02\mu_B$  sur les sept derniers plans de Cr. D'autre part, l'étude par photoémission résolue en angle de la surface de Cr(001) et de l'interface Cr/MgO(001) a permis d'établir l'existence d'états électroniques localisés de mêmes propriétés dans ces deux systèmes. En particulier, l'un est un état fortement polarisé dont l'énergie de liaison est une mesure du moment magnétique de surface, qui serait fortement exalté par rapport au moment volumique d'après les études théoriques. Cet état de surface de symétrie  $\Delta_1$  conservant la même énergie de liaison à l'interface Cr/MgO, nous en déduisons que les moments de surface et d'interface du Cr ont même valeur, en conclusion bien plus faible que celle escomptée par les théoriciens pour la surface Cr(001).

La détermination de la présence d'un moment d'interface (même faible) pour des interfaces Cr/MgO présente également un intérêt pratique, puisque ce moment apporterait une contribution supplémentaire au couple de transfert de spin dans un dispositif employant une couche de Cr comme électrode magnétique (voir section 17.3.3).

La connaissance acquise des états électroniques d'interface résonnants, ainsi que la mise en évidence d'états métalliques induits par le Cr dans nos barrières de MgO nous permettront d'appréhender les mécanismes de transport tunnel à l'origine d'effets de couplage dans des hétérostructures comportant des interfaces Cr/MgO.

La prochaine partie se propose de mettre à profit la bonne compréhension des propriétés électroniques (structure de bande volumique et d'interface), et magnétiques (maîtrise de l'ordre volumique et caractérisation des moments d'interface) acquise dans les parties précédentes pour l'étude de systèmes plus complexes. L'ambition affichée est de tenter de généraliser à notre système le phénomène de couplage d'échange intercouche à travers une barrière de MgO, pour l'instant démontré dans des tricouches Fe/MgO/Fe [10]. Cela constituerait un premier pas pour l'inclusion de couches de Cr comme composant actif dans des dispositifs d'électronique de spin.

## Cinquième partie

# Le Cr en hétérostructures épitaxiées

## Chapitre 17

# Couplage d'échange intercouches dans les jonctions tunnel magnétiques

Dans cette partie, nous effectuons un bref rappel sur un effet que nous chercherons à observer dans la partie expérimentale suivante, à savoir le couplage d'échange intercouche de films magnétiques à travers une barrière tunnel. Après une description théorique du phénomène s'appuyant sur le modèle simple de Slonczewski [168], nous nous intéresserons à sa mise en évidence dans les jonctions tunnel magnétiques Fe/MgO/Fe, puis analyserons les spécificités de notre système Cr/MgO/Cr par rapport à ce dernier.

### 17.1 Théorie du couplage d'échange intercouche

Le terme de "couplage d'échange intercouche" désigne une large gamme d'effets de couplage entre des couches magnétiques. Nous nous restreindrons ici à l'analyse développée par Slonczewski qui apporte une démonstration théorique simple du couplage d'échange intercouche à travers une barrière isolante grâce à un modèle sommaire mais efficace [168]. Il permet de comprendre comment un effet de couplage peut survenir dans une jonction tunnel magnétique, même à l'équilibre, à cause du transport tunnel d'électrons polarisés.

#### 17.1.1 Modèle de Slonczewski

Slonczewski utilise un modèle simple de transport tunnel d'électrons à travers une barrière, auquel il adjoint la polarisation des électrons et le magnétisme des électrodes. Le système considéré est schématisé en Figure 17.1 : la jonction tunnel (restreinte à un modèle unidimensionnel où seul le transport à  $k_{\parallel}=0$  est considéré) est composée de deux électrodes ferromagnétiques dont les aimantations respectives (champs moléculaires  $h_A$  et  $h_B$ ) sont décalées d'un angle  $\theta$ , et d'une couche isolante non magnétique qui forme une barrière de potentiel de hauteur  $U_0$ . Nous nous restreignons pour cette analyse au cas simplifié d'électrodes demi-métalliques, possédant une polarisation en spin de 100% : seule la bande électronique majoritaire  $\uparrow$  est présente au niveau de Fermi dans les électrodes magnétiques.

Les électrons polarisés sont décrits par des fonctions d'ondes d'électrons libres dans les électrodes métalliques. Pour une onde plane incidente polarisée majoritaire  $\uparrow$  dans l'électrode

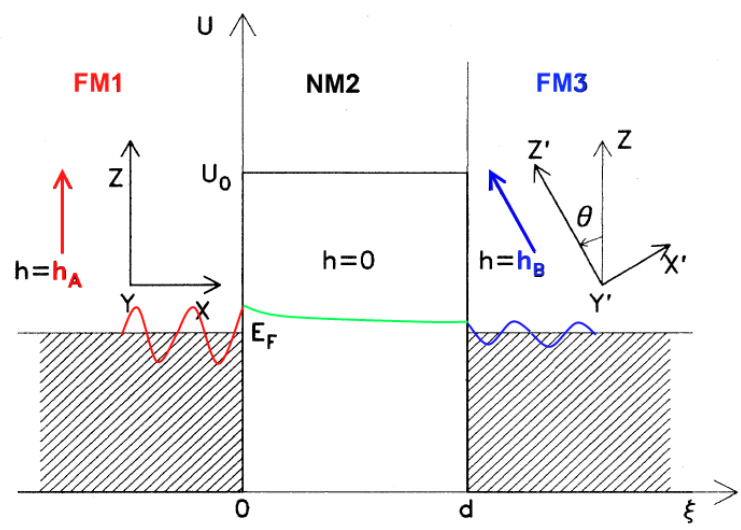


FIGURE 17.1 – Représentation simplifiée d’une jonction tunnel magnétique FM/NM/FM dans le cadre du modèle de Slonczewski. Les fonctions d’onde dans les couches métalliques et dans la barrière sont schématisées.

émettrice, les états propres de l’Hamiltonien du système consistent en des ondes planes réfléchies  $\uparrow$  et  $\downarrow$  dans l’électrode émettrice, des ondes évanescentes  $\uparrow$  et  $\downarrow$  de vecteur d’onde imaginaire dans l’isolant, et des ondes transmises  $\uparrow$  et  $\downarrow$  dans l’électrode réceptrice. Les axes de quantification  $Z$  et  $Z'$  des spins étant différents dans les deux couches ferromagnétiques, un état de spin pur  $\uparrow$  d’une électrode engendre une superposition d’états  $\uparrow$  et  $\downarrow$  dans l’autre électrode (dont l’état  $\downarrow$  est évanescent pour des électrodes demi-métalliques).

**Transport polarisé en spin dans une jonction magnétique sous tension**

Pour le transport tunnel polarisé en spin, le courant de probabilité de spin est évalué par l’action de l’opérateur de spin sur la fonction d’onde dans la jonction. La transmissivité de spin est un vecteur dont la composante selon  $z$  est proportionnelle au courant particulaire.

Dans l’approximation de demi-métaux et d’une barrière épaisse, la contribution des électrons  $\downarrow$  étant négligée, la conductance déduite pour la jonction est proportionnelle à la composante selon  $z$  de la transmissivité de spin, et l’on obtient alors l’expression de la conductance  $G$  pour une vanne magnétique de spin parfaite :

$$G = G_0(1 + \cos(\theta)) \tag{17.1}$$

Ce système de jonction tunnel magnétique est l’équivalent d’un système polariseur/analyseur, où le spin joue le rôle de la polarisation : lorsque les aimantations sont antiparallèles, la conductance est nulle et elle est maximale lorsqu’elles sont parallèles.

Pour des barrières tunnel peu épaisses et des électrodes possédant une polarisation en spin inférieure à 100%, le décalage en angle entre les aimantations des électrodes magnétiques conduit à l’apparition dans l’électrode finale de composantes selon les axes  $x$  et  $y$  des spins

des électrons transmis. En effet, pour une onde incidente polarisée  $\uparrow$  dans l'électrode initiale, l'onde transmise dans l'électrode finale est polarisée  $\uparrow$  à moins de 100% dans l'électrode finale.

Afin de s'aligner avec l'aimantation de l'électrode finale désorientée d'un angle  $\theta$ , les spins  $\uparrow$  de l'électrode initiale doivent acquérir une composante de moment transverse selon la direction  $x$  (voir Figure 17.1). Dans l'électrode finale, les spins électroniques ont un mouvement de précession amortie autour de l'aimantation locale et s'alignent avec l'aimantation locale. En fait, un échange de moment transverse selon l'axe  $x$  entre l'aimantation locale et les moments des électrons transmis se produit qui, en plus de réorienter les spins de ces derniers, engendre une rotation de l'aimantation locale près de l'interface. Ce couple magnétique par transfert de spin permet donc de faire tourner l'aimantation d'une électrode ferromagnétique par l'injection d'un courant polarisé en spin [169].

### Jonction tunnel à l'équilibre et couplage magnétique

A l'équilibre, aucun courant de charge ne circule dans la jonction, et le courant circulant dans un sens compense celui dans la direction opposée. Cela revient à considérer la superposition d'une onde incidente  $\uparrow$  circulant de l'électrode FM1 à l'électrode FM3 et d'une onde incidente  $\uparrow$  circulant de l'électrode FM3 à l'électrode FM1 (voir schéma 17.1). La dérivée temporelle de l'observable de spin dans l'électrode FM1  $\frac{d\sigma}{dt}$  est égale à la somme des courants de spin dans un sens et dans l'autre (qui sont des vecteurs) selon une équation de conservation. Contrairement au courant électronique qui s'annule à l'équilibre, celle-ci comporte une composante non nulle selon  $y$ . Comme dans le cas d'une jonction sous tension (paragraphe précédent) cette composante selon  $y$  de la dérivée du spin est responsable de la réorientation des spins des électrons transmis et de la rotation de l'aimantation locale. La dérivée temporelle du spin  $\frac{d\sigma}{dt}$  s'exprime comme un couple magnétique provenant du décalage angulaire entre l'aimantation dans l'électrode FM1 et FM3, responsable de la précession du spin des électrons de conduction.

$$\frac{d\sigma}{dt} \propto \frac{\vec{h}_A \wedge \vec{h}_B}{h_0^2} \quad (17.2)$$

De ce couple est déduite une énergie effective de couplage magnétique, obtenue par sommation sur les états occupés de la composante selon  $y$  du courant de spin total. Cette énergie de couplage d'échange entre les électrodes ferromagnétiques  $E_{CEI}$  prend la forme d'une interaction de type Heisenberg :

$$E_{CEI} = -J \frac{\vec{h}_A \cdot \vec{h}_B}{h_0^2} \text{ avec la constante de couplage } J \propto \frac{8\kappa^2 k_{\uparrow} (k_{\uparrow}^2 - \kappa p)}{(\kappa^2 + k_{\uparrow}^2)^2 (\kappa + p)} e^{-2\kappa d} \quad (17.3)$$

Le signe et la valeur de la constante de couplage  $J$  dépendent de la hauteur de barrière pour les électrons tunnel  $\uparrow$  ( $\kappa^2/k_{\uparrow}^2$  où  $\kappa$  est le taux d'atténuation des électrons dans la barrière,  $k_{\uparrow}$  le vecteur d'onde des électrons  $\uparrow$  dans les électrodes) et de la structure de bande des électrodes ferromagnétiques (valeur de  $p/k_{\uparrow}$ , avec  $k_{\downarrow} = ip$  pour un demi-métal). Le couplage peut ainsi être ferromagnétique ( $J > 0$ ) ou antiferromagnétique ( $J < 0$ ), comme le montre la Figure 17.2.

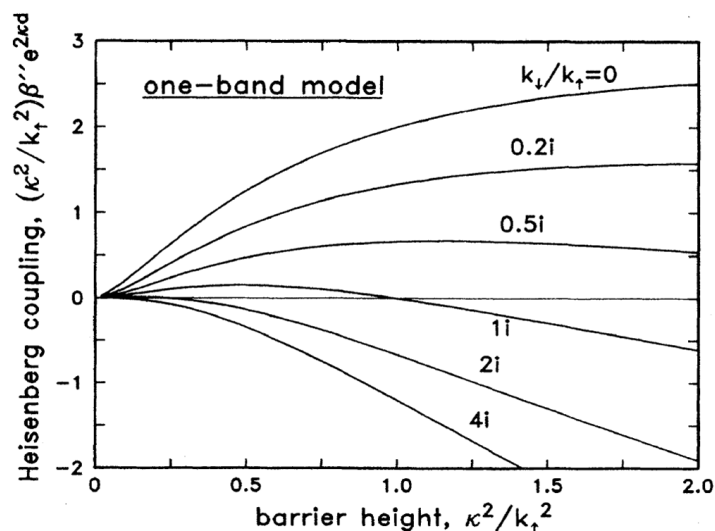


FIGURE 17.2 – Evolution théorique du coefficient sans dimension  $(\kappa^2/k_x^2)\beta''e^{2\kappa d}$  proportionnel à la constante de couplage magnétique  $J$ , en fonction de la hauteur de barrière [168]

### 17.1.2 Expression générale du couplage d'échange intercouche

L'énergie de couplage d'échange intercouche entre des couches ferromagnétiques séparées par un espaceur non magnétique est donnée par l'expression phénoménologique suivante, qui est une forme généralisée de l'énergie d'interaction Heisenberg rappelée au paragraphe précédent [170] :

$$E_{CEI} = J_1 \cos(\theta) + J_2 \cos^2(\theta) + J_3 \cos^3(\theta) + \dots \quad (17.4)$$

Les propriétés du couplage magnétique (ferromagnétique ou antiferromagnétique, son intensité, sa symétrie par rapport à  $\theta$ ) dépendent du mécanisme de couplage des électrons dans l'espaceur, qui sont fonction de la nature de celui-ci. Le couplage d'échange intercouche a ainsi été très largement étudié dans le cas de couches ferromagnétiques séparées par une couche métallique non magnétique. Dans le modèle de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), l'interaction entre les moments ferromagnétiques s'effectue grâce aux oscillations de la densité locale d'électrons  $d$  dans l'espaceur métallique. Cela explique notamment les oscillations du signe du couplage entre les couches magnétiques en fonction de l'épaisseur de l'espaceur.

Le couplage d'échange intercouche ne favorise pas nécessairement une configuration colinéaire des aimantations dans les couches. Nous avons mentionné dans la section 3.2.2 le cas de superréseaux Cr/Fe où l'aimantation des couches de Fe s'oriente parallèlement ou antiparallèlement d'une couche à l'autre en fonction de l'épaisseur de la couche de Cr. Nous avons également cité les résultats de Schreyer *et al.* qui observent dans un superréseau Cr/Fe à faible épaisseur de Cr une orientation non-colinéaire des aimantations des couches de Fe (provenant d'un couplage biquadratique) et un ordre hélicoïdal des moments des espaceurs de Cr [79]. Ce type de comportement est attribué à un couplage d'interface lié à des effets d'hybridation entre le Fe et le Cr.

## 17.2 Jonctions tunnel magnétiques épitaxiées Fe/MgO/Fe

### 17.2.1 Modèles pour les jonctions épitaxiées

Les jonctions tunnel magnétiques Fe/MgO/Fe, analogues de nos systèmes Cr/MgO/Cr, forment un empilement complètement épitaxié composé de couches minces de Fe(001) séparées par une barrière de MgO (de quelques plans atomiques), le tout déposé sur un substrat de MgO(001). Le réseau dans le plan (001) étant conservé dans tout l'empilement, la composante transverse du vecteur d'onde électronique  $k_{\parallel}$  est aussi conservée à travers la jonction. Pour des jonctions épitaxiées parfaites, le transport tunnel conserve la polarisation en spin, est balistique ( $|k| = |k_{\parallel}| + |k_{\perp}|$  est constant) et cohérent (la symétrie des fonctions d'onde est conservée). Dans les modèles classiques comme le modèle de Jullière [171] ou celui de Slonczewski décrit précédemment [168], les deux premières conditions sont respectées, même si la structure de bande exacte n'est pas prise en compte (modèle d'électrons libres) et que seul le transport pour  $k_{\parallel} = 0$  est considéré. Ces modèles ne prennent pas en compte la conservation de la symétrie de la fonction d'onde dans la jonction et conviennent donc mieux à l'étude de barrières amorphes. Néanmoins, la diffusion électronique par des défauts cristallins, des impuretés ou la diffusion par les magnons peuvent empêcher la conservation de la symétrie, du vecteur d'onde et de l'énergie de la fonction d'onde, et du spin (effets de retournement de spin) dans des jonctions épitaxiées réelles.

Pour le système Fe/MgO/Fe étudié, le transport électronique s'effectue grâce à des canaux de conduction indépendants définis par leur spin et leur symétrie. Dans la section 13.3, nous avons déjà abordé quelques travaux sur le transport à une interface Fe/MgO et dans un empilement Fe/MgO/Fe, montrant la sélection en vecteur d'onde et en symétrie des fonctions d'onde électroniques, grâce à une description réaliste des structures de bande du Fe et du MgO [9, 162, 163]. Examinons-en à présent les résultats pour le transport polarisé sous tension dans une jonction Fe/MgO/Fe.

### 17.2.2 Transport tunnel dans des jonctions Fe/MgO/Fe

Les électrodes ferromagnétiques de Fe comportant des bandes polarisées  $\uparrow$  et  $\downarrow$  au niveau de Fermi, leur polarisation en spin n'est donc pas de 100%. Le transport des états en  $k_{\parallel} = 0$  selon la direction [001] est prédominant car ce sont les états les moins atténués dans la barrière (*cf* partie 13.3). Dans cette direction  $\Delta$ , au niveau de Fermi, les bandes majoritaires  $\uparrow$  sont principalement de symétrie  $\Delta_1$ , alors que les bandes minoritaires  $\downarrow$  sont de symétrie  $\Delta_5$ ,  $\Delta_2$  et  $\Delta'_2$ . Ainsi, bien que le Fe ne soit pas demi-métallique (polarisation inférieure à 100%), il l'est pour la symétrie  $\Delta_1$  (qui est polarisée à 100%).

Comme rappelé dans la partie 13.3, le MgO est un filtre en symétrie pour la symétrie  $\Delta_1$  (parfait pour une couche suffisamment épaisse, d'environ 10MC) à cause de l'atténuation contrastée des fonctions d'onde selon leur symétrie. La combinaison d'une couche de Fe et de MgO permet donc d'obtenir théoriquement l'équivalent d'un demi-métal parfait et par conséquent une très forte magnétorésistance tunnel pour le système Fe/MgO/Fe (1000% d'après les prévisions théoriques [163] mais seulement 200% pour les dispositifs expérimentaux [172]).

La magnétorésistance tunnel est définie comme la différence de résistance de la jonction entre les configurations parallèle (P) et antiparallèle (AP) de l'aimantation de ces électrodes :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (17.5)$$

Dans une approche multicanaux (canaux avec une polarisation en spin et une symétrie particulière) en extension du modèle de Jullière, la conductance dans une configuration est la somme de la transmission des différents canaux indépendants. La bonne transmission de courant dans un canal nécessite l'existence d'état du spin et de la symétrie considérés dans l'électrode émettrice, leur faible atténuation dans la barrière, et l'existence d'un état de même symétrie et polarisation en spin dans l'électrode réceptrice.

Ainsi, dans le système Fe/MgO/Fe, une forte conduction en configuration parallèle est assurée grâce aux états majoritaires  $\Delta_1$  prépondérants dans les deux électrodes et bien transmis par la barrière de MgO. En configuration antiparallèle, au contraire, les états  $\Delta_1$  majoritaires n'ont pas d'équivalent dans l'électrode réceptrice, et les états  $\Delta_5$  majoritaires dans une électrode, minoritaires dans l'autre, sont plus atténués dans le MgO. La conduction en configuration antiparallèle est en fait dominée par la contribution des états résonnants d'interface à  $k_{\parallel} \geq 0$ , qui sont des états  $\Delta_1$  minoritaires en  $k_{\parallel} = 0$ . A part pour des barrières fines, la conduction AP est faible, ce qui cause une forte TMR. La présence de défauts d'épitaxie, d'impuretés aux interfaces, de "pinholes" ou de dislocations dans la barrière peut néanmoins apporter des contributions parasites au transport polarisé et faire baisser la TMR expérimentale par rapport à la valeur théorique prédite [173].

### 17.2.3 Couplage d'échange intercouche dans les tricouches Fe/MgO/Fe

La première démonstration du couplage d'échange dans des jonctions magnétiques comportant une barrière isolante a été effectuée dans les tricouches Fe/MgO/Fe [10]. Les deux couches de Fe de l'empilement ont des champs coercitifs différents (couche douce ou dure), et différentes épaisseurs de barrières de MgO sont étudiées.

Dans un système où les deux couches ferromagnétiques sont indépendantes, la mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué montre le renversement successif de l'aimantation de la couche libre puis de celle de la couche dure, soit un cycle d'hystérèse formé par la superposition des cycles d'hystérèse des 2 couches. Le cycle mineur de la couche douce est symétrique en champ. Pour des couches magnétiques couplées, l'alignement parallèle (respectivement antiparallèle) des aimantations des couches est favorisé par l'énergie de couplage  $E_{CEI} = -J\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2$  avec  $J > 0$  (respectivement  $J < 0$ ). Le centre du cycle mineur de la couche douce est donc décalé en champ magnétique d'un champ d'échange effectif  $H_{ech}$  qui donne une mesure de l'intensité du couplage entre les couches FM.

Cet effet est observé dans les tricouches Fe/MgO/Fe pour une épaisseur de barrière de 0.5 nm comme le montre la Figure 17.3a et s'atténue à plus forte épaisseur (cycle mineur pour 0.63 nm de MgO en encart). Cela marque l'existence à faible épaisseur de MgO d'un couplage AF entre les couches de Fe, couplage dont la dépendance en fonction de l'épaisseur de MgO est caractéristique d'une interaction d'échange intercouche. Selon la Figure 17.3b, la constante de couplage est correctement reproduite par le modèle de Slonczewski, et dépend en  $\exp(-2\kappa d)/d^2$  de l'épaisseur  $d$  du MgO. Des déviations par rapport à ce modèle sont observées à faible épaisseur de MgO à cause de pinholes dans la barrière qui induisent un couplage direct FM entre les couches, et à fortes épaisseurs à cause d'une interaction "peau d'orange" (provenant de la rugosité corrélée des interfaces FM/isolant) qui induit également un couplage FM.

Le mécanisme à l'origine du couplage d'échange intercouche dans ce système est controversé. Il est étonnant que la constante de couplage puisse être ajustée convenablement par le modèle de Slonczewski qui ne prend pas en compte les symétries des fonctions d'onde,



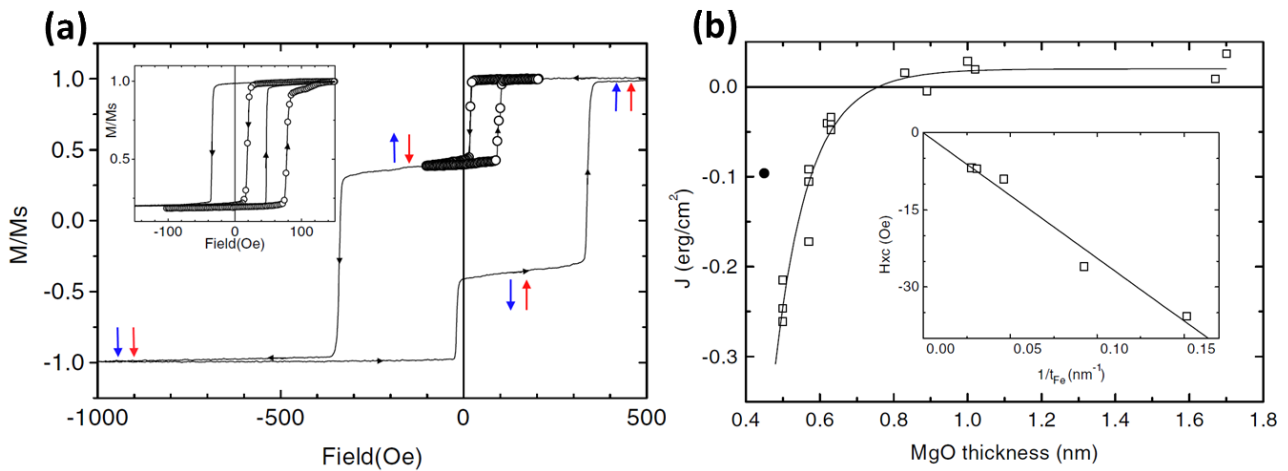


FIGURE 17.3 – a) Cycle d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour une jonction tunnel magnétique Fe/MgO/Fe. La configuration de l'aimantation des couches douce (en rouge) et dur (en bleu) sont indiquées. En encart, le cycle mineur à différentes épaisseurs de MgO montre le cas de couches couplées ((-o-)  $t_{MgO}=0.5$  nm) ou indépendantes ((-)  $t_{MgO}=0.63$  nm) [10]. b) Variation de la constante de couplage  $J$  avec l'épaisseur de MgO. Les symboles  $\square$  représentent les données expérimentales et - l'ajustement par le modèle de Slonczewski. En encart, variation du champ d'échange avec l'épaisseur de la couche douce [10].

capitales pour le transport polarisé dans ce système (*cf* paragraphe précédent). La courbe présentée en encart en Figure 17.3b montre une évolution linéaire du champ d'échange  $H_{ech}$  avec l'inverse de l'épaisseur de la couche de Fe  $1/t_{Fe}$ , signe d'une interaction d'origine surfacique. Un effet tunnel résonnant impliquant les états d'interface résonnants du Fe pourrait être responsable de ce couplage d'échange AF [105], le transport tunnel dans la configuration AP étant en effet dominé par la conduction par ces états résonnants. En outre, des études sur des échantillons dont les interfaces Fe/MgO sont contaminées au C montrent la persistance du couplage AF, sachant que la formation de liaisons Fe-C ne détruit pas les états résonnants d'interface du Fe [174]. Alternativement, un mécanisme de transport résonnant grâce à des états localisés créés par des défauts aux interfaces et dans la barrière (lacunes d'O) a été proposé [175] mais il est actuellement difficile de trancher entre ces deux mécanismes.

