



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité: *Physique*

Présentée par :

NEGGACHE Amina

Propriétés électroniques des alliages d'Heusler $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ et Co_2MnSi

Thèse soutenue publiquement le 05 décembre 2014 à Nancy devant le jury composé de :

Mme. Francine Solal	Professeur, Université de Rennes	Rapporteur
M. Jean-François Bobo	Directeur de recherche, CEMES	Rapporteur
M. Jeffrey R. Childress	Directeur de recherche, HGST, a Western Digital company	Examineur
M. Yannick Fagot-Revurat	Professeur, Université de Lorraine	Examineur
M. Stéphane Andrieu	Professeur, Université de Lorraine	Directeur de thèse
M. François Bertran	Chargé de recherche, Synchrotron SOLEIL	Co-directeur de thèse

Institut Jean Lamour – UMR 7198 – Département P2M – Equipe 101-
Faculté des Sciences et Technologies – Campus Victor Grignard – BP 70239 – 54506
Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

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

« La vérité de demain se nourrit de l'erreur d'hier, et les contradictions à surmonter sont le terreau même de notre croissance. »

Antoine de Saint-Exupéry (1900-1944)

REMERCIEMENTS

Placé en première position du manuscrit bien que ce soit le dernier rédigé, le chapitre des remerciements est sans nul doute le plus agréable à rédiger (mais pas forcément le plus facile). La soutenance est passée, le manuscrit ou plutôt le tapuscrit, est rédigé, il est enfin possible de souffler un peu. C'est donc confortablement assise dans mon canapé, télé allumée et ordinateur sur les genoux que je vais remercier toutes les personnes qui m'ont permis de loin ou de près d'effectuer ses travaux de thèse.

Tout d'abord un grand merci aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse : Yannick Fagot-Revurat pour avoir présider le jury, Francine Solal et Jean-François Bobo pour avoir rapporté mon travail et enfin Jeffrey Childress qui n'a malheureusement pas put se présenter le jour de la soutenance.

Voilà maintenant trois ans que mon aventure doctorale a commencé. Bien que très proche de mon Alsace natale, je n'avais jamais mis les pieds à Nancy et à peine entrevu Paris. C'était un peu de nouvelles villes pour une nouvelle étape dans ma vie ! Je me rappelle encore découvrir les couloirs « originaux » du laboratoire de Nancy eux-mêmes ancrés dans une architecture très « originale » également où seuls les habitués savent s'y repérer. Le tout contrastant avec la modernité et la simplicité du synchrotron. Mais derrière ces différences, on retrouve sans aucun doute une passion commune pour la science. Pour ces trois années, je remercie Michel Vergnat et Paul Morin pour m'avoir acceptée dans leurs laboratoires respectifs. Un grand merci à mes directeurs de thèse, Stéphane Andrieu et François Bertran, pour m'avoir encadrée et fait découvrir la métier de chercheur, l'épitaxie, la photoémission résolue en spin et moult autres techniques de caractérisation. Un grand « plus » pour François et sa famille qui nous a toujours bien accueillis lors de nos semaines parisiennes. Je garde un très bon souvenir de tes plats et des conversations à table qui nous permettaient de décompresser pendant nos semaines synchrotron bien chargées ! Merci également pour ta disponibilité ces trois dernières années et de ton aide. En parlant d'aide, merci à Thomas pour m'avoir initiée aux mesures magnétiques et de transport, et aux réponses à mes questions parfois urgentes.

Bien évidemment, un merci aux autres permanents avec qui j'ai put discuter sciences et loisirs, je pense à Sébastien, Patrick, Stéphane M., Dan, Karine, Alex, Florence, Thibaut et tant d'autres. Un grand merci aux techniciens, et spécialement à Sylvie et Mathieu, d'avoir entretenu ces outils de travail indispensables, et d'avoir put discuter de tout et de rien pendant ces heures d'élaboration et de caractérisation.

Enfin le plus grand des mercis à ma famille et mes amis, mon autre famille, pour votre soutien, vos délires, votre aide. Zina, Mohamed, Touffik, Manu S., Julien, Manu G., Arthur, Maxime, Arnaud, François, Cécile(s), Mathias, Hanna, Christel, Yong, Karl, Marie-Alix, Eugénie, Jean-Louis, Jérémy, tous vos conjoints et autres amis que je ne pourrais tous lister ici, UN GRAND MERCI !

Je clôturerai ce chapitre en remerciant mes parents. Même s'ils n'ont pas eu la chance de pouvoir faire des études et de connaître cet environnement, ils m'ont toujours suivie dans cette direction, et m'ont aidée autant qu'ils pouvaient. MERCI du fond du cœur !

INTRODUCTION

La spintronique ou encore électronique de spin est un domaine des nanosciences qui a vu le jour grâce à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988. C'est une technique, qui contrairement à l'électronique classique, exploite la propriété quantique du spin des électrons dans le but de stocker des informations.

L'électronique classique repose sur une des propriétés de l'électron, la charge électrique. Cependant, cette électronique se heurte à des problèmes de miniaturisation, puisqu'il existe une limite physique qu'il n'est pas possible de franchir sans repenser le concept de cette électronique. L'exploitation de la seconde propriété de l'électron, le spin, va permettre de surpasser cette limite tout en conservant le fondement de la technique de l'électronique classique. Dans cette idée, la découverte de la magnétorésistance géante valu à A. Fert et P. Grünberg l'obtention du prix Nobel de physique en 2007. Aujourd'hui, ce phénomène est utilisé dans les vannes de spin. Ces dispositifs composés de deux couches ferromagnétiques (électrode) séparées par un espaceur métallique (barrière) possèdent une résistance électrique qui varie en fonction de la configuration magnétique des électrodes. Par manipulation des aimantations des électrodes grâce à l'application d'un faible champ magnétique, il est possible d'obtenir deux configurations : la configuration parallèle (les deux aimantations sont alignées et pointent dans la même direction) résultant en une faible résistance électrique et une configuration antiparallèle (les aimantations sont alignées antiparallèlement) où la résistance électrique est plus élevée. La principale application est l'exemple le plus connu et le plus répandu : la tête de lecture à effet GMR qui équipe nos disques durs actuels.

L'évolution des vannes de spin en jonctions tunnel magnétiques (MTJs), en remplaçant la barrière métallique par une barrière isolante, a donné naissance à l'effet de magnétorésistance tunnel (TMR) déjà découvert par M. Jullière en 1975. La compréhension progressive et toujours plus complète des mécanismes mis en jeu dans les MTJs a permis de déterminer les paramètres influant sur la qualité des dispositifs qui sont devenus la base des nouveaux composants en spintronique, notamment les futurs disques durs à mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM). Dans ce type de dispositifs, la probabilité qu'un électron traverse la barrière isolante dépend de son spin et de l'orientation de l'aimantation des couches magnétiques. De même que pour les vannes de spin, en configuration parallèle, la résistance électrique est plus faible qu'en configuration antiparallèle. Ce phénomène est dû aux électrons qui ne peuvent franchir la barrière par effet tunnel qu'en fonction de leurs spins et de la symétrie de leurs fonctions d'onde.

Le stockage de données pourrait ainsi s'effectuer en utilisant le spin, un bit magnétique (0 ou 1) correspondant aux orientations parallèle ou antiparallèle un dispositif de magnétorésistance (vannes de spin ou jonction tunnel magnétique). Pour la lecture de l'information, il est possible de détecter l'état dans lequel se trouve le dispositif en mesurant sa résistance électrique. L'écriture de la mémoire pourrait s'opérer par l'application d'un faible champ magnétique afin d'orienter l'une des couches magnétiques. Cependant, ce type d'architecture limite la densité d'information et un moyen d'y remédier est d'injecter un courant polarisé en spin directement à travers le dispositif, c'est ce qu'on appelle le transfert de spin. Le couplage du transfert de spin aux MRAM donne lieu aux STTMRAM (Spin Transfer Torque MRAM) et constitue une avancée majeure dans ce domaine.

Les briques de base des vannes de spin et des jonctions tunnel magnétiques sont les couches minces ferromagnétiques. L'amélioration de ces dispositifs doit naturellement passer par l'amélioration des films utilisés. Théoriquement, l'utilisation de certains alliages Heusler, tels que $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ ou Co_2MnSi , dans ces dispositifs de spintronique réduirait la consommation énergétique par l'utilisation d'un courant électrique de plus faible intensité. Cependant, pour développer ce genre de technologie, il est nécessaire d'étudier de façon plus approfondie ce type de matériau. Le sujet de cette thèse s'inscrit dans ce contexte : définir les paramètres de croissance de ces différents alliages et en déterminer les propriétés

structurales et magnétiques. Dans le cadre de cette thèse, la collaboration des deux institutions permet d'allier les connaissances nécessaires apportées par

- i) l'Institut Jean Lamour en élaboration et caractérisation des couches minces et des dispositifs de spintronique par transport électrique, diffraction et magnétométrie, et les connaissances de techniques de caractérisation de type grands instruments nécessaires à la caractérisation de ces derniers.
- ii) Le synchrotron SOLEIL sur la caractérisation des échantillons par photoémission, dichroïsme et diffraction anormale.

Ce tapuscrit s'articulera sur quatre chapitres :

- i) Nous verrons dans un premier temps l'état de l'art sur les alliages Heusler. On y détaillera leurs principales caractéristiques et leurs origines qui en font de bons candidats pour des dispositifs de spintronique.
- ii) La spectroscopie de photoémission résolue en spin est la technique directe permettant d'obtenir les densités d'états d'un matériau. A ce titre, c'est la technique qui nous permettra de confirmer ou non l'une des principales caractéristiques des Heusler : la demi-métallicité.
- iii) La troisième partie reprend l'étude complète faite sur $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ de l'élaboration à la caractérisation structurale, magnétique et électronique.
- iv) Cette dernière partie, similaire à la troisième partie, détaillera des caractéristiques de Co_2MnSi et des alliages dérivés de cette composition.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

1	Dispositifs spintroniques et Transfert de spin	15
2	Intérêt des alliages d'Heusler en spintronique.....	16
3	Demi-métallicité, magnétisme et origine du pseudo-gap chez les spins minoritaires.....	18
4	Conséquence sur l'amortissement magnétique	20
5	Désordre chimique et écart à la stœchiométrie.....	20
5.1	Antisites.....	21
5.2	Echanges.....	22
5.3	Autres effets jouant sur les propriétés.....	24
6	Motivation et choix des alliages étudiés dans ce travail	24
6.1	$\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$	24
6.2	Co_2MnSi	25
7	Références.....	27

CHAPITRE 2 : SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉMISSION RÉSOLUE EN SPIN

1	Principe de la spectroscopie de photoémission résolue en spin	33
1.1	Principe de la photoémission.....	33
1.1.1	Interaction rayonnement-matière	33
1.1.2	Le modèle à trois étapes	35
1.1.3	Retour sur l'interaction rayonnement-matière	36
1.2	Application au magnétisme : photoémission résolue en spin	37
1.2.1	Polarimétrie de Mott	37
1.2.2	Mesures de la polarisation	39
2	Utilisation de la polarisation de la lumière	40
3	Description des dispositifs expérimentaux sur la ligne.....	43
3.1	Chambre d'épithaxie par jets moléculaires	44
3.2	Chambre de spectroscopie de photoémission résolue en angle haute résolution	44
3.3	Chambre de spectroscopie de photoémission résolue en spin.....	45
4	Références.....	47

CHAPITRE 3 : ALLIAGE $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$

1	Propriétés prédites par calculs ab initio	51
1.1	De Co_2FeGe à $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$	51
1.2	$\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$	53
2	Elaboration en couches minces et caractérisation de la morphologie	55
2.1	Description du banc expérimental et techniques utilisées.....	55

2.2	Dépôt de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ et information sur la structure cristalline en RHEED	56
2.3	Morphologie des couches en diffraction des rayons X aux petits angles	61
3	Structure cristalline	63
3.1	Simulations pour les différentes structures cristallines.....	63
3.2	Retour sur les clichés obtenus en RHEED	64
3.3	Diffraction aux grands angles.....	65
3.4	Détermination de l'ordre chimique.....	70
3.4.1	Méthode d'affinement numérique	70
3.4.2	Diffraction de neutrons	71
3.4.3	Diffraction anormale	71
4	Propriétés magnétiques.....	78
4.1	Aimantation, anisotropie	79
4.1.1	Aimantation à saturation	79
4.1.2	Anisotropie magnéto-cristalline.....	80
4.1.3	Coercivité	80
4.2	Moments magnétiques atomiques.....	81
4.3	Résonance ferromagnétique	84
4.3.1	Dynamique de l'aimantation	85
4.3.2	Résonance ferromagnétique et susceptibilité	85
4.3.3	Résultat.....	86
4.4	Réflectométrie de neutrons polarisés	88
5	Transport et photoémission résolue en spin	90
5.1	Magnéto-transport dans les jonctions tunnel magnétiques	90
5.2	Propriétés électroniques mesurées en photoémission résolue en spin	91
6	Bilan	94
7	Références.....	95

CHAPITRE 4 : ALLIAGES $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$

1	Propriétés prédites par les calculs ab initio.....	99
2	Caractérisation des films en couche mince.....	101
2.1	Propriétés structurales.....	101
2.1.1	RHEED.....	101
2.1.2	Diffraction de rayons X aux grands angles	102
2.2	Propriétés magnétiques	103
2.2.1	Aimantation, anisotropie.....	103
2.2.2	Moments magnétiques atomiques	106
2.2.3	Amortissement magnétique	108
3	Spectroscopie de photoémission résolue en spin	111
3.1	Co_2MnSi	111

3.2	Effet de l'excès de Mn : Alliages $\text{Co}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$	113
3.3	Effet de la concentration des différents éléments : Alliages $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$	114
3.4	Etudes des terminaisons des films	115
3.4.1	Ajout d'une monocouche de Mn et de MnSi	115
3.4.2	Effet de la polarisation de la lumière sur les transitions : Identification des pics.....	116
3.4.3	Etude de l'interface avec MgO	116
3.5	Effet de l'énergie des photons incidents.....	117
4	Bilan	119
5	Références.....	121

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

1	Conclusions et bilan	123
2	Perspectives	124

ANNEXES

1	Calculs généraux des facteurs de structure pour un composé X_2YZ	129
1.1	Facteurs de structure	129
1.2	Diffractogrammes théoriques.....	131
1.2.1	RHEED.....	131
1.2.2	Diffraction de rayons X.....	132
2	Réflectométrie ou diffraction aux petits angles.....	135
3	Diffraction anormale.....	137
4	Résonance ferromagnétique	141
5	Références.....	147

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART

TABLE DES MATIÈRES

1	Dispositifs spintroniques et Transfert de spin.....	15
2	Intérêt des alliages d'Heusler en spintronique.....	16
3	Demi-métallicité, magnétisme et origine du pseudo-gap chez les spins minoritaires.....	18
4	Conséquence sur l'amortissement magnétique	20
5	Désordre chimique et écart à la stœchiométrie.....	20
5.1	Antisites.....	21
5.2	Echanges.....	22
5.3	Autres effets jouant sur les propriétés.....	24
6	Motivation et choix des alliages étudiés dans ce travail	24
6.1	$\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$	24
6.2	Co_2MnSi	25
7	Références.....	27

1 DISPOSITIFS SPINTRONIQUES ET TRANSFERT DE SPIN

Depuis sa prédiction en 1996 par Berger [1] et Slonczewski [2], le transfert de couple de spin (STT) a retenu l'attention pour ses applications potentielles dans des dispositifs [3]. En STT (Figure 1), un courant électrique est envoyé à travers une première couche ferromagnétique, dont l'aimantation est bloquée, et qui va polariser le courant en spin. Ce dernier va passer dans une seconde couche ferromagnétique, dont l'aimantation est libre de se retourner. Les moments de spin des électrons du courant vont s'aligner avec l'aimantation de la couche libre, ce qui entraîne une perte de leur moment transverse qui est transféré à la couche libre. Ceci engendre un couple sur l'aimantation de la couche libre qui va alors s'aligner avec la polarisation du courant électrique entrant [4]. Pendant le renversement, le STT agit contre l'amortissement. Pour qu'il y ait renversement, le STT doit être supérieur au couple de l'amortissement magnétique. En conséquence, donc pour avoir un faible courant critique il faut un faible amortissement magnétique [4].

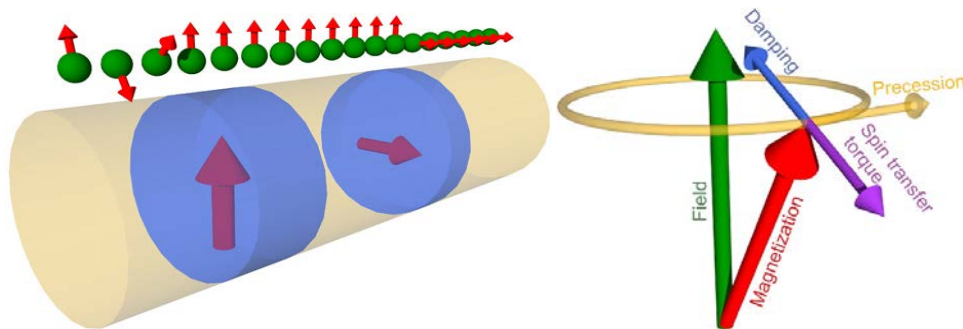


Figure 1: Schéma d'un STT et précession de l'aimantation selon l'amortissement magnétique et le STT tiré de Trudel et al. [5]

Les premières démonstrations expérimentales du mécanisme de transfert de spin [6] ont nécessité de très forts courants injectés pour voir le phénomène (10^8 A/cm²). On parle alors de courant critique de renversement. De telles valeurs sont envisageables dans des dispositifs (forte consommation, élévation de température). Il convient donc d'examiner les différents ingrédients qui permettraient de diminuer ce courant critique de retournement, à savoir :

- i. *Une aimantation perpendiculaire au plan des couches* : en effet, les courants critiques sont plus forts pour une aimantation dans le plan que hors du plan. Ceci est dû à l'énergie de champ démagnétisant qu'il faut vaincre pour faire précesser le spin hors du plan de la couche pour qu'il se retourne. Les courants critiques ont effectivement été fortement diminués dans des dispositifs à aimantation perpendiculaire [7].
- ii. *Un coefficient d'amortissement magnétique faible* (damping noté α) : le calcul du courant critique en résolvant l'équation dynamique régissant l'aimantation proposée par Slonzevski et Berger montre qu'il est proportionnel au coefficient de damping. Plus le damping est faible, plus il est facile de faire précesser l'aimantation et plus il sera facile de retourner l'aimantation [9].
- iii. *Une polarisation au niveau de Fermi forte* : en effet, plus le courant injecté est polarisé, plus l'efficacité du transfert de spin sera forte. L'expression du courant critique est ainsi inversement proportionnelle à la polarisation en spin des électrons injectés.
- iv. *Une faible aimantation* : en effet, plus l'aimantation est faible plus le mécanisme de précession est facilité.
- v. *Une température de Curie « élevée »* : la stabilité magnétique des films minces est en effet un point important pour la stabilité des dispositifs qui fonctionnent à température ambiante, voire à des températures excédant 100 °C en fonctionnement.

Forte polarisation, faible amortissement magnétique et faible aimantation à saturation sont les principaux paramètres influençant le courant critique. Des matériaux tels que les Perovskites Fe₃O₄, CrO₂, ou encore La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ sont prédits comme étant des demi-métaux. Des valeurs de polarisation en spin

expérimentales proches de 100 % ont été observées pour CrO_2 métastable [8] et pour Fe_3O_4 [9] mais leurs autres propriétés telles que la température de Curie T_c en font de très mauvais candidats pour des jonctions tunnel magnétiques (MTJ). En effet, de basses T_c ont été observées pour des matériaux à base d'oxydes (350 K pour $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [10] et 390 K pour CrO_2 [11]).

Les matériaux ayant le plus faible amortissement mesuré sont les ferrites et en particulier le YIG (Grenat d'Yttrium et de Fer) avec une valeur $\alpha \approx 10^{-4}$ [12]. De plus, son aimantation à saturation est faible (0.178 T), mais son caractère isolant ne permet pas d'être utilisé dans les MTJs. Les matériaux ferromagnétiques typiques de type 3d possèdent des valeurs α entre 10^{-2} et 10^{-3} en massif. Parmi ces matériaux, citons par exemple le Fe cubique centré [13] ou les alliages FeNi cubiques faces centrées [14] ($\alpha \approx 10^{-3}$). Malheureusement, ces valeurs de damping augmentent souvent lorsque ces matériaux sont utilisés en film très mince. Ajoutons que dans la pratique, la brique de base clé pour les dispositifs spintroniques est la tricolore $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ réalisée en pulvérisation cathodique. Les forts effets de magnétorésistance (MR) observés dans ce système sont dus à une forte polarisation en spin des électrons qui tunnelent au travers de MgO [15,16]. De plus, il est maintenant possible de réaliser ces couches avec une aimantation perpendiculaire [16]. Le point négatif reste les valeurs de damping obtenues sur ce système qui ne descendent pas en dessous de 10^{-2} .

Nous allons voir que les alliages d'Heusler ferromagnétiques peuvent en théorie remplacer très avantageusement ces couches ferromagnétiques. L'intérêt majeur des alliages d'Heusler réside sur leur valeur de damping qui peut être inférieure à 10^{-4} en théorie [17]. De plus, de part leur grande famille, les Heusler peuvent présenter de multiples propriétés et présentent donc des atouts majeurs pour des applications notamment dans les MTJs. En « taillant sur mesure » des alliages Heusler, les caractéristiques recherchées peuvent être obtenues. C'est ce qui explique que durant ces dernières décennies, les alliages d'Heusler ont été grandement étudiés.

2 INTÉRÊT DES ALLIAGES D'HEUSLER EN SPINTRONIQUE

L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler que nous décrivons par la suite est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante. Le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure (Figure 2).

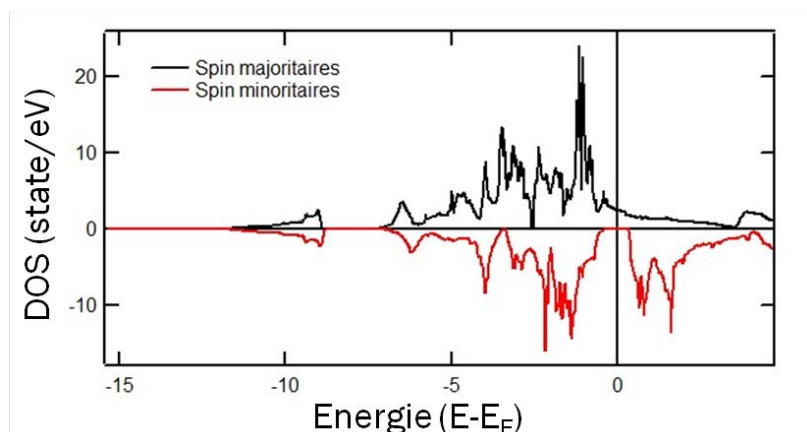


Figure 2 : Calculs ab initio des densités d'états (DOS) résolues en spin de Co_2MnSi massif (M. Chshiev, SPINTEC, non publié).

Les alliages Heusler sont des composés ternaires qui se divisent en deux grandes familles : les « Half-Heusler », dont la formule générale est XYZ et les « Full-Heusler » (que nous appellerons par la suite Heusler) dont la formule générale s'écrit X_2YZ . Ces alliages font partie d'une grande famille de part la multitude de compositions différentes possibles (Figure 3).

X ₂ YZ Heusler compounds																	He
H 2.20																	Ne
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27	
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30	

Figure 3 : Répartition des éléments composants l'alliage dans le tableau périodique tirée de Felser et al. [18]

Nous nous sommes intéressés à la famille des Heusler et tout particulièrement aux alliages de type Co_2YZ . Bien qu'une multitude de composition existe, seule une infime partie de ces alliages sont magnétiques comme nous le verrons dans le sous-chapitre suivant.

Les Heusler cristallisent dans une maille cubique. Les trois différents éléments chimiques s'arrangent sur un réseau cubique comportant 4 sites cristallographiques différents. L'atome X se trouve sur les sites c que l'on peut différencier en deux autres sites c_1 et c_2 qui s'alternent périodiquement (le site c_2 est présent uniquement pour les Full-Heusler, il est vacant pour les Half-Heusler), l'atome Y sur les sites b et l'atome Z sur les sites a de la structure $L2_1$ (Figure 4 a) qui correspond à la structure la plus ordonnée (chez les Half-Heusler on parle de structure cristallographique $C1_b$). Il s'agit de quatre réseaux cubiques faces centrées interpénétrés occupés chacun par un élément chimique. Elle peut être également vue comme une maille cubique centrée, dont le paramètre de maille est deux fois plus petit que la maille globale, formée par des atomes X et en son centre, on y trouve, une fois sur deux, l'élément Y ou Z (Figure 4 b et c).

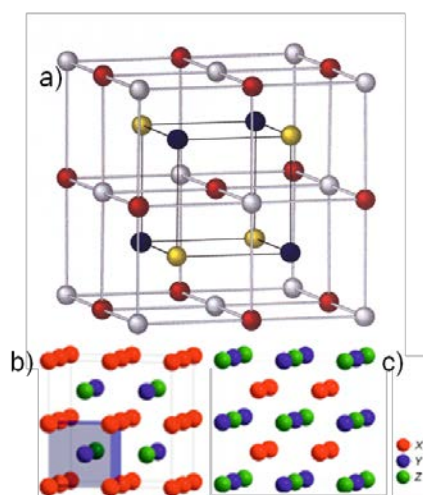


Figure 4: Schéma de la structure cristallographique L2₁ tirées de Graf et al. [18] a) Sites cristallographiques, en bleu les sites *a*, en jaune les sites *b*, en rouge les sites *c*₁ et en gris les sites *c*₂. b) et c) Structures cristallographiques L2₁ sous deux points de vue différents.

Parmi les nombreuses propriétés de ces matériaux, la demi-métallicité est l'une des principales raisons de l'intérêt de nombreux groupes pour ces matériaux. Ces composés demi-métalliques présentent une forte polarisation en spin et un faible amortissement magnétique. La demi-métallicité a été prédite par de Groot et al. en 1983 pour les Half-Heusler [19] et en particulier pour NiMnSb dans la structure $C1_b$ (structure $L2_1$ où un des réseaux X est remplacé par du vide, ces sites vacants se trouvent sur les sites c_2 de la structure $L2_1$). Expérimentalement, cette caractéristique a été confirmée par l'absorption infrarouge [20] et par annihilation de positron résolue en spin [21,22]. Cependant, elle n'est pas conservée pour des couches minces et des polarisations en spin de 58 % et 50 % ont été obtenues par Soulen et al. [23], Mancoff et al. [24] et Sicot et al. [25,26]. Plus récemment, Zhu et al. [27] ont observé 40 % de polarisation pour des films polycristallins par photoémission résolue en spin. Ristoiu et al. [28–30] ont montré que la ségrégation de Sb pendant la croissance diminuait la polarisation en spin jusqu'à une valeur de 30 % à 200 K et pratiquement 0 % à température ambiante. Mais en enlevant l'excès de Sb, ils ont réussi à avoir une couche se finissant par MnSb en bonne stœchiométrie. Par photoémission inverse, Ristoiu et al. ont obtenu une polarisation de 67 ± 9 % ce qui est supérieur aux valeurs précédentes [28–30]. Même si les valeurs sont loin des 100 % prédits, NiMnSb a été préféré à CrO_2 ou à $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ du fait de sa haute température de Curie (730 K) [31]. Finalement, en 2006, il a été démontré à l'Institut Jean Lamour que si la surface libre de NiMnSb peut être obtenue avec une polarisation de 50% (mesurée en photoémission résolue en spin à l'ESRF), l'épitaxie de la barrière de MgO détruit complètement cette polarisation, en raison de l'oxydation du Mn à l'interface avec le MgO [25,26]. En 2002, Galanakis et al. ont prédit le même caractère pour les Full-Heusler [31,32].

Expérimentalement, la méthode permettant de mesurer directement la polarisation en spin est la photoémission résolue en spin. Cependant, très peu d'études ont été faites avec cette technique sur les Heusler. En 2005, Wang et al. ont observé un peu moins de 10 % de polarisation en spin sur Co_2MnSi [33]. En 2012, Wüstenberg et al. ont doublé cette valeur en modifiant la stœchiométrie du composé [34]. Tout en gardant l'équivalent de quatre entités chimiques par formule, ils se sont aperçus qu'en augmentant la concentration en Mn et en diminuant le Si, la polarisation augmentait et restait positive. A l'inverse en diminuant le Mn et en augmentant le Si, la valeur de la polarisation augmente également mais devient négative. Kurt et al. ont fait des mesures sur Mn_3Ga en 2011, et ont montré un peu moins de 60 % de polarisation en spin pour ce composé [35]. Or ces valeurs restent faibles comparées à celle du $CoFeB$ (65 %) actuellement utilisé [15]. Très récemment en 2014, Jourdan et al. ont observé une polarisation au niveau de Fermi de 93 ± 7 % sur Co_2MnSi [36]. C'est actuellement la valeur mesurée la plus élevée.

La méthode indirecte la plus répandue pour retrouver la polarisation en spin d'un matériau est la mesure de transport électrique sur des MTJs, la TMR étant reliée à la polarisation des électrodes par le modèle de Jullière [37] : $TMR = \frac{2P_1P_2}{1-P_1P_2}$. Les travaux récents ont montré de fortes valeurs de TMR obtenues avec des MTJs dont les électrodes étaient composées de matériaux Heusler. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330 % à température ambiante avec une électrode de Co_2FeAl [38] et Ishikawa et al. ont reporté une valeur de 182 % à température ambiante (705 % à 4.2 K) pour des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO [39]. Ces valeurs sont cependant bien en-dessous des valeurs théoriques attendues. Néanmoins, les travaux de Liu et al. en 2012 ont montré qu'il était possible d'obtenir des valeurs beaucoup plus élevées de TMR en jouant sur la stœchiométrie des éléments composants Co_2MnSi [40]. Ainsi, en ayant une concentration plus élevée en Mn et plus basse en Si, des électrodes à base de $Co_2Mn_{1.35}Si_{0.88}$ et une barrière de MgO, une TMR de 1995 % a été observée à 4 K.

3 DEMI-MÉTALLICITÉ, MAGNÉTISME ET ORIGINE DU PSEUDO-GAP CHEZ LES SPINS MINORITAIRES

Plusieurs Heusler de type Co_2YZ sont prédits demi-métalliques. Les premières preuves théoriques de la demi-métallicité du Co_2MnSi ont été rapportées par Ishida et al. [41] et ont été confirmées par des études théoriques plus récentes [32,42,43]. En particulier Galanakis et al. proposent un modèle décrivant l'origine du gap pour les spins minoritaires [32]. En regardant les bandes au point Γ , l'arrangement énergétique et les symétries peuvent être compris en utilisant la théorie des groupes.

Pour bien comprendre, il convient de considérer dans un premier temps le type d'orbitales électroniques des 3 atomes présents, à savoir les états s , p et d . Le Si (ou le Ge) possède une configuration ns^2np^2 avec 4 électrons, les métaux (Co, Mn et Fe) une configuration $3p3d4s$. Les états s et p du Si (Ge) vont s'hybrider avec les états s et p de Co et Mn (Co et Fe) pour donner 4 niveaux pleins pour chaque spin. Reste le cas des électrons d . Dans un premier temps, on examine uniquement les états de spin minoritaires. En s'aidant de la Figure 5, on considère l'hybridation des états $3d$ du Co (t_{2g} et e_g) entre les atomes de Co distingués par leur appartenance à un réseau cfc distinct (une moitié des atomes Co occupe les sites c_1 formant un réseau cfc et l'autre moitié un autre réseau cfc en occupant les sites c_2 décalés d'un vecteur $(\frac{1}{2}, 0, 0)$). Les états e sont dégénérés deux fois ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) et les états t sont dégénérés trois fois (d_{xy} , d_{xz} , et d_{yz}). Les états des atomes de Co se mélangent entre eux par symétrie donnant (dans l'ordre croissant d'énergie) des états e_g , t_{2g} , t_{1u} et e_u . Ces états hybridés sont alors mélangés avec les états $3d$ de l'élément Y (Figure 5). Par symétrie, les états $Co(e_g)$ et $Y(e_g)$ s'hybrident, de même pour les états $Co(t_{2g})$ et $Y(t_{2g})$. Or Y ne possédant pas d'états de symétrie e_u et t_{1u} , ces états restent alors non liants et ne s'hybrident avec aucun état d de Y. L'atome Z, de par ses bas états énergétiques s et p , ne contribue pas directement à la formation du gap pour les spins minoritaires. Cependant, il contribue au nombre total d'états occupés et vacants. L'atome Z est important puisqu'il va déterminer la position du niveau de Fermi. S'il est bien choisi, ce dernier amènera le niveau de Fermi au milieu des niveaux d'énergie des états e_u et t_{1u} . De plus, les états s et p de l'atome Z jouent un rôle important dans la distribution des électrons dans les différents états de symétrie distincte aux sites du Co et de l'élément Y [42]. Pour maximiser le nombre d'électrons non appariés, Kübler [44] montre qu'il faut remplir les états minoritaires de 8 électrons et le reste des électrons doit remplir les états majoritaires.

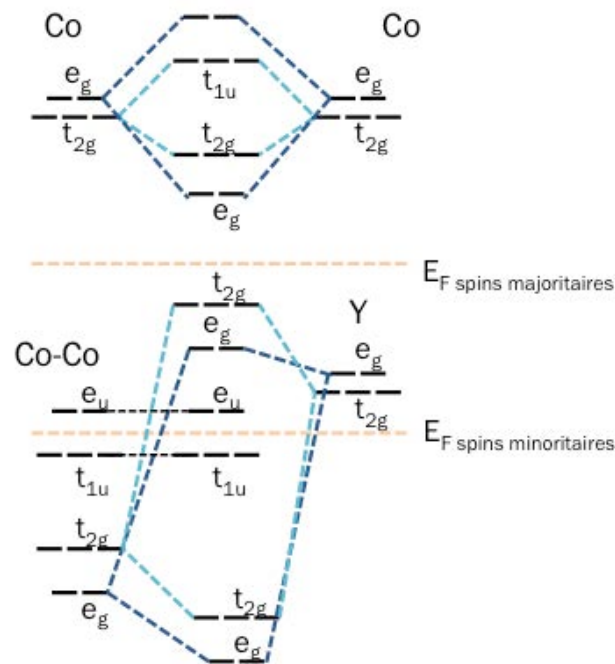


Figure 5: Hybridation Co-Co (en haut) et Co₂ et Y (en bas).

La règle des 8-4 est ainsi justifiée, à savoir 8 électrons minoritaires sur les niveaux à caractère d , et 4 électrons sur les niveaux minoritaires à caractère sp [45]. Les autres électrons seront sur des niveaux de spin majoritaires. Ainsi s'il y a 24 électrons de valence en tout pour un Full-Heusler (en comptant 2 fois les électrons d de X, et une fois les électrons d de Y et les électrons sp de Z), le moment total sera nul, et tout excès au-delà de 24 participera au moment. Ce comportement est connu sous le nom de comportement de Slater-Pauling (même raisonnement pour les Half-Heusler qui contient cette fois 18 électrons de spin minoritaires) [18,46] :

$$m = N_V - 24$$

Équation 1

4 CONSÉQUENCE SUR L'AMORTISSEMENT MAGNÉTIQUE

Une autre propriété nous intéressant est le faible amortissement magnétique. La dynamique d'aimantation est décrite par l'équation phénoménologique de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma_0 \vec{M} \times \vec{H}_{eff} + \frac{\alpha}{M_S} \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \quad \text{Équation 2}$$

Elle fut introduite pour la première fois sous cette forme par L. Gilbert [47] qui ajouta au terme de précession ($-\gamma_0 \vec{M} \times \vec{H}_{eff}$), un terme d'amortissement de type visqueux ($\frac{\alpha}{M_S} \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt}$) qui permet de rendre compte des observations expérimentales : à l'équilibre, l'aimantation est alignée selon le champ appliqué pour des valeurs de champ suffisamment fortes. Le terme de précession ne peut pas à lui seul expliquer ce résultat car pour un champ indépendant du temps, l'angle de précession est constant autour du champ, et l'aimantation ne peut donc pas s'aligner avec le champ. Les mesures d'aimantation devraient alors donner des valeurs différentes en fonction de l'angle des précessions par rapport à la direction de champ, qui dépend des conditions initiales. Or expérimentalement les mesures d'aimantation sont indépendantes des conditions initiales pour des champs suffisamment forts [48].

L'amortissement magnétique résulte du couple entre le mode de précession uniforme de l'aimantation (décrit par le macrospin) et les autres degrés de liberté du système : magnons, dégénérés, phonons, électrons de conduction, ... [49]. Il n'existe pas d'origine unique pour expliquer la dissipation de l'énergie, ce qui rend la description du terme d'amortissement difficile. Il est toutefois possible de faire ressortir deux grandes classes de processus [48] :

- i) Les processus directs où l'énergie du mode uniforme est transférée directement au réseau cristallin comme la relaxation par les courants de Foucault pour les matériaux magnétiques métalliques, la relaxation par couplage magnétostrictif ou par diffusion via les électrons de conduction par des couplages des bandes s et d.
- ii) Les processus indirects qui transfèrent l'énergie du mode uniforme vers les modes non-uniformes, ou ondes de spin (magnons)

Sans rentrer dans les détails de ces deux catégories, il est important de noter que certains des processus ne conservent pas la norme de l'aimantation. Devant la multiplicité des interactions microscopiques, la solution a été d'ajouter le terme d'amortissement à l'équation de précession de manière phénoménologique [48].