### 17.3 Comparaison des systèmes Cr/MgO/Cr et Fe/MgO/Fe

Nous avons choisi de mettre à profit notre expérience des couches de Cr épitaxiées pour l'étude de systèmes Cr/MgO/Cr. Il s'agit d'examiner si les effets observés dans les jonctions Fe/MgO/Fe peuvent être étendus à ce système épitaxié structuralement proche, mais qui présente des différences importantes pour son ordre magnétique et sa structure électronique. Cela permettrait de généraliser l'effet de couplage d'échange à travers une barrière isolante aux jonctions à électrodes antiferromagnétiques. L'étude approfondie de nos jonctions Cr/MgO/Cr, si elle apporte une instance supplémentaire de couplage d'échange dans un système [métal cc/MgO/métal cc], pourrait contribuer à une meilleure compréhension de l'origine du couplage dans ces systèmes.

### 17.3.1 Structure magnétique

Fe et Cr possèdent tous deux un réseau cubique centré, des paramètres de maille très proches ( $a_{Fe}=2.867 \text{ \AA}$  et  $a_{Cr}=2.884 \text{ \AA}$ ) et des structures de bandes paramagnétiques similaires (à un décalage du niveau de Fermi près). Néanmoins, leur ordre magnétique est très différent, ferromagnétique pour l'un, antiferromagnétique modulé pour l'autre. Dans le Fe, le paramètre d'ordre magnétique est l'aimantation, qui trouve son équivalent dans le Cr dans la polarisation de l'ODS. L'ordre AF commensurable du Cr peut alternativement se décrire par la coexistence de deux sous-réseau ferromagnétiques antiparallèles.

Dans le Fe, le retournement sous champ du paramètre d'ordre peut être contrôlé (par l'ajout d'une couche AF, ou les propriétés structurales de la couche) afin d'obtenir des couches douces ou dures pour les jonctions tunnel par exemple. L'anisotropie magnétique provient de l'anisotropie de forme, magnétocristalline ou d'effets d'interface. Dans le Cr, nous avons montré que le retournement du paramètre d'ordre sous champ ("spin flop") est nettement plus difficile (chapitre 10). L'anisotropie magnétique de la polarisation est gouvernée par des effets magnétocristallins, magnétoélastiques ou interfaciaux. Nous avons montré dans le chapitre 11, que malgré l'absence d'anisotropie de forme dans cet AF, il nous est possible de choisir son anisotropie grâce aux contraintes internes.

La description précédente convient pour le Cr dans sa phase commensurable, mais en phase ODS, nous disposons par rapport à un matériau ferromagnétique d'un degré de liberté supplémentaire grâce à la direction de propagation de l'ODS. Dans une couche AF modulée, il est possible de changer la phase magnétique (commensurable ou incommensurable), la direction et la période de modulation grâce à des modifications structurales ou chimiques de la couche, mais aussi par des effets de surface (voir partie 3.2). Nous pouvons ainsi obtenir des couches AF distinctes l'une de l'autre dans un empilement épitaxié, similairement aux couches de Fe dans les jonctions Fe/MgO/Fe où le couplage d'échange a été mis en évidence. Nous exploiterons cet effet dans la partie expérimentale suivante.

Pour les couches de Cr(001), outre la phase volumique AF, la surface présente un ordre ferromagnétique que nous avons caractérisé dans le chapitre 16, et qu'il est possible d'ordonner par un champ magnétique.

De surcroît, l'ordre magnétique du Cr étant intimement lié à sa structure électronique et à la géométrie de sa surface de Fermi, l'étude du magnétisme du Cr permet de détecter des effets électroniques très faibles.

### 17.3.2 Structure électronique

Le potentiel d'échange FM dans le Fe engendre des bandes polarisées en spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$ , décalées en énergies. Comme nous l'avons rappelé lors de notre étude de la structure électronique du Cr (chapitre 9), celui-ci comporte aussi des bandes dont la polarisation est en phase avec l'ordre magnétique, situées sous le niveau de Fermi, et des bandes dont la polarisation est en opposition de phase avec l'ordre magnétique, situées au-dessus du niveau de Fermi. Les bandes sont fortement polarisées au niveau des gaps AF. Les gaps en énergie AF sont équivalents à l'écart entre les bandes  $\uparrow$  et  $\downarrow$  d'un FM, et ils sont tous deux déterminés par l'amplitude du moment de la phase magnétique.

Suivant la direction  $\Delta$  de la zone de Brillouin, le Cr ne possède pas de bandes volumiques de symétrie  $\Delta_1$  au niveau de Fermi contrairement au Fe, mais des bandes  $\Delta_5$ ,  $\Delta_2$  et  $\Delta'_2$ . Globalement, la structure de bande du Cr est très comparable à celle des bandes minoritaires du Fe.

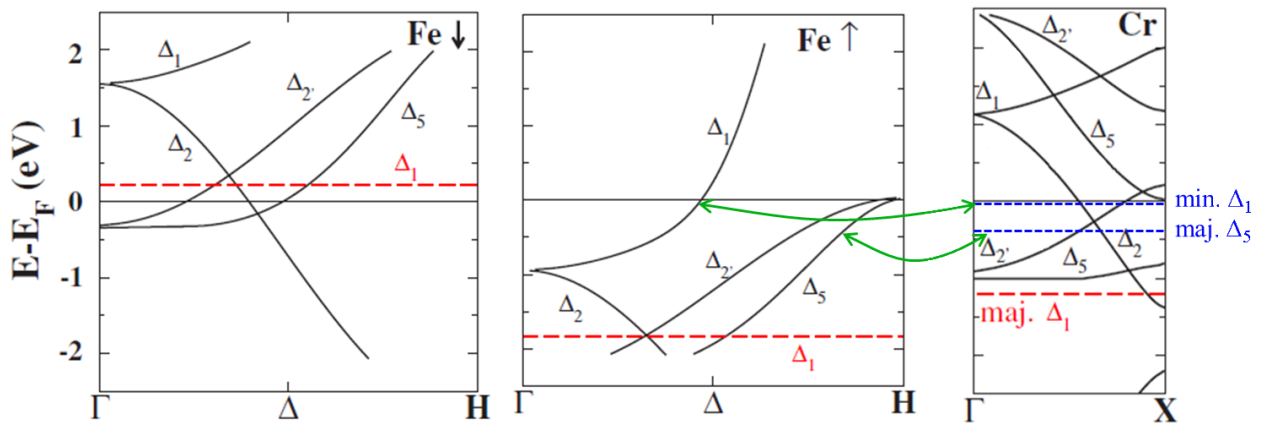


FIGURE 17.4 – Structure de bandes volumique du Fe (majoritaires à gauche, minoritaires à droite) et du Cr qui se projettent sur le point  $\bar{\Gamma}$  pour le transport polarisé selon la direction  $\Delta$ . Les états d’interface calculés par Enkovaara *et al.* sont indiqués par des traits pointillés rouges, ceux observés dans notre étude par des traits pointillés bleus. Les couplages possibles de bandes entre le Fe et le Cr sont indiqués par des flèches vertes. D’après [166].

Des études expérimentales ont d’ailleurs exploité cette particularité en intercalant une couche de Cr dans une jonction Fe/MgO/Fe. Celle-ci permet d’empêcher la transmission des états majoritaires  $\Delta_1$ , et de créer des états de puits quantique pour la symétrie  $\Delta_1$  dans une couche de Fe à une interface Cr/MgO dans un empilement Fe/Cr(puits quantique)/MgO/Fe [112].

L’existence d’un état de surface  $\Delta_1$  semble être un élément commun à plusieurs métaux 3d cubique centré comme l’a montré Stroscio *et al.* [152]. Dans le Cr(001), la polarisation des états de surface est définie par rapport à l’aimantation du dernier plan de la surface. Les états de surface de symétrie  $\Delta_1$ , sont des états minoritaires, vides en  $\bar{\Gamma}$  pour le Fe, pleins et très proches du niveau de Fermi pour le Cr. Ils peuvent être résonnants dans les deux systèmes, mais seul le Fe possède des états volumiques de même symétrie que cet état de surface. Nous avons démontré de manière directe, par photoémission, la persistance de cet état avec les mêmes caractéristiques à une interface Cr/MgO (section 15.1). La surface de Cr(001) comporte de plus un état résonnant de symétrie  $\Delta_5$  qui n’a à notre connaissance pas d’analogie dans le Fe. Ces états résonnants d’interface sont susceptibles de favoriser des mécanismes de transport tunnel résonnant dans des hétérostructures Cr/MgO/X (avec X=Fe ou Cr), comme dans les jonctions Fe/MgO/Fe.

Dans le système Fe/vide/Cr, comme le montrent Enkovaara *et al.*, le couplage des états de surface résonnants du Cr avec les bandes volumiques du Fe contribue à la magnétorésistance de la tricouche (voir paragraphe suivant) [166]. Dans la Figure 17.4, nous avons réadapté son graphique<sup>1</sup> en y insérant les états d’interface que nous avons identifiés dans la section 15.1, et les possibles couplages avec les bandes volumiques du Fe de même symétrie et énergie.

Grâce à la forte imbrication de la structure magnétique et de la structure électronique dans le Cr, l’hybridation des états électroniques sur la surface peut être détectée par son effet sur la phase magnétique du Cr (comme dans les systèmes Cr(110) et Cr/V sous l’effet de l’adsorption d’H en surface ou interface [67, 68]).

1. et corrigé les erreurs sur l’attribution des symétries aux bandes volumiques du Cr

### 17.3.3 Electronique de spin avec un matériau antiferromagnétique

Nous avons donc montré les ressemblances et spécificités de nos couches de Cr par rapport à des couches ferromagnétiques de Fe. Des études théoriques très récentes se sont intéressées à la possibilité de faire jouer à des couches antiferromagnétiques le même rôle que les couches ferromagnétiques dans des dispositifs d'électronique de spin (de type vanne de spin, jonction tunnel magnétique), les couches AF ne servant actuellement qu'à modifier le champ coercitif dans les couches FM adjacentes, par interaction d'échange.

#### Effet GMR dans les AF

Enkovaara *et al.* ont montré l'existence de magnétorésistance (qui pourrait atteindre 100%) dans une jonction FM/vide/AF, (avec FM=Fe, et AF=Cr), en accord avec les expériences de STM polarisé en spin qui détectent de la magnétorésistance en utilisant des pointes de Cr sur des nanostructures magnétiques [166]. Dans une structure vanne de spin d'AF sans FM de type Cr/Au/Cr, l'étude théorique de Haney *et al.* prévoit également un effet GMR (appelé AGMR pour "antiferromagnetic" GMR) [176]. Dans les deux cas, l'état d'interface polarisé minoritaire du Cr (sur lequel nous apportons des éléments nouveaux dans la section 15.1) joue un rôle capital : dans les tricouches Cr/vide/Fe, il ouvre un canal de conduction avec les états volumiques majoritaires du Fe de même énergie, favorisant une orientation antiparallèle du moment de surface du Cr par rapport à l'aimantation du Fe. La contribution majoritaire à la MR prévue provient de la présence d'un moment de surface ferromagnétique pour le Cr(001) : les électrons de conduction du Fe doivent franchir à l'interface une barrière de potentiel dont la hauteur dépend de leur polarisation. Un alignement parallèle des moments entre la surface du Cr et le Fe est ainsi favorisé, et une forte magnétorésistance, positive, en est déduite.

#### Couple de transfert de spin dans les AF

Le couple de transfert de spin exercé par un courant sur un matériau AF a deux contributions distinctes : l'une provient de l'existence éventuelle de moments non compensés à l'interface (comme pour le Cr(001)) et est analogue au couple magnétique pour les FM, l'autre est une contribution volumique (contrairement au couple de transfert dans les FM, limité aux interfaces) qui n'implique pas une conservation du moment total comme pour les FM [6]. Un courant polarisé (par un FM ou un autre AF) exerce un couple opposé sur chaque sous-réseau AF et ne se dépolarise ainsi pas en pénétrant dans la couche AF. Le transfert de spin est donc plus efficace pour faire tourner le paramètre d'ordre d'une couche AF et le courant critique plus faible de deux ordres de grandeurs. La dynamique d'un système FM/AF en fonction du courant et du champ magnétique appliqués possède des caractéristiques différentes de celles d'un système tout ferromagnétique : une configuration de la polarisation de l'AF perpendiculaire à l'aimantation du FM peut par exemple être obtenue sous champ ou par l'application d'un courant [5]. Le schéma 17.5 montre ainsi le diagramme de stabilité des orientations respectives du FM et de l'AF sous l'action d'un champ et d'un courant permanent : un mouvement de précession de la polarisation AF autour du paramètre d'ordre FM est induit au-delà d'un courant critique  $J_{cr}$ .

Pour l'instant, l'effet de transfert de spin dans les AF n'en est encore qu'au stade de prévision théorique et commence à peine à faire l'objet de quelques tentatives expérimentales. Le couple de transfert de spin exercé par un courant polarisé sur un AF a été observé dans des

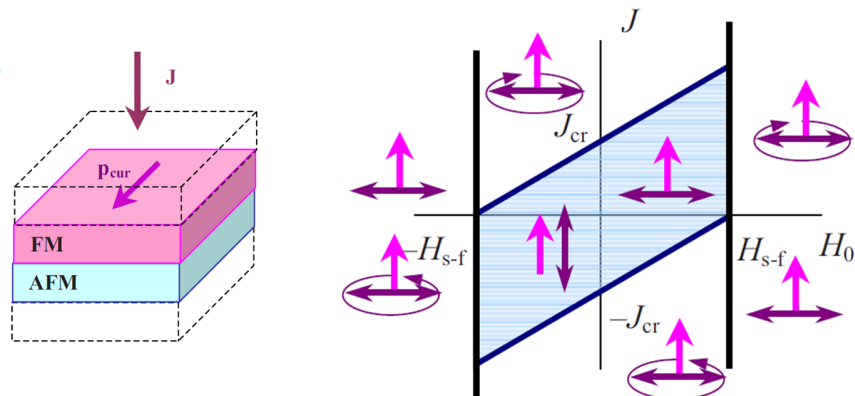


FIGURE 17.5 – Diagramme de stabilité d'une bicouche FM/AF en fonction du courant  $J$  et du champ appliqué  $H$ . La flèche rose simple représente l'aimantation de la couche FM, et la double flèche violette le paramètre d'ordre de la couche AF. Deux états statiques sont stables à bas courant et bas champ (zone grisée), des états de précession de la polarisation peuvent être induits par un fort courant et un spin-flop de la polarisation sous fort champ. D'après [5].

systèmes de vannes de spin ferromagnétiques où la couche AF sert habituellement à bloquer l'aimantation de la couche FM voisine. Sous l'action d'un courant, les mesures de magnéto-résistance de la vanne de spin mettent en évidence une modification du décalage d'échange entre la couche FM bloquée et la couche AF dont l'évolution avec la polarité du courant est caractéristique d'un couple magnétique exercé sur l'AF [7, 177].

L'utilisation de couche AF en remplacement et/ou complément actif des couches FM pour le couple de transfert de spin permettrait de limiter l'intensité des courants critiques nécessaires (et ainsi le coût énergétique du système), d'obtenir des fréquences de précession plus élevées (pour les dispositifs hyperfréquence), et éventuellement de modifier par un courant le décalage d'échange d'une couche FM (intérêt pour des mémoires magnétiques). Dans l'optique de faire remplir aux couches AF les mêmes fonctions que les couches FM, un contrôle des propriétés des couches minces antiferromagnétiques aussi poussé que celui acquis pour les couches FM est indispensable (maîtrise de l'anisotropie magnétique, de l'aimantation de surface, de la température de Néel...). C'est ce que nous avons tenté d'apporter pour le Cr dans les parties précédentes. A présent, nous voulons examiner la possibilité d'observer les effets caractéristiques de l'électronique de spin avec les FM dans nos hétérostructures magnétiques de couches de Cr, et dans un premier temps l'effet de couplage d'échange (couple de transfert de spin à l'équilibre).

## Chapitre 18

# Couplage dans des tricouches Cr/MgO/Cr

Nous allons tirer parti de l'expérience capitalisée sur la structure et le magnétisme des couches minces de Cr isolées (partie III) et des interfaces Cr/MgO (partie IV) pour étudier des hétérostructures plus complexes, et en particulier dans ce chapitre, des tricouches Cr/MgO/Cr. Seule notre bonne connaissance des différentes parties du système (volume des couches et interfaces) nous permet de discriminer les effets intrinsèques, caractéristiques de couches isolées, et les éventuels effets de couplage, pour lesquels les interfaces jouent un rôle déterminant. Cela est d'autant plus vrai que, comme nous l'avons vu dans le chapitre 11, le magnétisme du Cr est extrêmement sensible à l'existence de contraintes internes, et que dans les couches minces, ces contraintes peuvent être fortes. Cette partie s'organise autour de la description précise de la structure des couches minces dans les tricouches Cr/MgO/Cr (mettant à profit les études des chapitres précédents) et du magnétisme des couches de Cr dans ces systèmes. En particulier, deux types de systèmes sont étudiés, comportant une barrière isolante respectivement fine ou épaisse, ce qui nous permettra de mettre en évidence l'influence décisive de l'épaisseur de l'oxyde pour les effets observés. Nous interpréterons ensuite ces résultats à la lumière des travaux précédents sur les phénomènes de couplage dans des structures tunnel de type Fe/MgO/Fe (section 17.2).

### 18.1 Structure des tricouches Cr/MgO/Cr

#### 18.1.1 Croissance et échantillons étudiés

Les tricouches Cr/MgO/Cr que nous avons choisi d'étudier se composent d'une couche inférieure de Cr (dont le mode de dépôt est identique à celui des couches de référence, chapitre 8), d'une barrière de MgO (déposée comme décrit au chapitre 14), et d'une couche supérieure de Cr non recuite, le tout étant protégé de l'oxydation et de la contamination par une couche de MgO protectrice.

L'absence de recuit de la couche supérieure permet d'obtenir deux couches de Cr structuralement et magnétiquement différentes (comme cela a été montré dans le chapitre 11), mais également d'éviter un endommagement de la barrière de MgO (nuisible à un couplage potentiel) qui serait occasionné par un recuit à haute température de l'empilement complet.

Afin d'étudier l'effet des épaisseurs respectives des différentes couches et de tester la repro-

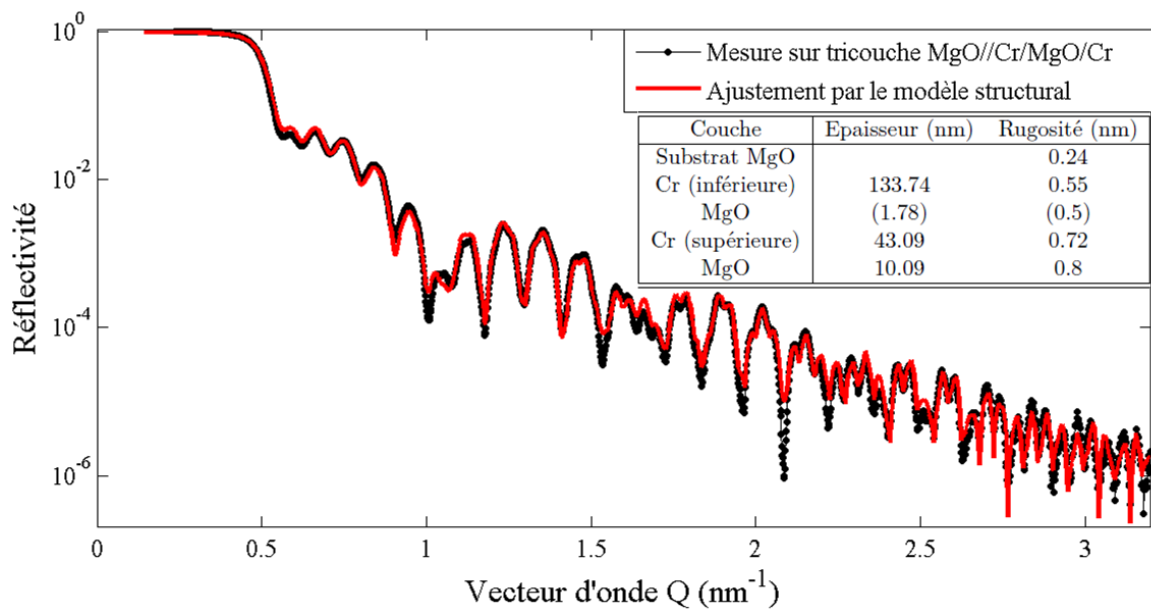


FIGURE 18.1 – Spectre de réflectivité enregistré sur un empilement MgO//Cr(inf)/MgO/Cr(sup)/MgO et ajustement des paramètres structuraux (sauf ceux de la barrière (entre parenthèses pour cette raison)).

ductibilité des effets observés, des tricouches ont été préparées en choisissant des épaisseurs de couches inférieures entre 120 nm et 240 nm et de couches supérieures entre 38 nm et 100 nm (avec un rapport d'épaisseur compris entre 1.7 et 3.2 entre couche inférieure et supérieure). L'épaisseur de la couche non recuite reste plus faible que celle de la couche recuite car la qualité cristalline et la rugosité d'une couche non recuite se détériore de manière importante avec son épaisseur. La barrière isolante de MgO, dont le nombre de plans atomiques est calibré par oscillations RHEED sur le Cr, est fixée à une épaisseur entre 4 et 5 MC pour les tricouches à barrière fine, et entre 8 et 11 MC pour les tricouches à barrière épaisse. Cela permet d'une part d'assurer l'absence de "pinholes" dans les barrières fines, et d'autre part, d'obtenir théoriquement des couches de MgO structurellement différentes : l'épaisseur de MgO se situant sous son seuil de relaxation plastique sur le Cr dans le premier cas, et au-delà dans le deuxième cas. Nous vérifierons cette caractéristique au paragraphe suivant.

Il est possible de contrôler l'épaisseur respective des couches *a posteriori*, grâce à la réflectivité de rayons X pour les couches de Cr (d'épaisseurs inférieures à 150 nm afin que les oscillations soient visibles) et la microscopie haute résolution pour les barrières de MgO. Ces mesures permettent également de contrôler la qualité des interfaces (rugosité), comme nous l'avons montré dans le chapitre 14. Un exemple de mesure de réflectivité sur une tricouche à barrière épaisse est représenté en Figure 18.1, où nous fournissons aussi les épaisseurs et rugosité des couches déterminées par l'ajustement de la courbe (l'épaisseur et la rugosité du MgO ne peuvent pas être évaluées par cette méthode car les oscillations sont de trop grande période en vecteur d'onde). La rugosité aux interfaces de l'empilement reste faible, de l'ordre de 0.5-0.8 nm.

		$\sigma_{xx}$	$\sigma_{zz}$	$P_{\text{éq}}$	$\epsilon_T$
Cr inf	MgO fin	-0.16GPa (0.11)	0.058GPa (0.15)	0.27GPa (0.23)	$10^{-3}$ ( $0.4 \cdot 10^{-4}$ )
	MgO épais	0.089GPa (0.073)	0.11GPa (0.089)	-0.28GPa (0.23)	$8 \cdot 10^{-5}$ ( $10^{-4}$ )
Cr sup	MgO fin	2GPa (0.048)	0.5GPa (0.02)	-4.5GPa (0.12)	$-6.4 \cdot 10^{-3}$ ( $10^{-4}$ )
	MgO épais	1.1GPa (1.0)	0.3GPa (0.25)	-2.57GPa (2.3)	$-3.5 \cdot 10^{-3}$ ( $3.5 \cdot 10^{-3}$ )

TABLE 18.1 – Comparaison entre les propriétés structurales (contraintes, pression équivalente et distorsion tétragonale) des couches de Cr inférieures (Cr inf) et supérieures (Cr sup) dans les tricouches à barrière fine ou épaisse à température ambiante (entre parenthèses les écarts type sur les valeurs moyennes).

### 18.1.2 Caractéristiques structurales à température ambiante

Des mesures de diffraction X à température ambiante permettent de contrôler les caractéristiques structurales des tricouches déposées : paramètre de maille dans le plan et hors plan pour chaque couche, contraintes et tétragonalité. Chaque couche ayant un état de contrainte différent, à l'emplacement de chaque nœud du réseau réciproque structural, deux pics sont observés, décalés l'un par rapport à l'autre. Le plus intense correspond à la couche inférieure, plus épaisse et de meilleure qualité structurale, et le moins intense (et plus large) à la couche supérieure. Il est ainsi possible d'extraire indépendamment les paramètres structuraux de chaque couche.

Conformément aux résultats obtenus sur les couches isolées, les couches inférieures recuites à 650°C ont une faible distorsion tétragonale positive (paramètre de maille hors plan plus élevé), des déformations, contraintes et pression équivalente faibles (voir Tableau 18.1). Les couches supérieures non recuites comportent elles une forte distorsion tétragonale négative (paramètre de maille dans le plan plus élevé), de fortes contraintes et pression équivalente, en accord avec nos résultats précédents (partie 11). L'inclusion des couches de Cr dans des hétérostructures ne modifie donc globalement pas leurs caractéristiques structurales par rapport à des couches isolées.

Les micrographies TEM sur les tricouches à barrières épaisses ou fines (en Figures 18.2) démontrent bien la bonne continuité des colonnes atomiques entre la couche du bas et celle du haut, à travers le MgO pour les tricouches à barrière fine, et la qualité cristalline intrinsèque de chaque couche dans les deux tricouches. Dans les tricouches à barrière fine, la conservation du réseau dans le plan est bien assurée près des interfaces : dans la zone étudiée, aucune dislocation n'est observée dans le MgO, complètement contraint au paramètre de maille du Cr (comme le montre en Figure 18.2b la cartographie des déformations dans le plan  $\epsilon_{xx}$ ). Au contraire, dans les tricouches à barrière épaisse, la continuité du réseau dans le plan (001) est brisée par l'existence de dislocations coin dans la barrière, qui permettent à celle-ci de relaxer partiellement les contraintes épitaxiales. La couche de MgO possède un paramètre de maille dans le plan différent de celui du Cr, en atteste la coloration vert/rouge/jaune au niveau de la barrière, sur la cartographie 18.2a des déformations  $\epsilon_{xx}$  dans le plan.

Une analyse plus fine des valeurs moyennées sur cinq tricouches différentes, indiquées dans le tableau 18.1 montre des différences contre-intuitives entre les tricouches à barrière fine ou épaisse. Dans la couche supérieure de Cr non recuite, les contraintes et la distorsion tétragonale sont plus fortes pour une couche déposée sur une barrière de MgO contrainte (barrière fine) que pour une couche déposée sur une barrière de MgO relaxée (barrière épaisse). On pourrait au contraire s'attendre à ce que le Cr soit moins contraint lorsqu'il croît sur la



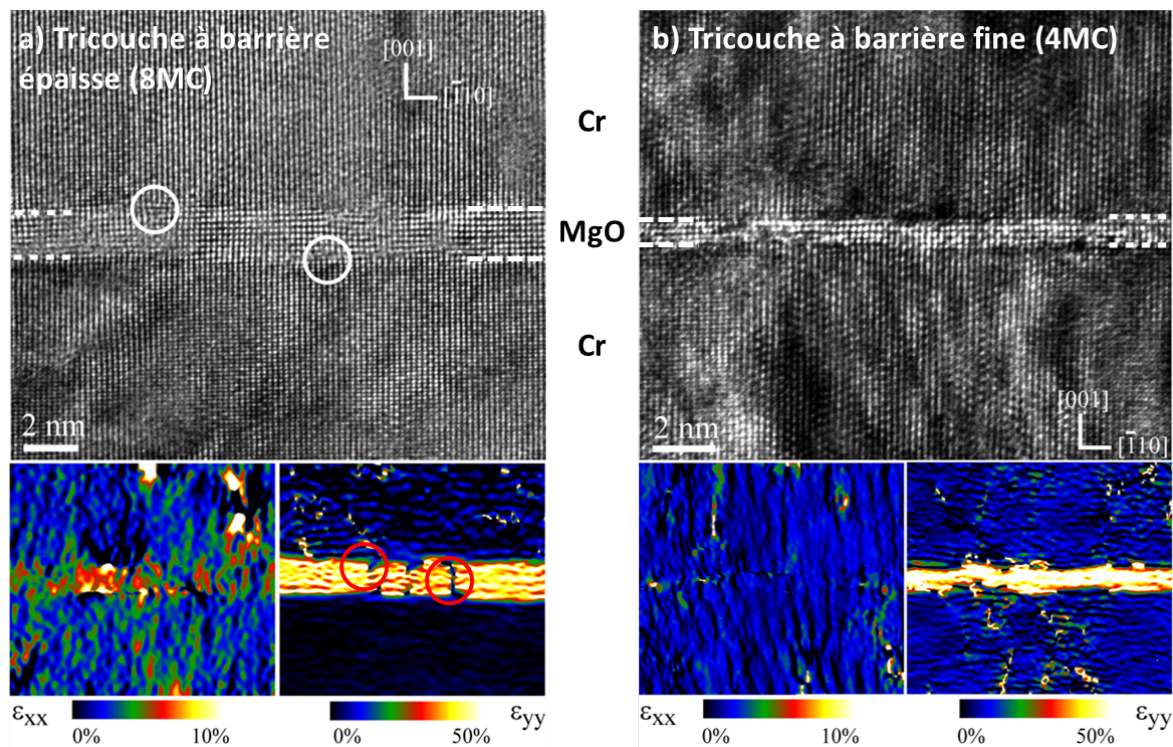


FIGURE 18.2 – Micrographies haute résolution d’une hétérostructure Cr/MgO/Cr à barrière de MgO épaisse a) ou fine b) en coupe transverse, selon l’axe de zone [110] du Cr. Cartographies de déformations locales dans le plan ( $\epsilon_{xx}$ ) et selon la normale au plan du film ( $\epsilon_{zz}$ ), calculées par rapport au paramètre de maille du Cr, d’après les images précédentes.

surface d’une couche de paramètre de maille proche de celui du Cr volumique. Par ailleurs, les caractéristiques structurales relevées dans le tableau pour les couches supérieures sont mieux définies dans les tricouches à barrière fine (écart type plus faible). Nous pensons que l’existence d’une contrainte forte dans une couche de Cr non recuite déposée sur MgO provient plus de l’énergie de surface que de la différence de paramètre de maille. Selon nous, dans une tricouche à barrière épaisse, les dislocations présentes dans la barrière de MgO se prolongent à travers l’interface supérieure et permettent de nucléer un réseau de dislocations dans la couche de Cr supérieure, y relaxant ainsi partiellement la contrainte interne. Cela expliquerait aussi la plus forte variance des contraintes mesurées pour les différentes tricouches dont la barrière épaisse comporte une densité différente de dislocations (selon son épaisseur). En conséquence de ce phénomène, les couches inférieures et supérieures ont des caractéristiques structurales plus proches dans les tricouches à barrière épaisse que dans celles à barrière fine.

### 18.1.3 Caractéristiques structurales à basse température

Nous avons examiné l’évolution des paramètres de maille en température pour les deux types de tricouches. Les paramètres de maille dans le plan montrent une évolution similaire à celle observée pour les couches de Cr de référence isolées et proche de celle du Cr volumique. Les paramètres de maille selon la normale hors plan peuvent être mesurés avec une meilleure précision (on l’obtient directement à partir des pics 002) et leurs évolutions thermiques est

représentée en Figure 18.3a.

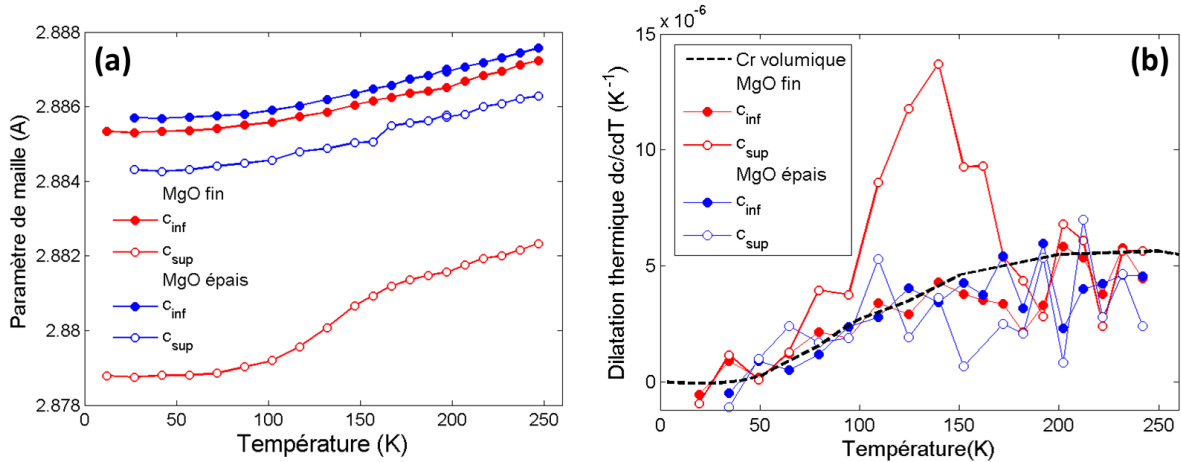


FIGURE 18.3 – a) Evolution thermique des paramètres de maille dans la direction hors plan pour les couches inférieures ( $c_{inf}$ ) et supérieures ( $c_{sup}$ ) des tricouches à barrière fine ou épaisse. b) Evolution du coefficient d'expansion thermique linéaire tirée des mesures de la figure a).

La différence de contrainte entre les couches supérieures selon l'épaisseur de la barrière est manifeste dans les valeurs des paramètres hors plan  $c_{sup}$  mesurés dans les deux cas. L'évolution en température des paramètres de maille selon la normale au plan est identique à celle d'une couche isolée ou du Cr volumique pour les couches inférieures et supérieure de la tricouche à barrière épaisse comme le montre la Figure 18.3b qui compare leur coefficient d'expansion thermique linéaire. Néanmoins une forte anomalie, correspondant à un maximum d'expansion thermique pour la direction normale au plan est constatée entre 95 K et 170 K dans la couche supérieure de la tricouche à barrière fine (Figures 18.3). Cette anomalie est observée dans les différentes tricouches à barrières fines mesurées, et est d'autant plus forte que la température minimale auquel le système est refroidi est basse (l'anomalie est faible si l'on mesure l'évolution thermique à partir de 90 K, forte si on la mesure de 10 K). Cette caractéristique distinctive des tricouches à barrière fine pourrait donc être le signe d'une transition progressive en température.

## 18.2 Magnétisme des tricouches Cr/MgO/Cr

Le magnétisme des tricouches Cr/MgO/Cr a été étudié par diffraction de neutrons, afin de caractériser la phase magnétique de chaque couche de Cr et par diffraction de rayons X afin de déterminer avec précision la période des phases magnétiques modulées et la localisation de chaque phase. Nous mettrons en particulier l'accent sur les différences d'ordre magnétique selon l'épaisseur de la barrière de MgO.

### 18.2.1 Tricouches à barrière épaisse

#### Phases magnétiques (à 60 K)

Dans les hétérostructures comportant une barrière de MgO de 8 à 11 monocouches atomiques, les signaux magnétiques observés en diffraction de neutrons sont caractéristiques

de deux couches de Cr isolées, dont la phase magnétique est déterminée par les contraintes internes.

Les cartographies prises à 60 K autour du nœud 100 du réseau réciproque du Cr (Figure 18.4a) montrent la coexistence de pics satellites en  $10 \pm \delta$ , et d'un pic commensurable à la position 100, respectivement caractéristiques d'une onde de densité de spin incommensurable de période  $a_{Cr}/\delta$ , et d'une onde de densité de spin commensurable (phase AF non modulée) (cf section 6.1 et 11). Sur cette cartographie, on observe en outre que le pic commensurable est décalé par rapport aux pics incommensurables vers les paramètres plus faibles selon la direction  $\vec{a}^*$ , ce qui correspond dans l'espace réel à un paramètre de maille dans le plan plus élevé. En accord avec les caractéristiques structurales des deux couches de Cr, on peut donc conclure que la phase magnétique incommensurable se situe dans la couche inférieure, et la phase incommensurable dans la couche supérieure, à paramètre de maille dans le plan plus élevé que celui de la couche inférieure.

La cartographie autour du nœud 001 est dominée par l'intensité du pic parasite en  $0\ 0\ 0.97$  (Figure 18.4). Néanmoins on peut également observer un pic satellite en  $001 + \delta$ , et un pic commensurable en 001.

D'après ces résultats, la couche inférieure recuite comporte une phase magnétique d'onde de densité de spin incommensurable se propageant selon la normale au film, et majoritairement transverse (d'après l'intensité relative des pics  $10 \pm \delta$  et  $001 + \delta$ ). Son paramètre d'incommensurabilité à basse température  $\delta \approx 0.047$  est proche de celui du Cr volumique. Cela est tout à fait en accord avec les caractéristiques structurales de cette couche recuite, identiques à celles des couches de référence étudiées au chapitre 8. La couche supérieure, non recuite, comporte une phase incommensurable, dont les spins sont préférentiellement orientés dans la direction hors plan. Pour cette couche aussi, ces conclusions sont en parfaite adéquation avec son état de contrainte et les mesures précédentes sur des couches similaires isolées.

## Evolution en température

Le suivi en température des cartographies ne montre pas l'émergence de nouveaux pics magnétiques, en plus de ceux mentionnés au paragraphe précédent. Entre 20 K et 100 K, l'intensité du pic magnétique  $001 + \delta$  croît, ce qui est caractéristique d'une transition progressive de spin-flip où les spins se réorientent de la direction normale au plan (001) aux directions dans le plan. Les pics incommensurables décroissent progressivement à l'approche de la température de Néel, non atteignable avec le dispositif expérimental pour la diffraction de neutrons.

Les pics commensurables 100 et 001 montrent une très faible décroissance en intensité avec la montée en température, sans doute aussi imputable à l'approche de la transition vers la phase paramagnétique.

Les tricouches à barrière épaisse présentent donc un comportement magnétique à toute température caractéristique de couches de Cr indépendantes et isolées, dicté par leurs propriétés structurales.

### 18.2.2 Tricouches à barrière fine

#### Phases magnétiques (à 60 K)

Sur les échantillons à barrière fine, la cartographie à 60 K autour du nœud 100 (Figure 18.4b) présente une structure plus complexe que celle des tricouches à barrière épaisse : au

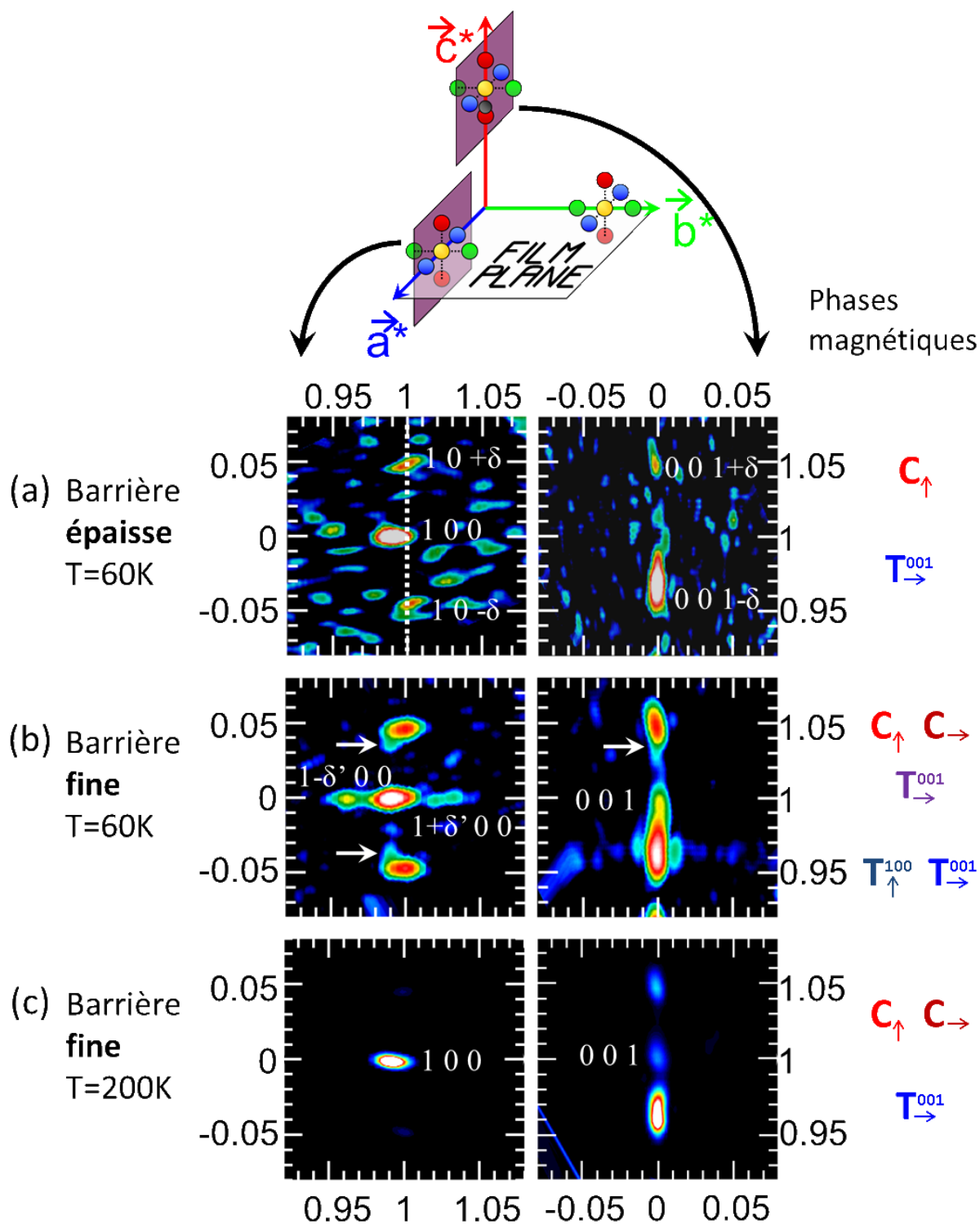


FIGURE 18.4 – Cartographies obtenues par diffraction de neutrons sur une tricouche à barrière épaisse à 60 K (Figures a et b) et à barrière fine (Figures b et c) à 60 K et 200 K, coupes (010) autour du noeud 100 et coupes (010) autour du noeud 001 du réseau réciproque du Cr. Les coordonnées sont données en unités de réseau réciproque. Les traits pointillés blancs soulignent le décalage du pic commensurable par rapport aux pics satellites et les flèches indiquent les pics satellites  $10 \pm \delta''$  et  $001 \pm \delta''$ .

total, 7 pics peuvent être identifiés, d'intensité dissimilaire. Comme pour les tricouches à barrière épaisse, on observe une paire de pics satellites en  $10 \pm \delta$  et un pic commensurable intense au niveau du nœud 100, décalé selon  $\vec{a}^*$  par rapport au centre des pics satellites.

De surcroît, des pics satellites moins intenses en  $1 \pm \delta'00$  et en  $10 \pm \delta''$  sont visibles. Le centre des pics satellites  $1 \pm \delta'00$  est décalé par rapport au pic commensurable (le pic  $1 - \delta'00$  n'est pas complètement séparé de celui-ci selon  $\vec{a}^*$ ), et correspond au centre des pics satellites  $10 \pm \delta$ . Au contraire les pics  $10 \pm \delta''$  sont centrés sur le pic commensurable selon  $\vec{a}^*$ .

Les mesures par diffraction X des pics d'ODC autour du pic structural 002 selon la direction [001] (paramètre  $L$ ) mettent également en évidence les deux paires de pics satellites en  $002 \pm 2\delta$  et  $002 \pm 2\delta''$ . Comme le montre la Figure 18.6, les satellites en  $002 \pm 2\delta$  sont centrés sur le pic 002 structural le plus intense (et de paramètre réciproque  $L$  le plus faible), alors que les pics  $002 \pm 2\delta''$  sont centrés sur l'épaule du pic 002 structural (de paramètre  $L$  le plus élevé). D'après les mesures structurales, la couche inférieure a un paramètre de maille hors plan plus élevé que la couche supérieure (donc un paramètre  $L$  plus faible pour le pic 002). Mesures de diffraction X et neutronique concordent donc sur la localisation de la phase magnétique d'ODS de période  $a/\delta$  dans la couche inférieure, et de celle d'ODS de période  $a/\delta''$  dans la couche supérieure.

Autour du nœud 001 du réseau réciproque, les cartographies toujours dominées par le pic parasite permettent néanmoins d'identifier un fort pic incommensurable en  $001 + \delta$ , un faible pic commensurable en 001, et une trace de pic incommensurable en  $001 + \delta''$  (Figure 18.4b).

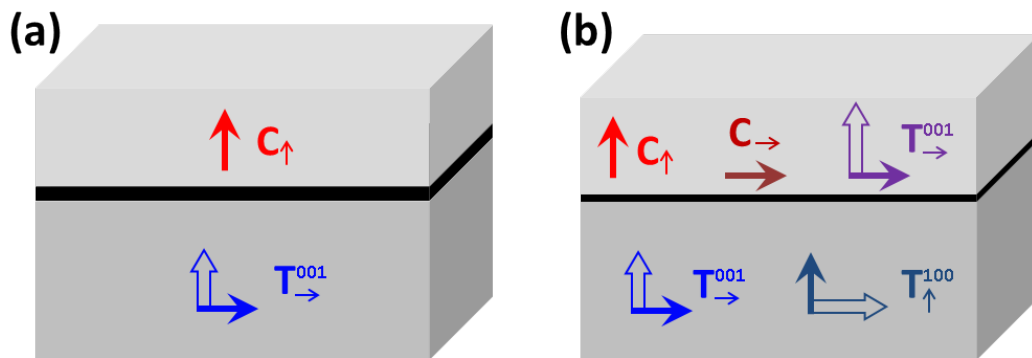


FIGURE 18.5 – Schéma des phases magnétiques observées dans les tricouches Cr/MgO/Cr à barrière épaisse a) ou fine b) (la flèche fine indique la direction des spins, la flèche épaisse celle de la modulation). C signifie phase commensurable, T phase d'ODS transverse, la flèche indique la direction des spins et l'exposant la direction de propagation de l'ODS.

D'après ces mesures, comme pour les tricouches à barrière épaisse, on peut conclure à l'existence d'une phase d'ODS incommensurable de période  $a/\delta$  dans la couche inférieure, d'une phase commensurable (non modulée) dans la couche supérieure. Les spins de la phase commensurable sont majoritairement orientés hors plan, avec une faible proportion dans le plan (d'après l'existence d'un pic 001). La phase d'ODS incommensurable, majoritairement transverse (spin dans le plan), se propage dans la direction hors plan et a une période proche de celle du Cr volumique ( $\Lambda \approx 21.6\text{MC}$  au lieu de  $20.67\text{MC}$ ).

Outre ces phases magnétiques identiques à celles des couches de Cr découplées, on observe dans ces systèmes une phase d'ODS de période  $a/\delta'$  dans la couche inférieure, et une ODS

de période  $a/\delta''$  dans la couche supérieure. Ces phases modulées ont des périodes proches entre elles, mais très différentes de celle du Cr volumique :  $\delta' \approx 0.035$  (soit  $\Lambda' \approx 28.57\text{MC}$ ) d'après les mesures de diffraction de neutrons, et  $\delta'' \approx 0.0365$  (soit  $\Lambda'' \approx 27.40\text{MC}$ ). D'après le signal observé dans les cartographies 100 et 001, l'ODS de période  $\Lambda'$  de la couche inférieure se propage dans le plan et ses spins sont orientés hors plan (phase transverse). L'ODS de période  $\Lambda''$  de la couche supérieure se propage, elle, dans la direction hors plan pour des spins orientés dans le plan (en phase transverse).

Il est à noter cependant que d'autres pics magnétiques associés aux phases modulées précitées ne sont pas détectés : les pics  $1\pm\delta'00$  en diffraction de rayons X, sans doute à cause de la largeur plus forte du pic structural intense dans cette direction pour la configuration de mesure choisie.

Le schéma 18.5 récapitule les phases magnétiques détectées dans les deux types de systèmes : tricouche à barrière épaisse, où le comportement magnétique correspond à celui de deux couches isolées, et tricouche à barrière fine, où des phases supplémentaires "anormales" sont révélées.

## Evolution en température

Les évolutions thermiques des pics magnétiques d'une tricouche à barrière fine sont indiquées en Figure 18.7a. Les intensités des pics incommensurables  $10\pm\delta$  et  $001+\delta$  présentent une allure similaire à celles obtenues pour une tricouche épaisse et pour une couche isolée. De 20 K à 80 K, une transition progressive de spin-flip provoque une baisse de l'intensité des pics  $10\pm\delta$  et une montée du pic  $001+\delta$ , puis tous les pics incommensurables faiblissent en intensité avec la croissance en température et l'approche de la transition de Néel. La période de ces phases modulées suit une évolution analogue de celles des couches isolées (rappelée dans la section 8.4.2), comportant un plateau à basse température, et une évolution linéaire à plus haute température.

Les pics commensurables 100 et 001 montrent, eux, une forte croissance en température entre 90 K et 180 K, en désaccord avec leur faible décroissance dans les tricouches à barrière épaisse, et leur faible croissance dans une couche non recuite isolée, comme le souligne la Figure 18.7b. Nous proposerons une explication de cette particularité dans la paragraphe suivant.

Il est difficile d'extraire l'évolution en température des pics incommensurables supplémentaires  $10\pm\delta''$ ,  $1\pm\delta'00$  et  $001+\delta''$  à cause de leur faible intensité. Néanmoins, on peut qualitativement remarquer que leurs intensités décroissent en température et qu'à 200 K, ils ne sont plus visibles (cartographie 18.4c).

## 18.3 Interprétation

### 18.3.1 Influence des contraintes sur les phases magnétiques

Nous avons montré que pour les tricouches à barrière épaisse, les phases magnétiques observées et leur évolution en température peuvent s'expliquer intégralement par l'impact des contraintes internes sur le magnétisme des couches. Nous allons à présent examiner dans quelle mesure les effets particuliers constatés dans les tricouches à barrières fines sont liés aux contraintes internes. Vu les fortes épaisseurs de nos couches et la reproductibilité des effets

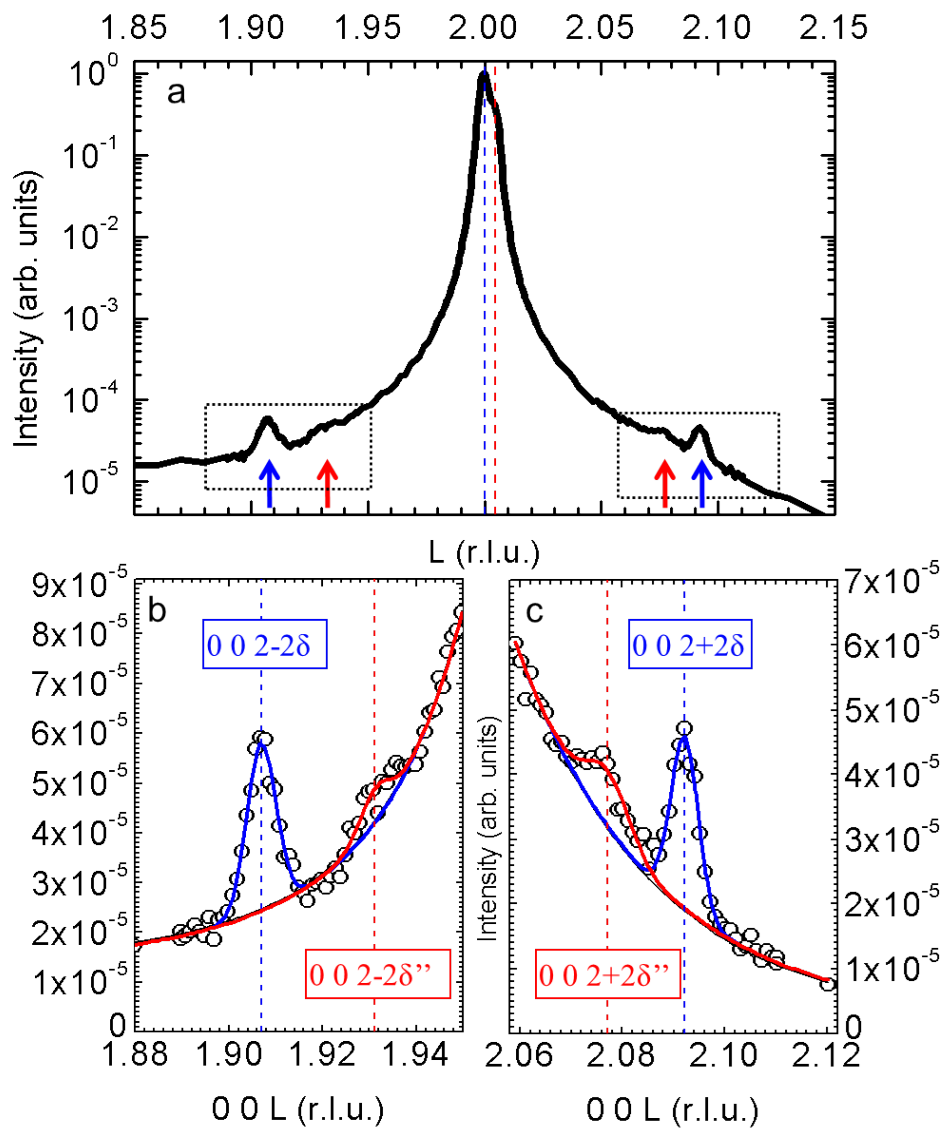


FIGURE 18.6 – a) Pics d’ODC observés à 72 K pour une tricouche à barrière fine autour du pic structural 002 dédoublé en un pic intense (trait bleu) et un épaulement (trait rouge), selon la direction [001]. b) et c) Zoom du scan précédent mettant en évidence les deux paires de pics satellites centrés respectivement sur le pic principal (pics en bleu), et sur son épaulement (pics en rouge).