Dans notre cas, le faible amortissement magnétique attendu résulte du fait qu'un canal de dissipation est supprimé. En effet, la relaxation directe du système par les électrons de conduction par retournement de spin n'est pas possible du fait de l'absence de densités d'états pour les spins minoritaires au niveau de Fermi [17].

La résonance ferromagnétique est la technique utilisée pour obtenir l'amortissement magnétique. Liu et al. ont démontré théoriquement que des valeurs de 0.6×10^{-4} et 1.9×10^{-4} sont attendues pour Co_2MnSi et Co_2MnGe [17]. Les valeurs expérimentales les plus faibles rapportées chez les Heusler sont de 1×10^{-3} [50] [51] pour Co_2FeAl et 3×10^{-3} [52] pour l'alliage Co_2MnSi . Cependant, tout comme le caractère demi-métallique, les valeurs expérimentales sont loin d'être celles prédites théoriquement [17].

5 DÉSORDRE CHIMIQUE ET ÉCART À LA STœCHIOMÉTRIE

Nous avons vu précédemment les propriétés attendues des Heusler. Ces prédictions théoriques ont été calculées pour une structure cristallographique précise : la structure L2_1 . Que se passe-t-il lorsque l'alliage ne cristallise pas dans cette structure ?

Du désordre peut intervenir pendant la cristallisation à différents degrés : il peut s'agir d'un désordre entre deux espèces chimiques uniquement tel que du désordre

- (i) entre l'élément X et Y. S'il y a équiprobabilité d'occupation des sites entre X et Y, alors il s'agit de la structure DO_3 ;
- (ii) entre l'élément X et Z. S'il y a équiprobabilité d'occupation des sites entre X et Z, alors c'est la structure B32a ;
- (iii) ou entre l'élément Y et Z. S'il y a équiprobabilité d'occupation des sites entre Y et Z, cela correspond à la structure B2.

Mais il peut également s'agir d'un désordre de plus grand ordre où les trois espèces chimiques se mélangent avec une probabilité d'occupation équivalente pour chaque élément chimique sur chaque site, il s'agit dans ce cas de la structure A2 (Figure 6).

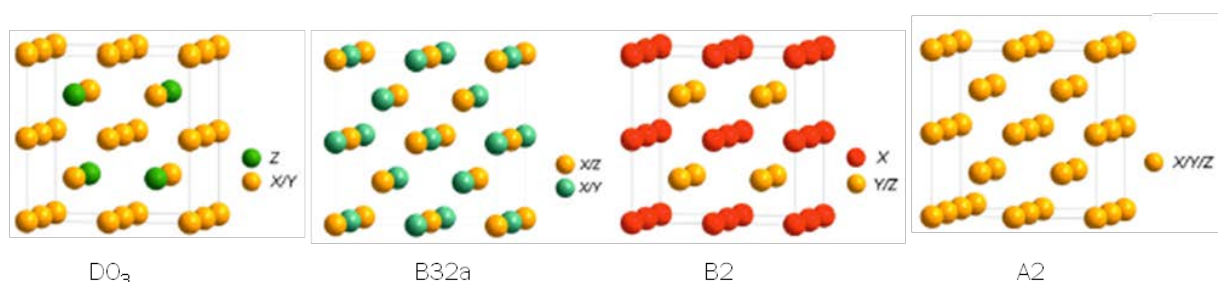


Figure 6: Phases cristallographiques incluant du désordre chimique tirées de Graf et al. [18]

En se basant sur les travaux expérimentaux de Ravel et al. [53] et Raphael et al. [54], Picozzi et al. ont étudié l'effet des défauts ponctuels chez les Heusler demi-métalliques et plus particulièrement dans Co_2MnSi et Co_2MnGe [43,55] pour expliquer la réduction de la polarisation en spin. Cette hypothèse a été soutenue par les travaux de Orgassa et al. [56] qui ont démontré l'effet du désordre atomique sur la structure électronique de $NiMnSb$.

Quatre situations ont été étudiées pour Co_2MnSi (Co_2MnGe montre un comportement similaire à l'exception de petites différences). En définissant les échanges comme conservant la stœchiométrie et donc considérés comme du désordre et les antisites comme un écart à la stœchiométrie :

- (i) Les antisites de Mn : un atome de Co est remplacé par du Mn
- (ii) Les antisites de Co : un atome de Mn est remplacé par du Co
- (iii) Un échange de position entre Co et Mn voisins proches
- (iv) Et un échange de position entre Mn et Si voisins proches

5.1 ANTISITES

Dans le premier cas, la différence d'énergie de formation est très faible par rapport à celle de la structure $L2_1$. Ceci suggère que ce genre de défaut est à même de se produire pendant la croissance de Co_2MnSi . Théoriquement, il est possible de déterminer la proportion de désordre de type antisites susceptible de se produire expérimentalement lors de la cristallisation. Cela amènerait à un taux d'occupation des sites du Co (c_1 et c_2) par du Mn de 8%. Expérimentalement, les affinements des taux d'occupation à partir de données de diffraction de neutrons ont confirmé ces résultats. Sur la Figure 7, les densités d'états (DOS) des différents systèmes sont représentées. On y observe que des modifications mineures telles qu'à -1.5 eV et -0.8 eV interviennent pour les spins majoritaires. La DOS des spins minoritaires montre un déplacement vers les hautes énergies de liaison de 0.05 eV entraînant une augmentation de la taille du gap de 0.05 eV mais la demi-métallicité est conservée.

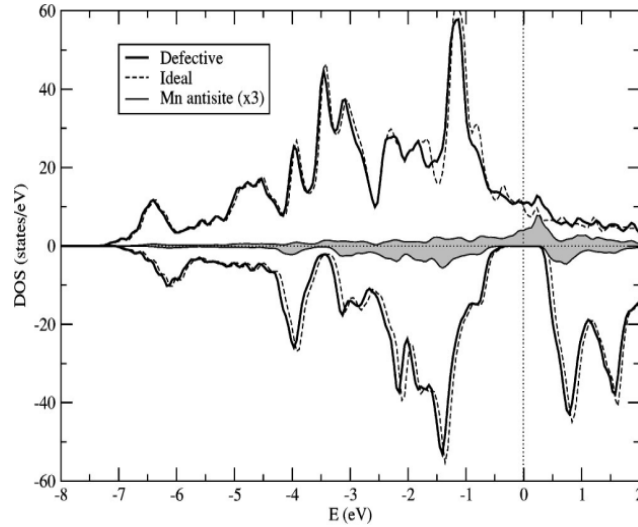


Figure 7: DOS de Co_2MnSi dans la structure idéale (ligne en pointillé) et dans la structure présentant des antisites de Mn (ligne pleine). La densité d'états des antisites Mn est également montrée (aire ombrée grise). La DOS positive correspond aux spins majoritaires et la DOS négative aux spins minoritaires. Figure tirée de Picozzi et al. [43]

Dans le second cas, l'énergie de formation est un peu plus importante résultant d'un nombre de sites de Mn deux fois moins élevé que pour le Co. L'analyse des DOS (Figure 8) montre un changement pour les spins minoritaires. La demi-métallicité est perdue en raison de l'apparition d'un pic localisé à proximité du niveau de Fermi bien que les DOS de la structure idéale et celle incluant le défaut se superposent assez bien. La DOS des antisites de Co n'a pas été montrée sur cette figure mais c'est à elle qu'appartient ce pic situé près du niveau de Fermi.

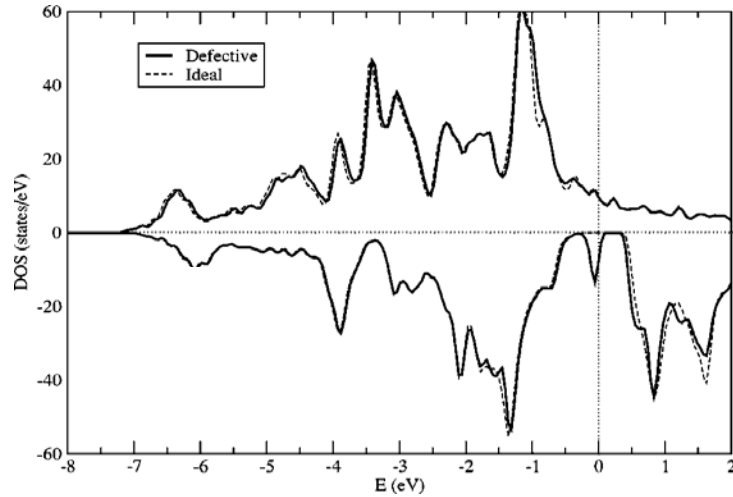


Figure 8 : DOS de Co_2MnSi dans la structure idéale (ligne en pointillé) et dans la structure présentant des antisites de Co (ligne pleine). La DOS positive correspond aux spins majoritaires et la DOS négative aux spins minoritaires. Figure tirée de Picozzi et al. [43]

5.2 ECHANGES

Passons à présent aux cas des échanges entre les différents éléments chimiques. Les échanges entre Co et Mn ont besoin d'une énergie de formation encore plus importante que les précédents cas. Il s'agit donc d'une situation qui a moins de chances de se produire que les antisites. La Figure 9 nous montre que les échanges de position entre Co et Mn apportent également des modifications notables sur la DOS. Outre les modifications mineures observables pour les spins majoritaires à -1 eV et -1.5 eV, la DOS

des spins minoritaires est déplacée vers les hautes énergies de liaison de 0.1 à 0.2 eV et un pic près du niveau de Fermi (-0.2 eV) apparaît. Cependant, vu sa position, la demi-métallicité est conservée. Ces résultats sont en adéquation avec les prédictions d'Orgassa et al. [56]. En effet, dans le cas du désordre de type $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ (similaire au cas de l'échange Co-Mn), un pic juste en-dessous de l'énergie de Fermi (E_F) apparaît pour les spins minoritaires. Ce pic s'élargit avec la quantité de défauts de ce type jusqu'à atteindre E_F et détruire la demi-métallicité.

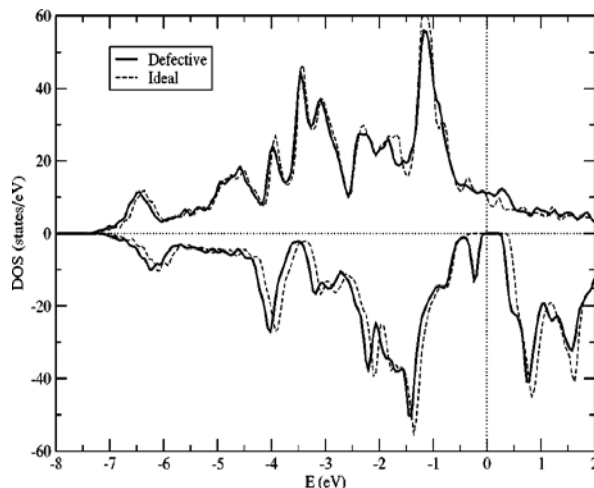


Figure 9 : DOS de Co_2MnSi dans la structure idéale (ligne en pointillé) et dans la structure présentant des échanges entre Mn et Co (ligne pleine). La DOS positive correspond aux spins majoritaires et la DOS négative aux spins minoritaires. Figure tirée de Picozzi et al. [43]

Le dernier cas correspond aux échanges entre Mn et Si. C'est le cas qui a le moins de chances de se produire car il a besoin d'une énergie de formation encore plus importante. Ce qui explique que les travaux expérimentaux montrent que les sites a ont un taux d'occupation de 100% par du Si et que les désordres apparaissant n'incluent pas l'élément Si. Les DOS (Figure 10) montrent des changements de forme mais ce défaut n'affecte pas le gap et donc la demi-métallicité. Ceci a été confirmé par Miura et al. [57] qui ont étudié les effets du désordre atomique sur la demi-métallicité de l'Heusler $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$. Il a été vu que le désordre entre Cr et Al n'engendrait pas de diminution significative de la polarisation en spin alors que tout désordre entre le Co et Cr réduit considérablement la polarisation. Galanakis et al. [58] ont également observé ce comportement sur Co_2MnGe .

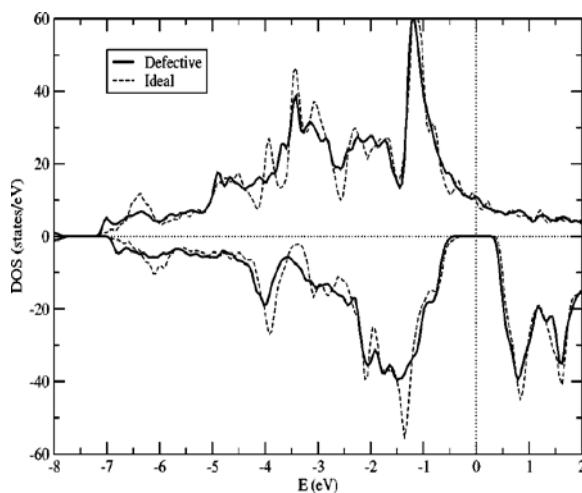


Figure 10 : DOS de Co_2MnSi dans la structure idéale (ligne en pointillé) et dans la structure présentant des échanges entre Mn et Si (ligne pleine). La DOS positive correspond aux spins majoritaires et la DOS négative aux spins minoritaires. Figure tirée de Picozzi et al. [43]

5.3 AUTRES EFFETS JOUANT SUR LES PROPRIÉTÉS

Galanakis s'est intéressé aux propriétés des surfaces (001) des Half-Heusler (NiMnSb, CoMnSb et PtMnSb) et Full-Heusler (Co_2MnGe , Co_2MnSi et Co_2CrAl) [59]. Il a notamment étudié l'effet des terminaisons des films sur les densités d'états ainsi que sur la polarisation en spin au niveau de Fermi (Figure 11). Dans le cas où les films se termineraient par une surface de Co, il y a un déplacement d'un grand pic chez les spins down vers les hautes énergies de liaison amenant le niveau de Fermi très près de ce pic. Ce résultat n'est pas étonnant puisqu'on sait que la DOS minoritaire (provenant des états *d*) du hcp massif est forte au niveau de Fermi (polarisation en spin négative). Dans le cas où la surface se terminerait par MnGe (ou MnSi ou CrAl), ce fort pic vu dans Co n'apparaît plus. De ce fait en utilisant le même raisonnement qu'avec Co, la DOS de Mn (ou de Cr) est semblable mais cette fois le niveau de Fermi est bien inférieur, conduisant à une DOS faible au niveau de Fermi. Il est donc plus intéressant de terminer la surface avec du Mn ou Cr qu'avec du Co. En se concentrant sur les terminaisons MnGe et CrAl, Galanakis a calculé la polarisation en surface pour la dernière et avant-dernière couche. En raison de la forme de la densité d'états pour les spins up qui est forte au niveau de Fermi, CrAl arrive à atteindre des valeurs élevée de polarisation (78 % pour la dernière couche et 84 % pour l'avant dernière couche) malgré le petit pic au niveau de Fermi chez les spins down. Pour MnGe ces fortes densités se trouvent trop bas en énergie et la polarisation baisse (0 % pour la dernière couche et -6 % pour l'avant dernière couche).

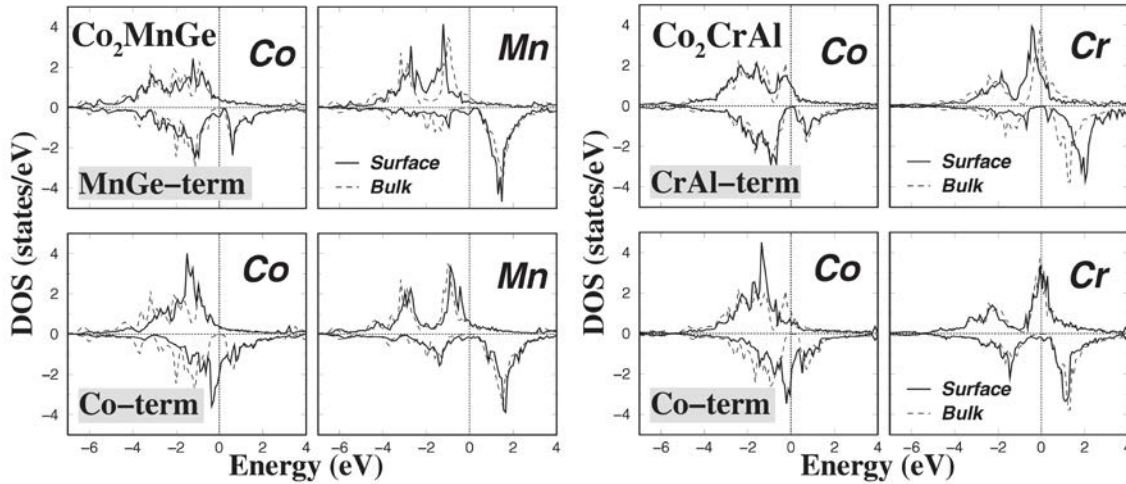


Figure 11 : DOS de Co_2MnGe et Co_2CrAl en fonction des terminaisons des films tirées de Galanakis [59].

Ces résultats sont similaires pour les Half-Heusler [59]. Les expériences sur NiMnSb par Ristoiu et al. [28–30] ont confirmé cette observation.

Alling et al. [60] ont présenté une étude sur les effets des défauts ponctuels en incluant les antisites non-stœchiométriques, des effets des sites vacants et interstitiels ainsi que des défauts d'échange stœchiométrique. Les défauts présentant une énergie de formation faible préservent la demi-métallicité comme énoncé dans les travaux de Picozzi et al. Carey et al. [61] se sont intéressés aux effets des défauts cristallins. Même sous une grande contrainte et distorsion, la demi-métallicité est conservée.

6 MOTIVATION ET CHOIX DES ALLIAGES ÉTUDIÉS DANS CE TRAVAIL

Au cours de cette thèse nous avons étudié deux systèmes qui ont montré lors de travaux préliminaires des résultats intéressants : $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ et Co_2MnSi pour leurs fortes valeurs de magnétorésistance (MR) au-dessus de celles connues aujourd'hui.

6.1 $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$

Comme nous l'avons précédemment dit, nous nous intéressons aux matériaux susceptibles de présenter une forte polarisation en spin au niveau de Fermi et un faible damping. Maat et al. [62] ont

montré dans leurs études sur CoFeAl que les valeurs maximales de MR étaient maximisées pour un ratio 1 : 1 entre le Co et le Fe [63]. Ils ont également montré dans leurs travaux sur les alliages $(\text{CoFe})_{1-x}\text{Ge}_x$ [62] que la valeur maximale de MR est obtenue pour 25% de Ge :

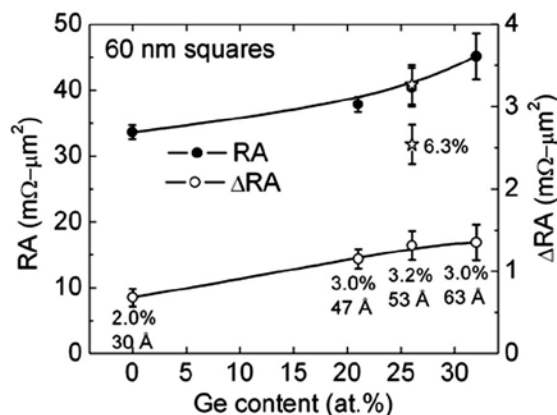


Figure 12 : Valeurs de ΔRA pour $\text{IrMn}(60 \text{ \AA})/\text{CoFe}(20 \text{ \AA})/\text{Ru}(8 \text{ \AA})/\text{CoFe}(20 \text{ \AA})/\text{Cu}(40 \text{ \AA})/\text{CoFe}_{100-x}\text{Ge}_x(t_{\text{FL}})$ en fonction de la concentration de Ge dans l'alliage. t_{FL} désigne l'épaisseur de la couche libre. Les épaisseurs de la couche libre sont ajustées de telle manière à ce que le moment soit constant. La MR et l'épaisseur sont indiquées sur la figure tirées de Maat et al. [62]

Des mesures de résistance en fonction du champ magnétique appliqué ont mis en évidence un effet de MR de 7.7 %. Ce qui est une valeur assez importante (Figure 13) comparée aux 2 - 3 % obtenus actuellement [62].

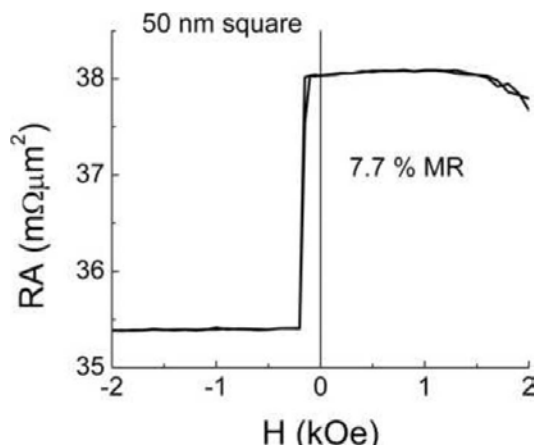


Figure 13 : Mesures de résistance électrique en fonction du champ magnétique appliqué pour une vanne de spin composé de $(\text{CoFe})_{74}\text{Ge}_{26}$ pour les deux couches magnétiques tirée de Maat et al. [62]

6.2 Co_2MnSi

Notre deuxième choix s'est porté sur Co_2MnSi . Bien que ce soit l'Heusler le plus étudié, les valeurs expérimentales de polarisation en spin obtenues indirectement par des mesures de transport sur des MTJs ne confirment pas le caractère demi-métallique prédit théoriquement. Cependant, en 2012, Liu et al. ont réussi à obtenir de fortes valeurs de TMR allant jusqu'à 1995 % à 4 K [40] en jouant sur la stœchiométrie des différents éléments composants l'alliage (Figure 14). Le maximum de TMR a été observé pour la concentration $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.35}\text{Si}_{0.88}$ épitaxié sur du MgO recouvert de CoFe. Ce qui est aussi très intéressant est la très forte augmentation de la TMR en baissant la température. Ceci est un indice supplémentaire de l'existence d'un pseudo-gap petit à température ambiante et qui devient plus grand à basse température.

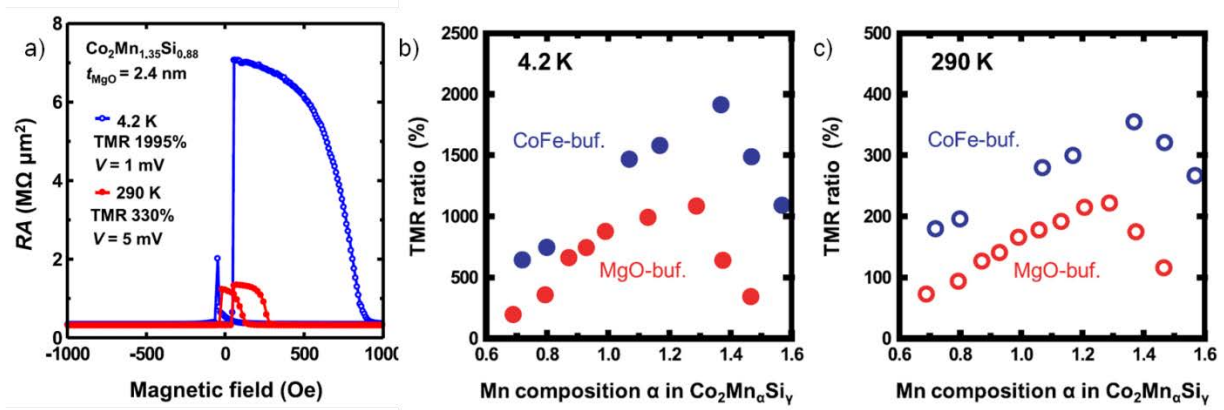


Figure 14 : a) Courbe expérimentale de la résistance électrique en fonction du champ magnétique appliqué. Courbes TMR en fonction de la composition en Mn à b) 4 K et c) 290 K pour des MTJs composées de $Co_2Mn_{1.35}Si_{0.88}$ (3nm)/MgO (2.4 nm)/ Co_2MnSi (3 nm) épitaxié sur du MgO(001) avec une couche d'accroche de CoFe (points bleus) et une couche d'accroche de MgO (points rouges) [40].

Bien que les mesures indirectes de la polarisation en spin semblent prometteuses, aucune technique directe n'a été utilisée pour mesurer la polarisation en spin réelle de ces composés. C'est dans cette optique que nous avons décidé d'étudier ces alliages par photoémission résolue en spin en complément d'autres techniques pour mesurer et confirmer cette forte polarisation.

7 RÉFÉRENCES

- [1] L. Berger, Phys. Rev. B **54**, 9353 (1996).
- [2] J. C. Slonczewski, J. Magn. Magn. Mater. **159**, L1 (1996).
- [3] C. Chappert, A. Fert, and F. V. D. Nguyen, Nat. Mater. **6**, 813 (2007).
- [4] D. C. Ralph and M. D. Stiles, J. Magn. Magn. Mater. **320**, 1190 (2008).
- [5] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 193001 (2010).
- [6] J. A. Katine, F. J. Albert, R. A. Buhrman, E. B. Myers, and D. C. Ralph, Phys. Rev. Lett. **84**, 3149 (2000).
- [7] S. Mangin, D. Ravelosona, Y. Henry, J. A. Katine, M. J. Carey, B. D. Terris, and E. E. Fullerton, Nat. Mater. **5**, 210 (2006).
- [8] K. P. Kamper, W. Schmitt, G. Güntherodt, G. R. J., and R. Ruf, **59**, 2788 (1987).
- [9] Y. Dedkov, U. Rüdiger, and G. Güntherodt, Phys. Rev. B **65**, 064417 (2002).
- [10] P. Perna, L. Méchin, M. P. Chauvat, P. Ruterana, C. Simon, and U. Scotti di Uccio, J. Phys. Condens. Matter **21**, 306005 (2009).
- [11] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, J. Appl. Phys. **91**, 8345 (2002).
- [12] Y. Sun, H. Chang, M. Kabatek, Y.-Y. Song, Z. Wang, M. Jantz, W. Schneider, M. Wu, E. Montoya, B. Kardasz, B. Heinrich, S. G. E. te Velthuis, H. Schultheiss, and A. Hoffmann, Phys. Rev. Lett. **111**, 106601 (2013).
- [13] T. Devolder, T. Tahmasebi, S. Eimer, T. Hauet, and S. Andrieu, Appl. Phys. Lett. **103**, 242410 (2013).
- [14] M. Ogiwara, S. Iihama, T. Seki, T. Kojima, S. Mizukami, M. Mizuguchi, and K. Takanashi, Appl. Phys. Lett. **103**, 242409 (2013).
- [15] S. X. Huang, T. Y. Chen, and C. L. Chien, Appl. Phys. Lett. **92**, 242509 (2008).
- [16] S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H. D. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura, and H. Ohno, Nature **9**, 721 (2010).
- [17] C. Liu, C. K. A. Mewes, M. Chshiev, T. Mewes, and W. H. Butler, Appl. Phys. Lett. **95**, 022509 (2009).
- [18] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, Prog. Solid State Chem. **39**, 1 (2011).
- [19] R. A. De Groot and F. M. Mueller, Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).
- [20] M. M. Kirillova, A. A. Makhnev, E. I. Shreder, V. P. Dyakina, and N. B. Gorina, Phys. Status Solidi B **187**, 231 (1995).
- [21] K. E. H. M. Hanssen and P. E. Mijnders, Phys. Rev. B **34**, 5009 (1986).
- [22] K. E. H. M. Hanssen, P. E. Mijnders, L. P. L. M. Rabou, and K. H. J. Bushow, Phys. Rev. B **42**, 1533 (1990).

- [23] R. J. J. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey, *Science* (80-). **282**, 85 (1998).
- [24] F. Mancoff, B. Clemens, E. Singley, and D. Basov, *Phys. Rev. B* **60**, R12565 (1999).
- [25] P. Turban, S. Andrieu, E. Snoeck, B. Kierren, and C. Teodorescu, *J. Magn. Magn. Mater.* **240**, 427 (2002).
- [26] M. Sicot, P. Turban, S. Andrieu, a. Tagliaferri, C. De Nadai, N. B. Brookes, F. Bertran, and F. Fortuna, *J. Magn. Magn. Mater.* **303**, 54 (2006).
- [27] W. Zhu, B. Sinkovic, E. Vescovo, C. T. Tanaka, and J. Moodera, *Phys. Rev. B* **64**, 060403 (2001).
- [28] D. Ristoiu, J. P. Nozières, C. N. Borca, T. Komesu, H.-K. Jeong, and P. A. Dowben, *Europhysics* **49**, 624 (2000).
- [29] D. Ristoiu, J. P. Nozières, C. N. Borca, B. Borca, and P. A. Dowben, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2349 (2000).
- [30] T. Komesu, C. N. Borca, H.-K. Jeong, P. A. Dowben, D. Ristoiu, J. P. Nozieres, S. Stadler, and Y. U. Idzerda, *Phys. Lett. A* **273**, 245 (2000).
- [31] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, 134428 (2002).
- [32] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, 174429 (2002).
- [33] W. Wang, M. Przybylski, W. Kuch, L. Chelaru, J. Wang, Y. Lu, J. Barthel, H. Meyerheim, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **71**, 144416 (2005).
- [34] J.-P. Wüstenberg, R. Fetzner, M. Aeschlimann, M. Cinchetti, J. Minár, J. Braun, H. Ebert, T. Ishikawa, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **85**, 064407 (2012).
- [35] H. Kurt, K. Rode, M. Venkatesan, P. Stamenov, and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B* **83**, 020405 (2011).
- [36] M. Jourdan, J. Minár, J. Braun, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, A. Gloskovskii, M. Kolbe, H. J. Elmers, G. Schönhense, H. Ebert, C. Felser, and M. Kläui, *Nat. Commun.* **5**, 3974 (2014).
- [37] M. Julliere, *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975).
- [38] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 182502 (2009).
- [39] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **105**, 07B110 (2009).
- [40] H.-X. Liu, Y. Honda, T. Taira, K. Matsuda, M. Arita, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 132418 (2012).
- [41] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, *Phys. B* **245**, 1 (1998).
- [42] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 1507 (2007).
- [43] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, *Phys. Rev. B* **69**, 094423 (2004).
- [44] J. Kübler, *Phys. B* **8**, 257 (1984).
- [45] C. a. Culbert, M. Williams, M. Chshiev, and W. H. Butler, *J. Appl. Phys.* **103**, 07D707 (2008).

- [46] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **46**, 668 (2007).
- [47] T. L. Gilbert, *Phys. Rev.* **100**, 1243 (1955).
- [48] S. Petit-Watelot, *Influence Du Couple de Transfert de Spin Sur Les Fluctuations Magnétiques Thermiquement Activées Dans Les Jonctions Tunnel Magnétiques*, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 2007.
- [49] G. Counil, *Perméamétrie Hyperfréquence de Couches Minces Magnétiques*, Université d'Orsay, Paris 12, 2005.
- [50] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki, *J. Appl. Phys.* **105**, 07D306 (2009).
- [51] M. Oogane and S. Mizukami, *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **369**, 3037 (2011).
- [52] R. Yilgin, Y. Sakuraba, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L205 (2007).
- [53] B. Ravel, M. Raphael, V. Harris, and Q. Huang, *Phys. Rev. B* **65**, 184431 (2002).
- [54] M. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. Willard, S. Cheng, B. Das, R. Stroud, K. Bussmann, J. Claassen, and V. Harris, *Phys. Rev. B* **66**, 104429 (2002).
- [55] S. Picozzi and A. J. Freeman, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 315215 (2007).
- [56] D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess, and W. H. Butler, *Phys. Rev. B* **60**, 13237 (1999).
- [57] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, *Phys. Rev. B* **69**, 144413 (2004).
- [58] I. Galanakis, K. Özdoğan, B. Aktas, and E. Şaşoğlu, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 042502 (2006).
- [59] I. Galanakis, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 6329 (2002).
- [60] B. Alling, S. Shallcross, and I. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **73**, 064418 (2006).
- [61] M. J. Carey, T. Block, and B. a. Gurney, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4442 (2004).
- [62] S. Maat, M. J. Carey, and J. R. Childress, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 143505 (2008).
- [63] S. Maat, M. J. Carey, and J. R. Childress, *J. Appl. Phys.* **101**, 093905 (2007).

SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉMISSION RÉSOLUE EN SPIN SUR LA LIGNE CASSIOPEE

TABLE DES MATIÈRES

1	Principe de la spectroscopie de photoémission résolue en spin	33
1.1	Principe de la photoémission.....	33
1.1.1	Interaction rayonnement-matière	33
1.1.2	Le modèle à trois étapes	35
1.1.3	Retour sur l'interaction rayonnement-matière	36
1.2	Application au magnétisme : photoémission résolue en spin	37
1.2.1	Polarimétrie de Mott	37
1.2.2	Mesures de la polarisation	39
2	Utilisation de la polarisation de la lumière	40
3	Description des dispositifs expérimentaux sur la ligne.....	43
3.1	Chambre d'épitaxie par jets moléculaires	44
3.2	Chambre de spectroscopie de photoémission résolue en angle haute résolution	44
3.3	Chambre de spectroscopie de photoémission résolue en spin.....	45
4	Références.....	47

Dans ce chapitre, nous intéresserons à la technique de photoémission et plus particulièrement à la photoémission résolue en spin. Nous détaillerons tout d'abord le principe de cette technique, sur quel effet elle est basée et le modèle utilisé. Nous présenterons ensuite les mesures en elles-mêmes et les différents traitements à appliquer pour obtenir nos résultats. Puis nous discuterons de l'utilité de la polarisation de la lumière. Nous finirons par le descriptif des dispositifs expérimentaux de la ligne de lumière CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL sur laquelle cette technique a été utilisée.

1 PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉMISSION RÉOLUE EN SPIN

Le but de ce sous-chapitre est d'amener à retrouver les équations clés qui régissent la spectroscopie de photoémission. Nous détaillerons tout d'abord le principe de la photoémission en expliquant l'effet photoélectrique ainsi que le modèle utilisé pour pouvoir l'appliquer au magnétisme. Nous finirons par décrire les mesures et plus particulièrement les traitements nécessaires pour obtenir les données.

1.1 PRINCIPE DE LA PHOTOÉMISSION

1.1.1 INTERACTION RAYONNEMENT-MATIÈRE

A l'intérieur du matériau, le processus perturbatif dû au rayonnement est régi par la règle de Fermi qui donne la probabilité de transition entre un état initial $|i\rangle$ et un état final $|f\rangle$ [1] :

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \sum_f \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f | \hat{H}_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) = \sum_f \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f) \quad \text{Équation 3}$$

Dans l'approche à un électron, l'hamiltonien quantique d'un système à plusieurs électrons $\hat{H}$ en interaction avec le potentiel vecteur de l'onde électromagnétique $\vec{A}(\vec{r}, t)$ s'écrit au premier ordre comme la somme de l'hamiltonien non perturbé $\hat{H}_0$ et de l'hamiltonien d'interaction $\hat{H}_{int}$ [1] :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int} = \frac{1}{2m} [\hat{p} - q\hat{A}]^2 + V(\vec{r}) - \frac{q}{m} \hat{S} \hat{B} \quad \text{Équation 4}$$

$$\text{Où } \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\vec{r}) \text{ et } \hat{H}_{int} = -\frac{q}{2m} [\hat{A}\hat{p} + \hat{p}\hat{A}] - \frac{q}{m} \hat{S} \hat{B} + \frac{q^2}{2m} \hat{A}^2.$$

Les champs électrique et magnétique du rayonnement dérivent du potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}, t)$ (la jauge est choisie de manière à ce que le potentiel scalaire soit nul) :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad \text{Équation 5}$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}, t) \quad \text{Équation 6}$$

Généralement, l'intensité des sources d'excitation est suffisamment faible pour pouvoir négliger le terme en $\vec{A}^2$ dans le développement de $\hat{H}_{int}$. Le second terme représente l'interaction de spin lors d'une transition (Un terme de couplage spin-orbite autoriserait également des transitions ne conservant pas le moment de spin. Toutefois, ce terme est faible pour les métaux de transition $3d$). Il est généralement négligeable aux énergies des UV et X mous. A ces énergies, il est possible de faire l'approximation dipolaire, qui consiste à négliger les variations spatiales de l'onde incidente devant les dimensions atomiques, et donc à poser $\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0$. Par ces approximations, l'hamiltonien d'interaction se réduit à :

$$\hat{H}_{int} \approx -\frac{q}{2m} \hat{A}_0 \hat{p} \quad \text{Équation 7}$$

Le terme $\vec{A}\vec{p}$ contient des contributions de volume et de surface. En toute rigueur, le terme $\vec{p}\vec{A} = -i\hbar\nabla\vec{A}$ est non nul à la surface puisqu'il y a une discontinuité dans les propriétés diélectriques (donc

réfraction du rayonnement). L'approximation dipolaire n'est donc réellement justifiée que pour des transitions de volume.

La règle d'or de Fermi se réécrit alors :

$$\Gamma_{i \rightarrow f} \approx \sum_f \frac{q\pi}{m\hbar^2} |\langle f | \hat{A}_0 \hat{p} | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) \quad \text{Équation 8}$$

L'Équation 8 est le point de départ de l'analyse spectroscopique. Le calcul de l'élément de matrice $|M_{fi}|^2 = |\langle f | \hat{A}_0 \hat{p} | i \rangle|^2$ va donner lieu aux règles de sélection autorisant ou non les transitions. La fonction de Kronecker n'est autre qu'une traduction de la conservation de l'énergie. Les électrons émis suite à l'absorption des photons d'énergie $h\nu$ peuvent atteindre une énergie cinétique E_C . La loi de conservation de l'énergie donne :

$$E_C = h\nu + E_l \quad \text{Équation 9}$$

Où $h\nu$ est l'énergie du photon, et E_l , l'énergie de liaison de l'électron émis. En photoémission, la référence est prise par rapport au niveau de Fermi et non par rapport au vide, E_l devient alors $E_l - \Phi$, avec Φ le travail de sortie. On réécrit la loi de conservation (Figure 15) :

$$E_C = h\nu + E_l - \Phi \quad \text{Équation 10}$$

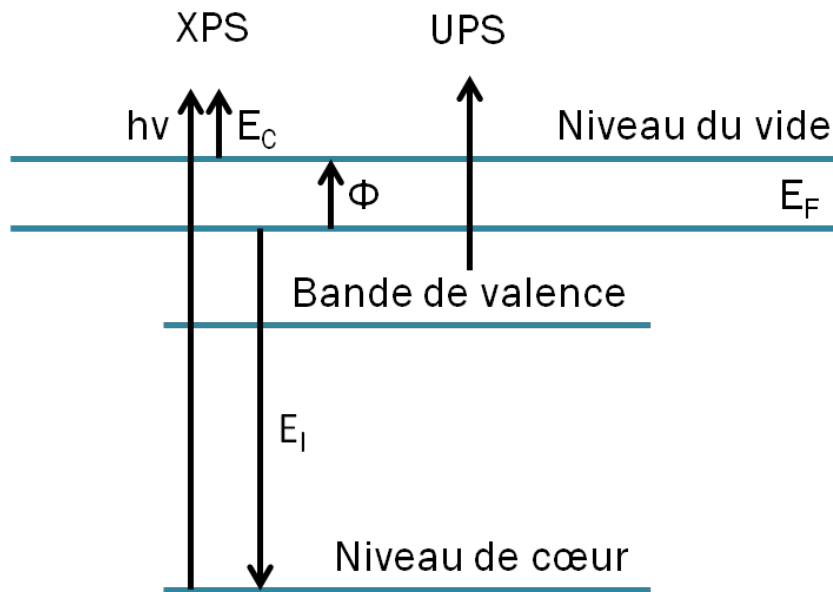


Figure 15 : Diagramme d'énergie schématisant un métal et des énergies mises en jeu dans la photoémission.

L'utilisation des rayons X ($10^2 \text{ eV} < h\nu < 10^5 \text{ eV}$) permet de sonder les niveaux de cœur et correspond à la technique XPS. Comme l'excitation des bandes de valence ne nécessite pas des énergies aussi élevées, on utilise habituellement un rayonnement UV ($10 \text{ eV} < h\nu < 10^2 \text{ eV}$), ce qui correspond à la technique UPS.

L'énergie cinétique des photoélectrons est généralement de l'ordre de grandeur de $h\nu$. La Figure 16 montre typiquement que la technique XPS permet de sonder les premiers nanomètres de l'échantillon sous la surface, tandis que l'UPS sonde seulement quelques Angströms. Dans le cas où le libre parcours moyen est grand devant les dimensions atomiques, on peut supposer que la plupart des transitions se produisent suffisamment en profondeur dans le matériau pour être considérées comme un pur effet du

massif. Cette approximation courante permet de décrire la photoémission intuitivement par un processus qui met en jeu trois étapes successives.

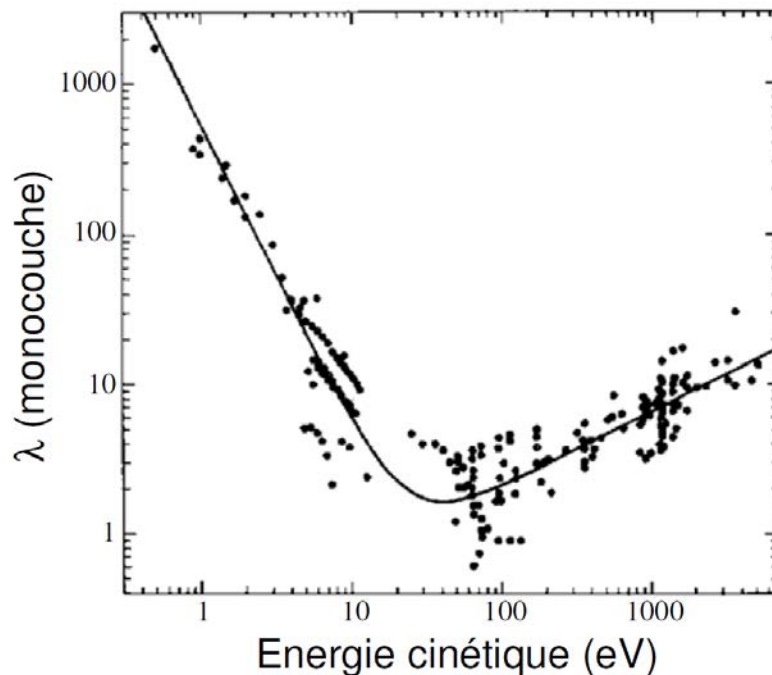


Figure 16 : Libre parcours moyen inélastique des électrons en fonction de leur énergie cinétique. Les points correspondent à la mesure sur différents matériaux [2].

1.1.2 LE MODÈLE À TROIS ÉTAPES

La spectroscopie de photoémission, basée sur l'effet photoélectrique, se décompose en trois parties :

- (i) Excitation optique
- (ii) Transport du photoélectron vers la surface
- (iii) Echappement du photoélectron vers le vide

1.1.2.1 EXCITATION OPTIQUE

Du fait de la périodicité du potentiel $V(\vec{r})$ dans un cristal, dans les trois directions de l'espace, les trois composantes du vecteur d'onde $\vec{k}$ sont conservées. On a alors en négligeant le vecteur d'onde du photon :

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f \quad \text{Équation 11}$$

Plus rigoureusement, pour qu'il y ait des transitions autorisées, il faut que des éléments non-diagonaux de la matrice $|M_{fi}|^2$ soient non-nuls. Ceci est le cas lorsque le photoélectron de quantité de mouvement p a une vitesse non uniforme, ce qui est le cas dans un cristal. Une transition directe doit faire intervenir un vecteur $\vec{G}$ du réseau réciproque et la condition de conservation devient alors [1] :

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G} \quad \text{Équation 12}$$

L'Équation 12 se réduit à l'Équation 11 si l'on projette les relations de dispersion dans la première zone de Brillouin. Les transitions sont alors identifiables graphiquement à partir des structures de bandes du matériau étudié.

1.1.2.2 TRANSPORT DU PHOTOÉLECTRON VERS LA SURFACE

Dans un matériau, l'échappement des photoélectrons est entravé par les collisions multiples : chocs entre électrons, chocs avec le réseau cristallin (phonons), chocs avec diverses impuretés. Seuls les électrons proches de la surface peuvent sortir du matériau. Ces collisions se traduisent sur les spectres par l'élargissement des pics d'émission.

1.1.2.3 ECHAPPEMENT DU PHOTOÉLECTRON VERS LE VIDE

La surface d'un échantillon est une discontinuité du potentiel dans la direction normale à la surface. De ce fait la composante perpendiculaire du vecteur d'onde $\vec{k}_\perp$ n'est pas conservée (dû à la réfraction des fonctions d'onde) contrairement à la composante parallèle $\vec{k}_\parallel$ (Figure 17).

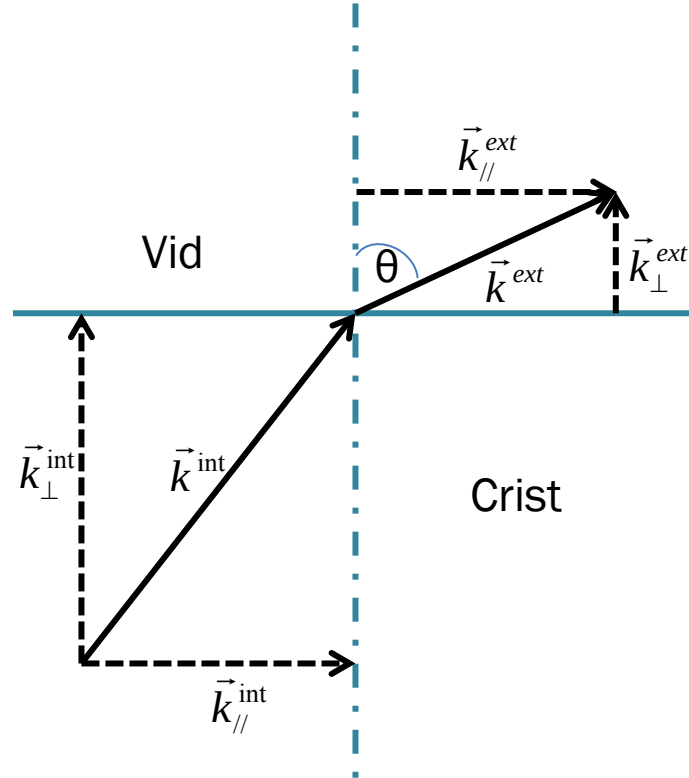


Figure 17 : Réfraction de la fonction d'onde à la traversée de la surface.

1.1.3 RETOUR SUR L'INTERACTION RAYONNEMENT-MATIÈRE

En incluant la conservation des vecteurs d'ondes à la règle d'or de Fermi, les mesures de photoémission permettent d'accéder aux énergies de liaison des états excités et à leur composante du vecteur d'onde parallèle :

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \sum_f \frac{2\pi}{\hbar^2} |\tilde{M}_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f) \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \quad \text{Équation 13}$$

Où $|\tilde{M}_{fi}|$ est obtenu en sortant la conservation du vecteur d'onde de l'élément de matrice $|\tilde{M}_{fi}|$. Les deux composantes parallèles des vecteurs d'onde à l'intérieur et à l'extérieur du matériau étant égales (dû à la conservation de cette composante), l'énergie cinétique du photoélectron dans le vide s'écrivant $E_C = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, on obtient les relations suivantes [1] :

$$\vec{k}_\parallel = \sqrt{\frac{2mE_C}{\hbar^2}} \sin \theta \quad \text{Équation 14}$$

$$k_{\perp}^{ext} = \sqrt{\frac{2mE_c}{\hbar^2}} \cos \theta \quad \text{Équation 15}$$

Deux types de spectre sont alors accessibles :

- (i) Des spectres intégrés en angle qui donnent en première approximation l'image de la densité d'états du système
- (ii) Des spectres résolus en angle qui permettent de remonter aux structures de bandes des états de surface et d'interfaces.

La composante interne (donc dans le matériau) du vecteur d'onde $\vec{k}_{\perp}^{int}$ n'est pas connue. Une façon de l'obtenir consiste à identifier les états finaux sur les diagrammes de bandes calculés théoriquement. Dans le cas où il n'y a pas d'accès à ces diagrammes, une autre façon consiste à supposer que les états finaux sont des bandes d'électrons quasi-libres confinés dans le matériau dont la relation de dispersion s'écrit :

$$E_f = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - U_0 + \Phi = \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m} - U_0 + \Phi \quad \text{Équation 16}$$

Avec U_0 l'énergie nécessaire à l'électron pour s'échapper du cristal vers le vide et Φ le travail de sortie. Comme $E_f = E_c + \Phi$, on obtient :

$$k_{\perp}^{int} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_c \cos^2 \theta + U_0)} \quad \text{Équation 17}$$

Dans le cas d'une détection normale à la surface, $\theta = 0$, on a alors :

$$k_{//} = 0 \quad \text{Équation 18}$$

$$k_{\perp}^{int} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_c + U_0)} \quad \text{Équation 19}$$

1.2 APPLICATION AU MAGNÉTISME : PHOTOÉMISSION RÉSOLUE EN SPIN

La photoémission permet d'accéder aux propriétés électroniques des matériaux et d'obtenir les densités d'états correspondantes mais comment accéder à l'information sur le spin ? Il existe deux méthodes pour accéder à la polarisation en spin : la polarimétrie de spin basée sur l'interaction spin-orbite (polarimétrie de Mott) et la polarimétrie de spin basée sur l'interaction d'échange. Nous nous sommes intéressés à la polarimétrie de Mott qui est la méthode utilisée sur la ligne de lumière CASSIOPEE.

1.2.1 POLARIMÉTRIE DE MOTT

Dans le cas des polarimètres de type diffusion de Mott, les électrons sont diffusés par des atomes d'or. Le couplage spin-orbite des électrons dans le potentiel induit par l'atome d'or mène à une asymétrie dans la diffusion dépendante du spin de l'électron (Figure 18). Un électron dévié acquiert lors de sa diffusion un moment cinétique $\vec{L}$ qui peut être soit parallèle soit anti-parallèle au moment de spin de l'électron. Le couplage spin-orbite favorise le cas où $\vec{L}$ est parallèle au moment de spin de l'électron (la probabilité de diffusion est supérieure vers l'angle θ que vers l'angle $-\theta$ relativement au spin de l'électron).

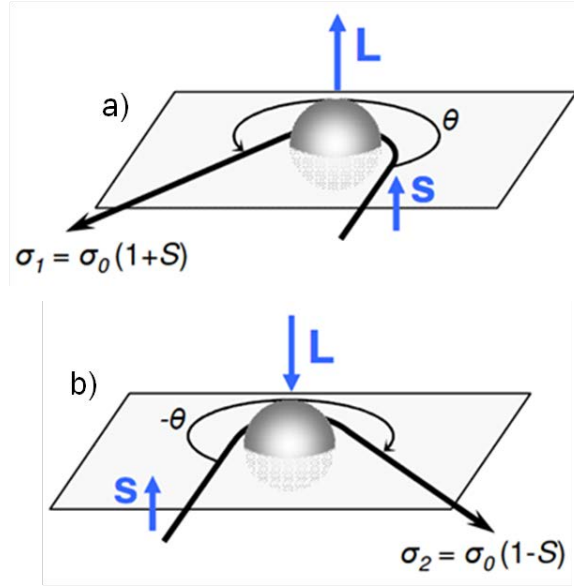


Figure 18 : Diffusion de Mott sur un atome lourd. σ_1 et σ_2 sont les sections efficaces pour un θ donné et σ_0 la section efficace moyennée sur les deux directions de spin [3].

Après être passé par des lentilles de décélération, le faisceau incident des électrons est accéléré jusqu'à la cible d'or. L'asymétrie de diffusion est plus élevée à haute énergie et de ce fait les électrons sont accélérés à plusieurs dizaines de keV. De plus, l'intensité du couplage spin-orbite étant proportionnelle à la charge du noyau, l'utilisation de l'or en tant que cible est ainsi justifiée. Ainsi les électrons diffusés élastiquement présentent un maximum d'asymétrie à $\theta = 120^\circ$ et sont détectés par deux détecteurs situés à $\pm 120^\circ$. Un champ de retardement devant ces détecteurs permet de supprimer les électrons qui ont été diffusés inélastiquement. Un tel dispositif ne donne accès qu'à une seule composante de la polarisation. Un second couple de détecteurs est nécessaire pour mesurer la seconde composante. Sur la ligne de lumière de CASSIOPEE, les deux couples de détecteurs sont disposés de manière à accéder aux composantes de la polarisation perpendiculaire et parallèle à la surface de l'échantillon en détection normale.

La section efficace a tendance à décroître lorsque l'énergie cinétique augmente et la charge du noyau diminue (l'interaction spin-orbite est proportionnelle à la charge du noyau c'est-à-dire au nombre atomique Z) tandis que la fonction de Sherman S (il s'agit d'une mesure de la capacité à différencier les différents spins) augmente. Afin d'améliorer la « sensibilité » du dispositif, il faut maximiser la figure de mérite (FOM) définie par [1] :

$$FOM = S^2 \frac{N}{N_0} \quad \text{Équation 20}$$

Cette dernière étant proportionnelle au carré de la fonction de Sherman S , on a intérêt à travailler à haute énergie. Pour cette diffusion de Mott, l'angle de diffusion étant fixé par la position des détecteurs, les sections efficaces de diffusion sont définies pour un électron de spin $\uparrow$ par σ_1 pour une trajectoire gauche; σ_2 pour une trajectoire droite (l'inverse pour un électron de spin $\downarrow$) :

$$\sigma_1 = \sigma_0(1 - S) \quad \text{Équation 21}$$

$$\sigma_2 = \sigma_0(1 + S) \quad \text{Équation 22}$$

La polarisation en spin P du faisceau incident d'électrons est donné par :

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad \text{Équation 23}$$

Où $N_{\uparrow}$ et $N_{\downarrow}$ sont les nombres d'électrons incidents de spin up et down. Finalement, dans les détecteurs, on récolte :

(i) Dans le détecteur de droite :

$$N_D = N_{\uparrow}\sigma_1 + N_{\downarrow}\sigma_2 = N_{\uparrow}\sigma_0(1 - S) + N_{\downarrow}\sigma_0(1 + S) \quad \text{Équation 24}$$

(ii) Dans le détecteur de gauche :

$$N_G = N_{\uparrow}\sigma_2 + N_{\downarrow}\sigma_1 = N_{\uparrow}\sigma_0(1 + S) + N_{\downarrow}\sigma_0(1 - S) \quad \text{Équation 25}$$

La polarisation s'écrit alors :

$$P = \frac{1}{S} \frac{N_G - N_D}{N_G + N_D} \quad \text{Équation 26}$$

Si $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ alors

$$N_{\uparrow} = \frac{(1 + P)N}{2} \quad \text{Équation 27}$$

$$N_{\downarrow} = \frac{(1 - P)N}{2} \quad \text{Équation 28}$$

Finalement, on a :

(i) Dans le détecteur de droite :

$$N_D = \sigma_0(1 + PS)N \quad \text{Équation 29}$$

(ii) Dans le détecteur de gauche :

$$N_G = \sigma_0(1 - PS)N \quad \text{Équation 30}$$

1.2.2 MESURES DE LA POLARISATION

Afin de minimiser les problèmes de champ de fuite, les échantillons sont mesurés dans un état rémanent. Pour éviter toute erreur de mesures due aux asymétries des appareils, il est nécessaire de faire deux mesures de la polarisation en spin pour deux directions opposées de l'aimantation de l'échantillon : (N_D^+ et N_G^+) et dans le sens opposé (N_D^- et N_G^-). En supposant que le faisceau incident ne bouge pas entre la mesure « + » et la mesure « - », toute asymétrie instrumentale due au désalignement du faisceau incident avec la cible du détecteur de Mott peut être supprimée en combinant les deux mesures, la polarisation P se réécrit alors [1] :

$$P = \frac{1}{S} \frac{\sqrt{N_G^+ N_D^-} - \sqrt{N_G^- N_D^+}}{\sqrt{N_G^+ N_D^-} + \sqrt{N_G^- N_D^+}} \quad \text{Équation 31}$$

Les deux mesures « + » et « - » peuvent avoir des nombres de coups différents sans affecter la polarisation mesurée.

Les densités d'états $N_{\uparrow}$ et $N_{\downarrow}$ sont obtenues à partir de la polarisation P par les équations qui suivent :

$$N_{\uparrow} = \frac{1}{2} (1 + P) \left(\sqrt{N_G^+ N_D^-} + \sqrt{N_G^- N_D^+} \right) \quad \text{Équation 32}$$

$$N_{\downarrow} = \frac{1}{2} (1 - P) \left(\sqrt{N_G^+ N_D^-} + \sqrt{N_G^- N_D^+} \right) \quad \text{Équation 33}$$

2 UTILISATION DE LA POLARISATION DE LA LUMIÈRE

Dans ce sous-chapitre nous détaillerons l'utilité de la polarisation de la lumière pour déterminer les symétries des états observés. Cette partie est tirée de la thèse de F. Bonell, pour plus de détails nous invitons le lecteur à s'y référer [3].

Nous avons vu que les éléments de matrice de transition dans l'approximation dipolaire électrique s'écrivent [4] :

$$M_{fi} = \langle f | \hat{H}_{int} | i \rangle \propto \langle f | \hat{A}_0 \hat{p} | i \rangle \quad \text{Équation 34}$$

Il est possible de changer de jauge de manière à ce qu'elle fasse intervenir explicitement le champ électrique $\vec{E}$ de l'onde incidente. Ce changement de jauge ne modifie pas la physique de ces relations. L'élément de matrice se réécrit :

$$M_{fi} \propto \langle f | \vec{E} \vec{r} | i \rangle = \iiint \Psi_f^\dagger (E_x x + E_y y + E_z z) \Psi_i dx dy dz \quad \text{Équation 35}$$

Où E_x , E_y , et E_z sont les composantes du champ électrique, Ψ_i et Ψ_f sont les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final. Rappelons que dans l'approximation dipolaire, $\vec{E}$ est supposé uniforme.

Les conditions pour lesquelles l'Équation 35 est non nulle donnent les règles de sélection [5] :

$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1 \quad \text{Équation 36}$$

$$\Delta m = m_f - m_i = \{-1, 0, 1\} \quad \text{Équation 37}$$

l et m sont les nombres quantiques qui caractérisent les états des opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$. De plus, l'hamiltonien dipolaire électrique n'agit pas sur le moment de spin ce qui donne une autre règle de sélection :

$$\Delta s = s_f - s_i = 0 \quad \text{Équation 38}$$

Dans un potentiel cristallin, du fait de la périodicité du cristal, les règles de sélection diffèrent de celles précédemment citées et le mélange des états propres atomiques est dicté par la symétrie du cristal.

Dans un réseau cubique faces centrées, les plans (001) sont perpendiculaires à l'axe (Oz) qui correspond à la direction cristallographique [001] et à la direction Δ du réseau réciproque. Les axes (Ox) et (Oy) sont équivalents aux directions [100] et [010] respectivement. Les plans (xOz) et (yOz) sont des plans qui laissent le cristal inchangé tout comme le couple de plans tournés de 45° contenant (Oz) (Figure 19).

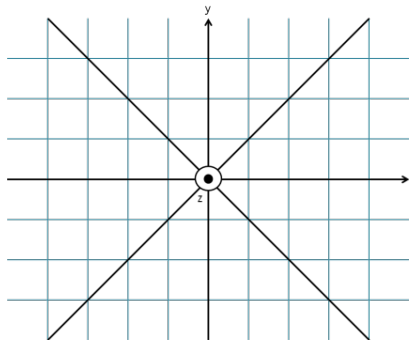


Figure 19 : Plan (001) d'un réseau cubique. Les quatre plans de symétrie sont représentés en traits noirs [3].

Les orbitales (Figure 20) s , p_z et d_{z^2} ($m = 0$) sont invariantes par rotation autour de l'axe (Oz). Les orbitales p_x et d_{xz} ($m = -1$) sont symétriques par rapport au plan (xOz) et anti-symétriques par rapport au plan (yOz). Les orbitales p_y et d_{yz} ($m = 1$) sont symétriques par rapport au plan (yOz) et anti-symétriques par rapport au plan (xOz). En suivant ce raisonnement, on remarque que pour un m donné, les orbitales possèdent les mêmes symétries par rotation autour de l'axe (Oz), conséquence du fait que l'opérateur $\hat{L}_z$ et ses valeurs propres $m\hbar$ caractérisent la rotation d'un système autour de cet axe.

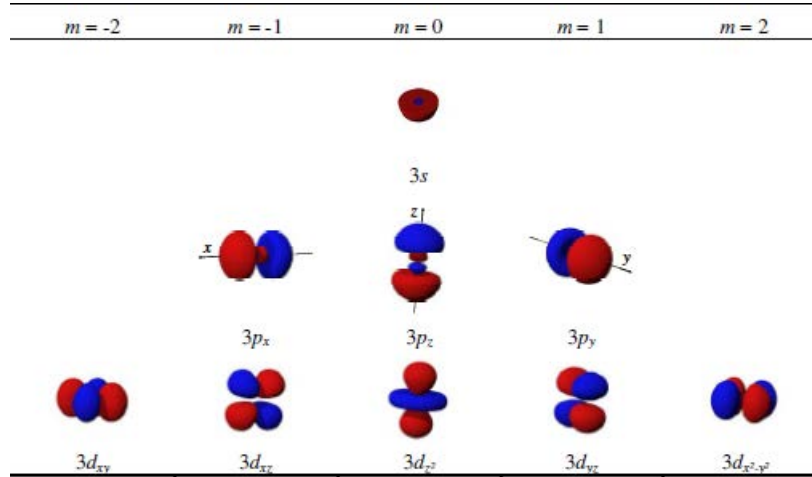


Figure 20 : Orbitales atomiques pour le niveau $n = 3$ de l'atome d'hydrogène. Pour l'orbitale $3s$ seule une coupe y est représentée, cette dernière est de symétrie sphérique et change de signe à l'intérieur [3].

Appliquons maintenant les plans miroirs laissant le cristal cubique inchangé aux orbitales. Toutes les orbitales dont :

- (i) $m = 0$ restent inchangées,
- (ii) $m = -1$ changent de signe ou se transforment en orbitale dont $m = 1$,
- (iii) $m = 1$ changent de signe ou se transforment en orbitale dont $m = -1$,
- (iv) $m = 2$ sont invariantes ou changent de signe
- (v) $m = -2$ sont invariantes ou changent de signe

Même si la symétrie du cristal ne permet pas de caractériser les états avec le nombre quantique l , m reste un bon nombre quantique et permet de retrouver la classification $\Delta_1, \Delta_5, \Delta_2$ et Δ_2' (Tableau 1). D'autre part, le potentiel cristallin lève les dégénérescences : ainsi les états Δ ont des relations de dispersion différentes dans le cristal. Il convient de faire une remarque importante, l'état final doit être totalement symétrique (donc de symétrie Δ_1) car il doit être compatible avec une onde plane à l'extérieur du cristal puisqu'il est la superposition d'une onde plane dans le vide et un état de Bloch dans le cristal. Comme la symétrie Δ_1 mélange les états s, p et d , la règle $\Delta l = \pm 1$ est toujours satisfaite. Par contre la règle $\Delta m = \{-1, 0, 1\}$ n'autorise que les transitions $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$ et $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$. La direction du champ électrique favorise l'une ou l'autre de ces transitions.

Symétrie	Orbitales	Valeur de m
Δ_1	s, p_z, d_{z^2}	$m = 0$
Δ_5	p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz}	$m = \pm 1$
Δ_2	$d_{x^2-y^2}$	$m = 2$
Δ_2'	d_{xy}	$m = -2$

Tableau 1 : Etats de Bloch dans la direction Δ du réseau réciproque et leur équivalence en orbitale atomique et nombre quantique m .

Dans le cas où $\vec{E}$ est suivant la direction (Ox), l'Équation 35 devient :

$$M_{fi} \propto E_x \iiint \Psi_f^\dagger(x, y, z) x \Psi_i(x, y, z) dx dy dz \quad \text{Équation 39}$$

Où $\Psi_f^\dagger$ est forcément une fonction d'onde de symétrie Δ_1 . L'intégrale est non nulle si et seulement Ψ_i est une fonction impaire car Ψ_f est une fonction paire selon (Ox) (suivant (Oy) , Ψ_f est impaire donc Ψ_i doit être paire) et x une fonction impaire. Seuls les états Δ_5 possèdent cette caractéristique car ils possèdent des états $m = -1$. De la même manière si $\vec{E}$ est suivant (Oy) , seuls les états Δ_5 possèdent des états $m = 1$. Si $\vec{E}$ est suivant (Oz) , seuls des états qui sont pairs suivant (Ox) et (Oy) , ce qui est le cas des états Δ_1 . Il en ressort que l'état initial doit avoir la même symétrie que le champ électrique (Figure 21).

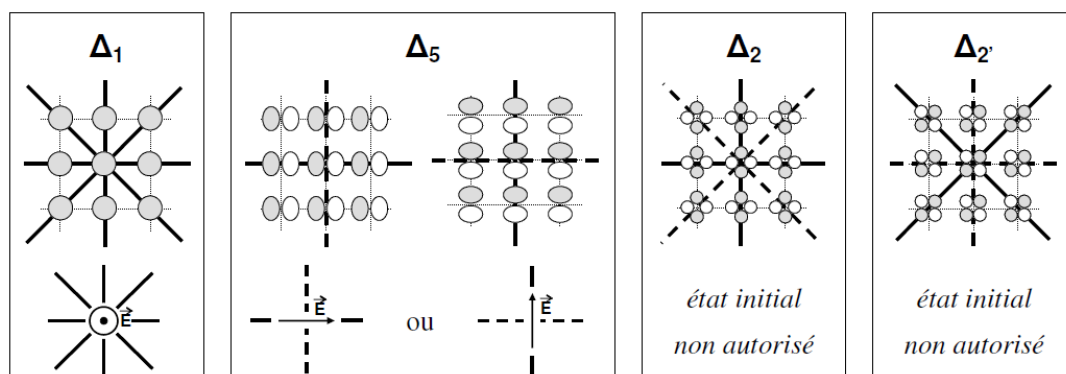


Figure 21 : Représentation schématique des états Δ . Les lobes blanc et gris sont de signes opposés. Les plans de symétrie (traits épais continus) et d'anti-symétrie (traits épais discontinus) sont indiqués [3].

Il est donc possible de choisir l'état initial en sélectionnant la bonne polarisation du faisceau incident. Le tableau ci-dessous résume les transitions possibles [4,6] :

Polarisation	Transition autorisée
$\vec{E} // (Ox)$	$\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$
$\vec{E} // (Oy)$	$\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$
$\vec{E} // (Oz)$	$\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$

Tableau 2 : Transitions permises entre états Δ en fonction de la polarisation du faisceau incident.

Sur la ligne de lumière CASSIOPEE, deux polarisations sont accessibles : la polarisation s (ou linéaire verticale) où le champ électrique est parallèle à la surface de l'échantillon et perpendiculaire au plan d'incidence ; et la polarisation p (ou linéaire horizontale) où le champ électrique est dans le plan d'incidence (Figure 22).

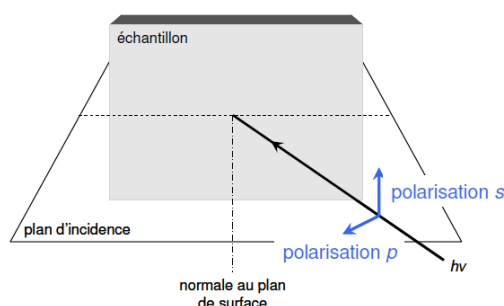


Figure 22 : Représentation des polarisations par rapport au plan d'incidence et à la surface de l'échantillon [3].

Les transitions observables sur la ligne de lumière CASSIOPEE avec les polarisations s et p sont résumées dans le tableau qui suit :

Polarisation	Transitions autorisées
s	$\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$
p	$\Delta_5, \Delta_1 \rightarrow \Delta_1$

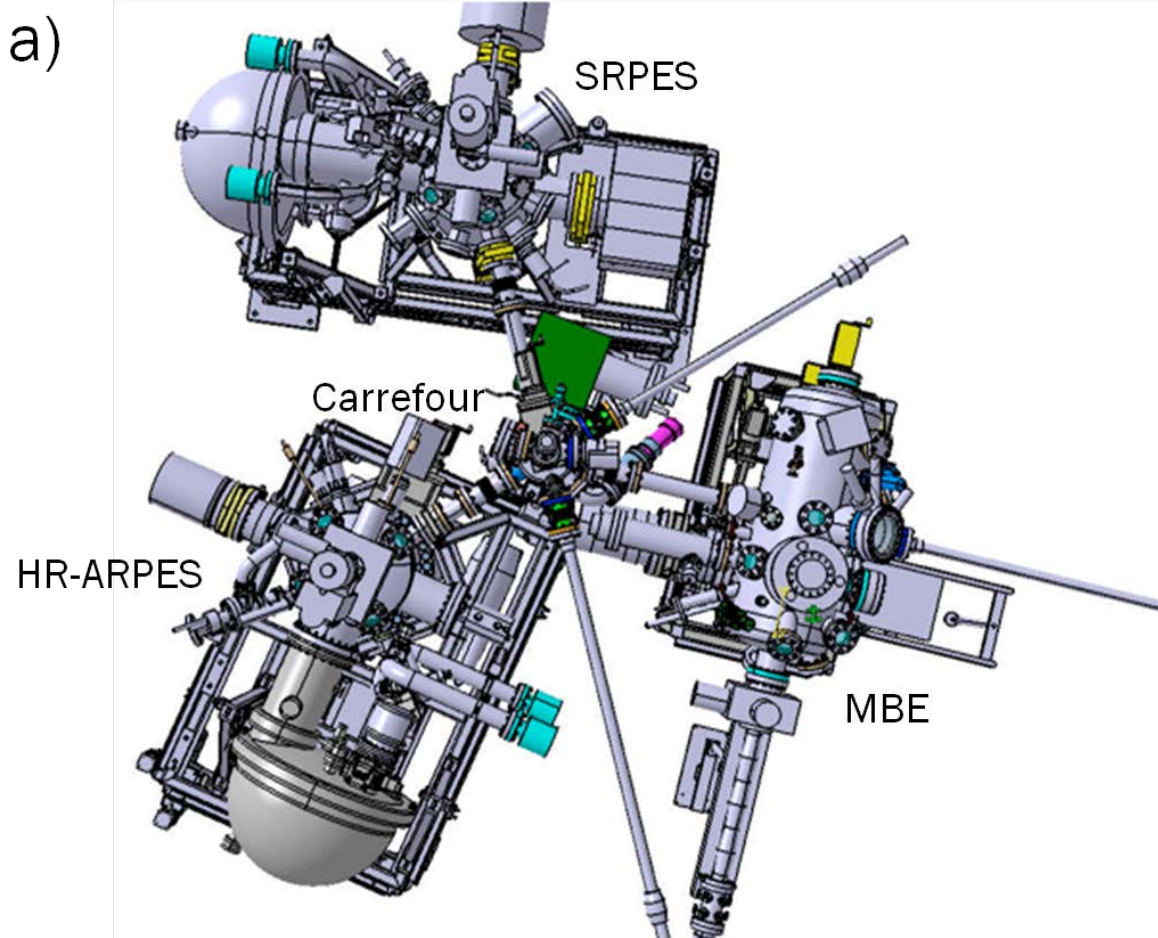
Tableau 3 : Récapitulatif des transitions autorisées observables sur la ligne de lumière CASSIOPEE.

Notons toutefois une remarque importante sur ce sous-chapitre. Nous avons considéré ici le cas particulier d'une détection le long de la direction Δ d'un réseau cubique et nous avons fait l'hypothèse que les orbitales atomiques de l'hydrogène sont valables pour un élément quelconque. Cependant, les arguments liés à la symétrie demeurent corrects.

3 DESCRIPTION DES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX SUR LA LIGNE

Nous verrons, ici, le descriptif de la ligne de lumière CASSIOPEE sur laquelle les expériences ont été réalisées. Il s'agit dans ce sous-chapitre de détailler le matériel présent sur cette ligne.

La ligne de lumière CASSIOPEE comporte trois enceintes sous ultra-vide ($< 10^{-10}$ Torr) desservies par un carrefour : une chambre d'épitaxie par jets moléculaires (MBE), une chambre de spectroscopie de photoémission résolue en angle haute résolution (HR-ARPES) et une chambre de spectroscopie de photoémission résolue en spin (SRPES) (Figure 23). L'avantage de cette ligne de lumière réside dans le fait que les chambres étant couplées entre elles, il est possible de fabriquer les échantillons sur place et de les mesurer à la suite sans avoir à protéger l'échantillon d'une couche tout en limitant les possibilités de contamination.



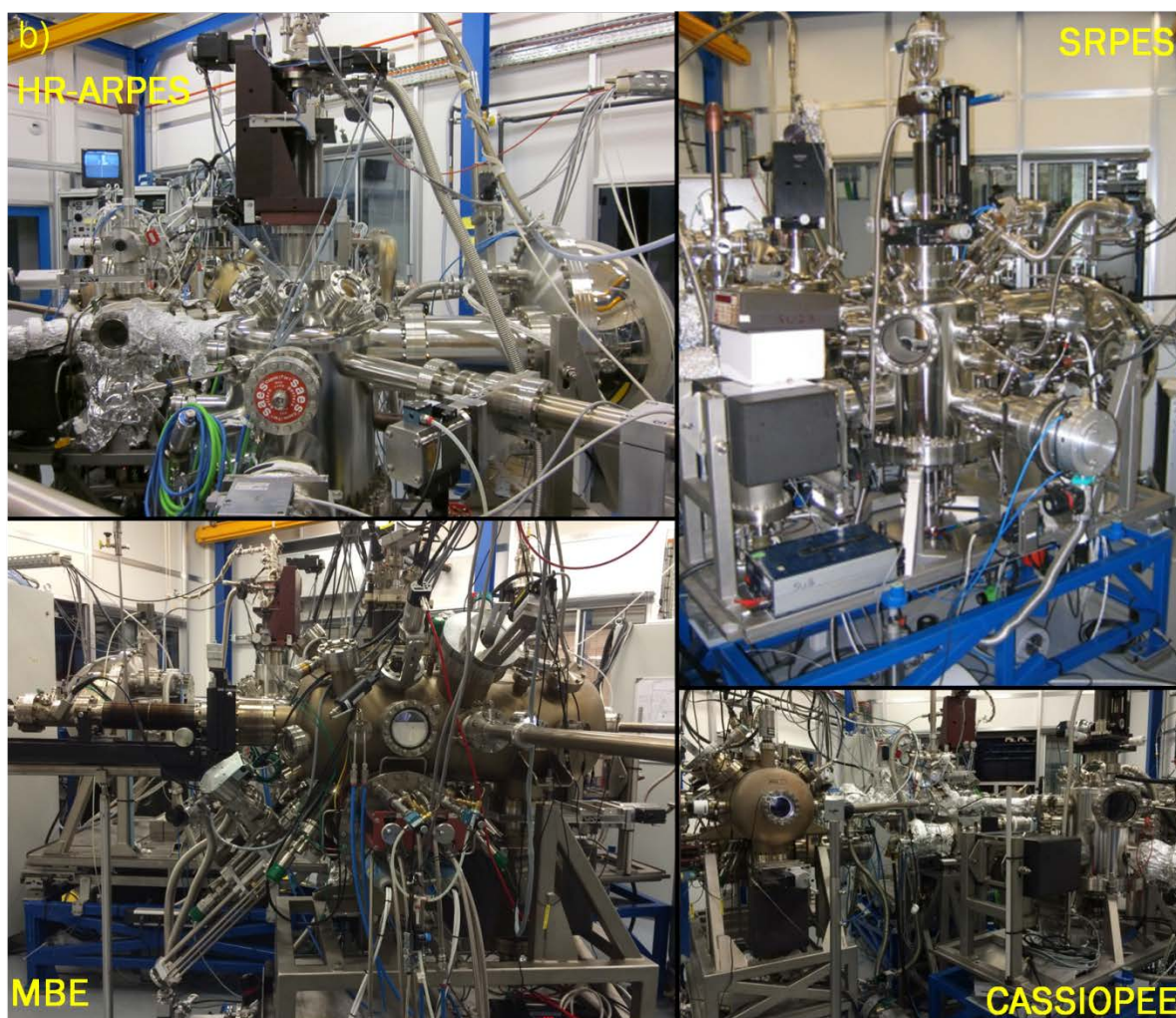


Figure 23 : Schéma du dispositif expérimental sur la ligne de lumière CASSIOPEE.