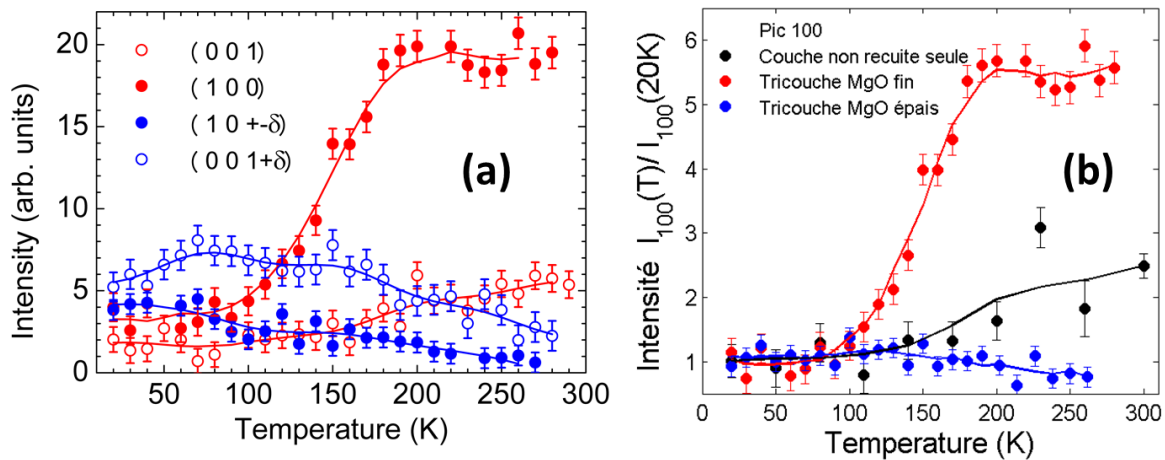


FIGURE 18.7 – a) Evolution en température de l'intensité des pics magnétiques dans une tricouche Cr/MgO/Cr à barrière fine. b) Comparaison entre l'évolution thermique de l'intensité du pic commensurable 100 pour une couche non recuite seule, une tricouche à barrière fine ou épaisse.

observés pour différentes épaisseurs de chaque couche, des effets de taille finie peuvent être d'emblée éliminés.

### Croissance des pics commensurables

Malgré les légères différences structurales des couches de Cr dans les tricouches à barrière fine ou épaisse, c'est dans la tricouche à barrière fine que les caractéristiques structurales des couches (paramètre de maille, pression) sont le plus semblables à celles des couches individuelles. La croissance des pics commensurables est observée dans les tricouches "fines" comme dans la couche non recuite individuelle mais non dans les tricouches "épaisses". Selon nous, cette différence est liée aux légères disparités d'état de contrainte entre les différentes couches supérieures, celles-ci étant moins contraintes dans les tricouches à barrière épaisse à température ambiante (*cf* paragraphe précédent).

La déformation de la maille de la couche non recuite favorise une orientation des spins dans la direction hors plan, le paramètre de maille étant plus petit dans cette direction. L'évolution thermique des pics commensurables peut être imputée à trois causes différentes :

- Une réorientation selon la direction [001] des moments dans la phase commensurable. En effet, à basse température, à cause de la déformation épitaxiale différentielle entre le film et le substrat (voir chapitre 11), le paramètre de maille dans le plan du film se contracte plus que celui du Cr volumique. Cela a pour effet de diminuer (en valeur absolue) la distorsion tétragonale du film non recuit et sa pression équivalente. Une phase commensurable avec spins dans le plan (favorisée par la contraction dans le plan) pourrait donc coexister avec la phase commensurable spin hors plan à basse température, entraînant une baisse d'intensité du pic 100. Dans les échantillons présentant une évolution thermique des pics commensurables, un mélange de phases commensurables est effectivement observé à basse température, et le pic 001 croît moins en température que le pic 100. Néanmoins, l'intensité totale des pics commensurables ne reste pas constante en température comme cela devrait être le cas selon cette hypothèse de redistribution



des domaines commensurables. Ce phénomène existe peut-être mais il ne permet pas d'expliquer seul l'évolution thermique des pics commensurables.

- A volume constant de phase commensurable, l'autre effet possible est une augmentation du moment magnétique du Cr avec la température ou une augmentation de la taille des domaines AF (si à basse température ceux-ci sont plus petits que la longueur de cohérence du faisceau de neutrons). Tous deux permettraient d'expliquer une croissance des intensités des pics commensurables avec la température, cette intensité étant proportionnelle au carré du moment et s'effectuant sur une somme cohérente à l'échelle de la longueur de cohérence du faisceau. L'augmentation en température de la contraction de la maille dans le plan, qui favorise la phase commensurable principale (spins hors plan), pourrait être à l'origine de cet effet. Cependant, si les deux explications précédentes pourraient rendre compte de la faible évolution thermique observée dans une couche non recuite isolée, la forte croissance du pic 100 constatée pour la tricouche fine (Figure 18.7b) nécessiterait une augmentation trop forte du moment ou de la taille de domaines.
- Pour les tricouches à barrière fine, une piste supplémentaire fait intervenir la transition magnétique de la phase d'ODS de période  $\Lambda''$  vers la phase commensurable. En effet, cette phase d'ODS disparaît dans la même gamme de température que l'augmentation des pics commensurables. De plus, l'anomalie d'évolution thermique de paramètre de maille (maximum d'expansion thermique) observée dans la couche non recuite aux mêmes températures pourrait logiquement être attribuée à une transition incommensurable/commensurable (I/C). Un maximum d'expansion thermique est effectivement observé à la transition I/C dans le Cr dopé [125, 178] et il est montré dans ces systèmes que l'expansion de la maille ainsi générée permet de stabiliser une phase commensurable. Cet effet lié à une transition I/C serait spécifique des tricouches à barrière fine, les couches supérieures des autres tricouches et les couches isolées de Cr non recuit ne comportant pas de phase d'ODS (comme montré dans les paragraphes précédents et dans le chapitre 11).

Nous allons à présent examiner les possibles causes intrinsèques des autres particularités observées dans les tricouches à barrière fine, à savoir l'existence d'ODS de période fortement augmentée par rapport au Cr volumique.

### Origine des phases additionnelles d'ODS dans les tricouches à barrière fine

Comme nous l'avons rappelé dans la section 3, le vecteur de propagation de l'ODS (et la période associée) dépend de la pression selon la relation  $d\ln(Q)/dP \approx -5.1 \cdot 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ . Ainsi, une pression d'environ -2.3 GPa serait nécessaire pour obtenir les valeurs de  $Q'$  et  $Q''$  observées dans nos échantillons ( $Q'=0.965$  et  $Q''=0.9635$ ). Cela ne s'accorde clairement pas avec les pressions équivalentes mesurées à toutes températures dans les couches inférieures des tricouches fines (voir Tableau 18.1). Dans les couches supérieures, les contraintes mesurées sont de l'ordre de grandeur de cette valeur de -2.3 GPa et décroissent en valeur absolue à basse température. La valeur de la période de l'ODS dans cette couche ne serait donc pas incompatible avec son état de contrainte. Néanmoins, dans la couche non recuite isolée, qui présente le même état de contrainte, cette phase d'ODS à longue période n'est pas observée. Par ailleurs, l'orientation de cette phase dans la couche supérieure (spin dans le plan, direction de propagation hors plan) est contraire à sa distorsion tétragonale (négative). De plus, il est

contradictoire que les fortes contraintes internes dans les couches supérieures des tricouches à barrière fine permettent l'existence d'une phase modulée, alors que dans les couches non recuites des tricouches à barrière épaisses, où la contrainte est plus faible, aucune phase d'ODS n'est observée. En conclusion, l'état de contrainte ne permet pas d'expliquer l'existence d'une phase additionnelle d'ODS de période  $\Lambda'$  dans la couche inférieure des tricouches à barrière fine. Dans les couches supérieures de celles-ci, il pourrait expliquer la valeur de la période  $\Lambda''$  adoptée par l'ODS, mais non pas l'existence de cette phase modulée d'ODS ni sa direction de propagation.

L'hypothèse d'une déformation différente dans les couches de Cr près de l'interface avec le MgO ne permet pas non plus de comprendre l'origine de ces phases d'ODS : dans les tricouches à barrière fine, le MgO est complètement contraint au paramètre du Cr et influence donc peu ou prou l'état de contrainte des couches en contact. Ce serait plutôt le cas pour les tricouches à barrière épaisse. Un réseau de dislocations d'interface dans le Cr aurait pu expliquer lui aussi l'existence de pics satellites autour des pics structuraux, mais dans ce cas, on attendrait ce signal dans les tricouches à barrière épaisse et non dans celles à barrière fine.

En conclusion, les effets structuraux, qui peuvent pourtant influencer de manière complexe le magnétisme du Cr, ne permettent pas de rendre compte des phases magnétiques supplémentaires observées dans les tricouches Cr/MgO/Cr à barrière fine. Nous allons donc proposer une interprétation qui fait intervenir un couplage magnétique des couches à travers l'oxyde tunnel.

### 18.3.2 Couplage tunnel magnétique des couches de Cr

Le contraste de comportement observé pour les tricouches Cr/MgO/Cr où la barrière de MgO est fine (4-5MC) par rapport à des tricouches à barrière épaisse qui se comportent comme les couches de Cr isolées, pointe l'importance de l'isolant dans le phénomène étudié. Cela suggère qu'un mécanisme de transport tunnel d'électrons dans la barrière peut être à l'œuvre dans ce système (y compris du transport à l'équilibre, sans courant net à travers la barrière). Nous allons donc proposer dans cette partie une interprétation du comportement magnétique observé grâce à un mécanisme de couplage magnétique tunnel à travers la barrière de MgO. Ce système fournirait le premier exemple de couplage d'échange entre couches AF à travers une barrière isolante, et serait une avancée supplémentaire pour le domaine de la spintronique avec des AF (voir section 17.3.3).

### Phase magnétique et structure électronique

Comme décrit dans le chapitre 9, l'existence de la phase AF du Cr est associée à l'emboîtement de l'octaèdre d'électrons et de trous par un vecteur du réseau réciproque (phase commensurable) ou par deux vecteurs  $Q_+$  et  $Q_-$ , incommensurables avec les vecteurs du réseau réciproque (phase d'ODS incommensurable). L'ouverture de gap au niveau de Fermi sur les bords des poches électroniques participe à la stabilisation de ces phases magnétiques. Dans le matériau idéal, le "nesting" incommensurable est favorisé, mais une perturbation de la structure électronique par des défauts, des contraintes ou l'ajout de dopant peut induire le déséquilibre de ce "nesting" incommensurable au profit d'un "nesting" commensurable. Dans le cas des alliages notamment (voir chapitre 12), l'ajout d'éléments donneurs d'électrons provoque une augmentation de la période de l'ODS (le paramètre d'incommensurabilité diminue) puis une transition vers une phase commensurable. Cela peut être relié, dans une description

basique, à une expansion de la poche d'électrons au profit de la poche de trous (une montée du niveau de Fermi) qui modifie le vecteur de "nesting" favorisé.

Dans notre système de tricouches, couche inférieure et supérieure présentent un "nesting" différent de leur surface de Fermi (commensurable ou incommensurable), du fait de leurs différences structurales. De plus, dans les tricouches fines, les phases additionnelles d'ODS de période  $\Lambda'$  et  $\Lambda''$  correspondent à une forte modification de la surface de Fermi par rapport à celle du Cr volumique, équivalente à une pression de  $-2.3$  GPa ou à une augmentation de la concentration électronique par un dopage de 0.5% en Mn.

### Transport à l'équilibre dans les tricouches Cr/MgO/Cr

Nous avons rappelé dans la section 13.3 et montré expérimentalement dans la section 15.2 que dans nos systèmes épitaxiés, les fonctions d'onde métalliques du Cr peuvent pénétrer sur une certaine épaisseur dans le MgO, selon leur symétrie. Dans une tricouche Cr/MgO/Cr où la barrière est suffisamment fine (quelques plans atomiques), les fonctions d'onde volumique  $\Delta_5$  peuvent être partiellement transmises de la couche métallique émettrice, à travers le MgO où elles s'atténuent à un taux  $\kappa_{\Delta_5}$ , jusqu'à la couche métallique réceptrice où des fonctions d'onde de même symétrie existent. A l'équilibre, le transport tunnel d'électrons polarisés à travers la barrière s'effectue de manière compensée entre les deux couches métalliques, et fonctions d'onde volumique de la couche supérieure et de la couche inférieure se recouvrent partiellement à travers la barrière. Outre ces fonctions d'onde volumique, les états d'interface mis en évidence dans le chapitre 15 et en particulier les états résonnants d'interface  $\Delta_5$  sont susceptibles d'apporter une contribution importante (voire dominante) au transport à travers la barrière, et d'amplifier (pour les états résonnants) le recouvrement des bandes volumiques.

La transmission des états métalliques à travers la barrière décroît exponentiellement avec l'épaisseur de la barrière et nécessite une bonne conservation de la symétrie cubique dans l'empilement métal/oxyde. Ainsi, pour des épaisseurs de 8-11MC de MgO, au-dessus de son seuil de relaxation, les états métalliques ne sont plus transmis à travers la barrière à cause de sa forte épaisseur et à cause de la perte locale de symétrie causée par les dislocations dans le MgO.

### Couplage tunnel magnétique

Le recouvrement des fonctions d'onde polarisées en spin à travers la barrière tunnel est à l'origine des phénomènes de couplage dans des hétérostructures métal/oxyde selon le modèle de Slonczewski [168], qui a été appliqué pour interpréter le couplage d'échange observé dans les tricouches Fe/MgO/Fe [10]. L'état résonnant d'interface  $\Delta_1$  pourrait être le vecteur principal du couplage dans ce système [105] par un mécanisme de transport tunnel résonant.

De même, dans nos systèmes, le transport à travers la barrière tunnel d'états polarisés volumique et d'état résonnants d'interface serait à l'origine d'un phénomène de couplage tunnel entre les couches de Cr. En effet, nous postulons que la perturbation électronique aux interfaces Cr/MgO provenant du raccordement des fonctions d'onde de l'électrode opposée est à l'origine des phases magnétiques additionnelles à longue période que nous avons mis en évidence dans les tricouches Cr/MgO/Cr à barrière fine. Ces dernières seraient l'empreinte du couplage magnétique dans nos tricouches, et seraient localisées près des interfaces Cr/MgO (supposition que nos mesures de diffraction ne permettent pas de vérifier)<sup>1</sup>.

1. et difficilement vérifiable par quelque méthode que ce soit : la diffraction de surface ne permet pas de

Pour des surfaces de Cr(110), il a déjà été observé que des modifications électroniques en surface peuvent modifier la phase magnétique près de la surface : l'adsorption d'H en surface ou dans une couche de V voisine favorise une phase commensurable [67, 68]. Dans notre cas, il s'agit d'une modification plus subtile puisque le paramètre d'incommensurabilité prend aux interfaces une valeur intermédiaire  $\delta' \approx \delta'' \approx 0.035$ , entre celles qu'il adopte dans la couche inférieure ( $\delta \approx 0.047$ ) et supérieure ( $\delta = 0$ ). Cette situation est analogue à un gradient de dopage dans un alliage au Cr entre la couche inférieure, supérieure, et les interfaces, qui correspond à un gradient de concentration électronique ou de largeur de bande dans le système (le niveau de Fermi à l'équilibre étant le même dans tout l'empilement). La Figure 18.8 schématise cette représentation, en montrant notamment les dispersions des bandes électroniques selon la direction  $\Gamma M$ , caractéristique des différents types de "nesting" selon les phases magnétiques, et la largeur de bande associée (trait rouge).

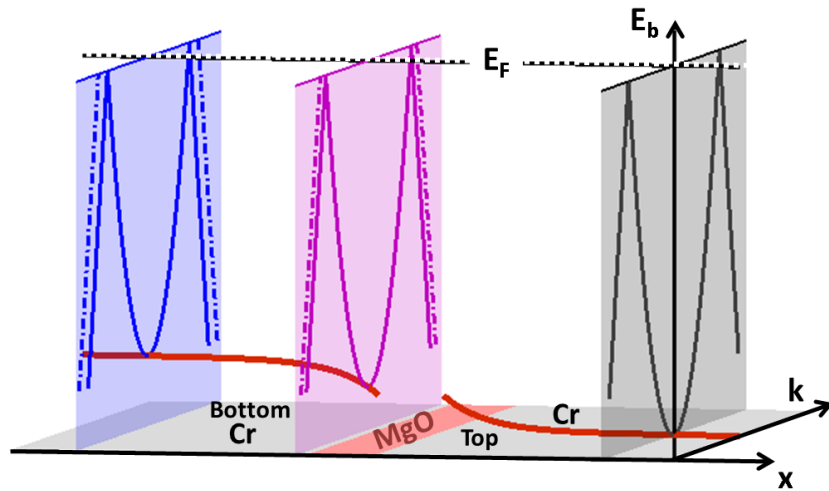


FIGURE 18.8 – Schéma de l'évolution de la structure de bande associée aux phases magnétiques observées dans les tricouches Cr/MgO/Cr à barrière fine : dispersion selon la direction  $\Gamma M$  dans le plan, montrant un nesting incommensurable dans la couche inférieure (double repliement), commensurable dans la couche supérieure (un seul repliement), et incommensurable à plus faible paramètre  $\delta$  aux interfaces. Evolution de la largeur de bande associée dans l'empilement (trait rouge).

### Valeur de la période et orientation des ODS

On peut s'interroger sur la valeur du paramètre d'incommensurabilité adopté aux interfaces, et pourquoi il ne s'agit pas plutôt d'un gradient de valeurs. L'effet d'hybridation électronique aux interfaces est susceptible d'influencer l'ordre magnétique sur des épaisseurs assez élevées (de l'ordre de la dizaine de nm) puisque les domaines magnétiques sont visibles par diffraction de neutrons. Il est sans doute énergétiquement plus favorable d'adopter une seule valeur de paramètre de "nesting", plutôt qu'une distribution (quitte à ce que le nesting ne soit pas parfait sur toute l'épaisseur) car l'ordre modulé associé se développe sur des longueurs assez élevées (période d'environ 8 nm). Le paramètre d'incommensurabilité ne semble voir des interfaces enterrées, la réflectivité de neutrons n'est pas sensible à cette modulation de l'ordre AF.

pas dépendre de l'épaisseur de la barrière (entre les échantillons à 4 ou 5MC de MgO) à la résolution expérimentale près.

L'orientation des moments et de la direction de propagation des ODS d'interface mérite elle aussi une explication. Ils sont en effet en contradiction avec la contrainte interne de chaque couche. Néanmoins, on peut remarquer que les phases magnétiques supplémentaires tendent à orienter leur polarisation parallèle à celle de la phase principale dans la couche voisine : dans la phase d'ODS de période  $\Lambda''$  de la couche inférieure les moments magnétiques sont parallèles à ceux de la phase commensurable (dans sa majeure partie), alors que dans la phase d'ODS de période  $\Lambda'$  de la couche supérieure, les moments sont parallèles à ceux de la phase incommensurable (de la couche inférieure). Il est possible que l'effet d'hybridation électronique mentionné précédemment engendre une modification locale de l'anisotropie magnétique. Ce genre de phénomène est par exemple observé dans des hétérostructures Cr/V [48], comme décrit dans la partie 3.2.

On peut mettre en parallèle les signes de couplage d'échange dans notre système et dans le système Fe/MgO/Fe. Dans ce dernier, où les deux couches de Fe possèdent des champs coercitifs différents, l'interaction d'échange se manifeste par une modification du champ coercitif de la couche douce et un décalage de son cycle d'aimantation. Dans notre système où les deux couches ont des phases antiferromagnétiques différentes, l'interaction d'échange se manifeste seulement aux interfaces par une modification de l'anisotropie locale et de la période de la modulation magnétique. Conformément à ce qui a été prévu pour le couple de transfert de spin dans les AF (section 17.3.3), une configuration de la polarisation à  $90^\circ$  peut être stabilisée dans un tel système. Cet effet reste limité aux interfaces, sans doute à cause de la forte anisotropie magnétoélastique présente dans la couche. Une piste pour renforcer l'effet observé pourrait être de réduire celle-ci grâce aux conditions de croissance (*cf* partie 11), ou d'utiliser un alliage de Cr proche d'une transition magnétique et ainsi plus sensible à un faible effet d'interface (*cf* partie 12).

En conclusion, le couplage magnétique dans notre système, qui entraîne l'existence aux interfaces d'une phase magnétique intermédiaire entre celles des couches voisines, a une origine électronique (le recouvrement des fonctions d'onde aux interfaces), et est permis par le lien intime entre structure électronique et magnétisme dans le Cr. Nous avons donc fourni un système modèle qui présente un des effets prédits de l'électronique de spin dans les AF.

## Chapitre 19

# Couplage dans des tricouches Cr/MgO/Fe

Le couplage d'échange a été détecté dans les tricouches FM/MgO/FM [10] depuis déjà 10 ans, et nous pensons à présent l'avoir étendu au système Cr/MgO/Cr (chapitre 18), pour lesquelles nous avons montré par ailleurs qu'une aimantation non compensée est présente à l'interface Cr/MgO (chapitre 16). Se pose donc de manière logique la question de l'extension de cet effet à d'autres systèmes, et en particulier aux tricouches Cr/MgO/Fe. C'est le sujet de ce chapitre où nous présentons des résultats obtenus très récemment. L'exemple du couplage d'échange entre des couches FM et AF en contact direct que nous décrivons brièvement en avant-propos, servira de référence à l'étude des propriétés d'une couche FM couplée à une couche AF.

### 19.1 Couplage d'échange

Le couplage d'échange entre un film ferromagnétique et un film antiferromagnétique est un effet essentiel pour l'électronique de spin : il permet de modifier le champ coercitif d'une couche FM et l'ensemble [FM/AF] couplé forme la couche dure dans les vanes de spin. Bien que mis en évidence il y a déjà une cinquantaine d'année par Meiklejohn et Bean [179], il fait encore l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques [180, 181] et n'est pas encore entièrement compris. Nous en faisons ici une brève description générale, puis passons en revue le cas de bicouches AF/FM où le matériau AF utilisé est le Cr, en nous focalisant sur les marques de couplage qui y ont été observées. En exploitant ces connaissances, nous analyserons non pas les bicouches Cr/Fe déjà largement étudiées, mais le système Cr/MgO/Fe où ces couches magnétiques sont séparées par une barrière tunnel, et tenterons, à l'instar du chapitre précédent, d'y déceler des traces d'un couplage d'échange tunnel.

#### 19.1.1 Généralités sur le couplage d'échange

Lorsqu'une couche FM est au contact d'une couche AF, cette dernière induit dans la couche FM une anisotropie supplémentaire unidirectionnelle de l'aimantation, en plus des anisotropies intrinsèques à la couche FM (anisotropies de forme, magnétocristalline, magnétoélastique...). Cet effet d'interface se manifeste néanmoins au niveau macroscopique grâce à plusieurs signes :

- Après refroidissement sous champ de la bicouche, le cycle d'aimantation de la couche FM est décalé par rapport au champ nul d'un champ d'échange  $H_e$ . Il reste symétrique en l'absence de refroidissement sous champ.
- Le champ d'échange est négatif : le décalage du cycle s'effectue dans la direction opposée au champ appliqué pendant le refroidissement. Néanmoins, pour un champ de refroidissement élevé, il peut devenir positif.
- Le champ coercitif  $H_c$  augmente fortement quand la température décroît.
- Ces marqueurs de couplage disparaissent au-dessus d'une température de blocage  $T_B$  proche de la température de Néel  $T_N$  (mais inférieure en général).
- Le champ d'échange dépend de l'histoire magnétique de l'échantillon, et notamment du nombre de mesures effectuées.

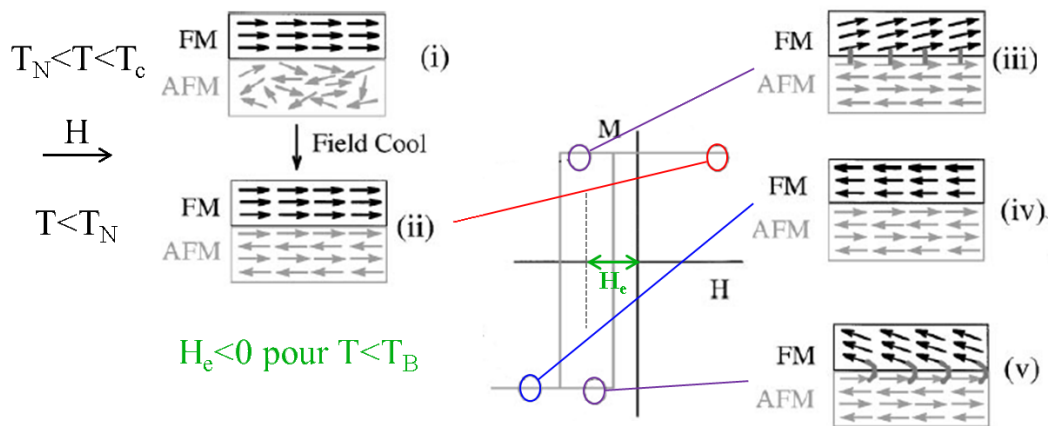


FIGURE 19.1 – Cycle d'aimantation d'une couche FM couplée à une couche AF et configurations magnétiques de la bicouche pour différents champs appliqués ( $H_e$  est le champ d'échange,  $T_B$  la température de blocage) [181].

La Figure 19.1 présente une vision simplifiée du phénomène d'interface à l'origine de cette anisotropie unidirectionnelle. Le refroidissement sous champ à travers  $T_N$  permet de fixer les spins initialement désordonnés de la couche AF par interaction d'échange à l'interface avec les spins de la couche FM (images (i) et (ii)). Dans cet exemple, ils s'ordonnent parallèlement à ceux du FM (dans le système Cr/Fe, les moments d'interface du Cr s'orientent au contraire antiparallèlement à ceux du Fe). Pendant le cycle d'aimantation de la couche FM, les moments de la couche AF restent bloqués dans la même configuration (dans ce modèle simplifié). Lorsque le champ est inversé, l'aimantation de la couche FM se retourne, mais une énergie magnétique supplémentaire doit être fournie pour vaincre l'interaction d'échange entre les moments FM et AF (image (iii)). Ceci cause le décalage du cycle d'hystérèse d'un champ  $H_e$ . A fort champ, l'interaction entre la couche FM et AF est frustrée (image (iv)). Enfin, lorsque le champ est réorienté parallèlement à la direction du champ de refroidissement initial, l'interaction d'échange favorise un retournement à plus faible champ de la couche FM (image (v)).

D'après le modèle théorique de Meiklejohn pour une interface idéale [179], le champ d'échange  $H_e$  est donné par :

$$H_e = \frac{J}{M_{FM}t_{FM}} \quad (19.1)$$

Où  $J$  est la constante d'échange d'interface,  $M_{FM}$  est l'aimantation à saturation de la couche FM d'épaisseur  $t_{FM}$ .

Cette estimation surévalue le champ d'échange expérimental de quelques ordres de grandeur, et ne prend pas en compte l'effet des domaines magnétiques, de la rugosité d'interface, de l'existence ou non d'une aimantation de surface pour la couche AF, et de la taille respective des anisotropies des couches magnétiques. Ces facteurs jouent un rôle important voire dominant pour le couplage d'échange dans un système réel (ce qui le rend si compliqué!) et ont été considérés dans différents modèles plus évolués [181–184]. La création de parois de domaines dans l'épaisseur de l'AF peut par exemple induire une réduction importante du champ d'échange. En l'absence d'une aimantation non compensée de la surface AF, la rugosité de l'interface FM/AF peut quant à elle permettre l'existence d'un couplage d'échange, ou favoriser une configuration à  $90^\circ$  des spins entre l'AF et le FM.

Actuellement, les matériaux AF principalement utilisés pour le couplage d'échange sont des couches minces de  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  ou d'alliage de Cr (dopé au Mn) qui présentent l'avantage d'une bonne stabilité chimique (vis-à-vis de la corrosion), et d'une température de Néel plus élevée que la température ambiante.

### 19.1.2 Couplage d'échange dans un système Cr/FM

Les systèmes Cr/Fe sont également un sujet extrêmement vaste qui a suscité de nombreuses études expérimentales et théoriques depuis la mise en évidence de l'effet GMR dans des multicouches Cr/Fe [1, 2]. Nous avons en partie décrit l'influence du couplage d'échange sur les propriétés magnétiques du Cr dans la section 3.2, à présent nous allons recenser les signatures de la présence d'un couplage dans les couches minces FM en contact avec le Cr.

Le couplage d'échange entre le Cr et le Fe dans les multicouches Cr/Fe stabilise une orientation antiparallèle des moments d'interface du Cr et de l'aimantation du Fe. Cet effet a été montré de manière très visuelle par Unguris *et al.* sur un wedge de Cr d'épaisseur croissant continûment, recouvert d'une couche de Fe : l'aimantation du Fe s'inverse en direction à chaque marche atomique de la couche de Cr sous-jacente (voir Figure 3.5 page 26) [71].

Des études de magnétométrie sur des fines couches de Fe en contact avec une couche de Cr ont mis en évidence certaines caractéristiques spécifiques des propriétés magnétiques du Fe dans ces bicouches. D'après les mesures de Berger et Hopster [187], le champ coercitif du Fe montre une très forte augmentation à basse température, indépendante de l'épaisseur du Cr, ce qu'ils attribuent à la transition de spin flip dans le Cr. Il présente ensuite un plateau de champ coercitif constant en température. Dans la phase basse température d'ODS longitudinale, la modulation de moment serait parallèle à l'interface. Par l'interaction d'échange d'interface, l'ordre AF de la surface du Cr dans cette phase perturberait l'ordre magnétique de la couche FM et notamment la nucléation de domaines pendant le retournement de l'aimantation. Au contraire, à haute température, l'orientation hors plan du vecteur de propagation et l'ordre FM de la surface de Cr seraient énergétiquement favorables pour la couche de Fe.

Deux études plus récentes (sur des bicouches Cr/ $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  [186] et Cr/Fe [185] refroidies sous champ) ont démontré l'existence d'un champ d'échange dans la couche FM, dont le signe oscille avec la température (Figure 19.2a et c) et qui s'annule peu avant 300 K. La valeur de ce champ d'échange est faible pour les bicouches Cr/Fe (quelques Oe), mais néanmoins significative d'un couplage d'échange dont le signe varie en température et qui s'active dans la phase AF du Cr. L'amplitude et la période de ces oscillations dépendent de l'épaisseur de



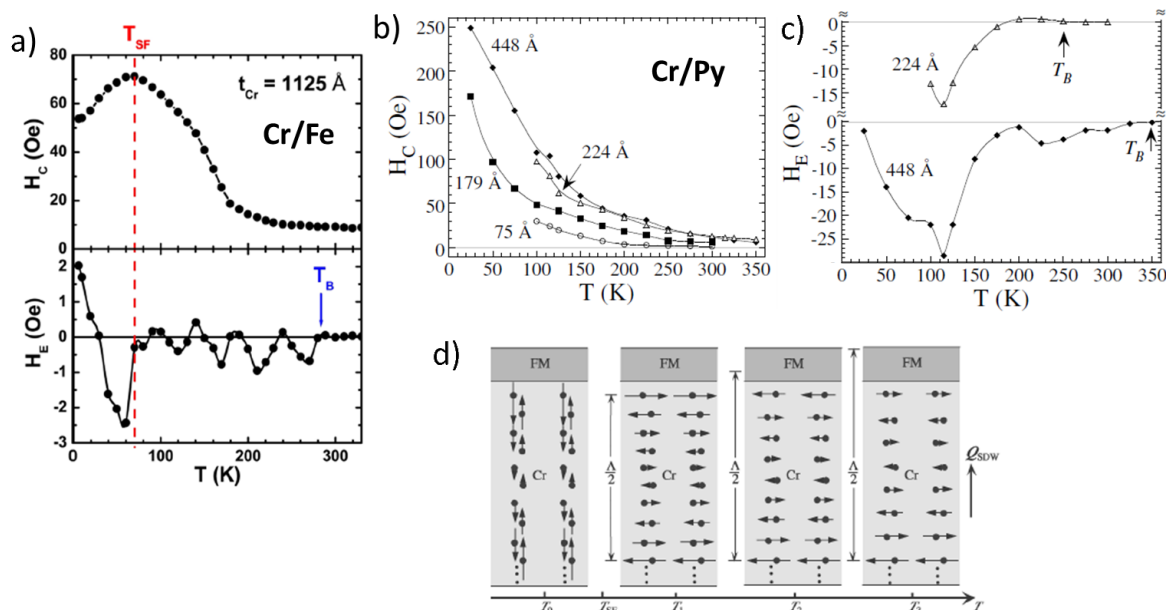


FIGURE 19.2 – Mesures de magnétométrie sur Cr/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> et Cr/Fe : a) Evolutions thermiques du champ coercitif et du champ d'échange pour une bicouche Cr(113nm)/Fe(5nm).  $T_{SF}$  est la température de spin-flip et  $T_B$  la température de blocage (égale à  $T_N$ ) [185]. b) et c) Evolutions thermiques des champs coercitifs b) et des champs d'échange c) de bicouches Cr( $t_{Cr}$ )/Py(10nm) [186]. d) Configuration de l'ODS et du moment d'interface du Cr dans les bicouches en fonction de la température [186].

la couche de Cr (pour des épaisseurs entre 65 et 207 nm). Pour ces deux systèmes, le champ coercitif des couches FM croît de manière non linéaire quand la température décroît (Figure 19.2a et b) mais présente en outre pour le système Cr/Fe une rechute à basse température.

L'oscillation en température du signe du couplage est attribuée au changement d'orientation du moment d'interface du Cr à cause de l'évolution thermique de la période de l'ODS (Figure 19.2d). La champ d'échange  $H_e$  serait ici proportionnel au produit scalaire des spins du FM et de l'AF :  $H_e \propto J \vec{S}_{FM} \cdot \vec{S}_{AF} / (M_{FM} t_{FM})$ . Les oscillations du champ d'échange obtenues pour les différentes épaisseurs de Cr sont cohérentes avec ce modèle. Selon Parker *et al.* [185], l'augmentation du champ coercitif proviendrait d'une anisotropie uniaxiale liée au couplage d'échange qui croîtrait à basse température et dont la direction se réorienterait de l'axe [100] à l'axe [110] à la transition de spin-flip.

Même dans ces simples bicouches Cr/FM, les propriétés magnétiques du FM dues au couplage d'échange ne sont pas encore bien comprises et mises en relation avec celle de la couche de Cr en contact. La présence de domaines AF et la rugosité d'interface (créant de la frustration magnétique à l'interface) rendent l'étude de ces systèmes et la détection d'un couplage délicates.

### 19.1.3 Etude de systèmes Cr/MgO/Fe

Dans le système Cr/MgO/Fe, parent des systèmes décrits au paragraphe précédent, le couplage magnétique attendu n'est cependant pas de même nature. Comme pour les tricouches Cr/MgO/Cr ou Fe/MgO/Fe, il s'agit de déterminer si un couplage magnétique peut s'établir entre les couches magnétiques par un mécanisme de transport tunnel d'électrons à travers la barrière. La bonne épitaxie du système (et notamment la qualité des interfaces Cr/MgO et MgO/Fe) est donc capitale pour cette étude. L'existence d'une barrière tunnel séparant les couches magnétiques permet par ailleurs de s'affranchir des effets de frustration dues au contact direct de la couche FM et AF.

La description du couplage d'échange dans les bicouches Cr/FM, et du couplage d'échange intercouches dans les tricouches Fe/MgO/Fe (section 17.2) nous ont permis de déterminer les paramètres expérimentaux pertinents pour la détection d'un couplage dans une couche FM : existence d'un champ d'échange, évolution du champ coercitif, que nous analyserons dans la section suivante pour notre système Cr/MgO/Fe.

## 19.2 Couplage dans des tricouches Cr/MgO/Fe

Dans le but de détecter un éventuel couplage tunnel entre une couche FM (le Fe) et AF (le Cr) dans une hétérostructure comportant une barrière isolante de MgO, nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux propriétés magnétiques du Fe dans ces systèmes. En effet, la mise en évidence d'un couplage d'échange dans des couches FM peut être effectuée grâce à des mesures de magnétométrie standard, alors que l'étude du magnétisme des couches AF requière elle des moyens de caractérisation plus complexes (cf chapitre précédent). La première étape de cette étude toujours en cours vise à la démonstration qualitative de l'existence d'un effet de couplage dans les films de Fe, ce qui est délicat vue la faiblesse des champs d'échange détectés dans les systèmes Cr/Fe. La deuxième étape est de déterminer pour quelle épaisseur de barrière de MgO l'effet est le plus important (soit l'analogue de l'étude précédente avec les tricouches à barrières fines ou épaisses). Ces deux étapes peuvent être menées de front par l'étude d'un échantillon Cr/MgO( $x$  MC)/Fe comportant différentes épaisseurs de MgO.

### 19.2.1 Caractérisation des échantillons Cr/MgO/Fe

#### Choix des paramètres des tricouches

Tout comme pour les tricouches Cr/MgO/Cr, notre approche expérimentale vise à démontrer que les propriétés magnétiques des couches (ici du Fe) sont modifiées lorsque l'épaisseur de la couche isolante est suffisamment faible pour permettre un couplage tunnel entre celles-ci. Des tricouches d'épaisseur de MgO élevée doivent fournir un modèle du comportement magnétique de couches découplées. Forts de notre étude précédente et des travaux antérieurs sur le Fe/MgO/Fe [10], nous escomptons un couplage possible pour des épaisseurs de MgO de l'ordre de 2-3MC. Dans le premier "wedge", les épaisseurs de MgO prennent les valeurs de  $x=[1.2MC, 1.8MC, 2.4MC, 3MC, 3.6MC, 4.8MC$  et  $6MC]$  par pas discontinu (avec  $1MC=2.105 \text{ \AA}$  dans le MgO). Dans le second "wedge", les pas en épaisseur sont plus rapprochés :  $x=[0MC, 1.5MC, 1.9MC, 2.3MC, 2.7MC, 10MC]$ .

Chaque "wedge" est effectué par croissance de la couche de Cr, des couches de MgO de différentes épaisseurs sus-mentionnées, et de la couche de Fe sur un même substrat de

MgO (3cm × 1cm). Les couches de Cr et de Fe sont donc *a priori* les mêmes pour toutes les tricouches extraites d'un "wedge", ce qui autorise donc une comparaison directe des propriétés des couches de Fe selon l'épaisseur du MgO. Pour la croissance de la couche de MgO (voir chapitre 14), un cache-échantillon permet de recouvrir le reste du wedge pendant le dépôt des couches de MgO plus épais. Le déplacement du cache-échantillon (qui n'est pas instantané) peut créer des gradients d'épaisseurs sur les bords des plateaux de MgO, dont l'épaisseur moyenne est contrôlée à ±0.2MC.

Les couches de Cr inférieures des deux "wedges" (d'épaisseur 50 et 100 nm) sont déposées et recuites selon le même procédé que les couches minces de référence du chapitre 8. Pour la couche de Fe supérieure de la tricouche, nous avons choisi une épaisseur très faible de 20MC (2.88 nm), car les études précédentes sur les systèmes Cr/Fe montrent que l'amplitude du décalage d'échange dans la couche de Fe est inversement proportionnelle à son épaisseur, ce qui est naturel pour un effet de surface. Cette épaisseur devrait permettre de maximiser l'effet du couplage sur la couche de Fe tout en permettant la mesure de l'aimantation de cette couche fine par les méthodes de magnétométrie habituelles. Cette couche est déposée sur l'ensemble du wedge après retrait du cache-échantillon. Enfin, le premier wedge a été recouvert d'une couche protectrice de MgO, et le second d'une couche d'Au, ce qui n'a pas grande incidence sur les propriétés des tricouches.

### Propriétés structurales et magnétiques attendues des couches individuelles

D'après les conclusions du chapitre 8 (et du chapitre 16 pour les couches de Cr très minces), la couche de Cr est dans une phase d'ODS transverse se propageant dans la direction hors plan, au moins près de l'interface Cr/MgO. En surface, les moments magnétiques du Cr peuvent donc être orientés selon les directions [100],  $[\bar{1}00]$ , [010] ou  $[0\bar{1}0]$  du réseau cristallin. Comme nous l'avons démontré dans le chapitre 16, dans ces différents domaines de moments en surface, les moments sont orientés ferromagnétiquement (mais d'amplitude peu supérieure à celle des moments volumiques).

Les épaisseurs étudiées de la barrière de MgO (entre 1.5MC et 10MC) correspondent à des propriétés structurales différentes, comme nous l'avons montré dans le chapitre 14 : les couches très fines sont complètement contraintes au paramètre de maille du Cr alors que les couches plus épaisses sont partiellement relaxées par formation d'un réseau de dislocation (relaxation plastique à partir d'environ 5MC de MgO). En tout cas, les caractérisations par TEM et par résiscope ont montré la bonne continuité (et l'absence de pinholes) des barrières de MgO déposées sur Cr, jusqu'à épaisseur de 1.5MC de MgO (section 14.3.2).

Dans la couche de Fe, l'anisotropie de forme favorise une orientation dans le plan de l'aimantation, et l'anisotropie magnétocristalline une orientation selon les axes de facile aimantation  $\langle 100 \rangle$  de la maille cubique centrée du Fe. Dans le premier "wedge", la couche de Fe a été recuite à 200°C, et dans le second elle n'a pas été recuite. Le recuit permet en effet d'améliorer ses qualités cristallines mais pourrait être nuisible à l'observation d'un couplage d'échange.

#### 19.2.2 Propriétés magnétiques des couches minces de Fe

Les propriétés des couches minces de Fe ont été étudiées par deux techniques de caractérisation magnétique : la magnétométrie par effet magnéto-optique Kerr (MOKE), et la magnétométrie par vibration de l'échantillon (VSM). Le premier dispositif a l'avantage de

fournir une mesure rapide en température mais pour des champs maximaux applicables inférieurs à 300 Oe. La vitesse de mesure pour un cycle typique d'aimantation est de 10 s. Nous avons effectué cette caractérisation sur le montage Kerr du *LPS* (Orsay) doté d'un cryostat à l'azote, avec la collaboration de S. Rohart. Le deuxième dispositif (VSM) permet d'obtenir une plus grande précision dans les mesures des paramètres magnétiques (champs coercitifs, champ d'échange), ce qui est hautement appréciable pour notre système, mais nécessite des temps d'acquisition plus longs. Les mesures ont été réalisées sur le VSM-SQUID de l'*IJL*, avec l'aide de S. Suire et T. Hauet.

### Caractérisation à température ambiante

Les mesures de cycles d'aimantation ont été effectuées sur les échantillons individuels obtenus après découpe des "wedges" initiaux. La direction de coupe est repérée par une marque d'Or sur la surface du wedge, et la taille latérale de chaque plateau de MgO est constante (Figure 19.3a).

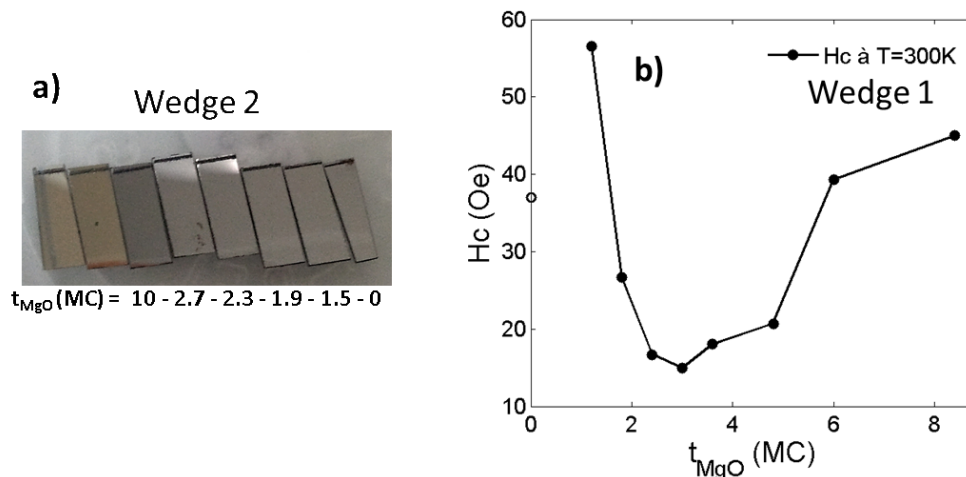


FIGURE 19.3 – a) Photographie du wedge 2 Cr/MgO/Fe et épaisseur de MgO dans chaque tricouche ( $t_{MgO}$ ). b) Evolution du champ coercitif des couches de Fe avec l'épaisseur du MgO dans le wedge 1.

A température ambiante, des mesures de cycle d'aimantation pour un champ appliqué dans le plan du film et tourné d'un angle  $\theta$  par rapport à la direction [100] montrent que les directions  $\langle 100 \rangle$  sont bien des directions de facile aimantation pour les couches de Fe recuites mais que l'anisotropie est quasi inexistante dans les films non recuits. Dans les expériences suivantes, le champ magnétique est appliqué à  $45^\circ$  des bords de l'échantillon, selon un axe  $\langle 100 \rangle$  du Fe (le réseau du Fe est tourné à  $45^\circ$  par rapport au réseau du MgO, qui se clive selon ses directions  $\langle 100 \rangle$ ). A température ambiante, la mesure du champ coercitif dans le wedge 1 où la couche de Fe est recuite donne un résultat très différent de celle dans le wedge 2 où elle ne l'est pas. Dans le second cas, le champ coercitif a une valeur élevée (comprise entre 96 et 129 Oe) et ne présente pas de dépendance nette avec l'épaisseur du MgO sur lequel il est déposé. *A priori*, la couche de Fe est en effet identique pour tous les échantillons donc aucune évolution particulière n'est attendue.

Néanmoins, dans le wedge où la couche de Fe a subi un traitement thermique, le champ

## Wedge 1 (couche de Fe recuite)

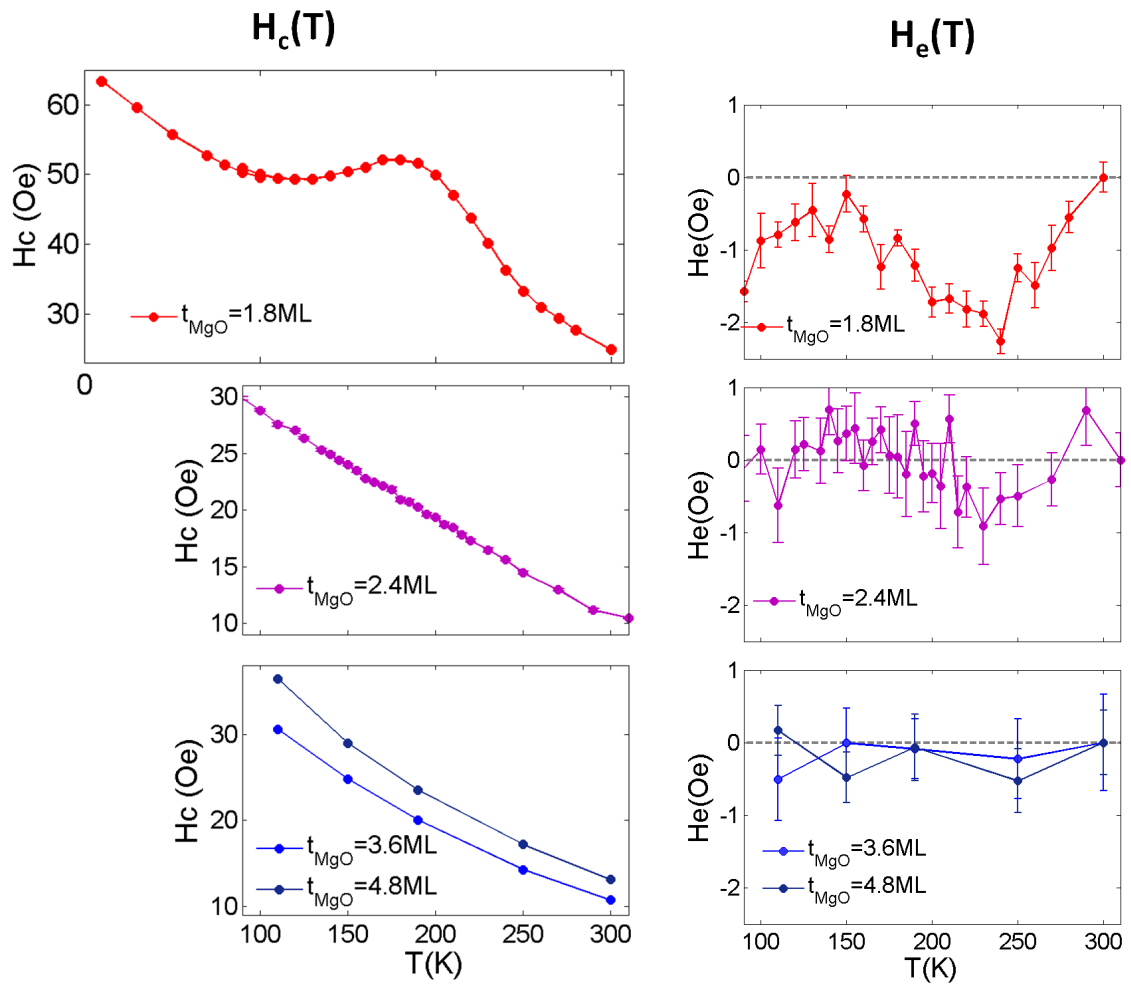


FIGURE 19.4 – Evolution thermique du champ coercitif et du champ d'échange mesurés par VSM pour quatre échantillons du wedge 1 d'épaisseur 1.8ML, 2.4ML, 3.6ML et 4.8ML de MgO.

coercitif dépend fortement de l'épaisseur de la barrière de MgO comme le montre la Figure 19.3b. Il est plus faible que pour l'autre wedge, ce qui est un effet direct du recuit du Fe qui en augmentant la qualité cristalline de la couche, provoque une diminution de l'énergie à fournir pour débloquent les parois de domaines ferromagnétiques. Pour des épaisseurs de MgO comprises entre 1.8MC et 4.8MC, le champ coercitif est minimal et varie peu. Au contraire, pour les épaisseurs supérieures de 6 et 8.4MC de MgO, et pour l'épaisseur inférieure, de 1.2MC, le champ coercitif croît de manière importante (facteur 2). Pour la barrière de 1.2MC cela peut être attribuée à la présence éventuelle de pinholes dans la barrière. Ceux-ci pourraient nucléer dans le Fe des domaines d'orientation antiparallèle à l'aimantation de la couche. Au-dessus de 5MC, l'augmentation importante du champ coercitif du Fe provient d'après nous de la relaxation plastique du MgO sous-jacent. Comme nous l'avons observé pour le Cr sur MgO, les dislocations présentes dans la barrière de MgO relaxée s'étendent dans la couche sus-jacente. Cet effet pourrait augmenter le champ coercitif du Fe en favorisant la formation de petits domaines et en ralentissant la propagation des parois de domaines.