3.1 CHAMBRE D'ÉPITAXIE PAR JETS MOLÉCULAIRES

La chambre d'épithaxie par jets moléculaires est dotée de deux canons à électrons et de plusieurs emplacements pour y charger des « load-lock » (cellules de Knudsen qui viennent se fixer sur la MBE sans avoir à casser le vide dans l'enceinte, elles permettent de changer facilement de matériau tout en gardant le bâti fonctionnel lors des changements). La chambre comporte également un spectromètre Auger, un RHEED (technique de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante), et un LEED (technique de diffraction d'électrons de faible énergie) qui permettent de contrôler la croissance en temps réel, la reproductibilité, et la contamination des échantillons.

3.2 CHAMBRE DE SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉMISSION RÉSOLUE EN ANGLE HAUTE RÉOLUTION

La gamme d'énergie de photons accessibles par la ligne se situe entre 8 et 1500 eV. Les photoélectrons émis suite à l'ionisation de l'échantillon sont collectés par un analyseur de type hémisphérique (Scienta R4000) dont la résolution en énergie est inférieure à 1 meV et en angle d'environ 0.1° . A l'entrée de l'analyseur seuls les électrons arrivant avec un angle inférieur ou égal à $\pm \theta$ (θ est l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à l'axe de l'analyseur dans le plan d'incidence ; sur la ligne, il vaut $\pm 15^\circ$) peuvent entrer dans l'analyseur. Sur CASSIOPEE, la fente est positionnée

verticalement à l'inverse du schéma. Une grille sur laquelle une tension est appliquée permet de sélectionner les photoélectrons sur une certaine gamme d'énergie. A la sortie de l'analyseur se trouve un détecteur 2D permettant de mesurer la dispersion des bandes de valence $I(E_c, k_x)$ pour une direction fixe sondée. En modifiant l'angle α (dans la configuration du schéma, cela correspondrait à l'angle β), une deuxième composante est accessible et des spectres 3D $I(E_c, k_x, k_y)$ sont obtenus. Sur la ligne, il n'est cependant pas possible d'effectuer de rotation autour de l'angle β . Il est également possible de réaliser des spectres à différentes températures allant de 4K à 400K (Figure 24).

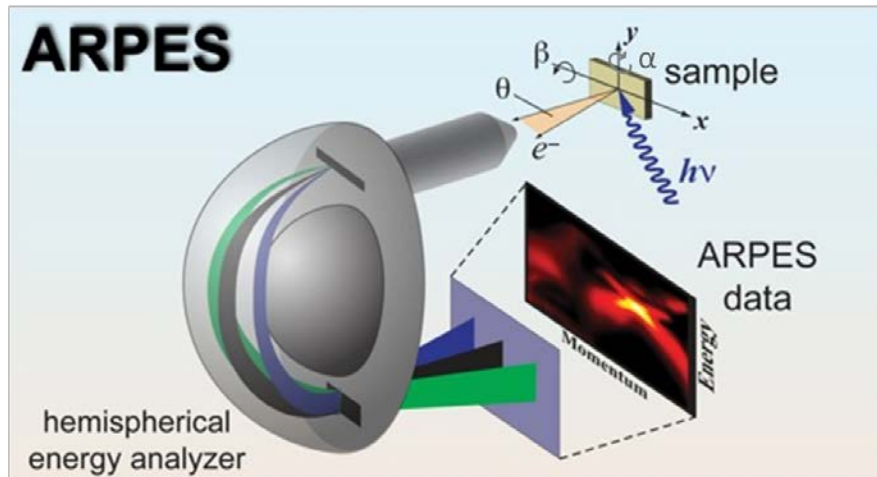


Figure 24 : Schéma d'un dispositif de photoémission résolue en angle [7].

3.3 CHAMBRE DE SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉMISSION RÉSOLUE EN SPIN

Dans le cas de la photoémission résolue en spin, le détecteur 2D placé en sortie de l'analyseur (Scienta SES2002) est remplacé par un détecteur de Mott. Tout comme le dispositif de photoémission résolue en angle, les fentes de l'analyseur sont positionnées verticalement. Les photoélectrons une fois sélectionnés dans une gamme d'énergie sont accélérés à 28 keV puis sont diffusés sur une cible composé d'un élément lourd. Sur la ligne de lumière CASSIOPEE, cette cible est de l'or. Il est possible de travailler avec deux modes :

- (i) le mode transmission avec lequel on intègre sur $\theta = \pm 8^\circ$, on obtient alors des spectres intégrés en angle (Techniquement avec cette ouverture, on ne récolte pas tous les électrons mais une bonne partie pour pouvoir considérer que c'est le cas)
- (ii) et le mode angulaire où l'on intègre sur $\theta = \pm 1.8^\circ$

Le dispositif permet également d'appliquer un champ magnétique allant jusqu'à 1200 Oe (soit 0.12 T). De même que pour le dispositif de photoémission résolue en angle, il est possible de faire des mesures en température de 25K à 400K (Figure 25).

La résolution en énergie de l'analyseur dépend de la combinaison des paramètres tels que la résolution du monochromateur, de la taille des fentes de l'analyseur, etc... Dans notre cas, nos réglages nous ont permis d'avoir une résolution en énergie de 150 meV et en angle de 16° en mode transmission et 3.6° en mode angulaire tout en gardant une intensité du signal raisonnable. Il est cependant possible d'obtenir une résolution plus importante mais en contrepartie l'intensité va chuter. La capacité à différencier les spins up des spins down est donnée par la fonction de Sherman S . Celle-ci est calculée en mesurant une couche mince de Fe(001) dont la polarisation est connue. Sur ce dispositif la valeur de la fonction de Sherman vaut 0.12.

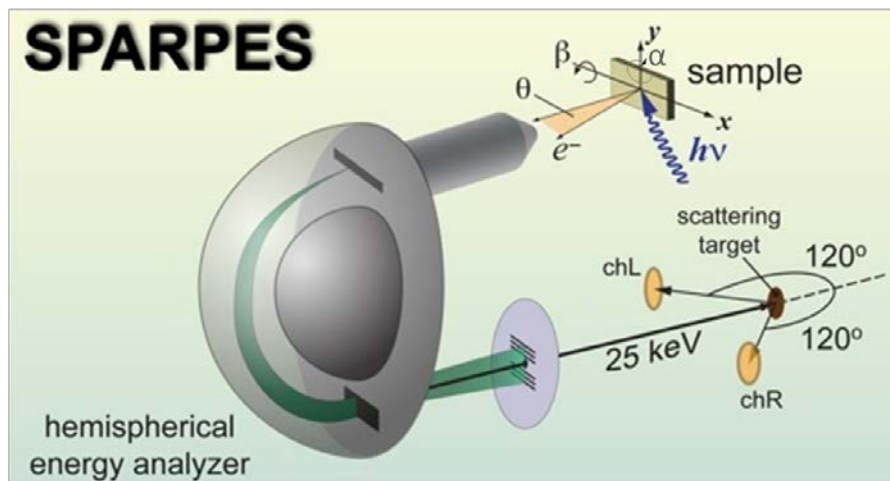


Figure 25 : Schéma d'un dispositif de photoémission résolue en spin. Seul un couple de détecteur (chL et chR) y est représenté [7].

4 RÉFÉRENCES

- [1] P. D. Johnson, Reports Prog. Phys. **60**, 1217 (1997).
- [2] M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).
- [3] 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, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2009.
- [4] W. Eberhardt and F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **21**, 5572 (1980).
- [5] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Herman (1973).
- [6] J. Hermanson, Solid State Commun. **22**, 9 (1977).
- [7] F.-H.-I. der Max-Planck-Gesellschaft, [Http://www.fhi-Berlin.mpg.de/pc/horn/photoelectronspectroscop.html](http://www.fhi-Berlin.mpg.de/pc/horn/photoelectronspectroscop.html)

CHAPITRE 3

ALLIAGE $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$

TABLE DES MATIÈRES

1	Propriétés prédites par calculs ab initio	51
1.1	De Co_2FeGe à $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$	51
1.2	$\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$	53
2	Elaboration en couches minces et caractérisation de la morphologie	55
2.1	Description du banc expérimental et techniques utilisées	55
2.2	Dépôt de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ et information sur la structure cristalline en RHEED	56
2.3	Morphologie des couches en diffraction des rayons X aux petits angles	61
3	Structure cristalline	63
3.1	Simulations pour les différentes structures cristallines.....	63
3.2	Retour sur les clichés obtenus en RHEED	64
3.3	Diffraction aux grands angles.....	65
3.4	Détermination de l'ordre chimique.....	70
3.4.1	Méthode d'affinement numérique	70
3.4.2	Diffraction de neutrons	71
3.4.3	Diffraction anormale	71
4	Propriétés magnétiques.....	78
4.1	Aimantation, anisotropie	79
4.1.1	Aimantation à saturation	79
4.1.2	Anisotropie magnéto-cristalline.....	80
4.1.3	Coercivité	80
4.2	Moments magnétiques atomiques.....	81
4.3	Résonance ferromagnétique	84
4.3.1	Dynamique de l'aimantation	85
4.3.2	Résonance ferromagnétique et susceptibilité	85
4.3.3	Résultat.....	86
4.4	Réflectométrie de neutrons polarisés	88
5	Transport et photoémission résolue en spin	90
5.1	Magnéto-transport dans les jonctions tunnel magnétiques	90
5.2	Propriétés électroniques mesurées en photoémission résolue en spin	91
6	Bilan	94
7	Références.....	95

Dans cette partie, nous parlerons des alliages CoFeGe et plus particulièrement de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$. Nous y détaillerons les calculs théoriques effectués sur ce composé dans un premier temps et nous étudierons les effets du désordre chimique attendus sur les propriétés magnétiques. Nous enchaînerons sur les techniques expérimentales qui nous ont permis de synthétiser cet alliage et de le caractériser tout d'abord structuralement en regardant au plus près sa morphologie, puis plus en détail en regardant l'ordre chimique par la détermination de la phase cristallographique dans laquelle ce composé cristallise. Nous nous attèlerons par la suite à déterminer les propriétés magnétiques et électroniques par le biais de différentes techniques. Nous discuterons, à la fin, de la validité des calculs théoriques face aux résultats expérimentaux obtenus.

1 PROPRIÉTÉS PRÉDITES PAR CALCULS AB INITIO

Il s'agit, ici, dans ce sous-chapitre, de décrypter les résultats des calculs ab initio faits sur les alliages CoFeGe. Nous y expliquerons pourquoi il est préférable de travailler avec $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ plutôt que Co_2FeGe qui est le Full-Heusler de base. Les densités d'états calculées ont pris en compte plusieurs structures cristallographiques que le $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ peut avoir. Nous montrerons que l'ordre chimique joue un rôle important dans la recherche du demi-métal ferromagnétique.

1.1 DE Co_2FeGe À $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$

Les alliages Co_2FeX ont les températures de Curie les plus élevées parmi les demi-métaux ferromagnétiques connus. Par exemple, Co_2FeSi possède une température de Curie de 1100 K [1]. Ils sont donc très intéressants d'un point de vue technologique et fondamental puisqu'ils confèrent une stabilité thermique. Cependant, les systèmes CoFeGe ont été très peu étudiés alors que des calculs théoriques des densités d'états pour la structure $L2_1$ montrent des propriétés demi-métalliques [2–4]. Ces structures électroniques ont été obtenues par deux méthodes : l'approximation de la densité locale résolue en spin (LSDA) [3] (Figure 26 et Figure 27) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [2] (Figure 28).

La première approximation ne montre pas de caractère demi-métallique au niveau de Fermi bien qu'un pseudo-gap soit observable à -0.5 eV. L'ajout de la répulsion coulombienne U basée sur le modèle d'Hubbard déplace le gap vers le niveau de Fermi et l'élargit passant alors d'une largeur de 0.5 eV à 1 eV.

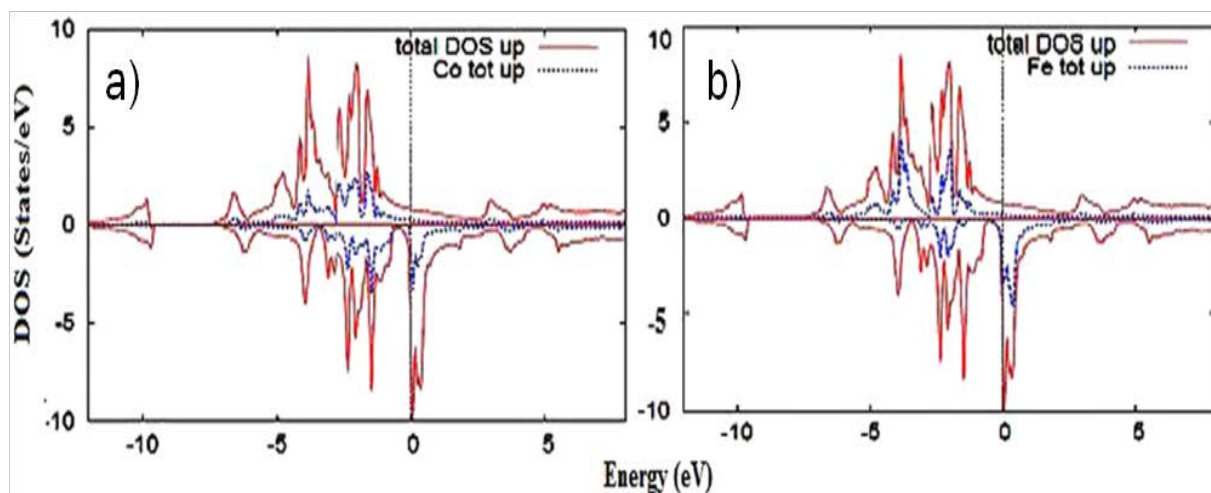


Figure 26: DOS de Co_2FeGe calculées par LSDA [3]. a) DOS totale et DOS du Co. b) DOS totale et DOS du Fe. Les DOS positives correspondent aux spins majoritaires et les DOS négatives correspondent aux spins minoritaires.

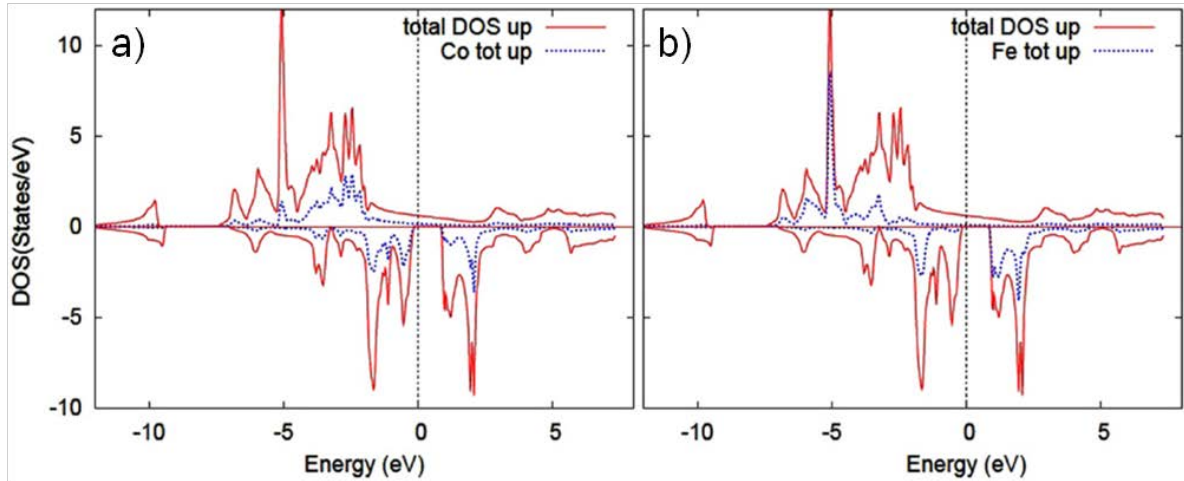


Figure 27: DOS de Co₂FeGe calculées par LSDA+U [3]. a) DOS totale et DOS du Co. b) DOS totale et DOS du Fe. Les DOS positives correspondent aux spins majoritaires et les DOS négatives correspondent aux spins minoritaires.

L'approximation GGA montre un comportement similaire à celui obtenu par l'approximation LSDA. Cependant, le gap est plus large passant de 0.5 eV dans l'approximation LSDA, à 0.8 eV mais ce dernier est en dessous du niveau de Fermi. L'ajout de la répulsion coulombienne déplace également ce gap vers le niveau de Fermi, ce qui fait apparaître le caractère demi-métallique recherché. En tenant compte des mesures expérimentales des propriétés optiques et magnétiques, l'ajout de la répulsion coulombienne est un critère nécessaire pour faire concorder résultats théoriques et résultats expérimentaux.

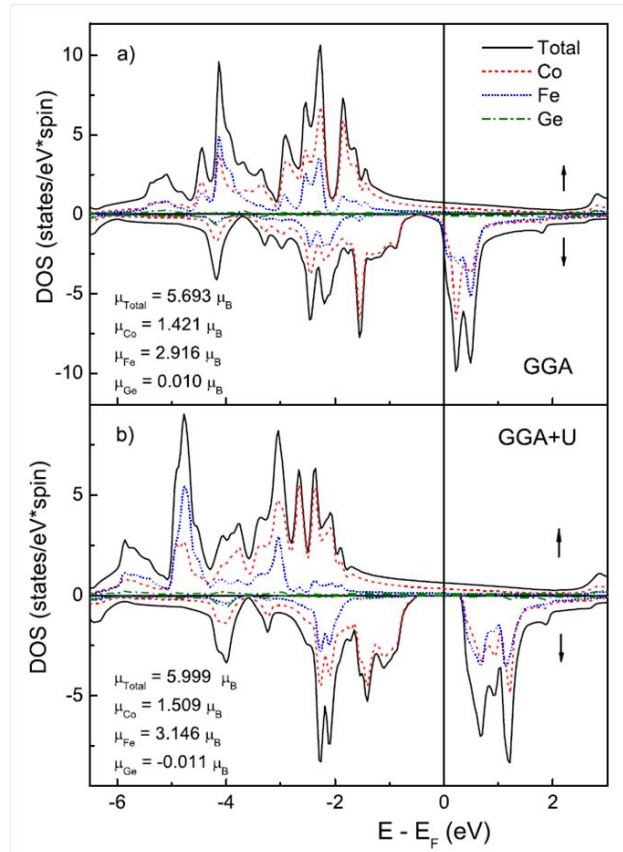


Figure 28: DOS totales et partielles de Co₂FeGe calculées par a) GGA et par b) GGA+U [2].

En pratique, des mesures de polarisation en spin sur $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)$ ont été faites par Varaprasad et al. [5] et ont donné 58 % de polarisation par réflexion Andreev par point de contact pour $x = 0$. L'amortissement magnétique n'a été mesuré que pour la composition montrant la plus forte polarisation, c'est-à-dire pour $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ge}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})$ avec une valeur de 69 %. La valeur d'amortissement associée à ce composé est de $\alpha \approx 0.008$ ce qui est assez bas même si des amortissements plus faibles ont été mesurés sur des matériaux de type FeV [6] [7]. Il convient cependant d'être très prudent sur les valeurs de polarisation tirées de ce type d'expérience : de très fortes polarisations ont été déduites sur de nombreux systèmes avec cette technique et n'ont pourtant pas été validées par la suite en utilisant des mesures directes comme la photoémission résolue en spin.

Nous avons vu précédemment que Co_2FeGe est prédit comme demi-métallique. Nous avons également évoqué dans le chapitre « Introduction » les problèmes de désordre chimique (antisites et échanges) susceptibles de détruire les propriétés demi-métalliques recherchées. En suivant le raisonnement suivant, si tout échange incluant l'atome X détruit les propriétés voulues et tout antisite aussi, il faut réduire la probabilité que ces derniers se produisent. Expérimentalement, lors de la croissance, il n'est pas possible de « décider » des positions des atomes lors du dépôt. On ne peut compter que sur un recuit pour améliorer l'ordre chimique en favorisant la mobilité des atomes afin qu'ils cristallisent dans la bonne structure cristallographique ($L2_1$). Sachant que les antisites de Fe ne détruisent pas la demi-métallité (on rappelle que les antisites ne conservent pas la stœchiométrie), un moyen de remédier à ce problème est de réduire la concentration en atome X et d'augmenter celle de l'atome Y d'où l'intérêt de travailler sur $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$.

1.2 $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$

Les calculs ab initio détaillés ici ont été faits en partenariat avec C. Mewes de l'Université d'Alabama. La densité de charge locale du $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ a été simulée à partir de la méthode des ondes planes de pseudo-potentiel ultra-doux utilisant l'approximation des gradients généralisés pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Une structure B2 avec 16 atomes a été utilisée pour permettre différentes positions atomiques aléatoires. Ces calculs ab initio sur $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ montrent que dans le cas où tous les atomes de Co se trouvent aléatoirement sur les sites c_1 et c_2 , tous les atomes de Ge sur les sites a et les atomes de Fe sont distribués aléatoirement sur les sites b , c_1 et c_2 , soit dans la structure $L2_1$ (Figure 29a), le composé est demi-métallique (Figure 29b et c).

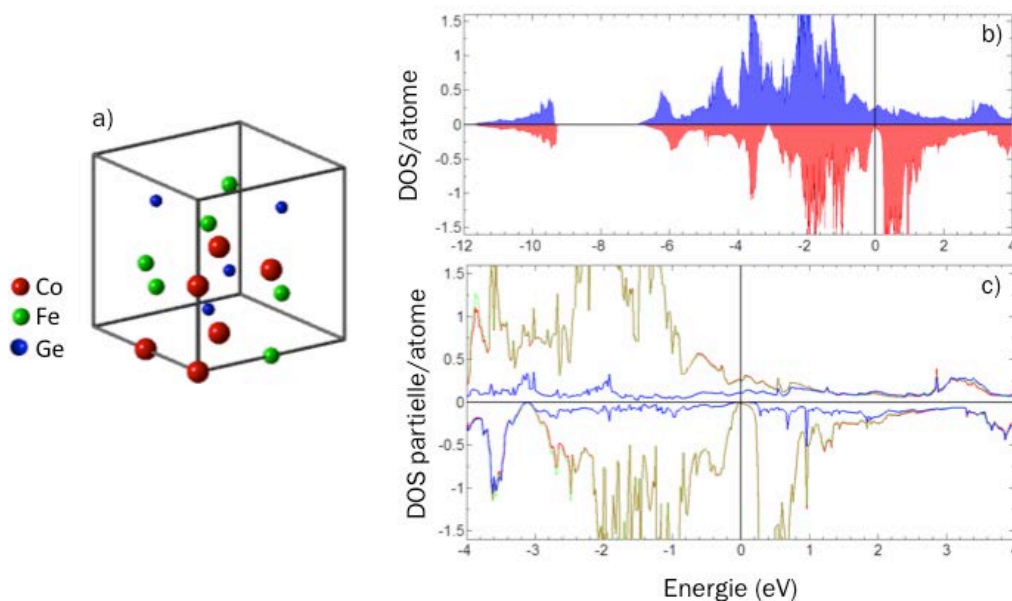


Figure 29 : DOS de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ dans la structure $L2_1$. En a) les positions des atomes dans la maille à partir de laquelle les calculs ont été faits. En b), la densité totale des états et en c) les densités d'états de chaque atome respectif (Calculs ab initio de C. Mewes (Université d'Alabama)).

L'effet des échanges a également été étudié. Comme pour Picozzi et al. [8,9], les échanges entre le Fe et le Ge, entre les sites a et b , qui correspond à la structure B2, n'apportent que peu de changement dans la structure (Figure 30). On note quand même l'apparition d'une faible densité d'états pour les spins minoritaires.

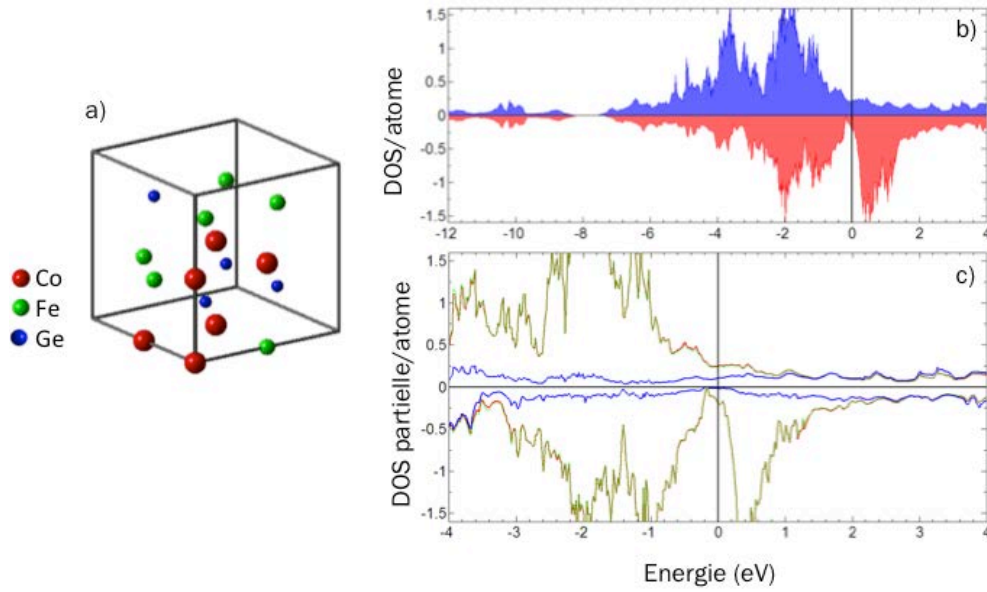


Figure 30 : DOS de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ dans la structure B2. En a) les positions des atomes dans la maille à partir de laquelle les calculs ont été faits. En b), la densité totale des états et en c) les densités d'états de chaque atome respectif (Calculs ab initio de C. Mewes (Université d'Alabama)).

Dans le cas des échanges entre le Co provenant d'un site c_1 ou c_2 et le Fe provenant d'un site b , un brusque changement intervient pour les spins minoritaires (Figure 31). Le gap disparaît complètement et est remplacé par une forte DOS pour les spins minoritaires qui inverse la polarisation en spin qui devient négative.

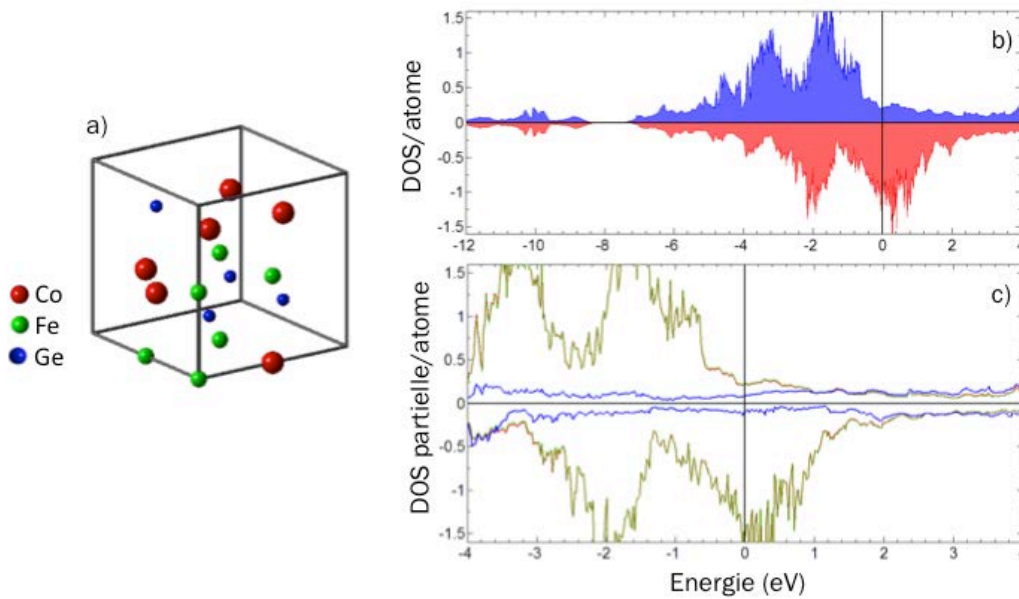


Figure 31 : DOS de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ dans la structure DO_3 . En a) les positions des atomes dans la maille. En b), la densité totale des états et en c) les densités d'états de chaque atome respectif (Calculs ab initio de C. Mewes (Université d'Alabama)).

2 ELABORATION EN COUCHES MINCES ET CARACTÉRISATION DE LA MORPHOLOGIE

Ce sous-chapitre traitera de la façon dont nos échantillons ont pu être synthétisés par épitaxie par jets moléculaires et des techniques de caractérisation in situ utilisées telles que la spectroscopie Auger, la spectroscopie de photoémission et la diffraction d'électrons. Couplées à la réflectométrie aux petits angles, nous montrerons les premiers résultats de croissance obtenus sur ces composés qui nous permettront d'obtenir un premier profil de nos échantillons.

2.1 DESCRIPTION DU BANC EXPÉRIMENTAL ET TECHNIQUES UTILISÉES

La chambre d'épitaxie par jets moléculaires (MBE) est dotée d'une technique de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) qui nous permet de déterminer la structure cristalline en surface et de contrôler la croissance des matériaux durant les dépôts. Une chambre ultravide est également couplée à la MBE. Elle nous permet de réaliser des spectres Auger (AES) ou des spectres de photoélectrons induits par rayons X (XPS) afin de sonder les espèces chimiques présentes dans l'échantillon.

En associant ces caractérisations in situ à des techniques ex situ comme la réflectométrie et la diffraction des rayons X, nous avons pu déterminer des paramètres tels que la cristallinité, le paramètre de maille, la rugosité ou encore la structure cristalline.

- (i) Le RHEED est la technique idéale lors des dépôts. De par sa géométrie, il est possible de suivre en temps réel la croissance des matériaux. Elle nous permet
 - a. De savoir si l'échantillon est monocristallin ou non sur toute la surface de l'échantillon (faisceau rasant)
 - b. De déterminer la structure cristalline du plan de surface (réseau cubique, hexagonal,...)
 - c. D'avoir une idée qualitative de la rugosité en surface.
- (ii) Les spectroscopies d'électrons (AES, XPS) sont des techniques particulièrement adaptées à la caractérisation des surfaces solides. De plus amples informations sur le principe de la photoémission ont été données dans le chapitre « Spectroscopie de photoémission résolue en spin sur la ligne CASSIOPEE ».

En moyenne, ces deux dernières techniques permettent de sonder la surface et quelques plans adjacents (on sonde donc quelques nanomètres, la profondeur sondée étant dépendante de l'énergie des électrons extraits). La préparation complète des échantillons est effectuée dans une chambre ultravide ($< 10^{-10}$ Torr) d'épitaxie par jets moléculaires. Elle se fait en trois principales étapes : la calibration des flux pour l'obtention de la composition recherchée de l'alliage, la préparation du substrat et le dépôt de la couche d'alliage $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ (CFG).

Les propriétés des alliages Heusler sont dépendantes de la qualité cristallographique des échantillons et donc intrinsèquement de la composition de ces derniers. Il est par conséquent important de calibrer les flux de dépôt des trois éléments. Il existe deux façons de calibrer les flux : soit par oscillations RHEED ; soit par quartz insérable. Dans notre cas, la calibration par oscillations n'a pas été possible du fait de la croissance du germanium qui ne se fait pas plan par plan [10–12] (croissance Stranski-Krastanov) et qui de ce fait détruit l'amplitude des oscillations dès le départ. Nous avons donc choisi de calibrer par quartz insérable en mesurant la vitesse de dépôt d'un élément à la fois. On dépose ainsi sur le quartz, qui prend la place de l'échantillon, chaque élément l'un après l'autre. En tenant compte des propriétés physiques de l'élément à calibrer et de la vitesse de dépôt donnée par le quartz, nous pouvons retrouver le flux de dépôt à l'emplacement de l'échantillon. Il s'agit ensuite d'accorder les vitesses de dépôt respectives des trois éléments de manière à ce qu'on obtienne les flux recherchés.

2.2 DÉPÔT DE $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ ET INFORMATION SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE EN RHEED

Le désaccord paramétrique du MgO (4.21 Å) et du CFG (5.71 Å) est de -4 % suivant la direction [110] du MgO. La croissance de CFG s'opère donc selon la direction [001]. De plus, le MgO est souvent utilisé comme barrière dans les jonctions tunnel magnétiques de type Fe/MgO/Fe où il a été également montré que la barrière de MgO permet d'atteindre de grandes valeurs de magnétorésistance tunnel (TMR) [13,14].

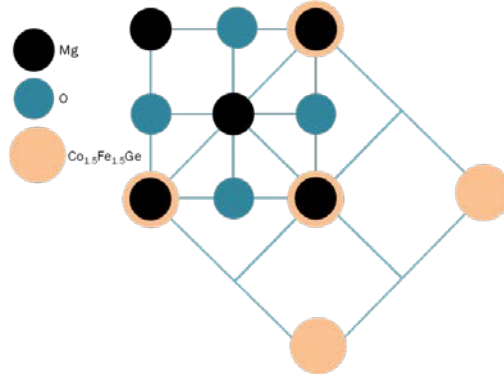


Figure 32: Croissance de la maille du $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ par rapport à celle du MgO.

Un dégazage préalable des substrats de MgO monocristallin est effectué à 1000 K afin de décontaminer au maximum la surface du substrat. Il est ensuite recouvert d'une couche de 5 nm de MgO épitaxié à haute température (~900 K) qui nous permet, d'une part de piéger les éventuels résidus, principalement du carbone [15] non éliminé après le dégazage et, d'autre part, d'améliorer la qualité cristalline en surface qui est rugueuse sur les substrats que nous utilisons.

L'observation de raies plus fines et moins modulées (Figure 33) montre que la rugosité du substrat (raies pointées) a été améliorée par le dépôt de MgO (raies plus lisses). Les modulations d'intensité qui restent après le dépôt de MgO sont dues à la présence de lignes de Kikuchi (canalisation d'électrons) très marquées dans les isolants.

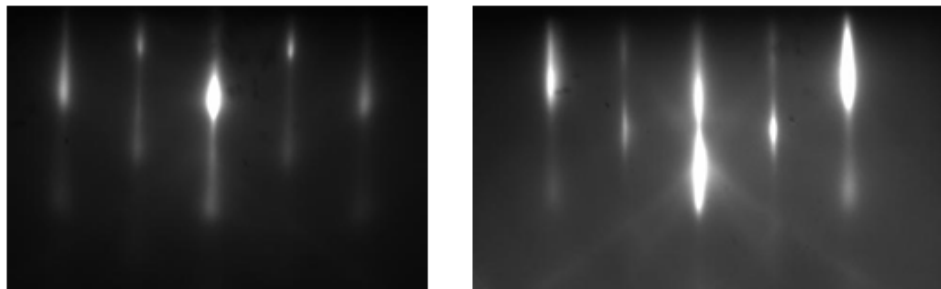


Figure 33: Clichés RHEED du MgO suivant la direction [100] (à droite) et [110] (à gauche) après homoépitaxie du MgO.

Une couche d'accroche de 5 Å de CoFe en ratio 1 : 1 est déposée en co-évaporation avant l'alliage à température ambiante. Elle permet au CFG de mieux adhérer à l'échantillon lors des recuits. Le dépôt du matériau est ensuite réalisé par co-évaporation des trois éléments, également à température ambiante, jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée. Les différents éléments sont évaporés à partir de cellules de Knudsen. Dans le cas des échantillons faits sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL, le cobalt et le fer sont évaporés par canon à électrons et le germanium par cellule de Knudsen. L'ordre chimique recherché est obtenu en chauffant l'échantillon à 800 K jusqu'à obtention d'une surface lisse. Enfin, une couche d'or (1 nm) est déposée pour protéger l'échantillon pour les caractérisations ex situ.