La concentration en défauts étant nettement plus élevée dans les couches de Fe non recuites, cet effet fin n'est pas observé dans le second wedge.

### Evolution thermique du champ coercitif

Pour les mesures en température, les échantillons sont refroidis sous un champ de 300 Oe (pour les expériences de Kerr) et de 1kOe (pour les expériences de VSM) orienté selon la direction [100] dans le plan du film. La couche de Fe est ainsi saturée pendant le refroidissement à travers la transition de Néel du Cr. Les évolutions thermiques des champs coercitifs des couches de Fe sont reproduites en Figure 19.4 pour le 1<sup>er</sup> wedge (mesures par VSM, mais les mesures en Kerr fournissent des résultats analogues), et en Figure 19.5 pour le 2<sup>ème</sup> wedge (mesures par effet Kerr).

Deux types d'évolution du champ coercitif pour les températures décroissantes sont observées dans ces échantillons : une croissance linéaire du champ coercitif pour les uns, et pour les autres une croissance de  $H_c$  suivie d'un (ou de plusieurs) plateau(x) de champ coercitif constant en température.

Les évolutions de  $H_c$  sont linéaires pour les couches de Fe des tricouches "découplées", *i.e.* pour de fortes épaisseurs de MgO qui isolent la couche de Fe de la couche de Cr : tricouches de  $t_{MgO}=3.6MC$  et  $4.8MC$  de MgO dans le wedge 1 (Figure 19.4b et c), et tricouche de  $t_{MgO}=10MC$  de MgO dans le wedge 2 (Figure 19.5d). Les évolutions thermiques du champ coercitif dans les tricouches du wedge1 avec  $t_{MgO}=3MC$  et du wedge 2 avec  $t_{MgO}=2.7MC$  non présentées ici, sont également linéaires.

Au contraire, la présence d'un plateau de champ coercitif à basse température est caractéristique des systèmes Cr/Fe où la couche de Fe est couplée au Cr (voir section précédente). Cette forme d'évolution thermique du champ coercitif a été observée également pour la bicouche Cr/Fe du wedge 2 (Figure 19.5a). C'est donc un indice fort de la présence d'un couplage magnétique de la couche de Fe avec la couche de Cr, dans les tricouches du wedge 1 à  $t_{MgO}=1.8MC$  et du wedge 2 à  $t_{MgO}=2.4MC$  (Figures 19.4a et 19.5c). De plus, la présence de plusieurs petits plateaux de champs coercitifs dans la tricouche du wedge 2 de  $t_{MgO}=1.8MC$  pourrait également relever d'un semblable effet (Figures 19.4b et 19.5b).

Un moyen de confirmer la possibilité d'un couplage dans ces couches est d'examiner la présence éventuelle d'un décalage d'échange dans les cycles d'aimantation.

## Wedge 2 (couche de Fe non recuite)

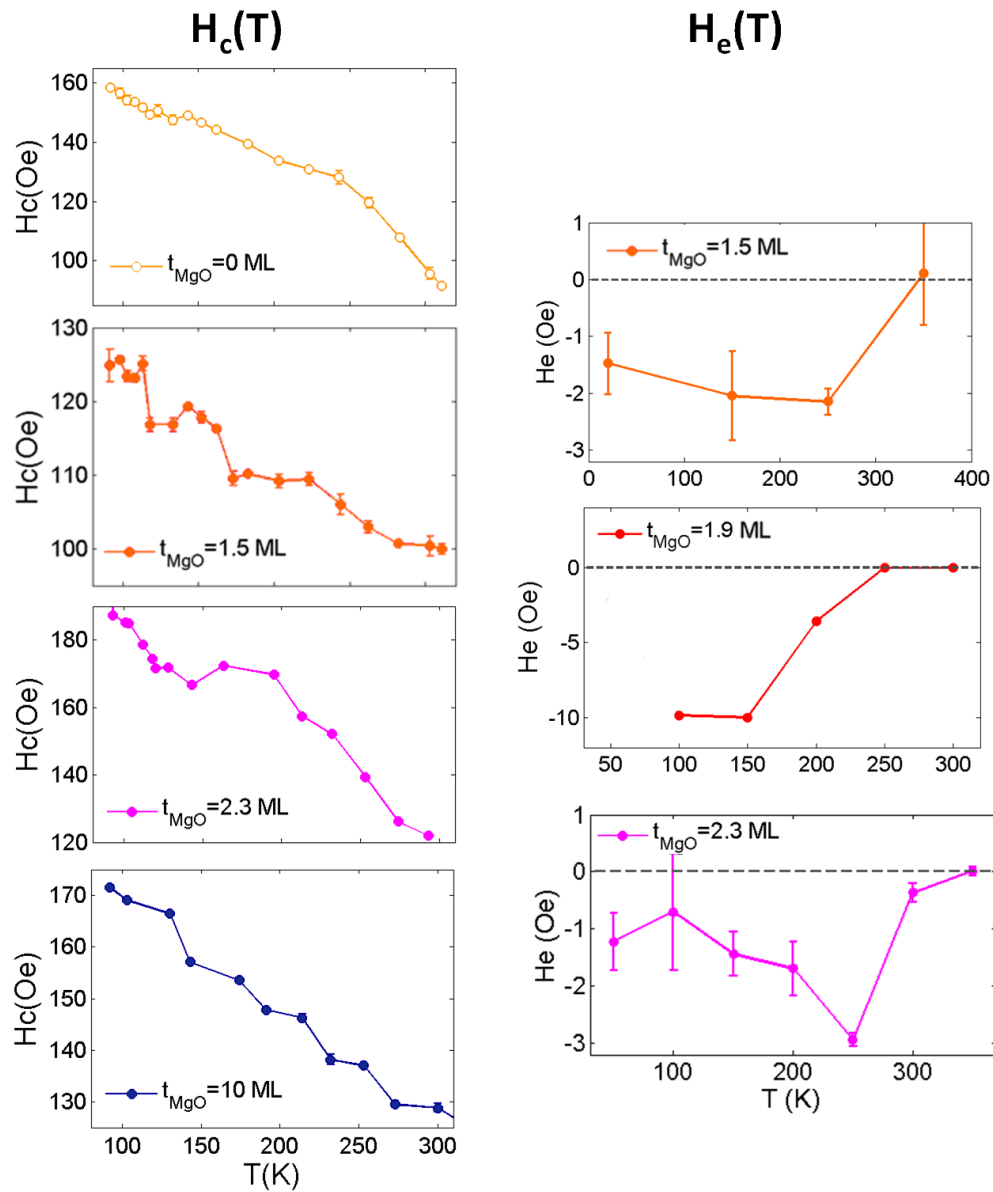


FIGURE 19.5 – Evolution thermique du champ coercitif (mesuré par MOKE) et du champ d'échange (par VSM) pour cinq échantillons du wedge 2 d'épaisseur de MgO : 0MC, 1.5MC, 1.9MC, 2.3MC et 10MC

## Evolution thermique du décalage d'échange

Les mesures de VSM étant plus précises sur la valeur des champs magnétiques, nous nous intéressons ici aux résultats obtenus par cette technique (les mesures en Kerr ne fournissent pas de signal significatif). Les évolutions thermiques du champ d'échange sont reproduites en Figures 19.4 et 19.5. Pour les fortes épaisseurs de MgO mesurées ( $t_{MgO}=3.6MC$  et  $4.8MC$  du wedge1), aucun décalage d'échange n'est relevé (Figure 19.4f).

Au contraire, pour les faibles épaisseurs de MgO ( $t_{MgO}=1.8MC$  et  $2.4MC$  du 1er wedge), celui-ci croît (en valeur absolue) à partir de la première température mesurée, pour atteindre son maximum vers 230 K (Figures 19.4d et e). Il diminue ensuite pour les températures plus faibles. Ce champ d'échange est certes faible (valeur maximale de  $-2$  Oe pour  $1.8MC$  de MgO, et  $-0.8$  Oe pour  $2.4MC$ ) mais néanmoins significatif : plusieurs points expérimentaux montrent cette valeur négative, plus grande que la barre d'erreur.

Les courbes obtenues sur le 2<sup>ème</sup> wedge confirment cette observation (Figures 19.5e, f et g) : pour de faibles épaisseurs de MgO ( $t_{MgO}=1.5MC$ ,  $1.9MC$  et  $2.3MC$ ), un champ d'échange significatif apparaît et croît à basse température, puis décroît à plus basse température. Les valeurs de ce champ sont, elles aussi, faibles (quelques Oe), mais atteignent 10 Oe pour l'échantillon comportant une barrière de  $1.9MC$  de MgO.

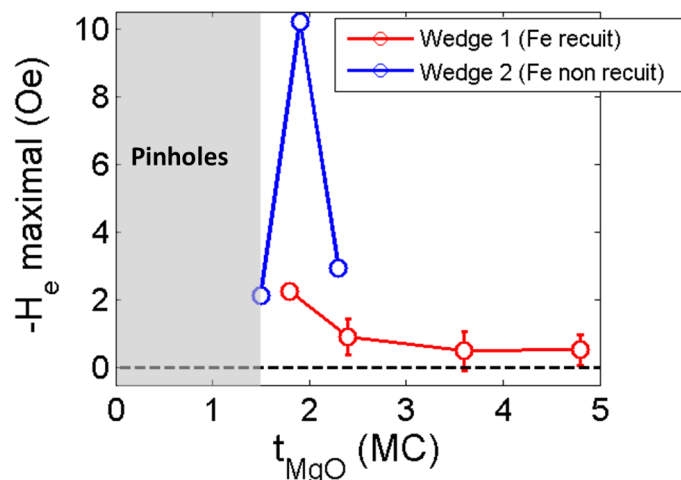


FIGURE 19.6 – Evolution avec l'épaisseur de la barrière de MgO  $t_{MgO}$  du décalage d'échange maximal observé dans les tricouches des deux wedges.

Le relevé des valeurs maximales de champ d'échange en température pour chaque échantillon montre qu'il existe pour des épaisseurs de MgO entre  $1.5MC$  et  $2.4MC$  et qu'il présente un maximum vers  $1.8MC$  (Figure 19.6). Les valeurs d'épaisseur des barrières de MgO ne sont précises qu'à environ  $0.2MC$  près. Néanmoins, on a montré ici qu'il existe un décalage d'échange dans plusieurs échantillons possédant une épaisseur de MgO suffisante pour qu'on puisse présumer l'absence de pinholes (d'après nos études menées dans le chapitre 14 qui n'en détectent pas jusqu'à des épaisseurs de  $1.5MC$  de MgO). Le signe de ce champ d'échange est cohérent avec ce qui est obtenu habituellement dans les systèmes couplés (Figure 19.1), le décalage se faisant dans la direction opposée au champ de refroidissement.

Cet effet a en outre été constaté dans plusieurs échantillons possédant des propriétés structurales différentes des couches de Fe. Le recuit de la couche de Fe, mis à part améliorer sa



qualité cristalline, ne semble pas nuisible au couplage magnétique à travers la barrière. Notre étude du recuit d'une interface Cr/MgO ne montrait en effet pas de changement jusqu'à une température de 450°C (le recuit est ici fait à 200°C).

### 19.2.3 Interprétation

Parmi nos observations, certaines sont analogues à celles réalisées dans des bicouches Cr/FM couplées : présence d'un champ d'échange négatif (même ordre de grandeur de ce décalage), croissance du champ coercitif quand la température décroît et présence d'un plateau de  $H_c$  à basse température. Cependant, elles n'apparaissent pas dans la même gamme de température que pour ces systèmes Cr/FM, mais à plus haute température.

#### Relation avec l'ordre magnétique dans le Cr

A ce stade, il est délicat de tenter de corrélérer ces effets avec l'ordre magnétique présent dans le Cr comme cela a été fait pour les systèmes couplés par échange [185, 186]. D'une part parce que le mécanisme complexe de couplage tunnel dans nos systèmes ne fait intervenir l'ordre magnétique du Cr qu'à travers ses états électroniques polarisés et non par des interactions directes entre le magnétisme du FM et de la surface du Cr (comme pour le couplage d'échange). D'autre part, les interprétations proposées dans ces études [185–187], qui s'appuient sur l'évolution en température de l'ordre magnétique du Cr près de l'interface ne sont pas valables dans notre système :

- la transition de "spin-flip" à basse température ne doit pas modifier fondamentalement l'ordre du Cr à l'interface Cr/MgO. Même si le vecteur de propagation demeure selon la normale au film, à cause de l'anisotropie locale de surface, il est fort probable que les moments restent orientés dans le plan du film. La transition de spin flip n'est en effet que partielle dans nos films minces, et les mesures de réflectivité (uniquement sensibles au moment dans le plan) ne montrent pas de nette décroissance du moment détecté à 80 K (chapitre 16).
- Si le champ d'échange dépend directement du moment du Cr à l'interface (et de son orientation relativement au Fe), ce qui explique ses oscillations en fonction de la température rapportées par Parker *et al.* [185], alors dans notre système, l'évolution thermique du champ d'échange sera différente de celle observée par ces auteurs. D'une part parce que le moment d'interface du Cr persiste au-dessus de la température d'ordre AF donc le décalage d'échange ne devrait pas s'annuler à la température de Néel mais à plus haute température. D'autre part parce que la période de l'ODS reste bloquée à une valeur constante à partir de 180 K environ dans nos films minces (cf chapitre 8). Par conséquent, le champ d'échange devrait cesser d'osciller en dessous de ces températures, la configuration magnétique de l'interface du Cr ne dépendant alors plus de la température au travers de la période de l'ODS.

Dans notre cas, au vu de l'évolution thermique des caractéristiques magnétiques du Fe, on peut pressentir que l'influence du Cr sur celles-ci ne provient pas seulement des moments d'interface mais aussi des moments des derniers plans. Il est par ailleurs possible que l'existence récurrente d'un plateau de champ coercitif en dessous de 200 K pourrait avoir un lien avec le blocage de la période de l'ODS vers cette même température, qui induit le "gel" de la configuration magnétique du Cr près de son interface.

En tout état de cause, il apparaît nécessaire pour la compréhension du système global d'examiner également la structure magnétique des couches minces de Cr dans les tricouches Cr/MgO/Fe couplées et la présence d'une éventuelle perturbation de l'ordre magnétique du Cr près de son interface, comme c'est le cas pour les tricouches Cr/MgO/Cr couplées (chapitre 18).

### Couplage par effet tunnel

L'étude comparée des structures électroniques du Cr et du Fe (en section 17.3) a montré leur forte parenté, et notamment le couplage possible d'états d'interface résonnants du Cr avec des états volumiques du Fe (Figure 17.4 page 192), qui contribue à la magnéto-résistance dans des systèmes Cr/vide/Fe selon Enkovaara *et al.* [166]. Le même type de mécanisme de couplage d'échange inter-couches que celui proposé dans le chapitre 18 pourrait donc être présent dans nos tricouches Cr/MgO/Fe. Néanmoins, comme les deux interfaces Cr/MgO et MgO/Fe ne sont pas identiques, il se peut que le couplage ne soit pas aussi fort que dans un système "symétrique" Fe/MgO/Fe où des états résonnants à chaque interface peuvent théoriquement se propager sans atténuation dans la barrière [162, 165] (voir section 13.3).

L'étude des empilements Cr/MgO/Fe n'en est encore qu'à ses débuts, et pour une meilleure compréhension du phénomène de couplage, il reste encore à analyser comment le couplage d'états électroniques polarisés du Cr et du Fe à travers une barrière de MgO peut être à l'origine des caractéristiques magnétiques des couches dans les systèmes couplés.

## 19.3 Conclusions et perspectives

Cette étude expérimentale encore incomplète des propriétés magnétiques de tricouches Cr/MgO/Fe a cependant permis d'aboutir à quelques conclusions préliminaires d'importance. La première est qu'un couplage magnétique est présent dans des tricouches Cr/MgO/Fe, que nous avons mis en évidence grâce aux signatures habituelles de couplage d'échange dans des bicouches Cr/FM, en particulier l'existence d'un champ d'échange négatif pour la couche de Fe. La deuxième conclusion est que cette interaction n'est détectable que pour des épaisseurs de MgO très faibles (entre 1.5MC et 2.4MC).

Afin de comprendre l'influence de l'ordre magnétique de la couche de Cr sur celui de la couche de Fe, une étude par diffraction de neutrons des tricouches couplées est un pré-requis. On pourra dans un second temps caractériser plus en détail le mécanisme d'interaction d'échange inter-couches dans les tricouches Cr/MgO/Fe en analysant les conditions d'existence du couplage selon les caractéristiques des couches de Cr (anisotropie de la polarisation et du vecteur de propagation, phase AF modulée ou non, coexistence de domaines...) que nous savons à présent contrôler (chapitre 8).

# Généralisation du couplage tunnel ?

Cette partie a présenté l'aboutissement de notre travail, qui, grâce à la maîtrise des propriétés d'une couche mince de Cr isolée ou au cœur d'une hétérostructure (par une bonne connaissance des propriétés des interfaces) a permis de mettre en évidence un couplage magnétique tunnel dans une tricouche à base de Cr.

Dans le système Cr/MgO/Cr, nous avons détecté la présence de phases magnétiques "anormales" à basse température, *i.e.* dont nos études précédentes nous permettait d'exclure l'existence dans des couches individuelles équivalentes de Cr. Ces phases magnétiques supplémentaires présentaient en effet une période et une anisotropie magnétique contraire à l'état de contrainte, bien caractérisé, de nos couches de Cr. De plus, nous avons montré que cet effet n'apparaissait que dans les systèmes où la barrière tunnel de MgO était très fine (4-5MC). La période de la modulation magnétique de ces phases indique une forte modification de la surface de Fermi, analogue aux effets de dopage dans le Cr. Pour expliquer cette perturbation locale de l'anisotropie et de la modulation magnétique, nous avons invoqué un mécanisme de transport tunnel d'électrons à travers la fine barrière de MgO. L'hybridation des bandes électroniques de la couche supérieure et de la couche inférieure (d'ordre magnétique différent) permettrait de stabiliser ces phases magnétiques perturbées au niveau des interfaces. La partie précédente a en effet montré que le Cr possédait des bandes électroniques volumiques générant des états évanescents dans la barrière, et des états résonants localisés aux interfaces, susceptibles d'être fortement couplés à travers le MgO. Nous soupçonnons donc à l'origine des effets observés un mécanisme de couplage analogue à celui proposé sur Fe/MgO/Fe, également capable dans notre cas de modifier l'ordre magnétique des couches.

Nous avons étendu notre étude au cas de tricouches Cr/MgO/Fe où nous avons détecté les indices d'une modification du magnétisme du Fe analogues à celles observées dans les tricouches Fe/MgO ou FM/Cr, lorsque la barrière de MgO est très fine (1.5-2.4MC) mais ne comporte pas de "pinholes". Un décalage d'échange de quelques Oe (même ordre de grandeur que pour Fe/Cr) apparaît en dessous de la température de Néel, associée à une évolution en température du champ coercitif différente de celle des tricouches à forte épaisseur de MgO. L'étude de la structure électronique a montré qu'il existe des états d'interface du Cr qui pourrait se coupler avec des états volumiques du Fe, à travers la barrière de MgO. Il est donc possible qu'un mécanisme de couplage d'échange tunnel se généralise aussi à ces hétérostructures AF/MgO/FM. Il serait intéressant d'approfondir encore ces travaux pour examiner si l'ordre magnétique du Cr est perturbé dans ces systèmes, et comment sa phase magnétique volumique (et en particulier son anisotropie) et son aimantation non compensée à l'interface ont une incidence sur le couplage.

# Conclusions

## Conclusions et bilan

Nous avons développé pendant ce travail de thèse une analyse du comportement magnétique de couches minces épitaxiées de Cr, dans l'objectif de leur insertion comme électrodes actives dans des dispositifs d'électronique de spin, en complément ou remplacement de couches minces ferromagnétiques. Ce travail prospectif visait à fournir les informations pertinentes sur les propriétés de nos couches minces afin d'évaluer leur intérêt dans l'étude de phénomènes impliquant le transport d'électrons polarisés à travers une barrière tunnel. Afin de répondre à cette problématique, notre étude s'est articulée en trois grands axes : le premier axe vise à obtenir un contrôle pointu des propriétés volumiques des couches, le second à caractériser leurs propriétés de surface et d'interface, et le dernier tente de déterminer les interactions possibles de ces couches au sein d'hétérostructures tunnel. Nous allons à présent réaliser un bilan des résultats obtenus sur ces trois thématiques au cours de cette thèse.

Dans la première partie, nous avons tout d'abord démontré notre maîtrise de la croissance de couches minces de Cr(001) qui permet d'obtenir des propriétés bien contrôlées et reproductibles. Nos couches minces recuites à haute température présentent des contraintes assez faibles, et des qualités cristallines et électriques plutôt élevées pour des couches minces. La structure magnétique de ces films, très sensible aux contraintes et aux défauts dans le Cr, est de manière reproductible une onde de densité incommensurable se propageant dans la direction normale à la surface.

Afin de comprendre la raison de l'obtention systématique de cette phase, nous avons étudié l'influence des conditions de croissance (en particulier de l'étape clé de recuit des couches après croissance). Nous avons ainsi montré que la température de recuit, en plus d'améliorer la qualité structurale et électrique du film, dicte le signe et l'amplitude de la distorsion tétragonale de la maille cristalline du Cr. Cette distorsion favorise l'émergence de phases magnétiques dont l'anisotropie est en accord avec la contrainte interne : onde de densité incommensurable se propageant hors plan pour les hautes températures de recuit, préférentiellement dans le plan pour les températures intermédiaires, et phase commensurable de moments orientés hors plan en l'absence de recuit. Il est ainsi possible de choisir la direction de la polarisation, de la modulation, ou le caractère mono- ou multi-domaine d'une couche, ce qui apporte un contrôle du magnétisme qui se rapproche de celui acquis dans les monocristaux volumiques.

Grâce à la possibilité ainsi acquise d'obtenir des échantillons de différentes anisotropies, nous avons montré que la taille finie du système induisait un blocage de la période de l'ODS à basse température pour des couches minces de phase d'ODS se propageant hors plan. Cet effet n'apparaissait pas, de manière logique pour une orientation dans le plan de l'ODS.

Nous avons aussi voulu caractériser l'effet du champ magnétique sur le magnétisme du Cr en couche mince. Nous avons montré qu'à cause de l'importance des contraintes internes, l'application d'un champ magnétique intense était nécessaire pour observer une réorientation (partielle) de la polarisation. Par analyse de l'évolution de la population de domaines magnétiques sous champ, nous avons déduit que les domaines AF du Cr en film mince étaient considérablement plus petits que ceux du Cr volumique, et sans doute nucléés par le réseau de dislocations à l'interface avec le substrat.

Pour enrichir notre maîtrise du magnétisme du Cr en couche mince, nous avons voulu vérifier qu'il était également possible de moduler la période ou la phase magnétique par l'introduction de dopants dans la couche. Nous avons ainsi réussi à obtenir des couches d'alliage

de CrFe à faible taux de Fe (de 1.5 à 4%) dont les frontières du diagramme de phase s'apparentent à celles du matériau volumique pour de faibles contraintes internes dans le film. Par contraste avec le CrFe volumique, nous avons mis en évidence un fort effet d'hystérèse thermique de la résistivité, provenant de l'influence de l'histoire thermique sur la phase présente pour des couches au dopage proche du point triple du diagramme de phase du CrFe.

Afin de compléter cette caractérisation de notre système, nous nous sommes intéressés aux propriétés de surface de Cr(001) et d'interface de Cr/MgO(001), susceptibles d'expliquer des phénomènes propres au Cr en couches minces.

Tout d'abord, nous avons démontré notre bon contrôle de la pureté chimique et de la qualité structurale des surfaces de Cr(001), ainsi que la possibilité de faire croître des barrières de MgO épitaxiées sur la surface du Cr, et présentant un caractère isolant jusqu'à des épaisseurs très réduites (1.5MC).

Dans un deuxième temps, nous avons examiné la structure de bande de notre matériau par photoémission résolue en angle. Notre étude approfondie de la structure de bande volumique du Cr(001) pour les basses énergies de liaison a montré un bon accord qualitatif avec les calculs de structure de bande, permis de mesurer un gap caractéristique de l'ordre AF et de démontrer ainsi la persistance d'une phase AF près de la surface au-dessus de la température de Néel du volume.

Ces mesures ont également permis de mettre en évidence pour le Cr(001) deux états de surface à basse énergie de liaison, dont nous avons déterminé la dispersion dans le plan ainsi que la symétrie. Nous avons établi que ces états subsistent avec les mêmes propriétés à une interface Cr/MgO(001) et peuvent être résonnants avec les états volumiques du Cr. En outre, nous avons interprété les dispersions volumiques spécifiques observées lorsque le Cr est recouvert de MgO comme le signe de la pénétration d'états électroniques du Cr dans la couche de MgO. Ces états situés dans le gap du MgO sont évanescents, et s'atténuent donc rapidement en s'éloignant de l'interface Cr/MgO.

L'un des états de surface et d'interface mis en évidence par l'étude précédente est un état polarisé caractéristique de la présence d'une aimantation à la surface du Cr(001) (et à l'interface Cr/MgO). Nous avons donc voulu apporter une preuve directe de la présence de cette aimantation, grâce à l'étude par réflectivité de neutrons polarisés d'un superréseau [Cr/MgO]<sub>5</sub>. Nous avons effectivement détecté une faible asymétrie de spin caractéristique d'une aimantation non compensée aux interfaces Cr/MgO, d'environ  $0.02\mu_B$  en moyenne sur les 7 derniers plans. Nous en avons conclu que la surface du Cr(001), qui présente les mêmes caractéristiques de son état polarisé que l'interface Cr/MgO, doit posséder également une faible aimantation, en désaccord avec les fortes valeurs prévues théoriquement.