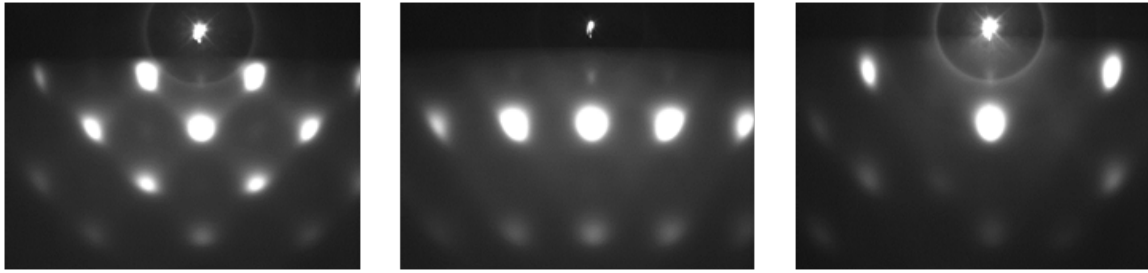


Figure 34: Clichés RHEED de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ de 20 nm dans les trois directions différentes avant recuit. À gauche, la direction $[100]$, au milieu la direction $[110]$ et à droite la direction $[120]$.

L'utilisation des matériaux dans des jonctions tunnel magnétiques requiert des interfaces lisses. Les interfaces lisses sont obtenues par un recuit de l'échantillon qui favorise la mobilité chimique. Ainsi, en plus de la diminution de la rugosité, l'ordre chimique devrait être amélioré jusqu'à obtenir la phase L2_1 supposée être énergétiquement plus favorable [8,9]. Sur la Figure 35, le $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ non recuit montre un cliché semblable à celui du Fe pur. La maille élémentaire est ainsi un cube de la moitié de la taille de la face Heusler (100). Le recuit fait apparaître des raies en $\frac{1}{2}$ suivant la direction $[110]$ en plus de la surface lissée. Ces clichés montrent qu'un certain ordre chimique est obtenu et que la phase A2 peut être supprimée. En effet, même si la direction $[100]$ ne donne pas d'information car les clichés attendus sont les mêmes, la direction $[110]$ montre qu'après le recuit, le paramètre de maille a doublé par l'observation des raies en $\frac{1}{2}$. Il est, cependant, important de noter que la phase B2 ne montre pas cette superstructure (voir Annexes « Calculs généraux des facteurs de structure pour un composé X_2YZ »). Dans le cas du $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$, une affirmation de l'absence de la phase B2 ne peut être déduite aussi facilement avec une interprétation aussi rapide. Ce point sera abordé plus tard, dans le paragraphe « Retour sur les clichés obtenus en RHEED » dans le sous-chapitre « Structure cristalline ».

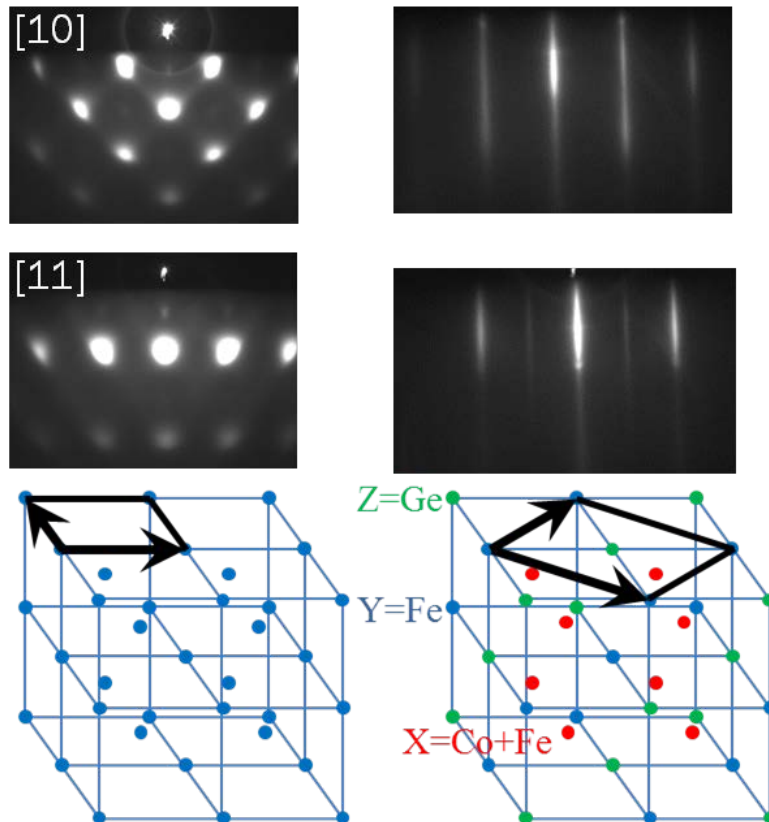


Figure 35: Clichés RHEED de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ de 20 nm. En haut, la direction $[100]$. Au milieu, la direction $[110]$. En bas, schéma de la maille de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$, à gauche, cas d'un désordre total entre tous les éléments chimiques et à droite, structure ordonnée.

Même si plus généralement, le recuit amène à une surface moins lisse (Figure 36), les raies en $\frac{1}{2}$ sont toujours présentes et confirment que le recuit améliore l'ordre chimique. Lors de la fabrication de MTJs, une étude SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) a été réalisée. Bien qu'il soit impossible de tirer des conclusions sur le Fe, nous avons pu voir que l'ajout de Ge dans l'alliage de CoFe, indépendamment de la quantité ajoutée, rendait la surface rugueuse. Le MgO, qui est déposé par-dessus la première électrode de $(\text{CoFe})_{1-x}\text{Ge}_x$, se retrouve également au niveau de la première électrode (Figure 36 d et e) alors que ce n'est pas le cas pour la MTJ de référence à base de CoFe uniquement (Figure 36 c). La MTJ montre que ce phénomène est amplifié quand les deux électrodes sont à base d'alliages $(\text{CoFe})_{1-x}\text{Ge}_x$ où le MgO se retrouve dans la première et la seconde électrode.

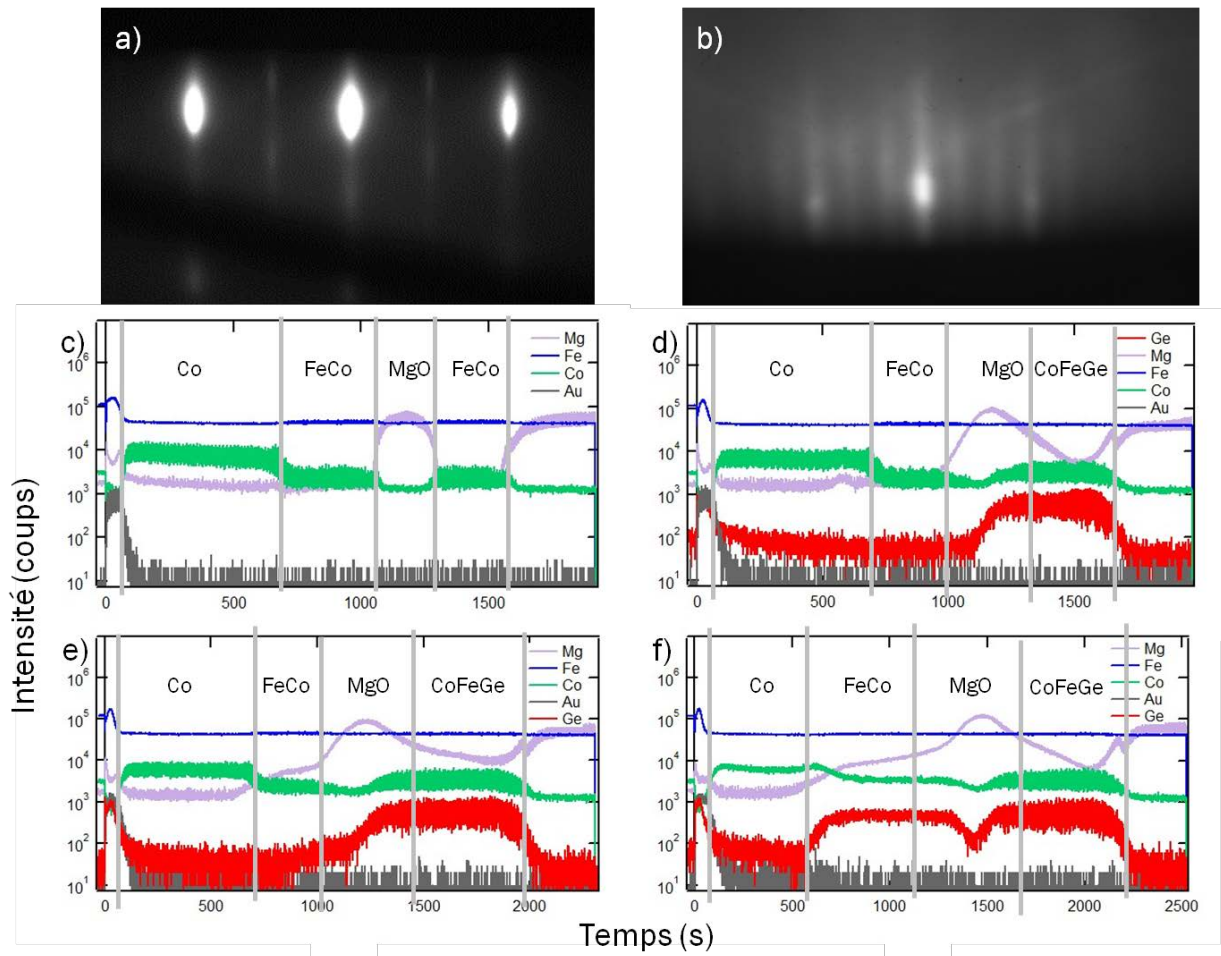


Figure 36: Rugosité étudiée par RHEED et SIMS. a) clichés RHEED de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ de 20 nm dans la direction $[110]$. Bien que la surface ne se lisse pas totalement, on observe des raies en $\frac{1}{2}$. b) raies en $\frac{1}{3}$ et $\frac{2}{3}$ selon la direction $[110]$ du CFG. Etude par SIMS sur des MTJs à base d'alliages $(\text{CoFe})_{1-x}\text{Ge}_x$ et de CoFe. c) $\text{MgO}/\text{Co}_{25}\text{Fe}_{75}(20\text{nm})/\text{MgO}(12\text{MLs})/\text{Co}_{25}\text{Fe}_{75}(20\text{nm})/\text{Co}(30\text{nm})/\text{Au}(10\text{nm})$, d) $\text{MgO}/\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}(0.83\text{nm})/\text{Co}_{39}\text{Fe}_{39}\text{Ge}_{22}(20\text{nm})/\text{MgO}(12\text{MLs})/\text{Co}_{25}\text{Fe}_{75}(20\text{nm})/\text{Co}(30\text{nm})/\text{Au}(10\text{nm})$, e) $\text{MgO}/\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}(1.67\text{nm})/\text{Co}_{37.5}\text{Fe}_{37.5}\text{Ge}_{25}(20\text{nm})/\text{MgO}(12\text{MLs})/\text{Co}_{25}\text{Fe}_{75}(20\text{nm})/\text{Co}(30\text{nm})/\text{Au}(10\text{nm})$ et f) $\text{MgO}/\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}(0.83\text{nm})/\text{Co}_{39}\text{Fe}_{39}\text{Ge}_{22}(20\text{nm})/\text{MgO}(12\text{MLs})/\text{Co}_{39}\text{Fe}_{39}\text{Ge}_{22}(20\text{nm})/\text{Co}(30\text{nm})/\text{Au}(10\text{nm})$.

Certains échantillons ont fait apparaître non pas des raies en $\frac{1}{2}$ mais des raies en $\frac{1}{3}$ et $\frac{2}{3}$ (Figure 36). Ces deux types d'échantillons ont été analysés par XPS (Figure 37). Deux échantillons ont été comparés, un montrant des raies en $\frac{1}{2}$ (courbe noire) et l'autre montrant des raies en $\frac{1}{3}$ et $\frac{2}{3}$ (courbe rouge). Au niveau des raies Auger du germanium, la courbe rouge est au dessus de la courbe noire puis elle

repassse en dessous au niveau des pics Auger du fer (Figure 37 a). Ceci est la signature que l'échantillon correspondant à la courbe rouge est plus riche en germanium par rapport à l'autre échantillon. Un zoom sur les pics Auger du Fe (Figure 37 b) et du Ge (Figure 37 c) montre que la courbe rouge est plus intense que la courbe noire sur les pics Auger du Ge et moins intense pour les pics Auger du Fe. Nous concluons donc que c'est bien un excès de germanium qui mène à cette phase complexe observée en RHEED (avec des raies en $1/3$ et $2/3$), et qui n'est pas celle recherchée et que nous n'avons pas étudiée.

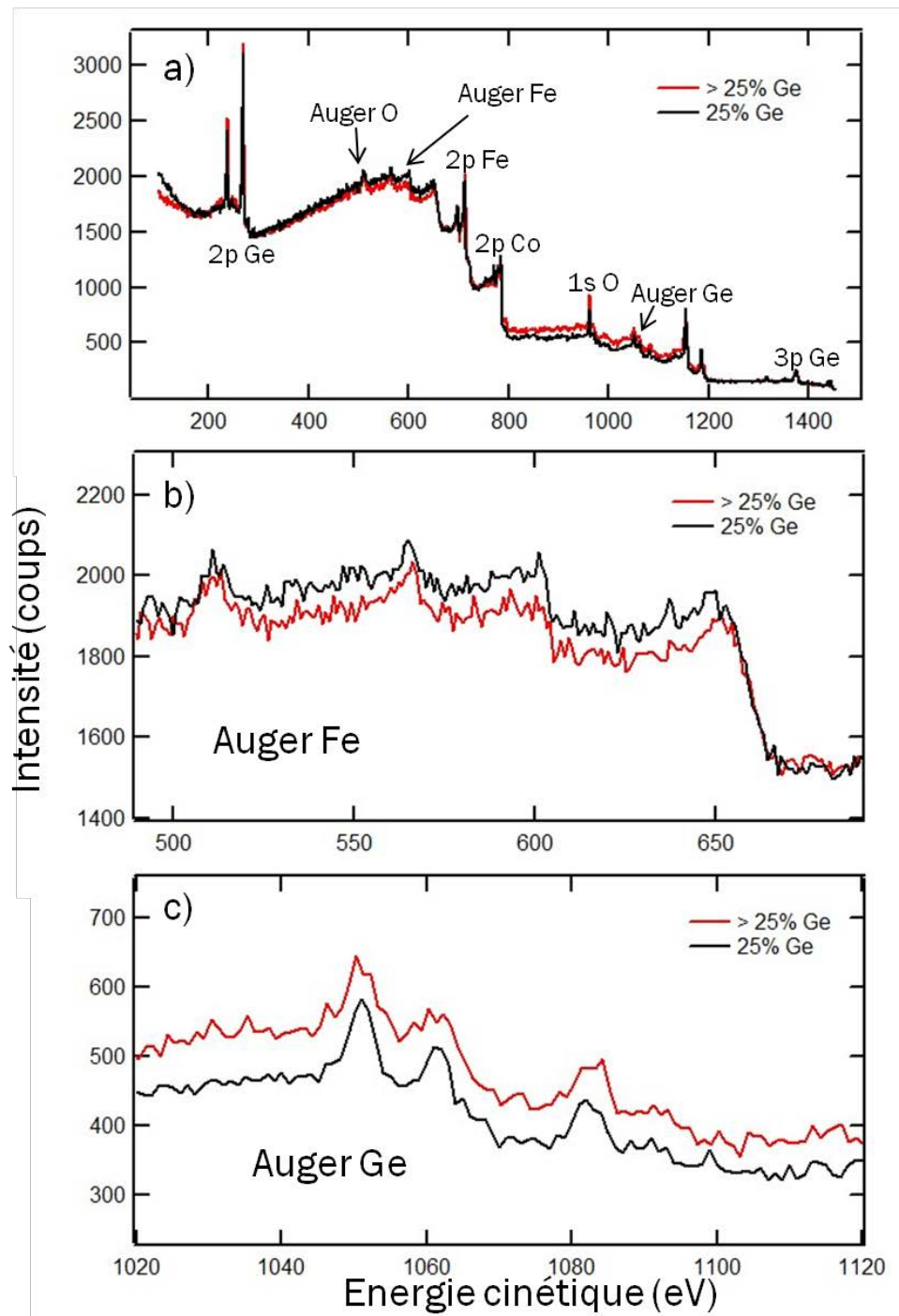


Figure 37: Effet de la stœchiométrie du Ge étudié par XPS. a) La courbe rouge correspondant à l'échantillon contenant plus de Ge montre bien que les raies en $1/3$ et $2/3$ proviennent d'une sur-stœchiométrie en Ge. b) Zoom sur les pics Auger du Fe. c) Zoom sur les pics Auger du Ge.

Lors de certains recuits, nous avons pu observer des facétages (apparition d'une forme en V aux positions des réflexions) voire des démouillages du composé (réapparition des clichés RHEED caractéristiques du MgO). Une étude par XPS (Figure 38) montre qu'au-delà de 550 °C, l'alliage démouille du substrat par l'observation du pic de MgO aux alentours de 180 eV sur la Figure 38. D'où l'intérêt de déposer une fine couche d'accroche (5 Å) de $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ afin de permettre à l'alliage de mieux adhérer au substrat.

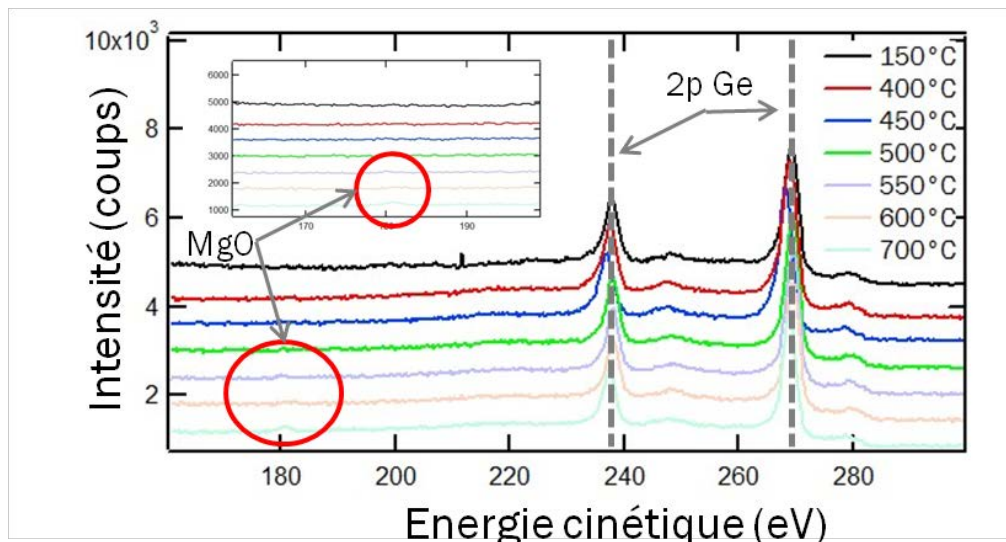


Figure 38: Spectre XPS du $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ à différentes températures. L'apparition du pic du MgO à plus de 550 °C montre que le composé démouille au-delà de cette température.

Lors de cette étude, une ségrégation de germanium a été observée sur une partie des échantillons fabriqués. Pour ces échantillons, le germanium semble remonter en surface au-delà de 400 °C comme nous pouvons le voir sur la Figure 39 a). L'étude en température sur l'autre partie des échantillons montre un ratio Ge/Fe plus ou moins constant quelle que soit la température à laquelle l'échantillon est recuit (Figure 39 b). Un léger excès de Ge dans le volume entraînerait cette ségrégation, ce qui expliquerait que cet effet n'est pas observé systématiquement.

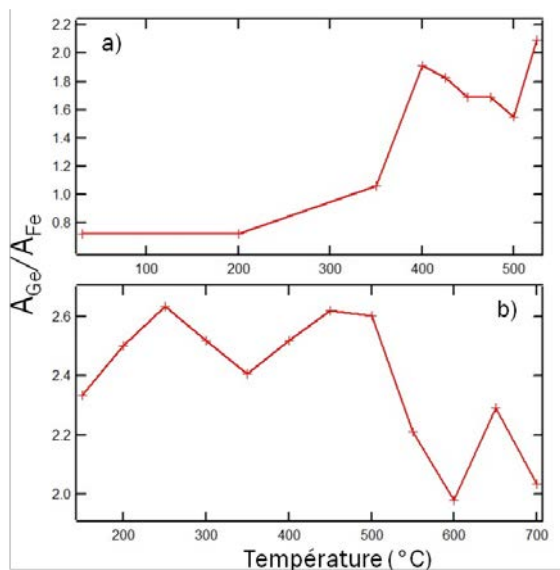


Figure 39: Etude de la ségrégation du Ge en surface. Rapport des aires des pics 2p du Ge (A_{Ge}) et des pics 2p du Fe (A_{Fe}) en fonction de la température. a) Echantillon ne présentant pas de ségrégation de Ge au début. b) Echantillon présentant de la ségrégation dès le départ.

2.3 MORPHOLOGIE DES COUCHES EN DIFFRACTION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES

L'homogénéité des films a été étudiée en utilisant la réflectivité des rayons X aux petits angles (voir Annexe « Réflectométrie ou diffraction aux petits angles »). Les courbes expérimentales sont présentées sur la Figure 41 avec les courbes simulées. Les premières mesures en diffraction de rayons X ont été réalisées au sein de l'Institut Jean Lamour sur un diffractomètre PanAnalytical X'Pert Pro (Figure 40) qui utilise la longueur d'onde $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ correspondant à la transition électronique K_{α} de l'anode de cuivre. A cette longueur d'onde, il est possible de retrouver les périodicités spatiales à l'échelle atomique. De plus, de par la grande profondeur de pénétration des rayons X (de l'ordre du micromètre), on accède à une information moyennée sur le volume de la couche étudiée.

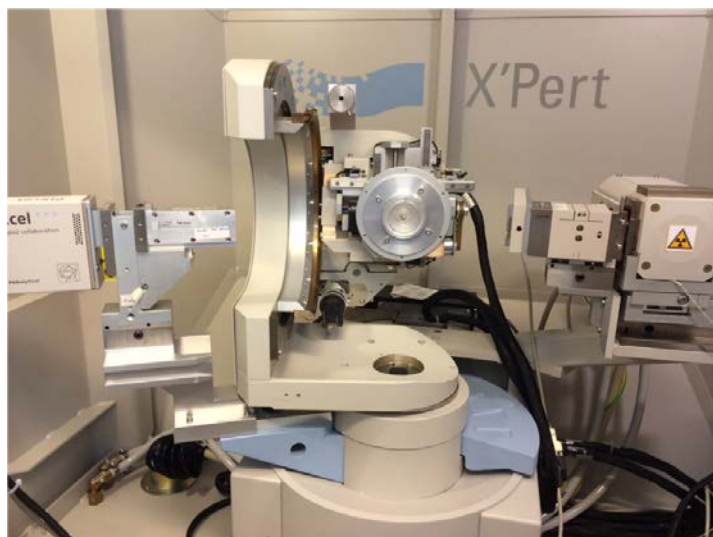


Figure 40 : Diffractomètre 4 cercles en configuration $\theta - 2\theta$ de l'Institut Jean Lamour.

Ce diffractomètre utilisé en mode réflectomètre fonctionne comme un diffractomètre deux axes. Dans notre cas, l'échantillon tourne de θ alors que le détecteur tourne de 2θ tout en ayant la source de rayons X fixe, ce qu'on appellera par la suite la configuration $\theta - 2\theta$. Suivant les angles auxquels nous travaillons, la diffraction de rayons X nous donne différentes informations sur nos échantillons. Un travail aux grands angles permet de déterminer la structure cristallographique et le paramètre de maille alors que les petits angles nous informent sur la rugosité, l'épaisseur et la densité de différentes couches de l'échantillon.

L'ajustement des courbes expérimentales aux petits angles a été fait avec le logiciel « SimulReflec » (fourni par le LLB) qui a aussi été utilisé pour simuler les courbes de réflectivité de neutrons. Les courbes sont ajustées après avoir

- (i) appliqué une correction sur l'éclairement (au-dessus d'un certain angle la taille du faisceau devient plus petit que l'échantillon, le volume sondé n'est donc plus le même)
- (ii) normalisé la courbe
- (iii) supprimé les points avant la réflexion totale, qui n'apportent aucune information, de manière à n'obtenir qu'un plateau. Nous avons étudié différents échantillons avec des épaisseurs différentes allant de 7 nm à 46 nm afin d'étudier la dépendance en épaisseur sur la rugosité et la densité électronique.

Les échantillons sont vus comme des multicouches d'un matériau où la densité, l'épaisseur et/ou la rugosité sont variables. Nous pouvons donc modéliser l'indice optique d'une couche (Équation 40) par [16] :

$$n = 1 - \delta = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} N r_e f \quad \text{Équation 40}$$

Sur la Figure 41, les courbes expérimentales de plusieurs échantillons sont présentées ainsi que leurs ajustements. Les densités obtenues par le fit correspondent bien aux densités attendues soit 8.74 g/cm³. Les rugosités déduites des courbes simulées donnent un σ inférieur à 1 nm soit une rugosité de 1 nm maximum pour le substrat. Pour l'interface CFG/Au, un sigma maximal de 2 nm a été observé soit 2 nm de rugosité, ce qui concorde avec les images RHEED obtenues montrant des échantillons peu lissés.

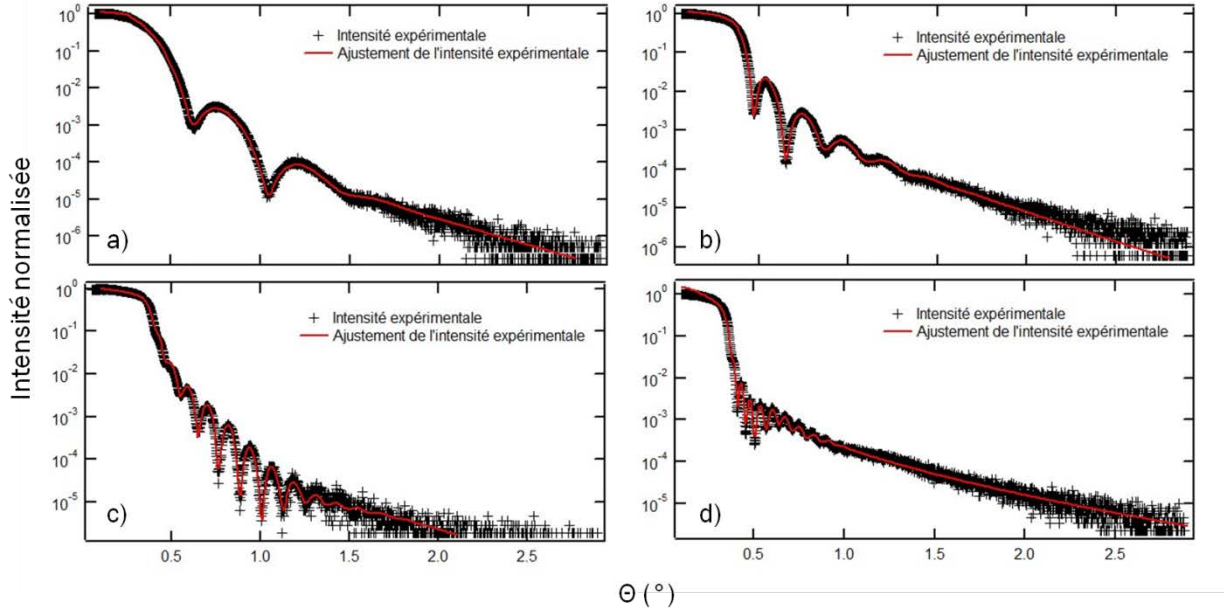


Figure 41: Courbes de réflectométrie sur des échantillons de différentes épaisseurs. a) un échantillon de 7 nm, b) un échantillon de 16 nm, c) un échantillon de 33 nm et d) un échantillon de 46 nm.

Sur la Figure 42, nous avons tracé le produit $Nr_e f$ en fonction de l'épaisseur incluant une variation plus douce due à la rugosité introduite par la fonction erf (la fonction erf est une fonction d'erreur : $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$). Ces profils indiquent que la densité augmente légèrement en début de films pour atteindre une valeur maximale sur la plus grande partie du film. On observe à la fin des films une baisse de la densité sur les derniers nanomètres. Les valeurs plus faibles aux interfaces en début de films pourraient être dues au désaccord paramétrique entre le substrat et l'alliage, le temps que le composé relaxe pour atteindre la valeur du massif. En fin de films, la baisse de la densité pourrait s'expliquer par la rugosité des échantillons. Nous verrons plus loin, dans le sous-chapitre « Réflectométrie de neutrons polarisés » que les baisses de densités en début de films ne sont pas physiques mais des artefacts provenant du programme de simulation du fait de l'ajustement sur une grande gamme en angle.

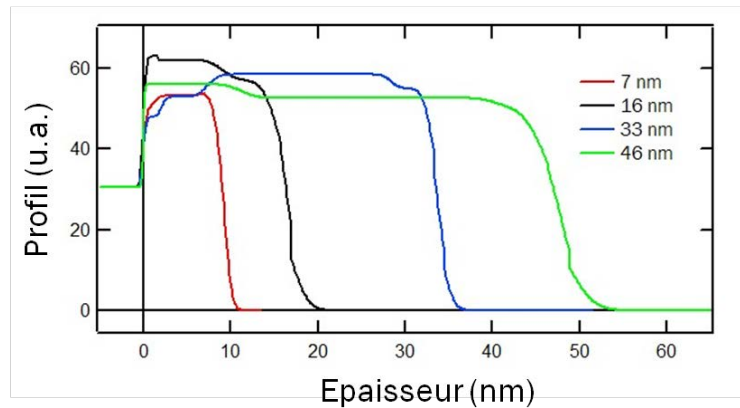


Figure 42: Profil de densité en fonction de l'épaisseur pour des échantillons de 7 nm, 16 nm, 33 nm et 46 nm.

3 STRUCTURE CRISTALLINE

Bien que les clichés RHEED montrent une structure en accord avec la phase L2₁, les résultats fournis dans le précédent sous-chapitre ne nous permettent pas de déterminer l'ordre chimique de nos échantillons. Il s'agit donc ici via différentes techniques de diffraction de lever le doute sur l'ordre chimique de nos échantillons. Tout d'abord, nous avons calculé les différents facteurs de structure pour chaque phase cristallographique. Ceci nous a permis de déterminer les clichés théoriques que nous devrions obtenir afin de confirmer la première approche que nous avons eue sur nos résultats expérimentaux de diffraction d'électrons. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la diffraction de rayons X comme outil de caractérisation structurale pour obtenir l'ordre chimique. Des premières mesures à l'Institut Jean Lamour ont été complétées par des mesures de diffraction anormale sur la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL. Nous avons pu ainsi conclure sur la structure cristallographique de nos échantillons.

3.1 SIMULATIONS POUR LES DIFFÉRENTES STRUCTURES CRISTALLINES

Dans le chapitre « Introduction », nous avons vu qu'il existait différentes structures en fonction de l'ordre chimique (les calculs des facteurs de structure pour un composé X₂YZ sont donnés en Annexes). Il existe par conséquent des taches de diffraction propres à une structure cristallographique. Dans le tableau qui suit (Tableau 4), nous résumons les différentes expressions du facteur de structure adaptées au composé Co_{1.5}Fe_{1.5}Ge. Elles sont classées par ordre chimique. Les facteurs de structure sont donnés avec les conditions de réflexion. On rappelle que les mailles cubiques faces centrées présentent des conditions supplémentaires de réflexion par rapport à la maille cubique simple. Ainsi tous les pics correspondant à des {hkl} de parités différentes tels que (100) présentent un facteur de structure nul. De plus, les mailles cubiques centrées, telles qu'A2 ou B2, ne montrent aucune réflexion pour des pics avec {hkl} impairs.

Phase	Facteur de structure	Conditions de réflexion
L2 ₁	$F_{hkl} = \left(\frac{3f_{Co}}{4} + \frac{f_{Fe}}{4} \right) [1 + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}] +$ $f_{Fe} e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)} [e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}] +$ $f_{Ge} e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)} [1 + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)}]$	• 4n = h+k+l et {hkl} pairs $F_{hkl} = 6f_{Co} + 6f_{Fe} + 4f_{Ge}$ • 4n+1 = h+k+l et {hkl} impairs $F_{hkl} = 4(f_{Ge} - f_{Fe}) e^{\frac{i\pi}{2}}$ • 4n+2 = h+k+l et {hkl} pairs $F_{hkl} = 6f_{Co} - 2f_{Fe} - 4f_{Ge}$ • 4n+3 = h+k+l et {hkl} impairs $F_{hkl} = 4(f_{Ge} - f_{Fe}) e^{\frac{i\pi}{2}}$
DO ₃	$F_{hkl} = \left(\frac{f_{Co}}{2} + \frac{f_{Fe}}{2} \right) [1 + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}] +$ $\left(\frac{f_{Co}}{2} + \frac{f_{Fe}}{2} \right) e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)} [e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}] +$ $f_{Ge} e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)} [1 + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)}]$	• 4n = h+k+l et {hkl} pairs $F_{hkl} = 6f_{Co} + 6f_{Fe} + 4f_{Ge}$ • 4n+1 = h+k+l et {hkl} impairs $F_{hkl} = 2(2f_{Ge} - f_{Co} - f_{Fe}) e^{\frac{i\pi}{2}}$ • 4n+2 = h+k+l et {hkl} pairs $F_{hkl} = 2f_{Co} + 2f_{Fe} - 4f_{Ge}$ • 4n+3 = h+k+l et {hkl} impairs $F_{hkl} = 2(2f_{Ge} - f_{Co} - f_{Fe}) e^{\frac{i\pi}{2}}$
B2	$F_{hkl} = \left(\frac{3f_{Co}}{4} + \frac{f_{Fe}}{4} + \frac{f_{Fe}+f_{Ge}}{2} e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)} \right) [1 + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}]$	• 4n = h+k+l et {hkl} pairs $F_{hkl} = 6f_{Co} + 6f_{Fe} + 4f_{Ge}$ • 4n+1 = h+k+l et {hkl} impairs $F_{hkl} = 0$ • 4n+2 = h+k+l et {hkl} pairs $F_{hkl} = 6f_{Co} - 2f_{Fe} - 4f_{Ge}$ • 4n+3 = h+k+l et {hkl} impairs $F_{hkl} = 0$
B32a	$F_{hkl} = \left(\frac{f_{Co}}{2} + \frac{f_{Fe}}{6} + \frac{f_{Ge}}{3} \right) [1 + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}] +$ $f_{Fe} e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)} [e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}] +$	• 4n = h+k+l et {hkl} pairs $F_{hkl} = 6f_{Co} + 6f_{Fe} + 4f_{Ge}$ • 4n+1 = h+k+l et {hkl} impairs

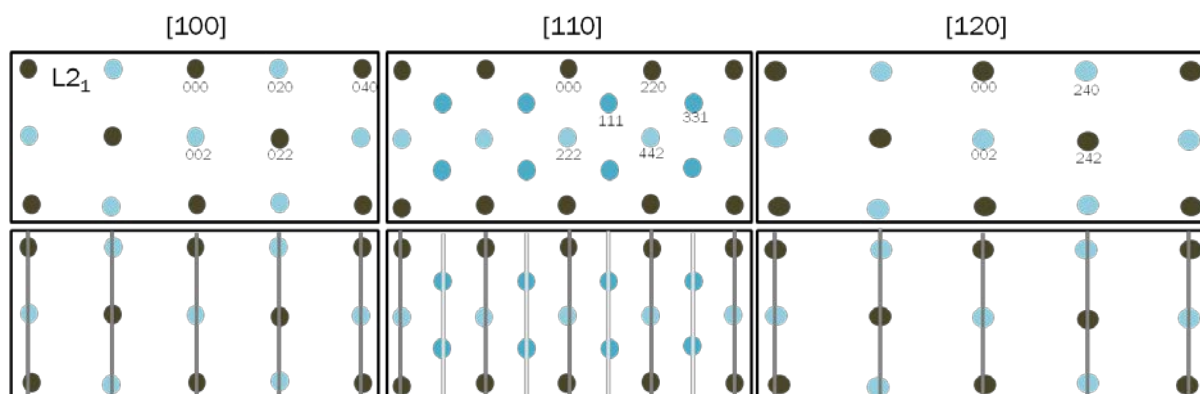
	$\left(\frac{f_{Co}}{2} + \frac{f_{Fe}}{6} + \frac{f_{Ge}}{3}\right) e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)} [1 + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)}]$	$F_{hkl} = \left(2f_{Co} - \frac{10}{3}f_{Fe} + \frac{4}{3}f_{Ge}\right) e^{\frac{i\pi}{2}}$ • $4n+2 = h+k+l$ et $\{hkl\}$ pairs $F_{hkl} = \left(2f_{Co} - \frac{10}{3}f_{Fe} + \frac{4}{3}f_{Ge}\right) e^{\frac{i\pi}{2}}$ • $4n+3 = h+k+l$ et $\{hkl\}$ impairs $F_{hkl} = \left(2f_{Co} - \frac{10}{3}f_{Fe} + \frac{4}{3}f_{Ge}\right) e^{\frac{i\pi}{2}}$
A2	$F_{hkl} = \frac{1}{4} \left(\frac{3f_{Co}}{2} + \frac{3f_{Fe}}{2} + f_{Ge}\right) \left[1 + e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)}\right] \left[1 + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}\right]$	• $4n = h+k+l$ et $\{hkl\}$ pairs $F_{hkl} = 6f_{Co} + 6f_{Fe} + 4f_{Ge}$ • $4n+1 = h+k+l$ et $\{hkl\}$ impairs $F_{hkl} = 0$ • $4n+2 = h+k+l$ et $\{hkl\}$ pairs $F_{hkl} = 0$ • $4n+3 = h+k+l$ et $\{hkl\}$ impairs $F_{hkl} = 0$

Tableau 4 : Récapitulatif des facteurs de structure et des conditions de réflexion.

3.2 RETOUR SUR LES CLICHÉS OBTENUS EN RHEED

A partir des précédents calculs (Tableau 4), nous obtenons le réseau réciproque que nous devrions observer selon les trois directions différentes comme le montre la Figure 43. Les clichés contenant uniquement des points de couleurs différentes (partie haute de chaque phase) est le réseau en 3D, la partie basse où des traits gris d'intensités différentes apparaissent correspond au réseau 2D que nous devrions observer expérimentalement. Dans le cas, d'une surface plane, avec une configuration type RHEED, il n'y a pas de conditions de diffraction selon la direction de croissance et donc il n'y a que des conditions de diffraction pour h et k et pas pour l . Théoriquement, dans le cas des surfaces planes, l'intersection des tiges avec la sphère d'Ewald devrait former des points. Cependant, le rayon de celle-ci est très grand pour l'énergie considérée par rapport à l'inverse des distances interatomiques. Ceci conjugué à la dispersion en angle et en énergie du faisceau d'électrons ainsi qu'à la qualité cristalline imparfaite de la surface, fait que la figure de diffraction apparaît sous forme de tiges. La rugosité amène les électrons à traverser les îlots de matière et crée un diagramme de taches.

Il est attendu dans la direction $[110]$, des raies de moindre intensité (raies en $\frac{1}{2}$) qui apparaissent pour les phases $L2_1$, DO_3 et $B32a$ et sont absentes pour les phases A2 et B2. L'observation des raies en $\frac{1}{2}$ sur nos clichés confirme que nous n'avons pas de phase A2 ni de phase B2. Comme toute technique de diffraction, nous nous attendons à pouvoir affiner les différentes tiges observées. Cependant, du fait des électrons diffusés inélastiquement, ces derniers contribuent au fond continu et non à la figure de diffraction. Il n'est donc pas possible de retrouver les intensités vraies provenant de la diffraction ce qui a pour conséquence l'impossibilité d'affiner les tâches de diffraction comme il le sera montré dans les chapitres « Diffraction aux grands angles » et « Détermination de l'ordre chimique ».



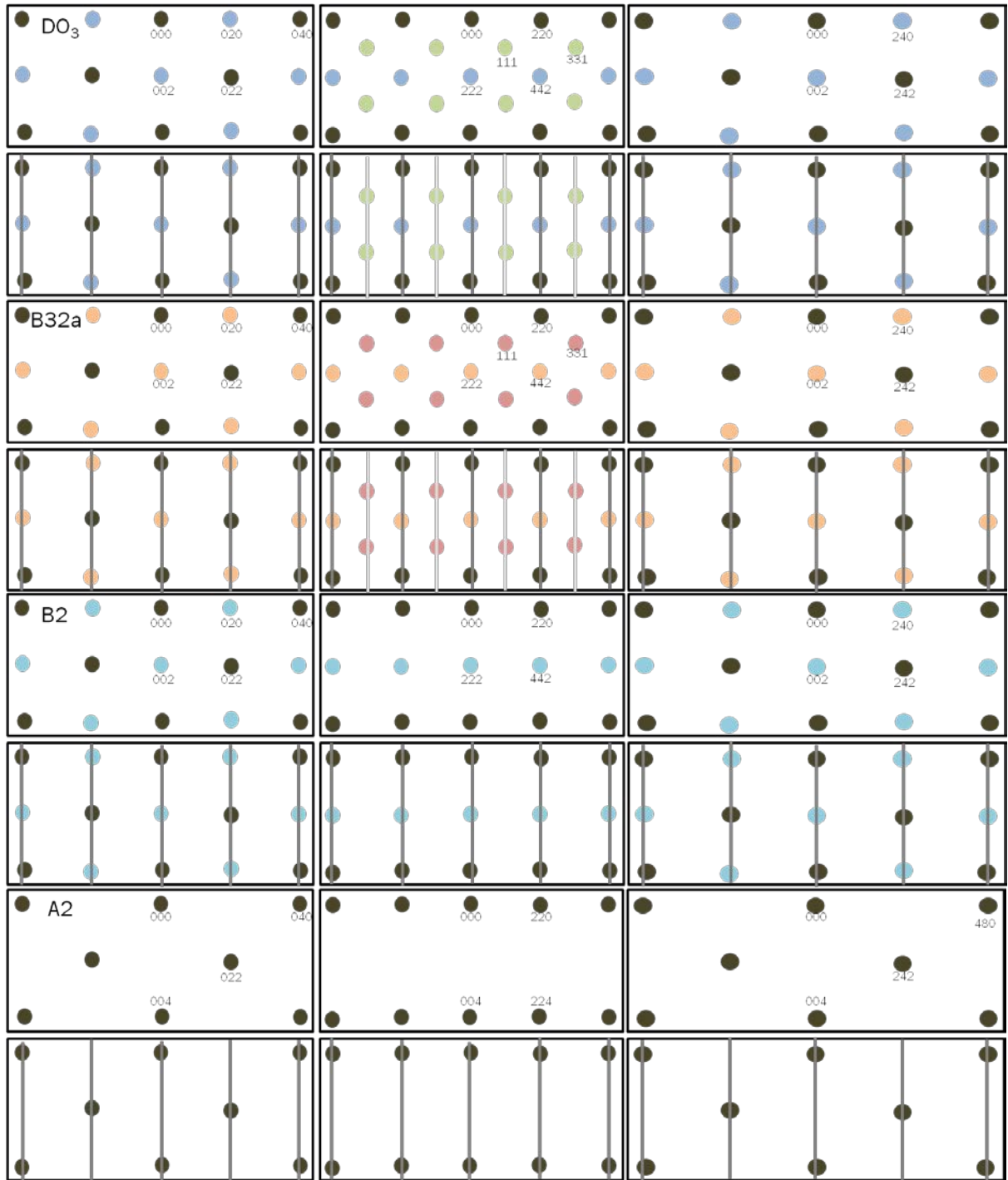


Figure 43: Réseau réciproque de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ suivant les trois directions $[100]$ (à gauche), $[110]$ (au milieu) et $[120]$ (à droite) en 3D (en haut) et 2D (en bas) recuit pour les phases $L2_1$, DO_3 , B2, B32a et A2. Les couleurs indiquent les différentes intensités calculées théoriquement. Une couleur correspond à une intensité particulière et est identique pour toutes les phases.

3.3 DIFFRACTION AUX GRANDS ANGLES

Ces premières mesures de diffraction aux grands angles ont été faites sur le même diffractomètre que la réflectométrie aux petits angles. Il s'agit d'un diffractomètre 4 cercles eulérien adapté à l'étude des couches minces. Sur la Figure 44, on voit un schéma d'un diffractomètre 4 cercles dans la configuration $\theta - 2\theta$.

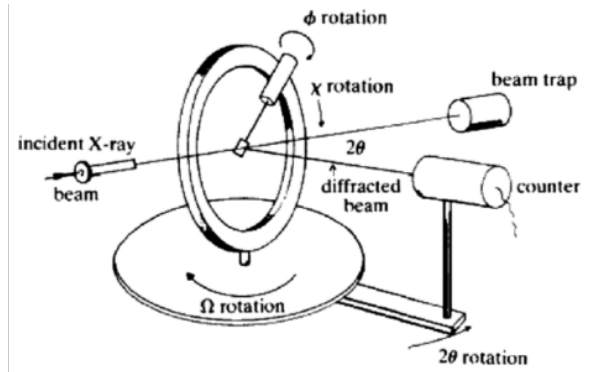


Figure 44 : Schéma d'un diffractomètre 4 cercles [17].

Dans le cas de la diffraction, les conditions de réflexion des rayons X sont données par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Équation 41}$$

Où λ est la longueur d'onde K_α du Cu, d_{hkl} la distance interréticulaire pour la famille de plans d'indices de Miller $\{hkl\}$ et θ l'angle entre le faisceau incident et la surface. Pour une famille de plans $\{hkl\}$ d'un réseau de maille cubique, de paramètre a , comme nos alliages, la distance interplans s'écrit :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Équation 42}$$

L'intensité diffractée étant proportionnelle au carré du module du facteur de structure F_{hkl} correspondant, des conditions supplémentaires peuvent être introduites : nous avons vu que la présence de familles de pics tels que (200), (600) permettaient d'écarter la présence de la phase A2. La présence des pics (111) ou ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) permet d'éliminer la présence de la phase B2. Cependant l'observation des pics (111) ou ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) ne permet pas de différencier les phases L2₁, D0₃ ou B32a entre elles.

Aux grands angles, l'intensité ainsi collectée montre un spectre où seuls les pics de Bragg satisfaisant les conditions énoncées plus haut apparaissent. Nous avons principalement obtenu des spectres le long de la direction [00 $\bar{l}$], c'est-à-dire le long de la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Comme attendu, nous observons sur ces spectres uniquement des pics de type (00 $\bar{l}$) comme nous le montre la Figure 45. Cette observation confirme que nos échantillons sont bien monocristallins et s'épitaxient bien selon la direction [00 $\bar{l}$].

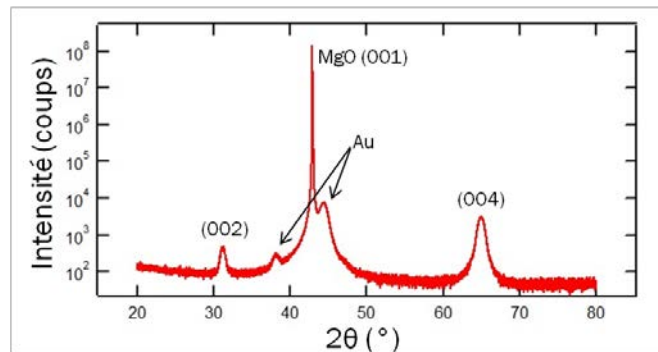


Figure 45: Diffractogramme XRD de Co_{1.5}Fe_{1.5}Ge le long de la direction [001].

A partir des Équation 41 et Équation 42, nous pouvons retrouver le paramètre de maille qui a une valeur de 5.73 Å, ce qui est en accord avec la littérature [18,19].

Dans le cas des échantillons que nous avons caractérisés sur un bon nombre de technique, il est important de noter que l'échantillon de 33 nm présente une anomalie dans les diffractogrammes pour les

pics (002) et (004). En effet, un petit épaulement au pied de ces pics indique qu'une phase cristallographique minoritaire est présente sur cet échantillon (Figure 46).

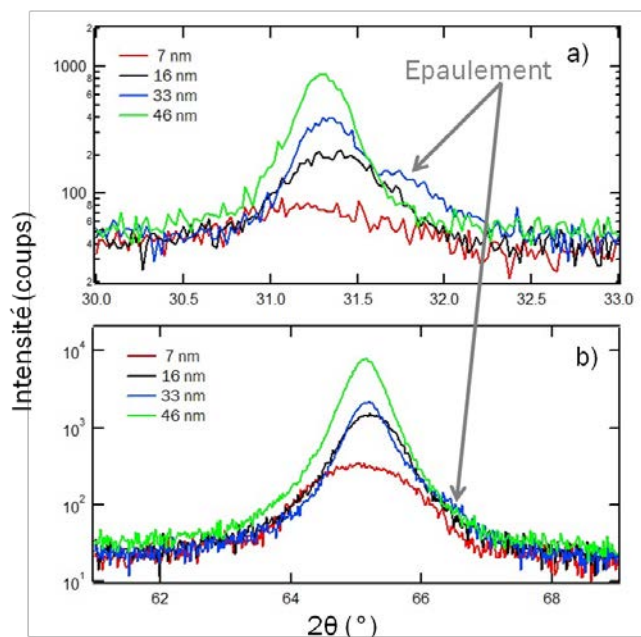


Figure 46 : Diffractogrammes des pics a) (002) et b) (004) de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ pour différentes épaisseurs.

Nous avons également cherché des pics de type $4n + 1$ et $4n + 3$ car leur présence est une indication supplémentaire d'un certain ordre chimique. L'observation des pics (511) et (311) (Figure 47) confirme bien que nous pouvons exclure toute phase A2 ou B2.

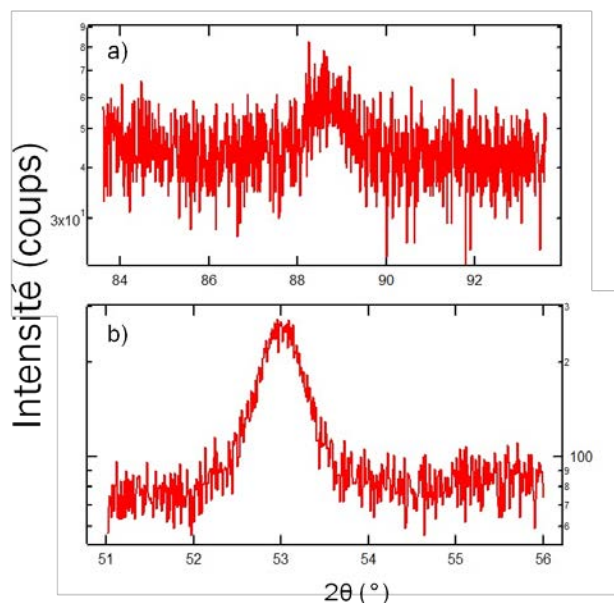


Figure 47: Diffractogrammes XRD du $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ du pic a) (511) et b) (311).

Une première étude pour dissiper le doute sur les trois dernières phases consiste à regarder le rapport R des intensités des pics (002) et (004) pour avoir une idée de la phase dans laquelle le composé cristallise. En effet, malgré des diffractogrammes identiques, les différentes phases sont différenciables par leurs intensités pour chaque famille de pics. Le rapport des intensités des pics devrait donner une assez bonne idée de la phase dans laquelle le composé cristallise. Il est important de savoir que ce traitement ne donne qu'une idée de la phase. Seul un affinement sur plusieurs pics nous permettra de connaître la

bonne structure cristallographique (cette partie sera détaillée dans le paragraphe « Diffraction anormale »). Dans le Tableau 5, nous résumons les différentes expressions des rapports des intensités des pics suivant les différentes phases cristallographiques.

Phase	R
$L2_1$	$\left(\frac{3f_{Co} - f_{Fe} - 2f_{Ge}}{3f_{Co} + 3f_{Fe} + 2f_{Ge}} \right)^2$
DO_3	$\left(\frac{f_{Co} + f_{Fe} - 2f_{Ge}}{3f_{Co} + 3f_{Fe} + 2f_{Ge}} \right)^2$
$B2$	$\left(\frac{3f_{Co} - f_{Fe} - 2f_{Ge}}{3f_{Co} + 3f_{Fe} + 2f_{Ge}} \right)^2$
$B32a$	$\left(\frac{f_{Co} - \frac{5f_{Fe}}{3} + \frac{2f_{Ge}}{3}}{3f_{Co} + 3f_{Fe} + 2f_{Ge}} \right)^2$
$A2$	0

Tableau 5: Rapports R des intensités des pics (002) et (004).

On remarque que les phases $B2$ et $L2_1$ possèdent un même rapport R pour les pics (002) et (004). Mais comme la présence des raies en $\frac{1}{2}$ nous a permis d'écarter la phase $B2$ et que nous avons confirmé ce résultat avec la diffraction aux grands angles en observant les pics (511) et (311), nous sommes en mesure d'avoir une idée de la phase dans laquelle l'alliage cristallise.

Les facteurs de diffusion atomique f comprennent le facteur de Thompson f_0 , un terme de diffusion f' et un terme d'absorption f'' . Comme nous le verrons dans le sous-chapitre « Détermination de l'ordre chimique », le facteur de Thompson est proportionnel à $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ où θ est l'angle d'incidence et λ la longueur d'onde de la source. Le facteur de diffusion n'est donc pas le même suivant les angles de mesure. Par contre, les termes de diffusion et d'absorption peuvent être considérés comme des constantes à l'énergie à laquelle nous travaillons. En effet, les termes de diffusion et d'absorption ne varient de manière significative qu'aux seuils respectifs de chaque atome. Or pour une longueur d'onde $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, cela équivaut à travailler à une énergie $E = 8046.3 \text{ eV}$. Les seuils les plus proches sont les seuils K du Fe (7112 eV) et du Co (7709 eV) qui sont assez éloignés pour que la diffusion anormale n'ait pas lieu.

Notons, cependant, que les facteurs atomiques de diffusion du Co et du Fe hors seuil sont proches pour les rayons X (comme nous le verrons dans le sous-chapitre « Détermination de l'ordre chimique », ce terme est proportionnel au numéro atomique et au rapport de l'amplitude de l'onde diffusée par l'atome et l'amplitude de l'onde diffusée par un électron libre).

En pratique, la mesure de l'intensité au sommet d'une réflexion est erronée parce qu'une partie appréciable de l'intensité diffractée se trouve dans des directions légèrement différentes de la position théorique (d'où les mesures en continu autour d'un pic et non juste au sommet du pic). Le traitement de l'intensité intégrée, qui représente la totalité de l'énergie diffractée, aboutit au module du facteur de structure observé $|F_{hkl}|_{obs}$ après la prise en compte de toutes les corrections. Dans le cas d'un monocristal baigné dans un volume ΔV du faisceau de longueur d'onde λ et d'intensité incidente I_0 , on considère que l'absorption du faisceau est négligeable. Pour une mesure dont le balayage s'effectue à une vitesse angulaire ω uniforme et en tenant compte des facteurs de corrections de polarisation P_{hkl} , du fait de la pénétration des rayons X dans le matériau, et du facteur de Lorentz L_{hkl} , qui corrige les différences de vitesses v_n avec lesquelles les nœuds $\{hkl\}$ traversent la sphère d'Ewald, l'intensité diffractée I_{hkl} s'écrit sous la forme [20] :

$$I_{hkl} = I_0 \frac{\lambda^3}{\omega} r_e^2 P_{hkl}(\theta) L_{hkl}(\theta) \frac{|F_T(hkl)|^2}{V_m^2} \Delta V \quad \text{Équation 43}$$

Où V_m est le volume de la maille primitive. Le facteur de polarisation s'écrit :

$$P_{hkl}(\theta) = (1 - p) + p \cos 2\theta \quad \text{Équation 44}$$

Dans le cas d'un faisceau non polarisé, $p = 1/2$. P_{hkl} se réécrit :

$$P_{hkl}(\theta) = \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \quad \text{Équation 45}$$

Le facteur de Lorentz s'écrit :

$$L_{hkl}(\theta) = \frac{1}{\lambda} \frac{\omega}{v_n} \quad \text{Équation 46}$$

Pour une configuration θ - 2θ , L_{hkl} se réécrit :

$$L_{hkl}(\theta) = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad \text{Équation 47}$$

L'expression analytique du rapport d'intensités diffractées des pics s'écrit :

$$R = \frac{I_{(002)}}{I_{(004)}} = \frac{I_0 \frac{\lambda^3}{\omega} r_e^2 P_{(002)}(\theta) L_{(002)}(\theta) \frac{|F_T(002)|^2}{V_m^2} \Delta V}{I_0 \frac{\lambda^3}{\omega} r_e^2 P_{(004)}(\theta) L_{(004)}(\theta) \frac{|F_T(004)|^2}{V_m^2} \Delta V} \quad \text{Équation 48}$$

En simplifiant, R devient :

$$R = \frac{P_{(002)}(\theta) L_{(002)}(\theta) |F_T(002)|^2}{P_{(004)}(\theta) L_{(004)}(\theta) |F_T(004)|^2} \quad \text{Équation 49}$$

Le Tableau 6 suivant résume les valeurs attendues expérimentalement :

Phase	R
L2₁	0.0831426
DO₃	0.0210091
B2	0.0831426
B32a	0.00456711
A2	0

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des intensités diffractées tenant compte des facteurs de polarisation et de Lorentz.

Les valeurs des rapports des pics de nos échantillons ne montrent aucune dépendance en épaisseur et les valeurs moyennes tournent autour de $R = 0.0626539$. Cette valeur est très proche de celles attendues pour les phases L2₁ et B2. Or nous avons vu précédemment que nous ne pouvions pas avoir la phase B2, nos échantillons semblent donc cristalliser dans la bonne structure.

Un affinement de Rietveld a été effectué sur les pics (002) et (004) en partant de l'hypothèse que Co_{1.5}Fe_{1.5}Ge cristallise bien dans la structure L2₁ (Figure 48). Même s'il n'est pas possible de déduire une quelconque hypothèse sur les positions du Co et du Fe du fait de facteurs de diffusion trop proches, il semblerait que le Ge n'occupe que les sites a (voir chapitre « Introduction »). En effet, l'essai d'un ajout d'un quelconque désordre tel que la substitution d'atomes de Co ou de Fe par du Ge ramène

systématiquement à un résultat où les sites *b* et *c* sont occupés uniquement par du Co ou du Fe et les sites *a* par du Ge.

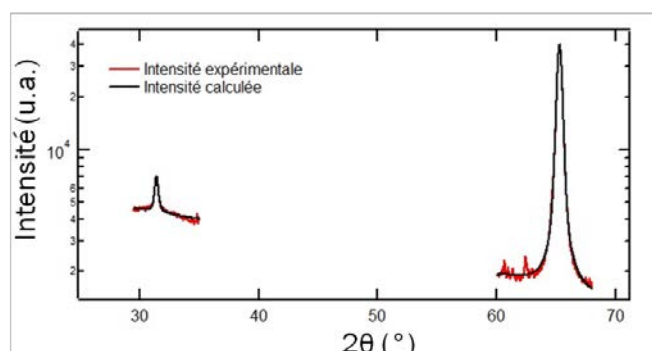


Figure 48 : Affinement de Rietveld sur les pics (002) et (004) de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$.

3.4 DÉTERMINATION DE L'ORDRE CHIMIQUE

Les techniques de diffraction permettent de déterminer le motif d'une structure, et donc l'ordre chimique, par l'analyse de l'intensité des pics diffractés. Comme nous l'avons énoncé dans le sous-chapitre « Diffraction aux grands angles », la distinction de deux atomes de numéros atomiques très proches est difficile du fait que la diffraction des rayons X est reliée au rapport du nombre d'électrons de chaque atome.

Il existe deux façons d'améliorer le contraste entre les éléments chimiques : la diffraction anormale aux rayons X en travaillant à différentes longueurs d'onde et la diffraction de neutrons. La diffraction de neutrons conduit souvent à du contraste entre éléments chimiques proches puisque la longueur de diffusion nucléaire, qui dépend de l'isotope et des états de spin nucléaire, n'est pas reliée au numéro atomique. La diffraction anormale par méthode des contrastes permet d'observer des variations du facteur de diffusion près des seuils allant de 5 à 20 u.e. (unités électroniques) fournissant un contraste additionnel. Nous avons utilisé les deux techniques pour tenter de caractériser l'ordre chimique dans nos échantillons (la structure cubique étant avérée). Pour plus de détails sur la diffraction anormale, il est possible de se référer au sous-chapitre « Diffraction anormale » des annexes.

3.4.1 MÉTHODE D'AFFINEMENT NUMÉRIQUE

Le traitement des données a été fait avec l'aide de F. Porcher et d'A. Bataille du Laboratoire Léon Brillouin. Le programme que nous avons utilisé pour les affinements de structure est Jana. Il permet le calcul des structures de poudres et monocristaux à partir des mesures de diffraction de neutrons ou de rayons X. Il est nécessaire de mesurer un nombre important de pics diffractés et notamment de mesurer plusieurs pics équivalents. Cette abondance d'informations va permettre d'une part de vérifier que les réglages expérimentaux sont bons et d'autre part de cumuler un nombre important d'informations par rapport au nombre de paramètres à affiner afin de pouvoir converger vers une solution unique.

La structure nominale de nos échantillons est résumée dans le tableau suivant où les lettres *a*, *b*, *c* désignent les positions de Wyckoff (il s'agit de la nomenclature que nous avons utilisé dans le chapitre « Etat de l'art »), et les nombres 4 et 8 leur multiplicité :

Atome	x	y	z	Wyckoff	occ
Fe	1/2	0	0	4b	100%
Ge	0	0	0	4a	100%
Co	1/4	1/4	1/4	8c	75%
Fe	1/4	1/4	1/4	8c	25%

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des positions des différents atomes dans la structure cristallographique et les taux d'occupation par sites.

Lors du traitement, il est possible d'affiner différents paramètres : les facteurs d'échelle, un pour chaque jeu de données, et les taux d'occupation. La validité des hypothèses de structure est donnée par les facteurs d'accord R et R_W :

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_{obs}| - |F_{calc}|}{\sum_{hkl} |F_{obs}|} \quad \text{Équation 50}$$

$$R_W = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (|F_{obs}| - |F_{calc}|)^2}{\sum_{hkl} \omega |F_{obs}|}} \quad \text{Équation 51}$$

Où F_{obs} et F_{calc} sont les facteurs de structure observés et calculés. Ces facteurs d'accord indiquent à quel point un modèle structural, via le facteur de structure F_{calc} est compatible avec les intensités mesurées, dont la racine carrée est liée à F_{obs} .

3.4.2 DIFFRACTION DE NEUTRONS

Nous avons commencé par la diffraction de neutrons car elle apporte une information supplémentaire par rapport aux rayons X à savoir la structure magnétique du composé. Les expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées sur un dépôt de CFG de 200 nm sur un substrat 3x3 cm². Il fut ensuite découpé en 9 morceaux puis empilés et alignés cristallographiquement (le MgO se clive facilement selon la direction [100]) pour augmenter l'intensité des pics détectés en diffraction de neutrons. Si les pics de fortes intensités de type (002), (004) ou (220) ont pu être mesurés proprement, les pics correspondant à des indices impairs sont beaucoup plus faibles en intensité (voir les calcul des facteurs de structure au sous-chapitre « Simulations pour les différentes structures cristallines »). En conclusion de ce travail, nous n'avons pas pu obtenir un nombre suffisant de pics permettant d'affiner cette structure particulière. Une solution aurait été de recommencer avec une couche d'épaisseur plus grande, mais nous nous heurtons alors à un problème de contrôle des flux pendant la croissance en MBE sur des temps très longs. Nous avons donc opté pour l'autre technique qu'est la diffraction de RX en se positionnant aux seuils d'absorption.

3.4.3 DIFFRACTION ANOMALE

3.4.3.1 DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

La méthode des contrastes, dans notre cas, va nous apporter une variation importante de l'intensité de l'élément absorbeur, ce qui va permettre une différenciation entre éléments chimiques voisins dans le tableau périodique. Elle permettra de déterminer, dans un premier temps, la structure cristallographique puis en seconde partie le taux d'occupation qui nous donnera l'information sur les désordres éventuels.

Les expériences ont été effectuées sur la ligne de lumière SIXS du synchrotron SOLEIL avec la collaboration d'A. Vlad. L'énergie accessible est comprise entre 5 et 20 keV ce qui nous a permis de travailler à différentes énergies : 7610.5 eV (1.6287 Å) : pré-seuil du Co, 7710.5 eV (1.6076 Å) : seuil du Co, 7012 eV (1.7677 Å) : pré-seuil du Fe, 7112 eV (1.7429 Å) seuil du Fe, 11003 eV (1.1264 Å) pré-seuil du Ge et 11103 eV (1.1166 Å) seuil du Ge. Les énergies de travail identiques aux seuils respectifs de chaque atome apportent le contraste nécessaire pour l'élément chimique étudié. Les énergies de pré-seuil, quant à elles fournissent un jeu de données supplémentaire, ce qui a pour conséquence de doubler l'information disponible en faisant moins que doubler le nombre de paramètres. Cette ligne possède deux dispositifs où il est possible de faire des expériences de diffraction et nous avons utilisé le diffractomètre 2 + 2 cercles couplé à une chambre ultra-vide (Figure 49). D'une part, cela a permis de ne pas dégrader les échantillons lors des mesures. D'autre part, contrairement à l'autre diffractomètre celui-ci possède un moteur physique pour les angles d'incidence et d'émergence. Contrairement aux autres diffractomètres utilisés, nous ne sommes pas en configuration $\theta - 2\theta$. Les mesures ont été faites à incidence fixe ($\mu = 5.71^\circ$) ce qui a pour avantage de garder le volume diffracté constant quels que soient les pics recherchés. Dans cette configuration, seul le détecteur bouge grâce aux deux cercles, le troisième cercle servant à faire

tourner l'échantillon autour d'un axe de rotation. Pour chaque énergie énoncée plus haut, nous avons recherché plusieurs familles de pics et leurs réflexions équivalentes associées telles que les pics (242) et les pics équivalents (-242) , $(2 - 42)$, $(-2 - 42)$, $(4 - 22)$, (-422) , $(-4 - 22)$ et (422) les pics (202), (402), (004), (311), (331), (222), (111), ... Et leurs réflexions équivalentes. Il n'a cependant pas été possible d'accéder aux pics de type $(hk0)$ qui se trouvent dans le plan des échantillons. Nous avons donc obtenu 6 sets de données, chacun mesuré à une énergie différente. L'angle d'incidence auquel nous avons travaillé et l'épaisseur des échantillons (ici 7 et 46 nm), nous permettent de ne pas tenir compte des corrections d'absorption. Afin de ne pas endommager le détecteur avec de trop fortes intensités mesurées, ce qui a été le cas pour certains pics à certaines énergies, des atténuateurs ont été utilisés. Ces valeurs varient entre 2 et 6, suivant la longueur d'onde de travail pour un filtre. Il est important de les déterminer avec précision car à des intensités très élevées, il y a association de plusieurs filtres dont les valeurs de corrections deviennent énormes. De ce fait, une petite erreur dans les coefficients d'atténuation d'un filtre engendre par superposition des filtres de grosses variations. Il a donc fallu retrouver l'intensité non atténuée dans un premier temps. Ces intensités ont alors été corrigées du facteur de correction de polarisation et du facteur de Lorentz (voir sous-chapitre « Diffraction aux grands angles »).



Figure 49 : Diffractionmètre de la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL couplé à une chambre ultra-vide où les mesures de diffraction ont été réalisées.

3.4.3.2 OBTENTION DES FACTEURS DE RÉSONANCE AU PRÉ-SEUIL ET AU SEUIL

Les facteurs de diffusion résonants sont sensibles à l'environnement local, c'est-à-dire à l'environnement chimique et cristallographique. Il est donc préférable de les déduire expérimentalement afin d'obtenir les valeurs adéquates et limiter le nombre de paramètres à affiner. Comme nous l'avons expliqué précédemment, il est plus facile d'obtenir la partie imaginaire du facteur de diffusion résonant qui s'obtient en mesurant la fluorescence, ce qui expérimentalement n'a pas abouti. Face à cet échec, nous avons été contraints de partir des facteurs de diffusion anormale théorique.

En pratique, nous sommes partis des valeurs théoriques des facteurs de diffusion résonants issus de plusieurs sources (Tableau 8) [21–23]. Il est apparu que les valeurs de f'' aux pré-seuils et aux seuils sont très proches pour toutes les références. En revanche, pour les f' hors seuils, les valeurs commencent à différer nettement, et encore plus aux seuils. Les valeurs ont été choisies en moyennant ces dernières obtenues sur les différentes tables.

	Co		Fe		Ge	
	Préseuil	Seuil	Préseuil	Seuil	Préseuil	Seuil
Energie	7610.5 eV	7710.5 eV	7012 eV	7112 eV	11004 eV	11101.5 eV
Longueur d'onde	1.6287 Å	1.6076 Å	1.7677 Å	1.7429 Å	1.1264 Å	1.1166 Å
Estimation de f' et f'' d'après les tables						
$f'(\text{Co})$	-4.0	-8	-2.00	-2.20	-0.27	0.04
$f''(\text{Co})$	0.48	3.9	0.55	0.55	2.55	2.15
$f'(\text{Fe})$	-1.9	-1.65	-3.90	-8	-0.02	0.20
$f''(\text{Fe})$	3.5	3.40	0.48	3.5	2.25	1.89
$f'(\text{Ge})$	-0.95	-0.98	-0.75	-0.75	-3.9	-8
$f''(\text{Ge})$	1.00	0.96	1.14	1.14	0.5	3.5
Valeurs standards de f' et f'' dans JANA						
$f'(\text{Co})$	-4.463	-4.868	-2.152	-2.300	0.015	0.034
$f''(\text{Co})$	0.498	3.745	0.578	0.564	2.175	2.143
$f'(\text{Fe})$	-1.777	-1.576	-4.385	-4.858	0.164	0.177
$f''(\text{Fe})$	3.476	3.405	0.495	3.762	1.912	1.884
$f'(\text{Ge})$	-0.951	-0.979	-0.787	-0.814	-4.984	-4.866
$f''(\text{Ge})$	1.005	0.982	1.163	1.135	0.514	3.770

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des valeurs des f' et f'' issues de la littérature (tables) et celles issues du programme d'affinement Jana.

Hors seuil, cette hypothèse se justifie par le fait que les valeurs ne varient que très peu d'une référence à une autre et qu'expérimentalement les spectres de fluorescence doivent être calés sur les valeurs théoriques aux extrémités. Pour déterminer les valeurs les plus adéquates au seuil, nous avons tout d'abord bloqué la structure à celle du $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ (Tableau 7) et étudié les jeux de données un par un en faisant plusieurs hypothèses sur les f'' et surtout les f' .

En partant de ces résultats, il paraît plus raisonnable de faire les affinements multilongueurs d'onde avec les valeurs suivantes (les valeurs des facteurs de diffusion résonants aux pré-seuils sont ceux de la base de données de Jana). Il est apparu en particulier que la valeur de f' pour Ge donné par Jana ne permet pas d'affiner les données. En revanche, le choix des f' pour Fe et Co a moins d'impact, d'où les valeurs choisies.

	Co		Fe		Ge	
	Préseuil	Seuil	Préseuil	Seuil	Préseuil	Seuil
$f'(\text{Co})$	-4.5	-4.87 / -	-2.152	-2.300	0.015	0.034
$f''(\text{Co})$	0.48	8.6 3.8	0.578	0.564	2.175	2.143
$f'(\text{Fe})$	-1.777	-1.576	-4.5	-4.87 / -	0.164	0.177
$f''(\text{Fe})$	3.476	3.405	0.48	9.2 3.7	1.912	1.884
$f'(\text{Ge})$	-0.951	-0.979	-0.787	-0.814	-4.87	-9.8
$f''(\text{Ge})$	1.005	0.982	1.163	1.135	0.5	3.5

Tableau 9 : Valeurs finales des f' et f'' à utiliser pour les affinements multilongueurs d'onde. Les deux valeurs très contrastées de f' au seuil sont testées dans les affinements.

3.4.3.3 AFFINEMENTS

Il s'agit dans cette partie de déterminer la structure cristallographique de notre échantillon (46 nm). En partant des valeurs de facteurs de diffusion résonants obtenus précédemment, nous avons testé plusieurs hypothèses de départ (voir ci-dessous), en contraignant les occupations de sites à respecter la stœchiométrie de l'échantillon (formule chimique nominale $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$) et en n'admettant pas de lacune sur les sites. Ce qui amène à affiner 6 facteurs d'échelle (un pour chaque jeu de données) et suivant l'hypothèse un ou deux taux d'occupation pour 41 réflexions mesurées. En effet, en forçant le système à ne pas changer sa stœchiométrie et en n'admettant pas de lacunes sur les sites, les taux d'occupation des différents sites se retrouvent liés.

3.4.3.3.1 HYPOTHÈSES DE DÉPART

i) *Hypothèse 1 :*

Structure $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ nominale

Atome	x	y	z	Wyckoff	occ
Fe	1/2	0	0	4b	100%
Ge	0	0	0	4a	100%
Co	1/4	1/4	1/4	8c	75%
Fe	1/4	1/4	1/4	8c	25%

Tableau 10 : Taux d'occupation théoriques pour la structure $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ (structure L2_1).

ii) *Hypothèse 2 :*

Structure $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$, mélange sites 8c et 4b

Hypothèse de départ:

site 4b :

mélange 50% Fe/Co

site 8c :

mélange 50% Fe/Co

Atome	x	y	z	Wyckoff	occ
Fe	1/2	0	0	4b	50%
Co	1/2	0	0	4b	50%
Ge	0	0	0	4a	100%
Co	1/4	1/4	1/4	8c	50%
Fe	1/4	1/4	1/4	8c	50%

Tableau 11 : Taux d'occupation théoriques pour la structure $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ avec du mélange entre le Fe et le Co sur les sites b et c (structure DO_3).

iii) *Hypothèse 3 :*

Structure $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$, Fe/Ge sur (4a+4b), Fe/Co sur 8c

Hypothèse de départ :

site 4a :

mélange 50% Fe/Ge

site 4b :

mélange 50% Fe/Ge

site 8c :

mélange 75%/25% Co/Fe Fixé

Atome	x	y	Z	Wyckoff	occ
Fe	1/2	0	0	4b	50%
Ge	1/2	0	0	4b	50%
Ge	0	0	0	4a	50%
Fe	0	0	0	4a	50%
Co	1/4	1/4	1/4	8c	75%
Fe	1/4	1/4	1/4	8c	25%

Tableau 12 : Taux d'occupation théoriques pour la structure $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ avec du mélange entre le Fe et le Ge sur les sites a et b (structure B2).

iv) Hypothèse 4 :

Structure $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$, Co/Ge sur 4b, Fe/Ge sur 4a, Fe/Co sur 8c

Hypothèse de départ : site 4a : mélange 50% Fe/Ge
site 4b : mélange 50% Fe/Ge
site 8c : mélange 50%/50% Fe/Co fixé

Atome	x	y	z	Wyckoff	occ
Fe	1/2	0	0	4b	50%
Ge	1/2	0	0	4b	50%
Ge	0	0	0	4a	50%
Co	0	0	0	4a	50%
Co	1/4	1/4	1/4	8c	50%
Fe	1/4	1/4	1/4	8c	50%

Tableau 13 : Taux d'occupation théoriques pour la structure $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ avec du mélange entre le Fe et le Co sur les sites b, le Fe et le Co sur les sites c et entre le Co et le Ge sur les sites a (structure plus désordonnée que la B32a mais plus ordonnée que la A2).