Ces caractérisations fines ont trouvé un aboutissement dans l'introduction de notre système modèle Cr/MgO au sein d'hétérostructures présentant un intérêt pour le domaine de l'électronique de spin. L'une des questions qui se posait était la généralisation du phénomène de couplage tunnel mis en évidence dans les tricouches Fe/MgO/Fe à d'autres systèmes, et notamment au cas d'électrodes antiferromagnétiques.

Nous avons procédé à une analyse structurale et magnétique d'hétérostructures Cr/MgO/Cr épitaxiées. L'ensemble des propriétés du système peut être parfaitement compris grâce à la connaissance acquise sur le rôle des contraintes dans le magnétisme du Cr, lorsque la barrière de MgO est épaisse. Néanmoins, pour des barrières fines (4-5MC), une modification des propriétés magnétiques intervient à basse température, dont nous ne pouvons pas

rendre compte par les propriétés volumiques des couches de Cr indépendantes. L'apparition de nouvelles phases magnétiques de plus grande période de modulation est caractéristique d'une forte perturbation électronique. Elle peut selon nous être attribuée à l'existence d'un couplage magnétique entre les couches (de propriétés magnétiques différentes) à travers la barrière tunnel, qui stabilise les phases magnétiques supplémentaires aux interfaces.

Nous avons recherché des indices d'effets similaires dans des hétérostructures mixtes Cr/MgO/Fe. Nos caractérisations magnétiques ont mis en évidence des signatures typiques de couplage (telles qu'observées dans les systèmes Fe/MgO/Fe et Cr/Fe), dont un décalage d'échange négatif qui se développe à basse température, lorsque le MgO est de très faible épaisseur (1.5-2.4MC). Le couplage d'échange tunnel pourrait donc être généralisé aux hétérostructures Cr/MgO/FM.

Nous avons donc ainsi accompli les premiers pas vers l'inclusion de couches AF de Cr comme composants actifs dans des jonctions tunnel magnétiques, par la mise en évidence d'un couplage par transport d'électrons polarisés à travers la barrière dans des hétérostructures magnétiques.

## Perspectives

Plusieurs pistes peuvent être considérées pour développer ce travail prospectif déjà initié sur les couches minces de Cr. Une partie d'entre elles concerne la poursuite d'une meilleure maîtrise des propriétés volumiques des couches. Une seconde piste tend vers un contrôle de l'ordre magnétique à l'interface. Enfin la troisième s'attacherait au développement de dispositifs à base de couches minces de Cr et à une meilleure compréhension du mécanisme de couplage.

Dans la perspective d'une étude plus fondamentale des propriétés du Cr, il pourrait être opportun de pousser plus avant la caractérisation des effets de dopage et notamment pour des dopages proches du point tricritique. Pour le CrFe où les effets magnétoélastiques semblent à l'origine des spécificités du diagramme de phases (présence d'une phase réentrante), l'analyse dans des couches minces des effets conjugués du dopage et de contraintes contrôlées (par la croissance), bien que sans doute complexe, pourrait aider à une meilleure compréhension des propriétés de l'alliage (volumique).

Une autre thématique vise à franchir l'étape suivante en terme de miniaturisation du système, par l'étude de nanopiliers de Cr dont non seulement l'épaisseur mais également les dimensions latérales seraient nanométriques (50-500 nm). Afin de rendre possible une caractérisation magnétique par diffraction de neutrons, ces nanopiliers seraient étudiés sous forme de réseau, obtenu par nanostructuration. Une caractérisation précise par rayons X des contraintes, en vue de les limiter, serait nécessaire. Des effets de taille finie (quantification de l'ODS) pourraient ainsi être observés aussi bien dans l'épaisseur que dans les directions latérales des échantillons. Si la période varie de manière quantifiée, des mesures de résistance électrique seraient en mesure d'en apporter une preuve indirecte [82].

Le développement de l'antiferromagnétisme technique dans les films minces de Cr (par ingénierie des contraintes) pourrait former tout un volet de recherche très utile. Nous avons mentionné quelques pistes dans notre manuscrit (sections 10.4, 11.2.1 et 11.1.2). Pour permettre un retournement plus facile des domaines de polarisation sous l'action d'un stimulus extérieur (champ magnétique, champ électrique?), il serait en effet important de diminuer le taux de défauts dans les films pour augmenter la taille des domaines AF. Alternativement,

l'introduction d'une anisotropie dans le plan (substrat à marches atomiques bien définies dans une direction) pourrait fournir des couches d'anisotropie magnétique bien définie et marquée dans une direction préférentielle.

Nous avons fourni dans la partie IV des éléments sur la structure électronique en surface, que nous avons pu comparer avec des calculs théoriques sur le Cr(001). Nous avons également caractérisé magnétiquement et électroniquement l'interface Cr/MgO. Pour celle-ci, il n'existe pas à ce jour d'étude théorique examinant les états d'interface du Cr/MgO ni le transport d'états électroniques du Cr à travers la barrière de MgO, comme cela a été fait pour le système Fe/MgO [9]. Une telle étude pourrait s'avérer fort utile, d'une part pour une confrontation avec nos données expérimentales, et d'autre part pour la prédiction d'effets électroniques spécifiques au Cr dans des hétérostructures à base de Cr/MgO.

Un développement très prochain concerne l'étude de l'introduction contrôlée d'O à l'interface Cr/MgO et de son influence sur l'aimantation non compensée du Cr (expérience acceptée sur ASTERIX au LANSCE). Un intérêt de cette étude est de clarifier l'effet de l'oxygène sur la surface Cr(001), effet qui est actuellement controversé (comme nous l'avons montré dans la section 13.2.3). D'autre part, il a été montré que l'adsorption d'oxygène à l'interface Fe/MgO augmente très fortement le couplage d'échange dans ce système Fe/MgO/Fe [188] sans que la cause n'en soit encore très claire. Il sera donc instructif d'examiner si c'est également le cas pour le système Cr/O/MgO, et pour cela, d'en analyser dans un premier temps les propriétés magnétiques.

Dans cette thèse, nous n'avons fait qu'initier l'étude d'hétérostructures à base de Cr, et de nombreux développements dans ce domaine sont donc possibles. Dans la recherche de couplage dans des systèmes Cr/MgO/X (avec X=Cr ou FM), il serait intéressant d'explorer l'influence de l'anisotropie des couches de Cr sur l'interaction magnétique observée. Cela pourrait aider à une meilleure compréhension du mécanisme à l'origine dans ce couplage magnétique.

Dans le but de contrôler *in-situ* la phase magnétique du Cr en films minces, nous avons commencé à nous intéresser aux effets d'un champ électrique appliqué au Cr dans une jonction Cr/MgO/NM dont la barrière de MgO épaisse permet d'accumuler des charges à l'interface Cr/MgO. En modifiant la concentration électronique du Cr au niveau de l'interface sous l'effet du champ électrique, une transition vers une phase commensurable devrait être induite dans le film. Afin de rendre le magnétisme du Cr plus sensible à l'introduction d'une faible quantité de charges additionnelles, nous avons utilisé des alliages de CrFe au dopage proche de son point triple. Pour l'instant, il n'a pas été possible d'appliquer un champ électrique suffisant pour observer un effet discernable, mais ces expériences restent d'actualité, en améliorant la tenue de la barrière en tension.

Enfin, l'objectif final de nos travaux ayant été de caractériser les couches minces de Cr dans le but de leur insertion dans des dispositifs de spintronique (section 17.3.3) la prochaine étape sera la fabrication de jonctions tunnel magnétiques à base de Cr. Des mesures de magnéto-résistance permettraient entre autres de détecter une possible signature du moment d'interface du Cr. Une forte magnéto-résistance a d'ailleurs été prévue pour le système Cr/vide/Fe [166]. La configuration d'équilibre du système Cr/MgO/Fe ayant été déterminée par notre étude (ainsi que le couplage associé), l'étape ultime est de mesurer l'effet de l'injection d'un courant polarisé dans des nanopiliers (tels que décrits précédemment) d'hétérostructures Cr/MgO/Fe, afin d'examiner un possible effet de couple de transfert de spin, propre aux AF (tel que décrit dans la section 17.3.3).



# Bibliographie

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2472, 1988. vii, 26, 213
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, 39 :4828–4830, Mar 1989. vii, 26, 213
- [3] J. S. Moodera, Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong, and R. Meservey. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :3273–3276, Apr 1995. vii
- [4] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. 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. *Applied Physics Letters*, 93(8) :082508, 2008. vii
- [5] H. V. Gomonay and V. M. Loktev. Spin transfer and current-induced switching in antiferromagnets. *Phys. Rev. B*, 81 :144427, Apr 2010. viii, 193, 194
- [6] A. S. Núñez, R. A. Duine, Paul Haney, and A. H. MacDonald. Theory of spin torques and giant magnetoresistance in antiferromagnetic metals. *Phys. Rev. B*, 73 :214426, Jun 2006. 193
- [7] Z. Wei, A. Sharma, A. S. Nunez, P. M. Haney, R. A. Duine, J. Bass, A. H. MacDonald, and M. Tsoi. Changing exchange bias in spin valves with an electric current. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :116603, Mar 2007. viii, 194
- [8] Eric Fawcett. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium. *Rev. Mod. Phys.*, 60(1) :209–283, Jan 1988. viii, 2, 10, 43, 69, 78
- [9] 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(5) :054416, Jan 2001. viii, 145, 146, 147, 169, 188, 229
- [10] 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(10) :107206, Aug 2002. ix, 182, 189, 190, 208, 211, 215

- [11] H. Zabel. Magnetism of chromium at surfaces, at interfaces and in thin films. *J. Phys. : Condens. Matt.*, 11(48) :9303–9346, DEC 6 1999. 3, 20, 21, 25, 26, 29
- [12] C. G. Windsor. Interband contributions to generalized spin susceptibility of chromium. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 2(4) :742–&, 1972. 3, 4
- [13] L. F. Mattheiss. Fermi surface in tungsten. *Phys. Rev.*, 139 :A1893–A1904, Sep 1965. 4
- [14] D. G. Laurent, J. Callaway, J. L. Fry, and N. E. Brener. Band structure, Fermi surface, Compton profile, and optical conductivity of paramagnetic chromium. *Phys. Rev. B*, 23 :4977–4987, May 1981. 4, 74, 79, 80, 82
- [15] W. M. Lomer. Electronic structure of chromium group metals. *Proc. Phys. Soc.*, 80 :489–496, 1962. 4, 75
- [16] S. A. Werner, A. Arrott, and H. Kendrick. Temperature and magnetic-field dependence of the antiferromagnetism in pure chromium. *Phys. Rev.*, 155(2) :528–539, Mar 1967. 5, 6, 7, 10, 12, 13, 15, 16, 72, 73, 91, 93
- [17] Doon Gibbs, K. M. Mohanty, and Jakob Bohr. High-resolution x-ray-scattering study of charge-density-wave modulation in chromium. *Phys. Rev. B*, 37 :562–564, Jan 1988. 5, 8
- [18] D. W. Ruesink, J. M. Perz, and I. M. Templeton. Pressure-induced "hardening" of  $q$ -vector locking in chromium. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :734–736, Sep 1980. 5, 13
- [19] E. W. Fenton. Domains in the spin-density-wave phases of chromium. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :736–739, Sep 1980. 5, 17, 18, 91
- [20] D. Gibbs, J. Bohr, J. D. Axe, D. E. Moncton, and K. L. D'Amico. Magnetic structure of erbium. *Phys. Rev. B*, 34 :8182–8185, Dec 1986. 7
- [21] Y. Tsunoda, Y. Nakai, and N. Kunitomi. Phase relation between SDW and strain wave in chromium. *Sol. Stat. Comm.*, 16(4) :443 – 445, 1975. 8
- [22] M. O. Steinitz, L. H. Schwartz, J. A. Marcus, E. Fawcett, and W. A. Reed. Lattice anisotropy in antiferromagnetic chromium. *J. Appl. Phys.*, 41(3) :1231–1232, 1970. 9
- [23] W. B. Cowan. Strain and the spin-flip transition in chromium : Landau theory. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 8(3) :423, 1978. 9
- [24] A. Arrott, S. A. Werner, and H. Kendrick. First-order magnetic phase change in chromium at 38.5°C. *Phys. Rev. Lett.*, 14 :1022–1024, Jun 1965. 10, 12
- [25] M. Ando and S. Hosoya. Size and behavior of antiferromagnetic domains in Cr directly observed with x-ray and neutron topography. *J. Appl. Phys.*, 49(12) :6045–6051, 1978. 11, 12, 17
- [26] M. Ando and S. Hosoya. Q-switch and polarization domains in antiferromagnetic chromium observed with neutron-diffraction topography. *Phys. Rev. Lett.*, 29 :281–285, Jul 1972. 10, 17

- [27] P. G. Evans, E. D. Isaacs, G. Aeppli, Z. Cai, and B. Lai. X-ray microdiffraction images of antiferromagnetic domain evolution in chromium. *Science*, 295(5557) :1042–1045, 2002. 10, 11, 17, 50
- [28] O. G. Shpyrko, E. D. Isaacs, J. M. Logan, Yejun Feng, G. Aeppli, R. Jaramillo, H. C. Kim, T. F. Rosenbaum, P. Zschack, M. Sprung, S. Narayanan, and A. R. Sandy. Direct measurement of antiferromagnetic domain fluctuations. *Nature*, 447(7140) :68–71, May 3 2007. 10, 17, 18, 19
- [29] K.-F. Braun, S. Fölsch, G. Meyer, and K.-H. Rieder. Observation of charge-density wave domains on the Cr(110) surface by low-temperature scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :3500–3503, Oct 2000. 10, 17, 28
- [30] R. Ravlic, M. Bode, A. Kubetzka, and R. Wiesendanger. Correlation of dislocation and domain structure of Cr(001) investigated by spin-polarized scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 67 :174411, May 2003. 10, 16, 17, 18, 25
- [31] T. J. Bastow and R. Street. Magnetic structures of field-cooled and stress-cooled chromium. *Phys. Rev.*, 141 :510–516, Jan 1966. 12, 13
- [32] S. A. Werner, A. Arrott, and M. Atoji. Effects of pressure and a magnetic field on chromium studied by neutron diffraction. *J. Appl. Phys.*, 39(2) :671–673, 1968. 12, 13, 91, 92, 93, 94
- [33] E. Fawcett, D. Feder, W.C. Muir, and C. Vettier. The effect of uniaxial compressive stress on the Neel transition in chromium. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 14(5) :1261–1266, 1984. 13, 21, 68, 69
- [34] T. Mitsui and C. T. Tomizuka. Effect of hydrostatic pressure on the Néel temperature in chromium. *Phys. Rev.*, 137 :A564–A565, Jan 1965. 13
- [35] M. O. Steinitz, E. Fawcett, C. E. Burleson, J. A. Schaefer, L. O. Frishman, and J. A. Marcus. Orthorhombic anisotropy of magnetic susceptibility in antiferromagnetic chromium. *Phys. Rev. B*, 5(9) :3675–3678, May 1972. 13, 14, 16, 91, 92, 93, 97
- [36] M. O. Steinitz, D. A. H. Pink, and D. A. Tindall. Thermally excited domains in antiferromagnetic chromium. *Phys. Rev. B*, 15 :4341–4343, May 1977. 13, 15, 16, 91, 92
- [37] Z. Barak and M. B. Walker. Effect of uniaxial stress on the first-order Neel transition in chromium. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 12(3) :483, 1982. 14, 15, 96
- [38] M. B. Walker. Phenomenological theory of the spin-density-wave state of chromium. *Phys. Rev. B*, 22(3) :1338–1347, Aug 1980. 14, 15, 92, 96
- [39] D. A. Pink and M. O. Steinitz. Domain domain interactions and internal strains in chromium. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 18(4) :789–795, APR 1988. 15, 16, 93, 96
- [40] R. P. Michel, N. E. Israeloff, M. B. Weissman, J. A. Dura, and C. P. Flynn. Electrical-noise measurements on chromium films. *Phys. Rev. B*, 44 :7413–7425, Oct 1991. 16, 17, 19, 92

- [41] S. A. Werner, A. Arrott, and M. Atoji. Spin directions in pure chromium. *J. Appl. Phys.*, 40(3) :1447–1449, 1969. 16, 91, 94
- [42] N. E. Israeloff, M. B. Weissman, G. A. Garfunkel, D. J. Van Harlingen, J. H. Scofield, and A. J. Lucero.  $\frac{1}{f}$  noise in Cr films from spin-density-wave polarization rotation. *Phys. Rev. Lett.*, 60 :152–155, Jan 1988. 16, 17, 19
- [43] R. Jaramillo, T. F. Rosenbaum, E. D. Isaacs, O. G. Shpyrko, P. G. Evans, G. Aeppli, and Z. Cai. Microscopic and macroscopic signatures of antiferromagnetic domain walls. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :117206, Mar 2007. 17
- [44] C. R. Fincher, G. Shirane, and S. A. Werner. Magnetic excitations of the incommensurate spin-density wave in chromium metal. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :1441–1444, Nov 1979. 19
- [45] J. Mattson, B. Brumitt, M.B. Brodsky, and J.B. Ketterson. Magnetotransport studies of epitaxial Cr thin films. *J. Appl. Phys.*, 67(9, Part 2A) :4889–4891, May 1 1990. 21, 24, 67, 68, 101
- [46] J. E. Mattson, S. D. Bader, M. B. Brodsky, and J. B. Ketterson. Enhanced magnetoresistance below the spin-flip transition of Cr(001) thin films. *J. Magn. Magn. Mat.*, 109(2-3) :179 – 184, 1992. 21, 43, 65, 68, 70, 101
- [47] P. Sonntag, P. Bödeker, A. Schreyer, H. Zabel, K. Hamacher, and H. Kaiser. Magnetic phase diagram for spin-density waves in thin epitaxial Cr(001) films. *J. Magn. Magn. Mat.*, 183(1-2) :5 – 18, 1998. 21, 22, 25, 28, 29, 43, 65, 66
- [48] E. Kravtsov, A. Nefedov, H. Zabel, R. Brucas, B. Hjorvarsson, A. Hoser, and G. J. McIntyre. Reorientation of spin-density waves in Cr films induced by proximity effect of vanadium. *J. Phys. : Condens. Matt.*, 17(21) :3143–3152, 2005. 21, 24, 25, 29, 65, 66, 72, 210
- [49] H. Fritzsche. Antiferromagnetic structure of thin Cr(110) films in large magnetic fields. *J. Magn. Magn. Mat.*, 302(1) :160 – 164, 2006. 21, 98
- [50] Eli Rotenberg, B. K. Freelon, H. Koh, A. Bostwick, K. Rossnagel, A. Schmid, and S. D. Kevan. Electron states and the spin density wave phase diagram in Cr(110) films. *New J. Phys.*, 7 :114, 2005. 21, 29, 78, 86
- [51] R. S. Fishman. Spin-density waves in Fe/Cr trilayers and multilayers. *J. Phys. : Condens. Matt.*, 13(13) :R235, 2001. 21, 26, 28
- [52] P. Bödeker, A. Schreyer, Zabel, and H. Spin-density waves and reorientation effects in thin epitaxial Cr films covered with ferromagnetic and paramagnetic layers. *Phys. Rev. B*, 59(14) :9408–9431, Apr 1999. 21, 27, 28
- [53] K. Mibu, M. Takeda, J. Suzuki, A. Nakanishi, T. Kobayashi, Y. Endoh, and T. Shinjo. Discrete change of spin-density-wave modulation in Cr(100)/Sn multilayers as a function of Cr layer thickness. *Phys. Rev. Lett.*, 89(28) :287202, Dec 2002. 21, 25, 29, 30

- [54] E. Kunnen, S. Mangin, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, A. Vantomme, A. Hoser, and K. Temst. Influence of strain on the anti-ferromagnetic ordering in epitaxial Cr(001) films on MgO. *Thin Solid Films*, 414(2) :262 – 269, 2002. 21, 22, 23, 24, 65, 67
- [55] Z. Boekelheide, E. Helgren, and F. Hellman. Spin-density wave in polycrystalline Cr films from infrared reflectivity. *Phys. Rev. B*, 76 :224429, Dec 2007. 22, 24, 43, 102
- [56] Chihshun Lu and Alvin A. Milgram. Effect of stress on the Hall coefficient of chromium films. *J. Appl. Phys.*, 38(5) :2038–2041, 1967. 21, 24
- [57] J. A. J. Lourens, S. Arajs, H. F. Helbig, L. Cheriet, and El-Sayed A. Mehanna. The electrical resistance of Cr films. *J. Appl. Phys.*, 63(8) :4282–4284, 1988. 21, 24
- [58] G. E. Bacon and N. Cowlam. Magnetic studies of annealed and alloyed chromium by neutron diffraction. *J. Phys. C : Sol. Stat. Phys.*, 2(2) :238, 1969. 21, 23
- [59] M. J. Marcinkowski and H. A. Lipsitt. Electrical resistivity of chromium in the vicinity of the néel temperature. *J. Appl. Phys.*, 32(7) :1238–1240, 1961. 21, 95, 97
- [60] E. Kunnen, K. Temst, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, S. Mangin, A. Vantomme, and A. Hoser. The magnetic structure of epitaxial Cr films on MgO. *Phys. B : Cond. Matt.*, 276-278 :738 – 739, 2000. 22, 23, 98
- [61] T. M. Rice. Band-structure effects in itinerant antiferromagnetism. *Phys. Rev. B*, 2(9) :3619–3630, Nov 1970. 22
- [62] P. Sonntag, P. Bödeker, T. Thurston, and H. Zabel. Charge-density waves and strain waves in thin epitaxial Cr(001) films on Nb. *Phys. Rev. B*, 52(10) :7363–7368, Sep 1995. 22
- [63] D. Aernout, M. Rots, and J. Meersschaut. Influence of strain on the magnetic properties of thin Cr(001) films. *Phys. Rev. B*, 77 :174413, May 2008. 24, 65
- [64] M. Kleiber, M. Bode, R. Ravlić, and R. Wiesendanger. Topology-induced spin frustrations at the Cr(001) surface studied by spin-polarized scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 85(21) :4606–4609, Nov 2000. 25, 141, 145
- [65] Eric E. Fullerton, J. L. Robertson, A. R. E. Prinsloo, H. L. Alberts, and S. D. Bader. Hysteretic spin-density-wave ordering in confined geometries. *Phys. Rev. Lett.*, 91(23) :237201, Dec 2003. 25, 29, 30, 121
- [66] E. Kravtsov, R. Brucas, B. Hjörvarsson, A. Hoser, A. Liebig, G. J. McIntyre, M. A. Milyaev, A. Nefedov, L. Paolasini, F. Radu, A. Remhof, V. V. Ustinov, F. Yakhov, and H. Zabel. Onset of spin-density-wave antiferromagnetism in Cr/V multilayers. *Phys. Rev. B*, 76(2) :024421, Jul 2007. 25, 28
- [67] E. Kravtsov, A. Nefedov, G. Nowak, K. Zhernenkov, H. Zabel, B. Hjörvarsson, A. Liebig, A. Hoser, G. J. McIntyre, L. Paolasini, and A. Remhof. Fine-tuning of the spin-density-wave state in Cr/V heterostructures via hydrogen uptake. *J. Phys. : Condens. Matt.*, 21(33) :336004, Aug 19 2009. 25, 192, 209

- [68] Eli Rotenberg, Oleg Krupin, and S. D. Kevan. Surface states and spin density wave periodicity in Cr(110) films. *New J. Phys.*, 10 :023003, 2008. 26, 78, 192, 209
- [69] O. Krupin, Eli Rotenberg, and S. D. Kevan. Controlling the magnetic ground state in  $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x$  films. *Phys. Rev. Lett.*, 99(14) :147208, Oct 2007. 26, 78, 86, 121
- [70] V. M. Uzdin, H. Zabel, A. Remhof, and B. Hjörvarsson. Transition from spin-density-wave to layered antiferromagnetic state induced by hydrogen as a test for the origin of spin-density waves in chromium. *Phys. Rev. B*, 80(17) :174418, Nov 2009. 26
- [71] J. Unguris, R. J. Celotta, and D. T. Pierce. Magnetism in Cr thin films on Fe(100). *Phys. Rev. Lett.*, 69(7) :1125–1128, Aug 1992. 26, 213
- [72] T. Schmitte, A. Schreyer, V. Leiner, R. Siebrecht, K. Theis-Bröhl, and H. Zabel. Proximity effect in exchange-coupled Fe/Cr(001) superlattices. *Europhys. Lett.*, 48(6) :692, 1999. 26
- [73] Eric E. Fullerton, S. D. Bader, and J. L. Robertson. Spin-density-wave antiferromagnetism of Cr in Fe/Cr(001) superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 77(7) :1382–1385, Aug 1996. 26, 28, 29
- [74] Zhu-Pei Shi and R. S. Fishman. Interplay between spin-density wave and proximity magnetic layers. *Phys. Rev. Lett.*, 78(7) :1351–1354, Feb 1997. 27, 28
- [75] K. Hirai. Spin-density wave in Fe/Cr superlattices : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 59 :R6612–R6615, Mar 1999.
- [76] K. Hirai. Spontaneous spin-density-wave order in Cr superlattices. *Phys. Rev. B*, 66 :132406, Oct 2002. 27
- [77] Eric E. Fullerton, K. T. Riggs, C. H. Sowers, S. D. Bader, and A. Berger. Suppression of biquadratic coupling in Fe/Cr(001) superlattices below the Néel transition of Cr. *Phys. Rev. Lett.*, 75(2) :330–333, Jul 1995. 27
- [78] J. Meersschant, C. L’abbé, M. Rots, and S. D. Bader. Origin of biquadratic coupling in Fe/Cr(100) superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :107201, Aug 2001. 28
- [79] A. Schreyer, C. F. Majkrzak, Th. Zeidler, T. Schmitte, P. Bödeker, K. Theis-Bröhl, A. Abromeit, J. A. Dura, and T. Watanabe. Magnetic structure of Cr in exchange coupled Fe/Cr(001) superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 79(24) :4914–4917, Dec 1997. 28, 187
- [80] J. P. Hill, G. Helgesen, and Doon Gibbs. X-ray-scattering study of charge- and spin-density waves in chromium. *Phys. Rev. B*, 51(16) :10336–10344, Apr 1995. 28, 174
- [81] E. Osquiguil, E. E. Kaul, L. Tosi, and C. A. Balseiro. Effects of spin density wave quantization on the electrical transport in epitaxial Cr thin films. *Phys. Rev. B*, 85 :104410, Mar 2012. 30, 73, 111
- [82] Ravi K. Kumamuru and Yeong-Ah Soh. Electrical effects of spin density wave quantization and magnetic domain walls in chromium. *Nature*, 452(7189) :859–863, April 2008. 30, 68, 73, 101, 228