3.4.3.3.2 RÉSULTATS

i) Première hypothèse : $f'(\text{Co}) = -8.6$ et $f'(\text{Fe}) = -9.2$ aux seuils du Co et du Fe

Dans un premier temps, nous avons cherché à affiner dans le cas où l'échantillon posséderait bien la bonne structure cristallographique. Pour cela nous avons bloqué les taux d'occupation aux valeurs théoriques correspondantes pour la structure $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ (hypothèse 1).

Hypothèse 1 : $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$							
Structure bloquée		Co(4b) : 0% / Fe(4b) : 100% Co(8c) : 75% / Fe(8c) : 25% Ge(4a) : 100%					
Dataset	Co(préseuil)	Co(seuil)	Fe(préseuil)	Fe(seuil)	Ge(préseuil)	Ge(seuil)	Total
R (%)	3.53	12.31	4.97	21.43	3.14	4.36	7.91
R _w (%)	7.99	11.34	14.08	14.66	7.45	5.64	10.38

Tableau 14 : Tableau récapitulatif pour la première hypothèse de facteur de diffusion résonant pour l'hypothèse 1. Le « Total » rapporte les valeurs des facteurs d'accord R et R_w sur l'ensemble des six jeux de données et en rouge les valeurs des taux d'occupation.

Dans un second temps, nous avons commencé à introduire du désordre entre le Co et le Fe en affinant une première fois en bloquant les taux d'occupation à cette structure puis en laissant libre de s'affiner. Pour le cas des taux d'occupation bloqués les facteurs d'accords sont plus élevés que ceux de l'hypothèse 1 ce qui indique que l'hypothèse 1 est la plus probable. De plus, lorsque les taux d'occupation sont affinés, ces derniers tendent vers des valeurs proches de la structure de l'hypothèse 1 et font baisser les facteurs d'accord. Ces résultats indiquent qu'il n'y a pas de désordre entre les atomes de Co et de Fe. L'incertitude sur les taux d'occupation est donnée par le site 8c du Fe, car au vu des contraintes imposées, laisser un taux d'occupation libre de bouger amène nécessairement à des taux d'occupation différents sur les autres sites.

Hypothèse 2 : Co _{1.5} Fe _{1.5} Ge, mélange sites 8c et 4b							
Structure bloquée		Co(4b) : 50% / Fe(4b) : 50% Co(8c) : 50% / Fe(8c) : 50% Ge(4a) : 100%					
Dataset	Co (préseuil)	Co (seuil)	Fe (préseuil)	Fe (seuil)	Ge (préseuil)	Ge (seuil)	Total
R (%)	7.73	35.64	29.54	72.13	6.24	5.51	24.77
R _w (%)	19.08	36.68	38.91	64.62	11.64	10.27	34.27
Structure affinée		Co(4b) : -5% / Fe(4b) : 105% (± 3.8%) Co(8c) : 78% / Fe(8c) : 3% (± 1.9%) Ge(4a) : 100%					
Dataset	Co (préseuil)	Co (seuil)	Fe (préseuil)	Fe (seuil)	Ge (préseuil)	Ge (seuil)	Total
R (%)	3.37	10.95	3.61	20.84	2.95	4.31	7.37
R _w (%)	7.22	9.62	13.95	13.38	8.90	5.55	10.15

Tableau 15: Tableau récapitulatif pour la première hypothèse de facteur de diffusion résonant pour l'hypothèse 2 en bloquant et en affinant les taux d'occupation. Le « Total » rapporte les valeurs des facteurs d'accord R et R_w sur l'ensemble des six jeux de données et en rouge les valeurs des taux d'occupation.

Ensuite nous nous sommes intéressés au désordre entre les atomes de Fe et de Ge. Comme pour l'hypothèse précédente, on affine une première fois en bloquant les taux d'occupation aux valeurs théoriques puis on affine en les laissant libres. Là encore les facteurs d'accord augmentent nettement par rapport à l'hypothèse 1 et diminuent lorsque ces derniers sont affinés et tendent vers la structure de l'hypothèse 1.

Hypothèse 3 : Co _{1.5} Fe _{1.5} Ge, mélange sites 4b et 4a							
Structure bloquée		Fe(4a) : 50% / Ge(4a) : 50% Fe(4b) : 50% / Ge(4b) : 50% Co(8c) : 75% / Fe(8c) : 25%					
Dataset	Co (préseuil)	Co (seuil)	Fe (préseuil)	Fe (seuil)	Ge (préseuil)	Ge (seuil)	Total
R (%)	21.55	15.91	22.46	43.31	6.57	13.33	20.71
R _w (%)	70.28	66.68	69.69	70.00	51.34	66.01	66.56
Structure affinée		Fe(4a) : 0.5% / Ge(4a) : 99.5% (± 1.9%) Fe(4b) : 99.5% / Ge(4b) : 0.5% (± 1.9%) Co(8c) : 75% / Fe(8c) : 25%					
Dataset	Co (préseuil)	Co (seuil)	Fe (préseuil)	Fe (seuil)	Ge (préseuil)	Ge (seuil)	Total
R (%)	2.99	11.88	4.29	21.39	3.61	4.24	7.70
R _w (%)	7.86	10.97	14.41	16.18	9.04	5.57	10.92

Tableau 16: Tableau récapitulatif pour la première hypothèse de facteur de diffusion résonant pour l'hypothèse 3 en bloquant et en affinant les taux d'occupation. Le « Total » rapporte les valeurs des facteurs d'accord R et R_w sur l'ensemble des six jeux de données et en rouge les valeurs des taux d'occupation.

Pour la dernière hypothèse, nous avons essayé d'inclure du désordre entre le Co et le Fe, le Fe et le Ge et le Co et le Ge mais uniquement sur certains sites. On rappelle ici qu'il ne s'agit pas de la structure totalement désordonnée A2. De la même manière que pour les deux autres hypothèses, les facteurs d'accords augmentent dès que les taux d'occupation sont bloqués aux valeurs théoriques de la structure étudiée mais diminuent à des valeurs proches de l'hypothèse 1 lorsque ces derniers sont libres d'être affinés et tendent vers les valeurs de l'hypothèse 1.

Hypothèse 4 : $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$, mélange Co/Ge sur site 4b, Fe/Ge sur site 4a, et Fe/Co sur site 8c							
Structure bloquée		Co(4a) : 50% / Ge(4a) : 50% Fe(4b) : 50% / Ge(4b) : 50% Co(8c) : 50% / Fe(8c) : 50%					
Dataset	Co (préseuil)	Co (seuil)	Fe (préseuil)	Fe (seuil)	Ge (préseuil)	Ge (seuil)	Total
R (%)	37.65	23.11	42.36	76.93	12.94	18.77	35.80
R _w (%)	46.99	24.78	65.32	72.74	38.05	59.71	56.64
Structure affinée		Co(4a) : 0.5% / Ge(4a) : 99.5% (± 2%) Fe(4b) : 99.5% / Ge(4b) : 0.5% (± 1.1%) Co(8c) : 74% / Fe(8c) : 26% (± 1%)					
Dataset	Co (préseuil)	Co (seuil)	Fe (préseuil)	Fe (seuil)	Ge (préseuil)	Ge (seuil)	Total
R (%)	4.64	8.92	3.74	19.95	3.22	4.30	7.31
R _w (%)	7.51	8.85	14.41	13.97	12.23	5.18	10.57

Tableau 17: Tableau récapitulatif pour la première hypothèse de facteur de diffusion résonant pour l'hypothèse 4 en bloquant et en affinant les taux d'occupation. Le « Total » rapporte les valeurs des facteurs d'accord R et R_w sur l'ensemble des six jeux de données et en rouge les valeurs des taux d'occupation.

ii) Seconde hypothèse : $f'(\text{Co}) = -4.87$ et $f'(\text{Fe}) = -4.87$ aux seuils du Co et du Fe

On réitère le processus avec la seconde hypothèse sur les f' afin de vérifier que les résultats obtenus précédemment ne sont pas le fruit de nos choix de facteurs de diffusion mais bel et bien le résultat propre à notre échantillon. On observe un comportement identique, dès que les taux d'occupation sont bloqués, les facteurs d'accord augmentent. Par contre dès qu'ils sont libres d'être affinés, ces derniers tendent vers les valeurs de la structure nominale de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ de l'hypothèse 1 et les facteurs d'accord diminuent.

Hypothèse 1 : $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$							
Structure bloquée		Fe(4b) : 100% Co(8c) : 75% / Fe(8c) : 25% Ge(4a) : 100%					
Dataset	Co (préseuil)	Co (seuil)	Fe (préseuil)	Fe (seuil)	Ge (préseuil)	Ge (seuil)	Total
R (%)	3.53	11.21	4.97	35.88	3.14	4.36	10.36
R _w (%)	7.99	20.62	14.08	40.01	7.45	5.64	18.99
Hypothèse 2 : $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$, mélange sites 8c et 4b							
Structure bloquée		Co(4b) : 50% / Fe(4b) : 50% Co(8c) : 50% / Fe(8c) : 50% Ge(4a) : 100%					
Dataset	Co (préseuil)	Co (seuil)	Fe (préseuil)	Fe (seuil)	Ge (préseuil)	Ge (seuil)	Total
R (%)	7.73	21.32	29.54	62.85	6.24	5.51	21.72
R _w (%)	19.08	31.11	38.91	61.62	11.64	10.27	32.98
Structure affinée		Co(4b) : -15% / Fe(4b) : 115% (± 7.4%) Co(8c) : 82% / Fe(8c) : 18% (± 3.7%) Ge(4a) : 100%					
Dataset	Co (préseuil)	Co (seuil)	Fe (préseuil)	Fe (seuil)	Ge (préseuil)	Ge (seuil)	Total
R (%)	3.73	10.45	5.09	32.22	3.26	4.28	9.70
R _w (%)	5.97	17.15	16.25	35.82	9.54	5.68	17.56

Hypothèse 3 : Co _{1.5} Fe _{1.5} Ge, mélange sites 4b et 4a							
Structure bloquée		Fe(4a) : 50% / Ge(4a) : 50% Fe(4b) : 50% / Ge(4b) : 50% Co(8c) : 75% / Fe(8c) : 25%					
Dataset	Co (préseuil)	Co (seuil)	Fe (préseuil)	Fe (seuil)	Ge (préseuil)	Ge (seuil)	Total
R (%)	21.54	24.25	22.46	56.38	6.57	13.33	23.85
R _w (%)	70.28	68.20	69.69	72.44	51.34	66.01	67.11
Structure affinée		Fe(4a) : -3% / Ge(4a) : 103% (± 3.8%) Fe(4b) : 103% / Ge(4b) : 3% (± 3.8%) Co(8c) : 75% / Fe(8c) : 25%					
Dataset	Co (préseuil)	Co (seuil)	Fe (préseuil)	Fe (seuil)	Ge (préseuil)	Ge (seuil)	Total
R (%)	6.78	13.44	7.14	35.46	2.82	5.21	11.57
R _w (%)	10.74	22.87	14.09	38.26	6.58	7.03	18.93
Hypothèse 4 : Co _{1.5} Fe _{1.5} Ge, mélange sur sites Co/Ge sur 4b, Fe/Ge sur 4a, Fe/Co sur 8c							
Structure bloquée		Co(4a) : 50% / Ge(4a) : 50% Fe(4b) : 50% / Ge(4b) : 50% Co(8c) : 50% / Fe(8c) : 50%					
Dataset	Co (préseuil)	Co (seuil)	Fe (préseuil)	Fe (seuil)	Ge (préseuil)	Ge (seuil)	Total
R (%)	38.63	37.60	42.53	69.62	13.11	19.20	36.25
R _w (%)	46.98	54.43	65.32	72.01	38.05	59.71	58.08
Structure affinée		Co(4a) : 0.5% / Ge(4a) : 99.5% (± 3.9%) Fe(4b) : 99.5% / Ge(4b) : 0.5% (± 2.1%) Co(8c) : 76% / Fe(8c) : 24% (± 2%)					
Dataset	Co (préseuil)	Co (seuil)	Fe (préseuil)	Fe (seuil)	Ge (préseuil)	Ge (seuil)	Total
R (%)	5.30	12.03	6.91	28.68	4.57	6.86	10.56
R _w (%)	8.78	20.82	14.01	35.62	15.33	5.89	18.23

Tableau 18 : Tableau récapitulatif pour la seconde hypothèse de facteur de diffusion résonant pour l'ensemble des hypothèses. Le « Total » rapporte les valeurs des facteurs d'accords R et R_w sur l'ensemble des six jeux de données et en rouge les valeurs des taux d'occupation.

Les conclusions que nous pouvons tirer de ces expériences sont que quelques soient les facteurs de diffusion résonants, les affinements tendent à revenir vers la structure théorique attendue à savoir : 100% d'occupation de Ge sur les sites a , 100% d'occupation de Fe sur les sites b et 75% d'occupations de Co et 25% pour le Fe sur les sites c . Les incertitudes sur les différents taux d'occupation sont faibles et consolident ce résultat.

4 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

Une façon indirecte de « tester » le comportement demi-métallique des alliages est de mesurer l'aimantation à saturation de ces derniers. Si le composé est effectivement demi-métallique, son aimantation à saturation devrait suivre le comportement de Slater-Pauling, qui dans le cas du Co₂MnSi, prévoit une valeur de 5 μ_B /u.c. Toute déviation à la valeur théorique pourrait indiquer un éventuel écart à la stœchiométrie voire une perte de la demi-métallité. Toutefois, il s'agit d'une condition nécessaire mais pas suffisante pour caractériser avec certitude un caractère demi-métallique. Par le biais de mesures de magnétométrie réalisées à l'Institut Jean Lamour, de dichroïsme circulaire faites sur la ligne DEIMOS du synchrotron SOLEIL et de résonance ferromagnétique effectuées à l'Institut d'Electronique Fondamentale,

nous avons déterminé l'aimantation à saturation ainsi que l'anisotropie magnétocristalline de nos échantillons. Le dichroïsme nous a permis de déterminer la localisation du moment magnétique sur les atomes. Quant aux mesures de résonance ferromagnétique, ces dernières nous ont permis d'accéder à l'amortissement magnétique supposé très faible chez les demi-métaux ferromagnétiques. Ces mesures ont été couplées à des expériences de réflectométrie polarisée de neutrons qui nous ont permis d'établir l'évolution du magnétisme dans nos couches minces en fonction de l'épaisseur de ces derniers.

4.1 AIMANTATION, ANISOTROPIE

L'aimantation est également sensible au désordre chimique. Afin de mesurer l'aimantation à saturation et d'observer l'anisotropie magnéto-cristalline (déduites de l'aimantation à rémanence), des mesures de magnétométrie ont été faites grâce à un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) équipé d'une rotation de l'échantillon automatique. Les mesures ont été faites à température ambiante.

L'objet du VSM est de déterminer en fonction du champ appliqué et de la température, les propriétés magnétiques de couches minces et de petits cristaux de nature diverse (oxydes magnétiques, métaux,...). Le principe de cet appareil repose sur une méthode qui consiste à mesurer le flux induit F dans un bobinage par un déplacement périodique de l'échantillon. Plus précisément, on fait vibrer verticalement (axe z) à une fréquence f un échantillon placé au centre d'un bobinage de mesure avec une amplitude constante. La tension induite dans les bobines de détection par un échantillon de moment magnétique μ est obtenue à partir du théorème de réciprocité :

$$F = \frac{B}{I} \mu \quad \text{Équation 52}$$

où B est le champ magnétique qui serait produit par un courant fictif I circulant dans les bobines de détection. La tension induite est donnée par la relation :

$$e = -\frac{dF}{dt} = -\mu \frac{d(B/I)}{dz} \frac{dz}{dt} \quad \text{Équation 53}$$

L'un des intérêts de cette méthode de mesure est sa rapidité car les dérives parasites gênantes sont des signaux pseudo-continus facilement éliminés par la détection synchrone.

4.1.1 AIMANTATION À SATURATION

L'aimantation à saturation est définie comme le cas où tous les moments magnétiques sont alignés lors de l'application d'un champ magnétique externe. Le calcul de cette aimantation tient compte du volume du matériau mesuré après les corrections dues au diamagnétisme du substrat de MgO. Une courbe caractéristique de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ selon les directions $[100]$ et $[110]$ est montrée en Figure 50. Les courbes ont été normalisées.

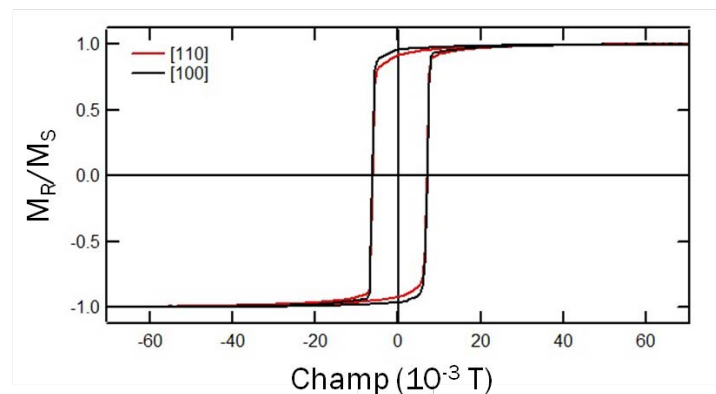


Figure 50 : Courbes d'hystérèse de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ suivant les directions $[100]$ et $[110]$.

Les études en épaisseur semblent ne montrer aucune dépendance en épaisseur et l'aimantation moyenne mesurée est de 1000 ± 100 kA/m (emu/cm^3). Cette valeur équivaut à un moment de $5 \pm 0.5 \mu_B/\text{u.c.}$, ce qui est en accord avec Varaprasad et al. [5] et Maat et al. [24]. L'échantillon de 31 nm présente une aimantation plus faible que les autres échantillons qui peut être expliquée par les résultats obtenus en diffraction de rayons X où il a été vu un petit épaulement au niveau des pics (002) et (004) indiquant qu'une phase cristallographique minoritaire est présente sur cet échantillon.

Epaisseur (nm)	Aimantation à saturation ($\pm \mu_B/\text{u.c.}$)	Aimantation à saturation ($\pm 100 \text{ emu}/\text{cm}^3$)
5	4.62	920
14	5.95	1131
31	4.09	778
48	4.67	888

Tableau 19 : Tableau récapitulatif des mesures de l'aimantation à saturation pour $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ à différentes épaisseurs.

4.1.2 ANISOTROPIE MAGNÉTO-CRISTALLINE

L'anisotropie magnétocristalline est l'interaction de l'organisation cristallographique (champ cristallin) sur l'aimantation suivant certaines directions cristallographiques. Dès lors qu'il existe un axe cristallographique où il est plus facile ou plus difficile d'aligner l'aimantation avec le champ magnétique appliqué, on considère que le matériau possède une anisotropie magnétocristalline. Plus cette anisotropie est forte, plus le spin est sensible au champ cristallin et plus le couplage spin orbite est fort.

Les résultats représentés sur les Figure 50 et Figure 51 montrent que l'axe facile est selon la direction [100]. Des courbes d'hystérèse de la Figure 50, nous reportons les valeurs des aimantations à rémanence en fonction de l'angle d'application du champ magnétique avec l'échantillon (Figure 51). Une anisotropie d'ordre 4 a été observée comme attendu [25]. Cependant, au vu des faibles variations d'amplitude de l'aimantation à rémanence entre les axes faciles et difficiles, notre composé ne possède vraisemblablement qu'une faible anisotropie magnétocristalline.

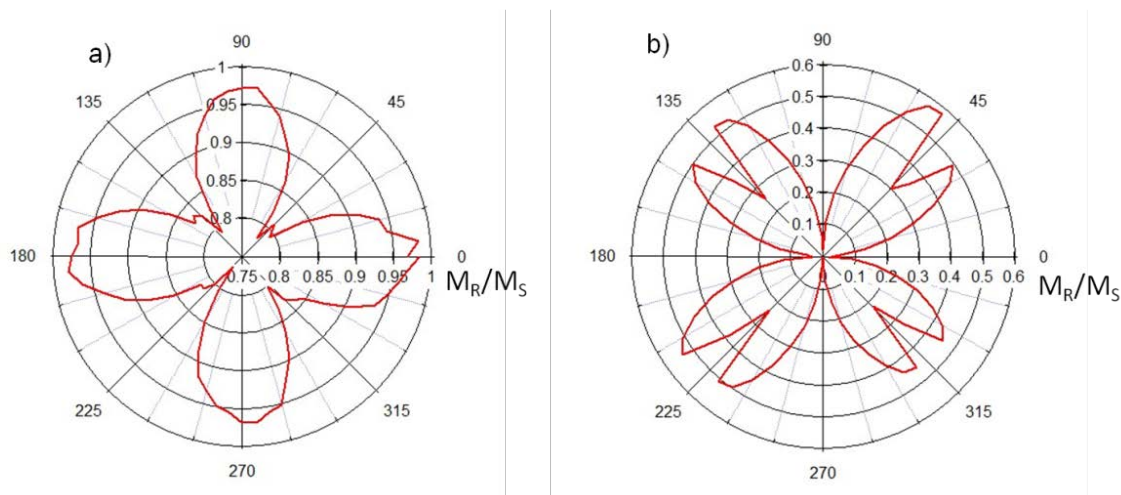


Figure 51 : a) Dépendance angulaire de l'aimantation à rémanence de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$. b) Dépendance angulaire de la composante transverse de l'aimantation.

4.1.3 COERCIVITÉ

Le champ coercitif présente une faible dépendance angulaire (Figure 52), les maxima variant entre 30 et 50 Oe. De plus, celui-ci montre également une symétrie d'ordre 4, confirmant ce qui a été observé sur la Figure 51a.

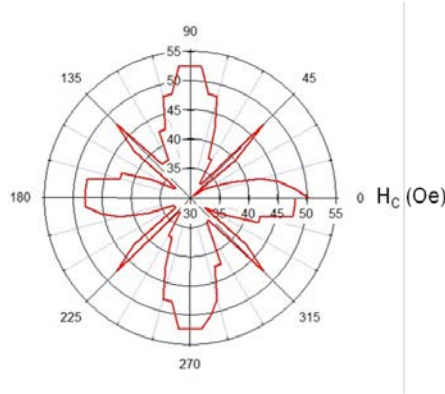


Figure 52 : Dépendance angulaire du champ coercitif de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$.

4.2 MOMENTS MAGNÉTIQUES ATOMIQUES

Des mesures de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (XMCD) ont été réalisées sur la ligne DEIMOS du synchrotron SOLEIL en collaboration avec P. Ohresser. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de différentes épaisseurs (de 7 à 46 nm). Contrairement au VSM qui donne des informations sur l'aimantation totale de l'échantillon, l'XMCD donne la possibilité de distinguer les contributions magnétiques des différentes espèces chimiques contenues dans un alliage ou une multicouche. Elle permet également de séparer les contributions de spin et orbitales.

Lors de l'interaction rayonnement-matière, trois cas peuvent se présenter : aucune interaction, absorption du photon ou stimulation d'émission. Un photon incident est absorbé et va entraîner une transition électronique d'un état d'énergie E_1 vers un état d'énergie E_2 si certaines conditions sont remplies. Il faut que :

- (i) L'énergie $h\nu$ du photon soit égale à la différence d'énergie entre l'état E_1 et l'état E_2 .
- (ii) Les règles de sélection soient satisfaites :
 - a. $\Delta L = \pm 1$
 - b. $\Delta M = \pm 1$
 - c. $\Delta S = 0$
 - d. $\Delta J = 0 \text{ ou } \pm 1$

L'analyse des spectres XMCD permet, grâce aux règles de somme, de remonter au moment de spin et d'orbite. Il faut pour cela :

- (i) Calculer l'intégrale r du spectre d'absorption à champ nul
- (ii) Faire la différence entre les deux spectres d'absorption obtenus pour les deux polarisations : on obtient alors le signal dichroïque que l'on intègre et qui donne q
- (iii) Calculer l'intégrale du signal XMCD au premier seuil pour avoir p

Le taux d'occupation des états 3d étant variable suivant les alliages, il est délicat de déterminer quantitativement les moments de spin et orbitaux. Cependant, pour un élément 3d, en supposant le taux d'occupation constant, les moments de spin et d'orbite se calculent via les deux équations suivantes [26] :

$$m_{orb} = -\frac{4q(10 - n_{3d})}{3r} \frac{1}{P \cos \theta} \frac{M_S}{M_R} \quad \text{Équation 54}$$

$$m_{spin} \approx -\frac{(6p - 4q)(10 - n_{3d})}{r} \frac{1}{P \cos \theta} \frac{M_S}{M_R} \quad \text{Équation 55}$$

Avec P le degré de polarisation des rayons X ($P = 100\%$), $\theta = 45^\circ$ l'angle d'incidence du rayonnement par rapport à la normale de la surface, M_S , l'aimantation à saturation, M_R l'aimantation à

rémanence et n le taux d'occupation. Le signal dichroïque du Co et du Fe est négatif au seuil L_3 et positif au seuil L_2 .

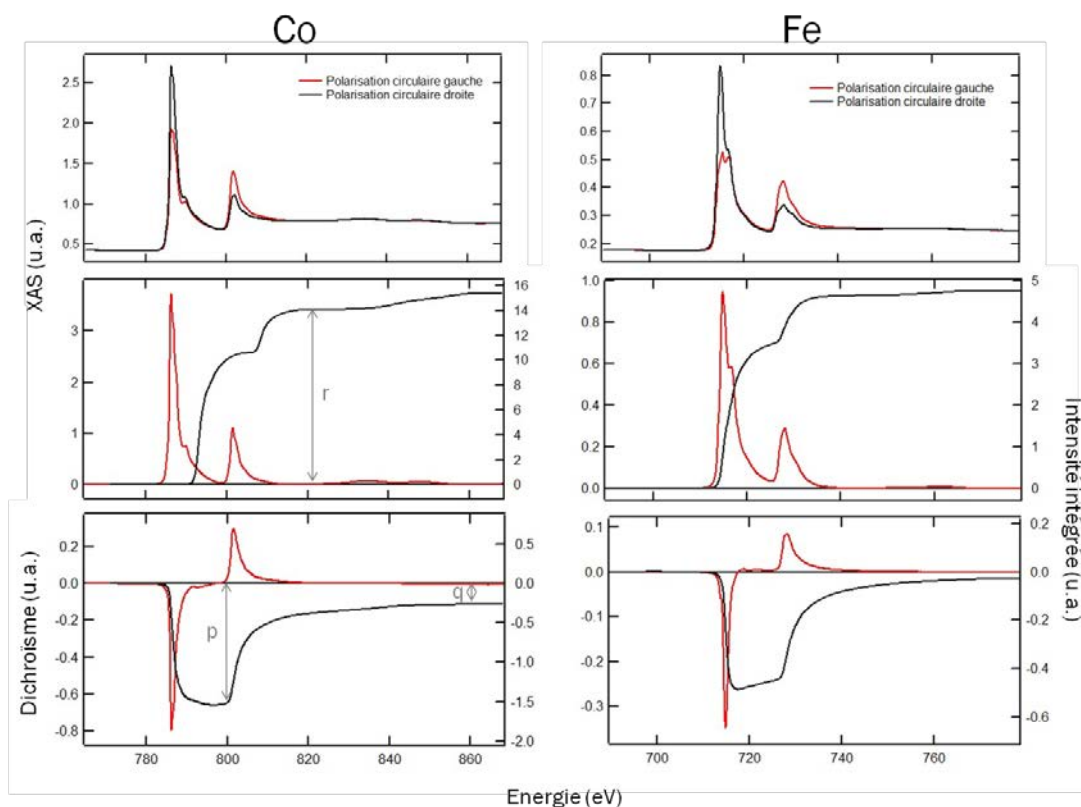


Figure 53 : Spectres d'absorption (XAS) et de dichroïsme (XMCD) aux seuils L_2 et L_3 du Co et du Fe et leur intensité intégrée.

L'inverse est observé pour le Ge, ce qui signifie que son moment magnétique est antiparallèle aux moments du Co et du Fe.

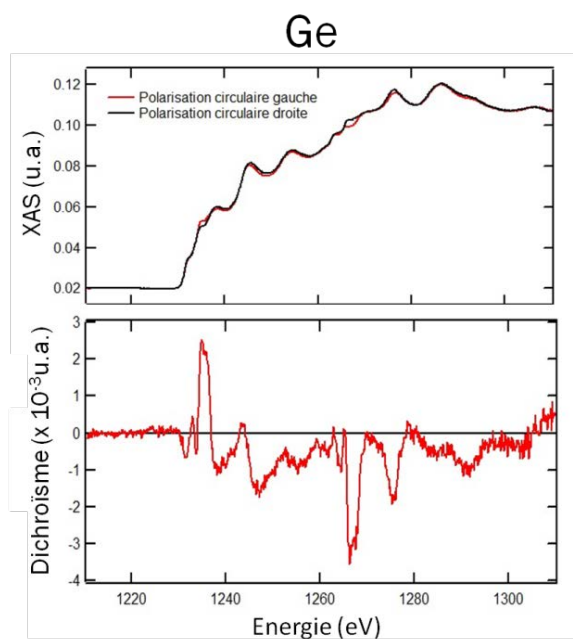


Figure 54 : Spectres d'absorptions (XAS) et de dichroïsme (XMCD) aux seuils L_2 et L_3 du Ge.

En posant $n_{Fe} = 3.49$ et $n_{Co} = 2.54$, les résultats sont consignés dans le Tableau 20 suivant. On note que quels que soient les échantillons, c'est le moment de spin qui contribue au moment porté par les atomes. Le moment orbital semble ne varier que très légèrement suivant les échantillons. Ceci est un comportement caractéristique des éléments 3d et montre que le magnétisme de nos alliages est non localisé. La valeur moyenne du moment par maille trouvé par XMCD est d'environ $5.01 \pm 0.3 \mu_B/u.c.$. L'échantillon de 46 nm porte un moment plus faible que les autres échantillons. Ceci pourrait être expliqué par la difficulté de tenir la stœchiométrie constante tout au long du dépôt mais ce raisonnement n'est pas cohérent avec les résultats obtenus en diffraction anormale.

Epaisseur (nm)	Elément	m_{orb} ($\pm 0.05 \mu_B$)	m_{spin} ($\pm 0.1 \mu_B$)	$m_{tot} \text{ élément}$ ($\pm 0.15 \mu_B$)	m_{tot} ($\pm 0.3 \mu_B/u.c.$)
7	Co	0.07	1.35	1.42	4.94
	Fe	0.04	1.83	1.87	
16	Co	0.07	1.48	1.55	5.31
	Fe	0.03	1.96	1.99	
33	Co	0.05	1.42	1.47	5.32
	Fe	0.02	2.05	2.07	
46	Co	0.05	1.11	1.16	4.48
	Fe	0.04	1.78	1.82	

Tableau 20 : Moments de $Co_{1.5}Fe_{1.5}Ge$ en supposant le taux d'occupation constant.

Des calculs du moment porté par chaque atome suivant le site occupé ont été faits sur une maille de type B2. En nommant les sites a et b comme étant les sites B et les sites c_1 et c_2 comme les sites A, le Tableau 21 résume les moments suivant le spin et le moment total. On note que le moment porté par le Fe sur les sites A est nettement plus faible que le moment porté sur les sites B. Le moment total sur le Ge est négatif contrairement au moment du Fe et du Co indiquant que le Ge se couple antiferromagnétiquement au Co et Fe.

a)	$\uparrow$	$\downarrow$	$m_{tot} (\mu_B)$
Co sur les sites A	5.1	3.9	1.2
Fe sur les sites A	4.75	3.15	1.6
Fe sur les sites B	5.35	2.65	2.7
Fe sur les sites A et B	5.15	2.82	2.33
Ge sur les sites B	1.95	2.05	-0.1
Total	17.4	12.07	5.2

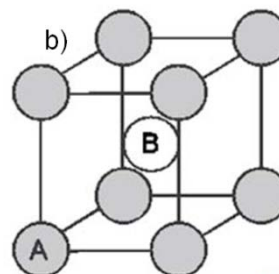


Tableau 21 : a) Tableau récapitulatif des calculs des moments portés par chaque atome résolu et non résolu en spin pour une maille B2 (Calculs ab initio de C. Mewes (Université d'Alabama)). b) Positions des sites A et B dans la maille [19].

Il a été fait de même dans le cas où le Co occupe également les sites B en plus des sites A (Tableau 23). Les moments portés par le Fe sont légèrement plus faibles que les valeurs moyennes pour la maille B2. Le moment porté par le Co est différent suivant le site occupé pour les spins down ce qui amène à un moment total plus grand pour les Co sur les sites B. Toutefois, les moments moyennés sur les deux sites donnent les mêmes valeurs que pour la maille B2. On remarque également que lorsque les atomes de Fe occupent uniquement les sites A, leur moment est plus fort que la partie occupant les sites A dans la maille B2. Un comportement similaire est observé pour le Co. De manière générale pour le Co et le Fe, les moments sont plus forts lorsqu'ils sont sur les sites B. Le moment du Ge est identique quelle que soit la maille, ce dernier reste couplé antiferromagnétiquement aux moments des deux autres atomes.

	↑	↓	$m_{\text{tot}} (\mu_B)$
Fe sur les sites A	5	3	2
Co sur les sites A	4.9	4.1	0.8
Co sur les sites B	5.3	3.7	1.6
Co sur les sites A et B	5.2	3.8	1.4
Ge sur les sites B	1.95	2.05	-0.1
Total	17.25	12.25	5

Tableau 22 : Tableau récapitulatif des calculs des moments portés par chaque atome résolu et non résolu en spin pour une maille DO_3 (Calculs ab initio de C. Mewes (Université d'Alabama)).

Expérimentalement, il n'est pas possible de différencier le moment porté par un atome s'il est présent sur différents sites comme c'est le cas du Fe. Seule une valeur moyennée pour cet atome est observée. Ce que nous pouvons tirer de ces résultats, c'est que de manière générale, les moments du Fe, du Co et du Ge sont cohérents avec les calculs mais du fait des incertitudes, nous ne pouvons avoir plus d'informations. En revanche, le fait que le Ge porte un moment, sûrement induit par le Co et le Fe, et couplé antiferromagnétiquement avec eux est un bon indicateur de l'ordre chimique.

4.3 RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE

L'étude de la résonance ferromagnétique (FMR) est une technique qui permet la caractérisation des paramètres de la dynamique de l'aimantation. Dans notre cas, nous avons utilisé la technique décrite en détail dans la référence [27]. Il s'agit d'une technique dite « large bande » : l'échantillon est placé sur une ligne coplanaire (Figure 55) dans laquelle se propage une onde électromagnétique. Cette ligne est reliée à un analyseur de réseau vectoriel (VNA) qui permet de mesurer les coefficients de transmission et de réflexion de l'onde en entrée et en sortie de la ligne en fonction de la fréquence. Ces coefficients vont être modifiés lors de l'insertion de l'échantillon magnétique sur la ligne. L'évolution de α permet de remonter à la susceptibilité dynamique du matériau ferromagnétique. Dans notre cas, la susceptibilité est mesurée entre 300kHz et 70GHz. Par ailleurs un électro-aimant permet d'appliquer un champ magnétique constant externe pour suivre l'évolution de la susceptibilité en fonction de ce dernier. Les mesures de résonance ferromagnétique ont été effectuées à l'Institut d'Electronique Fondamentale en collaboration avec T. Devolder.

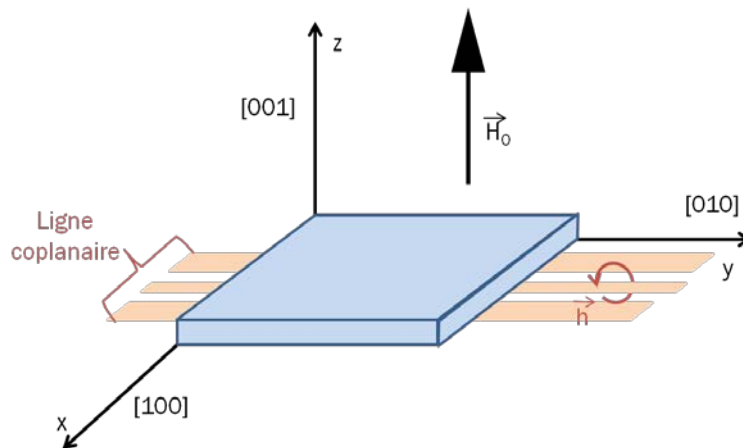


Figure 55 : Schéma du positionnement de l'échantillon dans le dispositif expérimental. $\vec{H}_0$ est le champ magnétique appliqué et $\vec{h}$ le champ hyperfréquence.

4.3.1 DYNAMIQUE DE L'AIMANTATION

L'étude de la dynamique de la résonance ferromagnétique est une sous-partie de la dynamique de l'aimantation. Dans un matériau ferromagnétique, cette dernière peut être décrite par l'équation de Landau Lifschitz Gilbert (LLG) donnée ci-dessous :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma_0 \vec{M} \times \vec{H}_{eff} + \frac{\alpha}{M_s} \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \quad \text{Équation 56}$$

Le premier terme de droite correspond à la précession de Larmor de l'aimantation $\vec{M}$ autour du champ magnétique $\vec{H}_{eff}$ (champ effectif) ressenti par cette dernière. γ_0 est le facteur gyromagnétique (rapport entre le moment magnétique et le moment cinétique). Le champ effectif dérive directement de la densité d'énergie magnétique qui dépend de l'aimantation à saturation M_s , du champ extérieur $\vec{H}_0$, de la forme de l'échantillon, des constantes d'anisotropie et du paramètre d'échange.