- [83] I. S. Williams and R. Street. Investigation of thermal hysteresis near the Neel transition in chromium. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 10(11) :2551, 1980. 30
- [84] S. Andrieu and P. Müller. *Les surfaces solides : concepts et méthodes*. EDP Sciences, savoirs actuels edition, 2005. 34, 36, 150
- [85] M. Sicot. *Des interfaces réelles métal/MgO(001) au transport dans les jonctions tunnel épitaxiées*. PhD thesis, Université Henri Poincaré , Nancy I, 2005. 35, 62
- [86] F. Greullet. *Les jonctions tunnel magnétiques épitaxiées à base de MgO(001) : de l'étude statique et dynamique à l'injection de spin dépendant des symétries*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2009. 35
- [87] M.-A. Leroy. Investigations on the coupling of magnetic thin films through an insulator : study of Cr/MgO/Cr multilayers. Master's thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2010. 34, 42, 45
- [88] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas. Quantitative measurement of displacement and strain fields from hrem micrographs. *Ultramicroscopy*, 74 :131–146, 1998. 40
- [89] A. M. Bataille, V. Auvray, C. Gatel, and A. Gukasov. Contrast enhancement of data measured with area detectors : a way to generalize the use of neutron diffraction for thin-film studies. *J. Appl. Cryst.*, 46(3) :726–735, 2013. 45, 47
- [90] Tapan Chatterji. *Neutron scattering from Magnetic materials*, volume Magnetic structures. Elsevier, 2006. 45
- [91] V.L.R. Jacques, D. Le Bolloc'h, and S. Ravy. Density wave defects in chromium probed by coherent X-rays. *Phys. B : Cond. Mat.*, 404(3-4) :573 – 575, 2009. 50
- [92] L. E. Klebanoff, R. H. Victora, L. M. Falicov, and D. A. Shirley. Experimental and theoretical investigations of Cr(001) surface electronic structure. *Phys. Rev. B*, 32(4) :1997–2005, Aug 1985. 54, 77, 78, 83, 137, 142, 144, 163
- [93] A. Damascelli. Probing the electronic structure of complex systems by ARPES. *Phys. Script.*, T109 :61–74, 2004. 55
- [94] F. Reinert and S. Hüfner. Photoemission spectroscopy - from early days to recent applications. *New J. Phys.*, 7(1) :97, 2005. 55
- [95] J. Hermanson. Final-state symmetry and polarization effects in angle-resolved photoemission spectroscopy. *Sol. Stat. Comm.*, 22 :9–11, 1977. 55, 56
- [96] W. Eberhardt and F. J. Himpsel. Dipole selection rules for optical transitions in the fcc and bcc lattices. *Phys. Rev. B*, 21 :5572–5576, Jun 1980. 55, 56
- [97] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range. *Surface and Interface Analysis*, 43(3) :689–713, 2011. 56
- [98] M.-A. Leroy, A. M. Bataille, F. Bertran, P. Le Fèvre, A. Taleb-Ibrahimi, and S. Andrieu. Electronic structure of the Cr(001) surface and Cr/MgO interface. *Phys. Rev. B*, 88 :205134, Nov 2013. 58, 74

- [99] P. Sonntag, W. Donner, N. Metoki, and H. Zabel. Growth and x-ray characterization of thin epitaxial Cr(110) films on Nb(110). *Phys. Rev. B*, 49 :2869–2874, Jan 1994. 66
- [100] A. J. Arko, J. A. Marcus, and W. A. Reed. High-field galvanomagnetic effects in antiferromagnetic chromium. *Phys. Rev.*, 176 :671–683, Dec 1968. 68, 69, 70, 101
- [101] C. I. Symeonides and C. N. Koumelis. Transverse magnetoresistance of chromium in temperature range 15–80°C. *Act. Crys. A*, 33(Sep 1) :767–770, 1977. 69, 70
- [102] Sigurds Arajs and G. R. Dunmyre. Electrical resistivity and transverse electrical magnetoresistivity of chromium. *J. Appl. Phys.*, 36(11) :3555–3559, 1965. 70
- [103] R. Hafner, D. Spisák, R. Lorenz, and J. Hafner. Magnetic ground state of Cr in density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 65 :184432, May 2002. 74
- [104] S Cottenier, B De Vries, J Meersschaut, and M Rots. What density-functional theory can tell us about the spin-density wave in Cr. *J. Phys. Cond. Matt.*, 14(12) :3275–3283, 2002. 74
- [105] 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(16) :165201, 2007. 74, 164, 190, 208
- [106] S Asano and Yamashita J. Band theory of antiferromagnetic chromium. *J. Phys. Soc. Jap.*, 23(4) :714–&, 1967. 74, 75, 76, 77
- [107] H.L. Skriver. The electronic structure of antiferromagnetic chromium. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 11(1) :97–111, 1981. 74, 75, 79, 80, 82
- [108] J. Kübler. Spin-density functional calculations for chromium. *J. Magn. Magn. Mat.*, 20(3) :277 – 284, 1980.
- [109] D. A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the band structure of elemental solids*. Plenum Publishers, 1986.
- [110] P. Habibi, C. Barreateau, and A. Smogunov. Electronic and magnetic structure of the Cr(001) surface. *J. Phys. Cond. Matt.*, 2013. 74, 137, 139, 140, 164, 165
- [111] A. M. Turner, A. W. Donoho, and J. L. Erskine. Experimental bulk electronic properties of ferromagnetic iron. *Phys. Rev. B*, 29 :2986–3000, Mar 1984. 75, 84
- [112] 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(18) :187202, Nov 2007. 75, 166, 192
- [113] R. Matsumoto, A. Fukushima, S. Yakushiji, K. and Nishioka, T. Nagahama, T. Kayayama, Y. Suzuki, K. Ando, and S. Yuasa. Spin-dependent tunneling in epitaxial Fe/Cr/MgO/Fe magnetic tunnel junctions with an ultrathin Cr(001) spacer layer. *Phys. Rev. B*, 79(17) :174436, May 2009. 75, 166



- [114] G. Gewinner, J. C. Peruchetti, A. Jaéglé, and R. Pinchaux. Angle-resolved-photoemission study of the Cr(100) surface. *Phys. Rev. B*, 27 :3358–3365, Mar 1983. 77
- [115] L. I. Johansson, L. G. Petersson, K. F. Berggren, and J. W. Allen. Angle-resolved-photoemission study of the Cr(110) surface and of antiferro- to paramagnetic phase transition. *Phys. Rev. B*, 22 :3294–3301, Oct 1980. 84
- [116] Y. Sakisaka, T. Komeda, M. Onchi, H. Kato, S. Suzuki, K. Edamoto, and Y. Aiura. Angle-resolved photoemission from Cr(110) : Observation of a bulk magnetic phase transition. *Phys. Rev. B*, 38 :1131–1138, Jul 1988. 77, 84
- [117] N. Nakajima, O. Morimoto, H. Kato, and Y. Sakisaka. Angle-resolved photoemission study of the near-surface electronic structure of Cr(001). *Phys. Rev. B*, 67(4) :041402, Jan 2003. 78, 83, 84, 142, 163
- [118] J. Schäfer, Eli Rotenberg, G. Meigs, S. D. Kevan, P. Blaha, and S. Hüfner. Direct spectroscopic observation of the energy gap formation in the spin density wave phase transition at the Cr(110) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :2069–2072, Sep 1999. 78, 86
- [119] N. I. Kulikov and E. T. Kulatov. Self-consistent band structure calculation of chromium : pressure influence. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 12(10) :2291, 1982. 84
- [120] D. A. Pink, M. O. Steinitz, D. J. Stanley, E. Fawcett, and J. Perz. Polarization domain effects on ultrasonic velocity in antiferromagnetic chromium. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 8(5) :961–967, 1978. 91
- [121] R. P. Michel, M. B. Weissman, K. Ritley, J. C. Huang, and C. P. Flynn. Suppression of polarization fluctuations in chromium alloys with commensurate spin-density waves. *Phys. Rev. B*, 47 :3442–3445, Feb 1993. 91
- [122] W. C. Muir, E. Fawcett, and J. M. Perz. Ultrasonic attenuation in the transverse spin density wave phase of chromium. *J. Magn. Magn. Mat.*, 69(1) :113 – 115, 1987. 93
- [123] Y. Le Bouar and J.-C. Tolédano. *Bases physiques de la plasticité des solides*. Département de physique, 2007. 96
- [124] I. S. Williams, E. S. R. Gopal, and R. Street. The specific heat of strained and annealed chromium. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 9(3) :431, 1979. 96
- [125] E. Fawcett, H. L. Alberts, V. Yu. Galkin, D. R. Noakes, and J. V. Yakhmi. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium alloys. *Rev. Mod. Phys.*, 66(1) :25, Jan 1994. 113, 114, 115, 116, 119, 120, 126, 206
- [126] J. Mizuki, Y. Endoh, and Y. Ishikawa. Pressure effects on spin-density wave in Cr rich Cr-Ar, Si, Mn, Fe and Co alloys. *J. Phys. Soc. Jap.*, 51(11) :3497–3503, 1982. 117, 127, 130
- [127] Y. Tsunoda. The commensurate-incommensurate SDW phase boundary of CrFe alloys. *J. Phys : Cond. Matt.*, 6(41) :8513, 1994. 117, 118

- [128] V. Yu. Galkin, P. C. de Camargo, N. Ali, and E. Fawcett. Magnetic phase diagram of the spin-density-wave crfe alloy system from susceptibility measurements. *J. Appl. Phys.*, 81(8) :4207–4208, 1997. 117, 121
- [129] V.Yu Galkin, W.A Ortiz, and R.S Fishman. Local fe moment in commensurate and incommensurate spin-density wave cr matrix. *J. Magn. Magn. Mat.*, 186(1-2) :L1 – L6, 1998. 119
- [130] Kazuo Nakanishi and Tadao Kasuya. Effect of magnetic impurities on itinerant antiferromagnetism. *J. Phys. Soc. Jap.*, 42(3) :833–844, 1977. 120
- [131] Y. Ishikawa, S. Hoshino, and Y. Endoh. Antiferromagnetism in dilute iron chromium alloys. *J. Phys. Soc. Jap.*, 22(5) :1221–1232, 1967. 120
- [132] R. S. Fishman, V. Y. Galkin, and W. A. Ortiz. Susceptibility of dilutely doped CrFe alloys. *J. Phys. Cond. Matt.*, 10(28) :6347–6366, Jul 20 1998. 120
- [133] A. R. E. Prinsloo, H. A. Derrett, H. L. Alberts, and A. M. Venter. Magnetic effects in an itinerant electron antiferromagnetic Cr+1.72 at. % Fe alloy single crystal. *J. Appl. Phys.*, 99(8) :08F706, Apr 15 2006. 121
- [134] A. M. Venter, H. A. Derrett, A. R. Prinsloo, and H. L. Alberts. Neutron-diffraction investigation of the magnetic ordering in Cr+1.9 at% Fe. *Phys. B : Cond. Matt.*, 350(1-3, Supplement) :E71 – E73, 2004. 121
- [135] B. M. Geerken, R. Griessen, G. Benediktsson, H. U. Astrom, and C. van Dijk. On the first-order incommensurate-commensurate phase transition of CrMn single crystals. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 12(8) :1603, 1982. 124
- [136] P. Smit and H. L. Alberts. Electrical resistivity studies on a Cr+0.3 at.crystal. *J. Phys. Cond. Matt.*, 5(35) :6433, 1993. 124
- [137] G. Allan. Surface electronic structure of antiferromagnetic chromium. *Surf. Sci.*, 74(1) :79 – 88, 1978. 136
- [138] G. Allan. Condition for the existence of a permanent magnetic moment near transition-metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 19(9) :4774–4779, May 1979. 136, 137
- [139] C. L. Fu and A. J. Freeman. Surface ferromagnetism of Cr(001). *Phys. Rev. B*, 33(3) :1755, February 1986. 136, 137, 138, 139, 140
- [140] D. R. Grempel. Surface magnetic ordering in chromium. *Phys. Rev. B*, 24(7) :3928, Oct 1981. 137, 138, 175, 176, 179
- [141] R. H. Victora and L. M. Falicov. Calculated electronic structure of chromium surfaces and chromium monolayers on iron. *Phys. Rev. B*, 31(11) :7335, June 1985. 140
- [142] H. Hasegawa. Electronic structures and surface magnetism of Cr(100) at finite temperatures. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 16(10) :1555, 1986. 137, 139, 140
- [143] S. Bluegel, D. Pescia, and P. H. Dederichs. Ferromagnetism versus antiferromagnetism of the Cr(001) surface. *Phys. Rev. B*, 39(2) :1392–1394, Jan 1989. 137, 144

- [144] N. S. Yartseva, S. V. Yartsev, C. Demangeat, V. M. Uzdin, and J. C. Parlebas. Magnetism of Cr surface defects. *J. Mol. Struct.*, 777(1-3) :29 – 33, 2006. 138
- [145] R. Soulairol, Chu-Chun Fu, and C. Barreateau. Magnetic and energetic properties of low-index cr surfaces and fe/cr interfaces : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 84 :155402, Oct 2011. 138
- [146] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, G. Güntherodt, R. J. Gambino, and R. Ruf. Observation of vacuum tunneling of spin-polarized electrons with the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 65 :247–250, Jul 1990. 141
- [147] T. Kawagoe, Y. Suzuki, M. Bode, and K. Koike. Evidence of a topological antiferromagnetic order on ultrathin Cr(001) film surface studied by spin-polarized scanning tunneling spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 93(10) :6575–6577, 2003. 145
- [148] J. Lagoute, S. L. Kawahara, C. Chacon, V. Repain, Y. Girard, and S. Rousset. Spin-polarized scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of chromium on a Cr(001) surface. *J. Phys. Cond. Matt.*, 23(4) :045007, 2011. 141, 145
- [149] C. Rau and S. Eichner. Electron-spin polarization at single-crystalline Cr and Ni surfaces determined with electron-capture spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 47(13) :939–942, Sep 1981. 141
- [150] A. A. Ostroukhov, V. M. Floka, and V. T. Cherepin. Surface magnetic moments and electronic structure of Cr(100), Fe(100), and Ni(100) near the Fermi level. *Surf. Sci.*, 331 - 333, Part B(0) :1388 – 1393, 1995. 141
- [151] M. R. Fitzsimmons, N. W. Hengartner, S. Singh, M. Zhernenkov, F. Y. Bruno, J. Santamaria, A. Brinkman, M. Huijben, H. J. A. Molegraaf, J. de la Venta, and Ivan K. Schuller. Upper limit to magnetism in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :217201, Nov 2011. 142
- [152] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, A. Davies, R. J. Celotta, and M. Weinert. Tunneling spectroscopy of bcc (001) surfaces states. *Phys. Rev. Lett.*, 75(16) :2960–2963, OCT 16 1995. 142, 163, 165, 192
- [153] O. Yu. Kolesnychenko, G. M. M. Heijnen, A. K. Zhuravlev, R. de Kort, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, and H. van Kempen. Surface electronic structure of Cr(001) : Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 72 :085456, Aug 2005. 142, 163
- [154] M. Budke, T. Allmers, M. Donath, and M. Bode. Surface state vs orbital Kondo resonance at Cr(001) : Arguments for a surface state interpretation. *Phys. Rev. B*, 77(23) :233409, Jun 2008. 142, 143, 163
- [155] T. Hänke, M. Bode, S. Krause, L. Berbil-Bautista, and R. Wiesendanger. Temperature-dependent scanning tunneling spectroscopy of Cr(001) : Orbital Kondo resonance versus surface state. *Phys. Rev. B*, 72(8) :085453, Aug 2005. 142, 163
- [156] L. E. Klebanoff, S. W. Robey, G. Liu, and D. A. Shirley. Observation of a surface magnetic phase transition on Cr(100). *Phys. Rev. B*, 30(2) :1048–1051, Jul 1984. 143

- [157] M. Schmid, M. Pinczolits, W. Hebenstreit, and P. Varga. Segregation of impurities on Cr(100) studied by AES and STM. *Surf. Sci.*, 377(1-3) :1023–1027, Apr 20 1997. 144, 145, 150, 160
- [158] Y. Joly, Y. Gauthier, and R. Baudoing. Local environment of nitrogen in a surface nitride : A low-energy electron diffraction study of Cr(100)-(1 × 1)N. *Phys. Rev. B*, 40 :10119–10126, Nov 1989. 144
- [159] H. Oka and K. Sueoka. Spin-polarized scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of c(2 × 2) reconstructed Cr(001) thin film surfaces. *J. Appl. Phys.*, 99(8) :08D302, 2006. 145
- [160] H. Nakajima, S. Pukird, W. Suraban, T. Saitoh, and A. Kakizaki. Reinvestigation of the electronic structure and ferromagnetism of the nonreconstructed Cr(001) 1x1 surface. *Surf. Rev. Lett.*, 9(2) :861–864, Apr 2002. 145
- [161] A. Eichler and J. Hafner. Adsorbate-induced vacancy formation and substrate relaxation on Cr(100). *Phys. Rev. B*, 62(8) :5163–5167, Aug 2000. 145
- [162] P. H. Dederichs, Ph. Mavropoulos, O. Wunnicke, N. Papanikolaou, V. Bellini, R. Zeller, V. Drchal, and J. Kudrnovský. Importance of complex band structure and resonant states for tunneling. *J. Magn. Magn. Mat.*, 240(1-3) :108 – 113, 2002. 145, 146, 147, 188, 223
- [163] J. Mathon and A. Umerski. Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe(001) junction. *Phys. Rev. B*, 63 :220403, May 2001. 145, 146, 147, 188
- [164] Ph. Mavropoulos, N. Papanikolaou, and P. H. Dederichs. Complex band structure and tunneling through ferromagnet /insulator /ferromagnet junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :1088–1091, Jul 2000. 146
- [165] O. Wunnicke, N. Papanikolaou, R. Zeller, P. H. Dederichs, V. Drchal, and J. Kudrnovský. Effects of resonant interface states on tunneling magnetoresistance. *Phys. Rev. B*, 65 :064425, Jan 2002. 147, 223
- [166] J. Enkovaara, D. Wortmann, and S. Blügel. Spin-polarized tunneling between an antiferromagnet and a ferromagnet : First-principles calculations and transport theory. *Phys. Rev. B*, 76 :054437, Aug 2007. 166, 192, 193, 223, 229
- [167] G. Rodary, S. Wedekind, H. Oka, D. Sander, and J. Kirschner. Characterization of tips for spin-polarized scanning tunneling microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 95(15) :152513, 2009. 176
- [168] J. C. Slonczewski. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. *Phys. Rev. B*, 39(10) :6995–7002, Apr 1989. 184, 187, 188, 208
- [169] J. C. Slonczewski. Current-driven excitation of magnetic multilayers. *J. Magn. Magn. Mat.*, 159(1-2) :L1–L7, Jun 1996. 186
- [170] J. C. Slonczewski. Overview of interlayer exchange coupling theory. *J. Magn. Magn. Mat.*, 150(1) :13–24, SEP 1995. 187

- [171] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Phys. Lett. A*, 54(3) :225 – 226, 1975. 188
- [172] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions. *Nature Materials*, 3 :868–871, December 2004. 188
- [173] F. Bonell, S. Andrieu, F. Bertran, P. Lefevre, A.T. Ibrahimi, E. Snoeck, C.-V. Tiusan, and F. Montaigne. MgO-based epitaxial magnetic tunnel junctions using Fe-V electrodes. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 45(10) :3467–3471, 2009. 189
- [174] 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(3) :941, 2006. 190
- [175] M. Ye. Zhuravlev, E. Y. Tsymbal, and A. V. Vedyayev. Impurity-assisted interlayer exchange coupling across a tunnel barrier. *Phys. Rev. Lett.*, 94(2) :026806, Jan 2005. 190
- [176] P. M. Haney, D. Waldron, R. A. Duine, A. S. Núñez, H. Guo, and A. H. MacDonald. *Ab initio* giant magnetoresistance and current-induced torques in Cr/Au/Cr multilayers. *Phys. Rev. B*, 75 :174428, May 2007. 193
- [177] S. Urazhdin and N. Anthony. Effect of polarized current on the magnetic state of an antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :046602, Jul 2007. 194
- [178] E Fawcett and H L Alberts. Magnetoelastic anomalies in spin-density-wave Cr alloys. *J. Phys. Cond. Matt.*, 4(3) :613, 1992. 206
- [179] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean. New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.*, 105(3) :904–913, Feb 1957. 211, 212
- [180] J. Nogués and I. K. Schuller. Exchange bias. *J. Magn. Magn. Mat.*, 192(2) :203 – 232, 1999. 211
- [181] A.E. Berkowitz and K. Takano. Exchange anisotropy – a review. *J. Magn. Magn. Mat.*, 200(1-3) :552 – 570, 1999. 211, 212, 213
- [182] D. Mauri, H. C. Siegmann, P. S. Bagus, and E. Kay. Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate. *J. Appl. Phys.*, 62(7) :3047–3049, 1987.
- [183] A. P. Malozemoff. Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces. *Phys. Rev. B*, 35 :3679–3682, Mar 1987.
- [184] N. C. Koon. Calculations of exchange bias in thin films with ferromagnetic/antiferromagnetic interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :4865–4868, Jun 1997. 213
- [185] J. S. Parker, L. Wang, K. A. Steiner, P. A. Crowell, and C Leighton. Exchange bias as a probe of the incommensurate spin-density wave in epitaxial Fe/Cr(001). *Phys. Rev. Lett.*, 97(22) :227206, Dec 2006. 213, 214, 222

- [186] F. Y. Yang and C. L. Chien. Oscillatory exchange bias due to an antiferromagnet with incommensurate spin-density waves. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :147201, Apr 2003. 213, 214, 222
- [187] A. Berger and H. Hopster. Magnetic properties of Fe films on Cr(100). *Phys. Rev. Lett.*, 73(1) :193–196, Jul 1994. 213, 222
- [188] F. 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*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2009. 229

---

## RÉSUMÉ

L'essor du domaine de l'électronique de spin a stimulé l'étude des propriétés de films minces ferromagnétiques utilisés pour la rétention et la lecture de l'information magnétique. Les films minces antiferromagnétiques, bien que mis en exergue par la démonstration de l'effet GMR dans des super-réseaux Fe/Cr, n'ont qu'un rôle auxiliaire dans ces dispositifs. Des études théoriques récentes proposent néanmoins de leur conférer un rôle actif avec des propriétés distinctes et compétitives, en remplacement des films ferromagnétiques. Contrairement aux couches ferromagnétiques, les films antiferromagnétiques ont été l'objet de beaucoup moins de travaux expérimentaux : l'ordre antiferromagnétique ne peut être étudié que par quelques techniques spécifiques, telles que la diffraction de neutrons. Au cours de cette thèse, nous avons examiné un système modèle pour l'électronique de spin, constitué d'une couche mince de chrome (001), archétype de matériau antiferromagnétique itinérant, et d'une couche d'oxyde de magnésium (001), barrière cristalline la plus largement utilisée. Nous avons montré qu'il était possible de contrôler l'anisotropie magnétique et l'ordre magnétique de l'antiferromagnétique grâce à une maîtrise fine des conditions de croissance et grâce au dopage par le Fe. Une étude détaillée par photoémission a permis d'approfondir les preuves du couplage du magnétisme et de la structure électronique du Cr, et en particulier de mettre en évidence des états de surface et d'interface polarisés. Ces résultats ont été complétés par la détermination du moment ferromagnétique d'interface du Cr/MgO (001) par réflectivité de neutrons. Enfin, en tirant parti de ce socle de connaissance, nous avons pu comprendre et interpréter le magnétisme caractéristique d'hétérostructures de Cr comportant une barrière cristalline fine de MgO, comme la signature d'un couplage tunnel intercouche.

---

## ABSTRACT

The development of spintronics has stimulated the study of ferromagnetic thin films, used for magnetic data recording and reading. Although the GMR effect has been demonstrated in Fe/Cr superlattices, antiferromagnetic thin films only play an auxiliary role for these devices. Recent theoretic studies however proposed they could play a more active role, replacing ferromagnetic thin films, with competitive and distinct properties. Contrary to ferromagnetic layers, antiferromagnetic thin films have been much less experimentally examined because specific techniques (like neutron diffraction) are needed to that purpose, beyond usual characterization means. During this thesis work, we examined a model system for spintronics consisting in a thin film of chromium (001), an archetypal itinerant antiferromagnet, and a (001) magnesium oxide layer, widely used as a crystalline tunnel barrier in spintronic devices. We have demonstrated the possibility to control the magnetic anisotropy and the magnetic order of the antiferromagnet by mastering the growth conditions, and by doping Cr with Fe. Thanks to a detailed photoemission study, we have extended proofs of the interplay between magnetism and electronic structure in Cr, and in particular, we have evidenced surface and interface polarized states. By completing these results with neutron reflectivity experiments, we determined the magnitude of the ferromagnetic moments at the Cr/MgO(001) interface. Finally, by exploiting this gathered amount of knowledge, we succeeded in understanding and interpreting the characteristic magnetism observed in Cr/MgO heterostructures with thin tunnel barriers as the sign of a tunnel interlayer coupling.