Le deuxième terme du membre de droite est l'amortissement de Gilbert. Il s'agit d'un terme phénoménologique qui traduit le fait que l'aimantation tend à s'aligner selon le champ effectif. Son amplitude est caractérisée par le coefficient α . Le coefficient traduit l'ensemble des canaux de dissipation et dépend fortement de la nature du matériau.

4.3.2 RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE ET SUSCEPTIBILITÉ

L'étude de la résonance ferromagnétique consiste à observer le comportement dynamique de l'aimantation autour de sa position d'équilibre lorsqu'un champ magnétique hyperfréquence perturbateur $\vec{h}_{RF}(\omega) = \begin{bmatrix} h_x \\ h_y \end{bmatrix}$ est appliqué. ω correspond à la pulsation de l'onde électromagnétique. Dans ce cas, l'équation de LLG précédente peut être linéarisée autour de la position d'équilibre. Les composantes transverses de l'aimantation $\vec{M}_{trans}(\omega) = \begin{bmatrix} m_x \\ m_y \end{bmatrix}$ par rapport à la direction d'équilibre bougeront à la même fréquence que le champ perturbateur, i.e. ω . Le coefficient de proportionnalité qui relie l'aimantation transverse au champ est appelé susceptibilité dynamique, noté $\underline{\chi}$ qui dépend de la pulsation:

$$\vec{M}_{trans}(\omega) = \underline{\chi}(\omega) \vec{h}_{RF}(\omega) \quad \text{Équation 57}$$

$$\Leftrightarrow \begin{bmatrix} m_x \\ m_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_x \\ h_y \end{bmatrix} \quad \text{Équation 58}$$

La susceptibilité dynamique dépend des coefficients tels que les coefficients d'anisotropie magnétocristalline, l'aimantation à saturation (voir le sous-chapitre « Aimantation, Anisotropie ») mais surtout du rapport gyromagnétique et de l'amortissement de Gilbert. L'expression et le poids de chacun des coefficients de la matrice de susceptibilité dépendent de la géométrie de l'échantillon, de la direction d'application du champ magnétique ainsi que de celle du champ hyperfréquence exciteur.

$$\chi_{xx}(\omega) = \chi'_{xx}(\omega) + i\chi''_{xx}(\omega) \quad \text{Équation 59}$$

Dans le cas de notre expérience, les échantillons sont des couches minces et le champ magnétique continu est appliqué perpendiculairement au plan des couches. De plus, le champ exciteur $\vec{h}_{RF}(\omega)$ est seulement selon la direction $\vec{x}$ (Figure 55). Dans ce cas là, le coefficient dominant est le coefficient χ_{xx} . Il faut maintenant remarquer que ces coefficients sont complexes :

Dans ce cas, la partie réelle χ'_{xx} traduit la capacité de l'aimantation à suivre le champ magnétique hyperfréquence dû à l'onde électromagnétique qui se propage dans la ligne de mesure sous l'échantillon. La partie imaginaire χ''_{xx} traduit quant à elle l'absorption de cette onde électromagnétique (Figure 56) due à l'amortissement magnétique. La susceptibilité a alors pour expression :

$$\begin{cases} a) \chi'_{xx}(\omega) \approx \frac{\gamma_0 M_S (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Delta^2} \\ b) \chi''_{xx}(\omega) \approx -\frac{\gamma_0 M_S \alpha \omega (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Delta^2} \end{cases}$$

Équation 60

Avec $\omega_0 = \gamma_0 H_0$ la fréquence propre du système libre en l'absence d'anisotropie magnétocristalline, négligeable pour nos échantillons et $\Delta = 2\alpha\omega_0$. D'après cette expression la partie imaginaire présente un pic d'absorption centré sur ω_0 (Figure 56 et Figure 57c). Δ correspond alors à la largeur du pic à mi-hauteur. De son côté la partie réelle présente un maximum et un minimum qui correspondent aux deux points d'inflexion du pic de la partie imaginaire et passe par 0 pour $\omega = \omega_0$ (voir Figure 56). Ce résultat est caractéristique d'un résonateur de fréquence centrale ω_0 de facteur de qualité $\frac{\Delta}{\omega_0}$. Il s'agit de la résonance ferromagnétique.

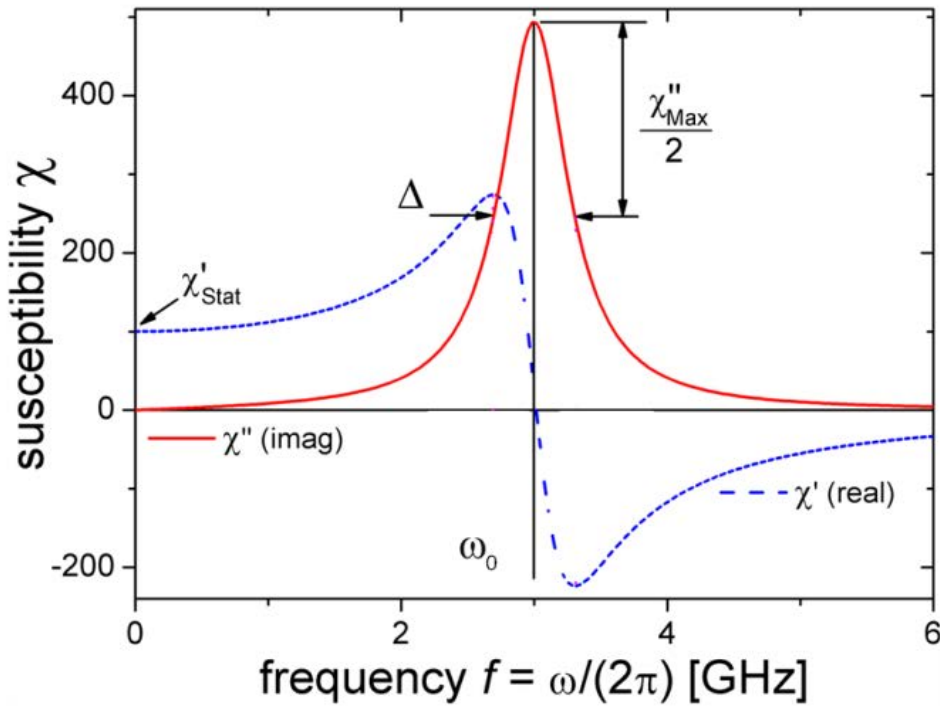


Figure 56 : Courbe théorique de la susceptibilité en fonction de la fréquence d'excitation à un champ externe donné. En bleu, la partie réelle de la susceptibilité et en rouge, la partie imaginaire de la susceptibilité. Les paramètres suivants ont été utilisés : $\frac{\gamma}{2\pi} = 30 \text{ GHz/T}$, $\mu_0 M_S = 1 \text{ T} \approx M_S M_{eff}$, $\mu_0(H_0 + H_{uni}) = 0.01 \text{ T}$ et $\alpha = 0.02$. [27]

4.3.3 RÉSULTAT

Ces mesures ont été réalisées à l'Institut d'Electronique Fondamentale avec l'aide de T. Devolder. L'étude de la résonance ferromagnétique en fonction du champ appliqué permet donc de remonter au facteur gyromagnétique à partir de la courbe d'évolution de la fréquence de résonance par rapport à $\vec{H}_0$ car $\omega_0(H_0) = \gamma_0 H_0 - \gamma_0 M_S$ (Figure 57b). De ce facteur on tire le facteur de Landé g ($\gamma_0 = \frac{g\mu_B}{\hbar}$). De même, on remonte à l'amortissement grâce à l'évolution de Δ en fonction de $\vec{H}_0$ avec $\Delta(\omega_0) = 2\alpha\omega_0$ (Figure 57c). Il convient de noter toutefois que l'amortissement ne peut être extrait de cette courbe que dans le cas des hautes fréquences du fait de l'inhomogénéité de l'aimantation de l'échantillon à faible fréquence et donc à faible champ.

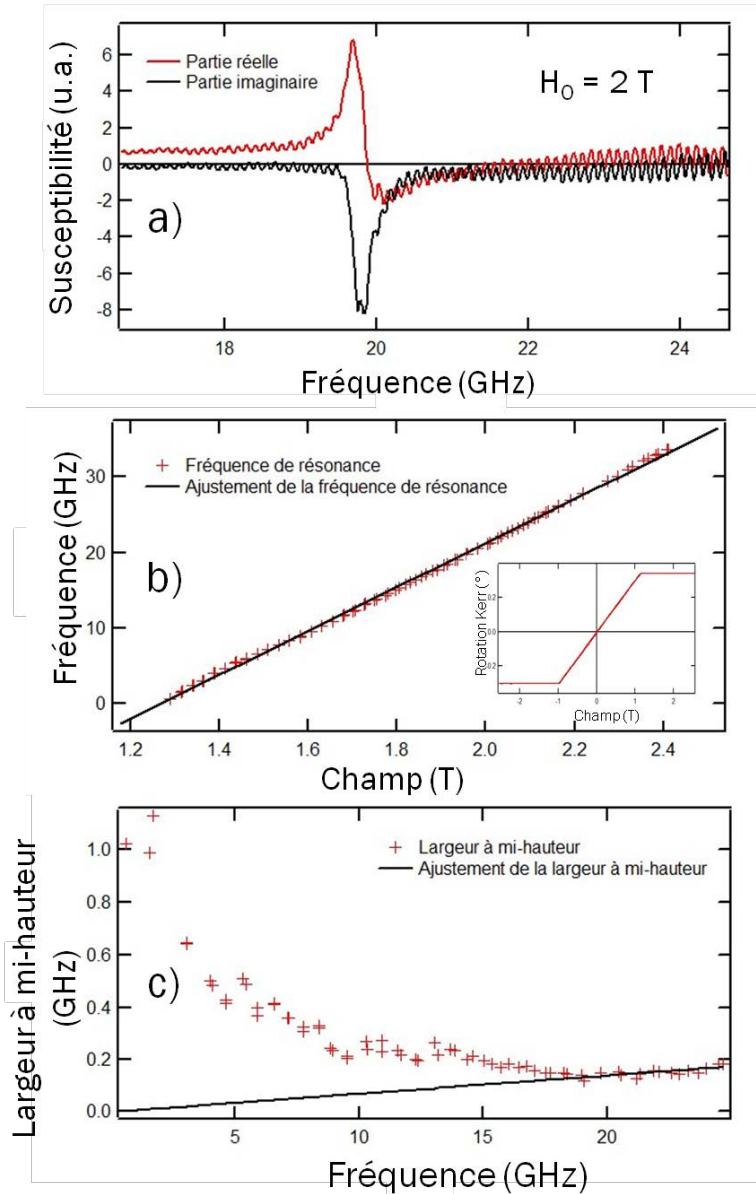


Figure 57 : a) Partie réelle et partie imaginaire de la susceptibilité d'un échantillon de 16 nm mesurée à 2 Tesla. b) Fréquence de résonance en fonction du champ magnétique externe et son ajustement. c) Largeur à mi-hauteur en fonction de la fréquence et son ajustement à hautes fréquences.

Nous avons mesuré un jeu d'échantillons dont les épaisseurs sont comprises entre 7 à 46 nm. Dans les conditions de saturation, la fréquence de résonance ferromagnétique (Figure 57b) dépend linéairement du champ magnétique appliqué. Son ajustement donne une aimantation effective de $1.21 \pm 0.05 \text{ T}$ ($963 \pm 40 \text{ kA/m}$, ce qui est en accord avec les mesures VSM). L'échantillon de 33 nm présente une aimantation à saturation plus faible. Ceci pourrait s'expliquer par un petit épaulement présent sur les diffractogrammes des pics (002) et (004) de cet échantillon indiquant qu'une phase cristallographique minoritaire de paramètre de maille légèrement différent est présente. Sur l'échantillon de 46nm, une faible onde de spin stationnaire perpendiculaire a été observée à 8 GHz au-dessus du mode de résonance uniforme. Cette apparition est indicative d'une constante d'échange valant $A = 13 \pm 1 \text{ pJ/m}$.

Le facteur de Landé g déduit vaut 2.00 ± 0.02 , ce qui indique que le moment est purement de spin. L'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la fréquence de résonance indique de faibles contributions d'un élargissement inhomogène de provenance instrumentale mais également physique (à faible champ, l'aimantation n'est pas complètement alignée le long du champ appliqué) (Figure 57c).

L'ajustement de la largeur à mi-hauteur donne une valeur d'amortissement magnétique α de 0.006 ± 0.001 . On note toutefois que l'amortissement tiré de l'échantillon de 7 nm présente une valeur plus faible qui pourrait s'expliquer par le fait qu'à faible épaisseur le composé est chimiquement plus homogène. Les faibles valeurs d'amortissement magnétique sont en accord avec le comportement d'un demi-métal pour lequel la valeur attendue est faible de par l'absence de spins minoritaires à l'énergie de Fermi entraînant une réduction du canal de dissipation de l'énergie via le spin-flip.

A composition égale, tout comme pour les mesures d'aimantation par magnétométrie d'échantillon vibrant, Maat et al. [24] ont obtenu une aimantation à saturation équivalente à la nôtre. Lee et al. [19] ont obtenu des résultats similaires aux nôtres sur $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ en résonance ferromagnétique. Cependant, une différence est observable sur l'amortissement magnétique où leurs mesures donnent une valeur plus faible ($\alpha = 0.0025$).

Epaisseur (nm)	7	16	33	46
$\gamma_0(\text{GHz/T})$	219465.21	182037.88	215532.63	219581.74
$g (\pm 0.02)$	1.99	2.07	1.95	1.99
$\mu_0 M_S (\pm 0.05 \text{ T})$	1.25	1.25	1.09	1.25
$\mu_0 M_S (\pm 0.01 \mu_B/\text{u.c.})$	4.8	4.8	4.2	4.8
$\alpha (\pm 0.001)$	0.004	0.007	0.007	0.007

Tableau 23 : Tableau récapitulatif des résultats de résonance ferromagnétique sur des échantillons de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ pour différentes épaisseurs.

4.4 RÉFLECTOMÉTRIE DE NEUTRONS POLARISÉS

Ces mesures de réflectométrie de neutrons polarisés ont été effectuées sur la ligne PRISM du Laboratoire Léon Brillouin avec la collaboration de F. Ott. Le réflectomètre sur cette ligne fonctionne comme un diffractomètre 2 axes dont le flux continu est monochromatisé ($\lambda = 4\text{\AA}$) et est de $5 \cdot 10^5$ neutrons/cm²/s.

Tout comme la réflectométrie de rayons X, la réflectométrie de neutrons polarisés nous fournit des informations sur la morphologie de nos couches : épaisseur, rugosité et densité électronique. L'usage des neutrons nous permet d'avoir des informations additionnelles sur le magnétisme, et plus exactement, sur l'évolution du magnétisme en fonction de l'épaisseur de nos couches. En effet, l'expression de l'indice optique pour les rayons X se réécrit pour les neutrons :

$$n^\pm = 1 - \delta \pm \delta_M = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} \rho b \pm \frac{m\lambda^2}{h^2} \vec{\mu} \vec{B} \quad \text{Équation 61}$$

Où b est le facteur de diffusion neutronique, μ le moment magnétique du neutron et B l'induction magnétique de la couche mince. La réflectométrie des neutrons polarisés permet d'accéder, ici, uniquement aux moments magnétiques dans le plan de l'échantillon car le vecteur de diffusion Q est orienté à la normale du plan. Le faisceau de neutrons est polarisé à l'entrée (spin Up, spin Down) et est analysé en sortie avant la détection grâce à un détecteur bidimensionnel. Le magnétisme des couches minces est détecté par l'existence d'une asymétrie A entre les spins définie par :

$$A = \frac{I^{\uparrow\uparrow} - I^{\downarrow\downarrow}}{I^{\uparrow\uparrow} + I^{\downarrow\downarrow}}$$

Équation 62

Les courbes « Up » (polarisation des neutrons Up et analyse en sortie des neutrons Up) et les courbes de « Down » (polarisation des neutrons Down et analyse en sortie des neutrons Down) sont extraites par sommation de la zone centrale sur le détecteur bidimensionnel. Après un traitement similaire aux mesures de réflectométrie de rayons X, les courbes expérimentales ont été ajustées par le logiciel « Simulreflec ». Les résultats sont représentés sur la Figure 58.

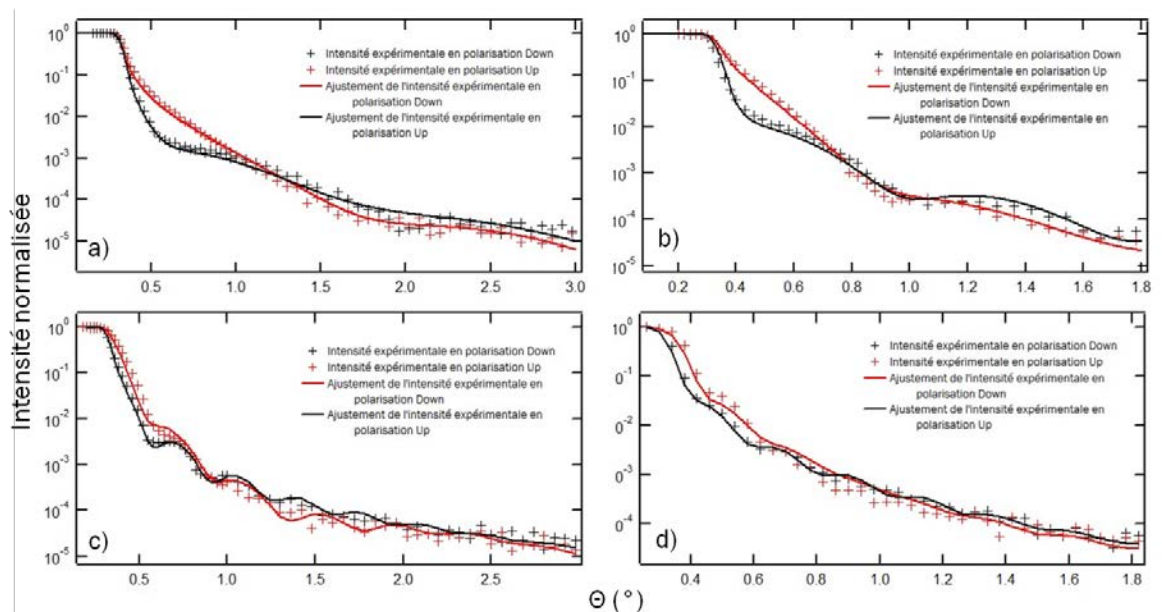


Figure 58 : Courbes expérimentales de réflectométrie de neutrons polarisés et leurs ajustements. a) échantillon de 7 nm, b) échantillon de 16 nm, c) échantillons de 33 nm, d) un échantillon de 46 nm.

De la même manière qu'avec les rayons X, il est possible de tracer le produit $Nr_e f$ en fonction de l'épaisseur incluant la rugosité. Ces résultats confirment les observations obtenues par réflectométrie de rayons X. La densité augmente bien en début de film avant d'atteindre une valeur maximale sur une grande partie de l'échantillon, puis baisse en fin de fin d'épaisseur. Le magnétisme déduit de ces échantillons montre une aimantation constante sur l'épaisseur. Les variations observées indiquent une variation de 0.25 à 0.5 $\mu_B/\text{u.c.}$ en début de films par rapport au reste de l'échantillon portant un moment de $5 \pm 0.1 \mu_B/\text{u.c.}$ Nos échantillons sont donc magnétiquement homogènes en épaisseur. Nous notons une corrélation entre les variations de densités et les variations d'aimantations en début de films, ceci est un artefact dû au programme de simulation venant d'un ajustement sur une grande gamme en angle.

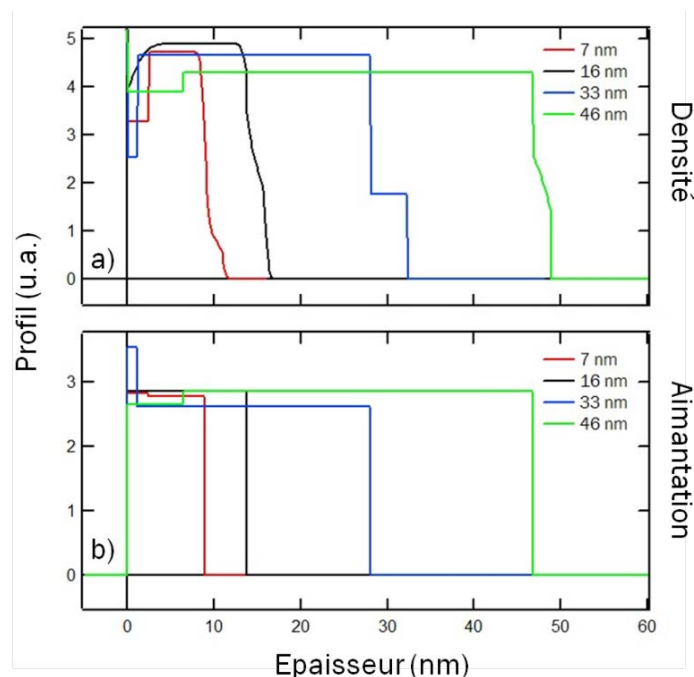


Figure 59 : Profils des a) densités obtenues par les mesures de réflectivité en neutrons et b) de l'aimantation des différents échantillons.

5 TRANSPORT ET PHOTOÉMISSION RÉSOLUE EN SPIN

Dans ce dernier sous-chapitre, nous avons mis en pratique l'utilisation de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ dans des jonctions tunnel magnétiques. En effet, les mesures de transport sont une mesure indirecte de la polarisation. Un matériau fortement polarisé devrait montrer une TMR extrêmement élevée (infinie en théorie). Cependant, en raison de la complexité des mécanismes mis en jeu dans le transport, seules des mesures spectroscopie de photoémission résolue en spin permettront de conclure sur les résultats obtenus et de déterminer l'existence ou non du pseudo-gap.

5.1 MAGNÉTO-TRANSPORT DANS LES JONCTIONS TUNNEL MAGNÉTIQUES

Nous avons indiqué dans le chapitre « Introduction » que la technique de mesure indirecte de la polarisation en spin la plus utilisée est la mesure de transport sur des jonctions tunnel magnétiques (MTJ). Même si le modèle de Jullière est une approche assez simpliste dans le sens où la formulation de la magnétorésistance tunnel (TMR) implique uniquement la nature des électrodes (plus précisément la densité d'états au niveau de Fermi) en négligeant les propriétés de la barrière isolante, les valeurs de la polarisation que nous pouvons en déduire donnent une très bonne idée de la polarisation en spin à l'énergie de Fermi et dans le cas des demi-métaux, une polarisation de 100% est attendue soit théoriquement une TMR infinie. C'est dans cette optique que nous avons fabriqué des jonctions tunnel magnétiques.

Dans un premier temps, nous avons élaboré des MTJs dont les premières électrodes sont composées de Fe(001) car la qualité de la barrière de MgO(001) obtenue est excellente et les mécanismes de transport du Fe vers le MgO sont connus. La seconde électrode à base de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ (001), dont l'épaisseur est de 10 nm, est déposée à température ambiante puis suivie d'un recuit à 550°C. Elle est ensuite recouverte d'une épaisse couche de Co à température ambiante afin d'éviter toute interdiffusion. L'ajout de la couche de Co permet de durcir magnétiquement la couche de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$. La TMR mesurée atteint 125% à température ambiante et augmente jusqu'à 220% à 15 K (Figure 60a). Bien que ces valeurs soient en adéquation avec une bonne élaboration et une forte polarisation en spin, elles restent cependant faibles par rapport aux valeurs obtenues sur des MTJs à base de Fe uniquement où il a été obtenu 200% à température ambiante et 450% à 15 K (Figure 60b).

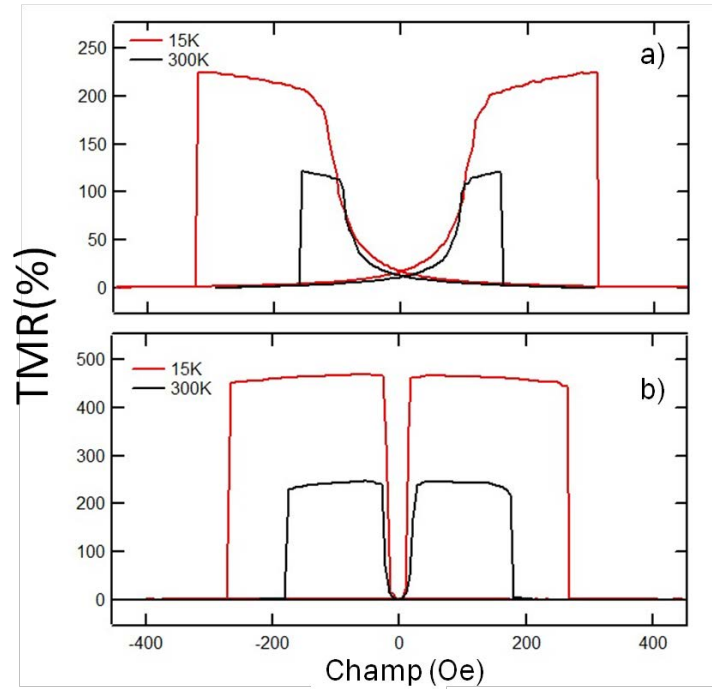


Figure 60 : Courbes de TMR à température ambiante et à 15K pour a) Fe/MgO/CFG(001) et b) Fe/MgO/Fe(001).

Les MTJs à base de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ constituant les deux électrodes donnent des valeurs encore plus faibles. Des valeurs de 15% à température ambiante et 60% à 15 K ont été mesurées (Figure 61). Ces valeurs indiquent que nous avons probablement une polarisation en spin plus faible qu'attendue. Néanmoins, n'oublions pas que les mécanismes de transport sont en réalité beaucoup plus complexes que les seuls effets des densités d'états et donc intrinsèquement de la polarisation en spin. Des phénomènes complexes liés à la croissance peuvent avoir lieu et réduire la TMR sans pour autant avoir une faible polarisation en spin, d'où l'intérêt de la technique de photoémission résolue en spin. Des explications plus complètes seront données dans le sous-chapitre « Propriétés électroniques mesurées en photoémission résolue en spin ».

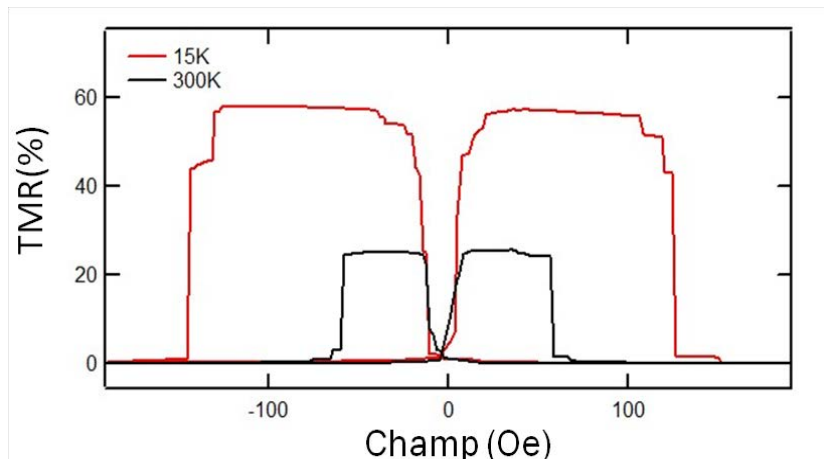


Figure 61 : Courbe de TMR pour CFG/MgO/CFG(001) à température ambiante et à 15 K.

5.2 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES MESURÉES EN PHOTOÉMISSION RÉSOLUE EN SPIN

La polarisation en spin a été mesurée par photoémission résolue en spin sur la ligne de lumière CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL. Comme nous l'avons précédemment décrit dans le chapitre

« Spectroscopie de photoémission résolue en spin sur la ligne CASSIOPEE », l'intérêt de cette ligne est de posséder une chambre ultra-vide d'épitaxie par jets moléculaires couplée à la chambre ultra-vide de photoémission résolue en spin, ce qui permet de limiter les contaminations de surface des échantillons. L'objectif de ces mesures est de déterminer la polarisation en spin près du niveau de Fermi avec et sans contact avec du MgO et de déterminer les symétries des pics observés. Comme la photoémission permet de sonder les premiers nanomètres sous la surface, les résultats tiennent compte d'éventuelles modifications de la structure électronique par le MgO.

Les mesures ont été faites avec un faisceau de rayons X incident dont l'énergie est de 37 eV et polarisé horizontalement à 45° d'incidence par rapport à la normale de la surface. La détection des photoélectrons a été faite le long de l'axe perpendiculaire [001] des films avec la plus grande ouverture possible ($\pm 8^\circ$). Ceci nous a permis de sonder 80% de la zone de Brillouin. La résolution en spin a été obtenue par un détecteur de Mott. Les mesures ont été faites à température ambiante et basse température (< 100 K). La Figure 62 montre les spectres de photoémission des densités d'états majoritaires $N_\uparrow$ et minoritaires $N_\downarrow$ obtenus sur des couches minces monocristallines de CoFe (couche de référence) et de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ ainsi que leurs polarisations $P = \frac{(N_\uparrow - N_\downarrow)}{(N_\uparrow + N_\downarrow)}$ respectives. Dans le cas du CoFe, la polarisation au niveau de Fermi est négative comme attendue. La situation diffère pour $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$. On aperçoit une forte contribution des spins majoritaires autour de -0.2eV qui donne une polarisation positive. Cette nouvelle bande de spins majoritaires est assez forte pour faire basculer la polarisation d'une valeur négative vers une valeur positive. Elle pourrait également expliquer l'origine de la forte MR obtenue dans des vannes de spin [24]. Cependant, nos résultats montrent une polarisation en spin bien inférieure à 100 % (13% à E_F).

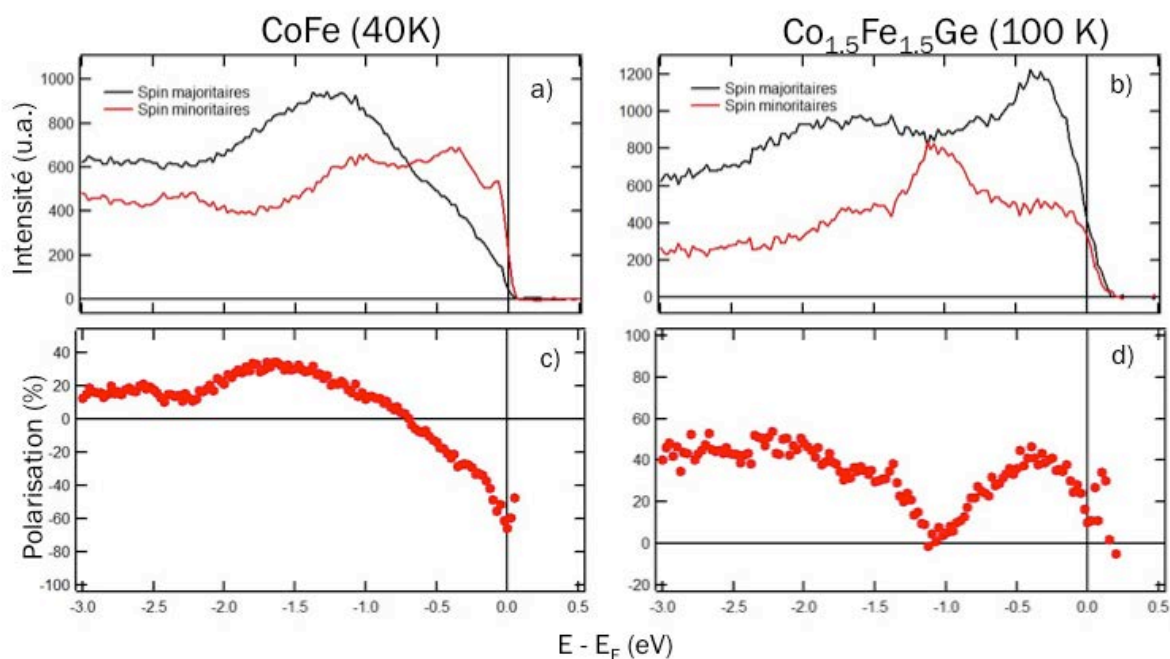


Figure 62 : Spectre de photoémission résolue en spin (en haut) et de polarisation en spin (en bas) pour CoFe à 40 K en a) et c), et $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ à 100 K en b) et d).

Afin d'expliquer les résultats de TMR que nous avons vus sur les Figure 60 et Figure 61, nous avons acquis des spectres en polarisation afin de déterminer les symétries des pics près du niveau de Fermi. Il a été vu chez les spins majoritaires que le pic situé à -0.2 eV sous E_F est de symétrie Δ_1 du fait que sa contribution diminue fortement lors du passage de la polarisation p vers la polarisation s. On observe une contribution similaire chez les spins minoritaires. Cette contribution de symétrie Δ_1 diminue la polarisation en spin et cette bande n'est que faiblement atténuée dans la barrière de MgO [26,28], ce qui est fortement nuisible à la TMR et explique les faibles valeurs obtenues pour des MTJs.

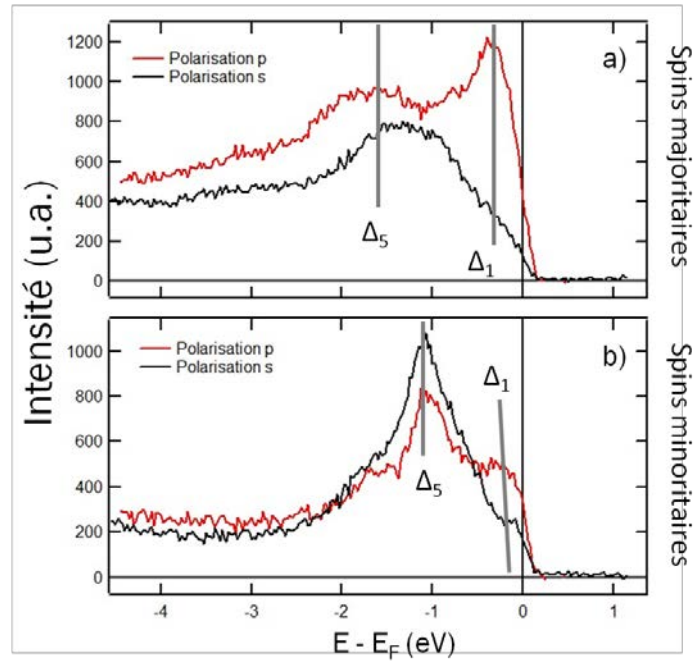


Figure 63 : Spectre de photoémission résolue en spin obtenus avec une polarisation p et une polarisation s des photons à température ambiante.

Nous avons également acquis des spectres de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ recouvert d'un plan de MgO (Figure 64). Il apparaît que l'intensité du pic à -0.2 eV chute chez les spins majoritaires alors que la DOS des spins minoritaires est très peu affectée. La polarisation devient alors négative mais de même amplitude que celle de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ non recouvert. L'ajout de MgO à proprement parler n'améliore pas la polarisation qui reste faible et confirme les faibles valeurs obtenues sur les mesures de transport.

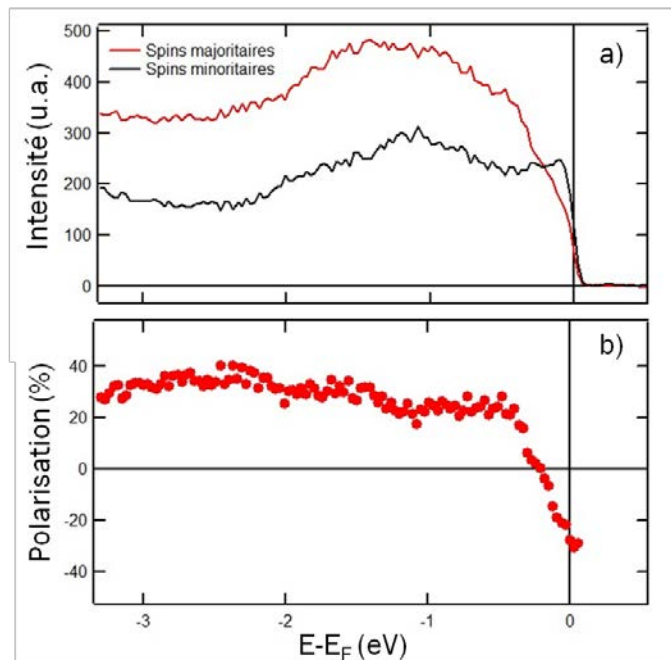


Figure 64 : Spectre de photoémission de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ recouvert d'un plan de MgO à température ambiante.

6 BILAN

Dans ce chapitre, nous avons détaillé la procédure mise en œuvre pour obtenir des couches minces épitaxiées de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}(001)$ sur du $\text{MgO}(001)$ par épitaxie par jets moléculaires. Nous avons vu que le composé croît à température ambiante et un certain ordre chimique est obtenu par un recuit à 800 K. Les clichés RHEED observés sont en accord avec le réseau réciproque théorique et montrent que nous pouvons exclure les phases A2 et B2. Ce résultat a été confirmé par les diffractogrammes de rayons X aux grands angles où l'observation des pics de type $4n + 1$ et $4n + 3$ n'est pas compatible avec ces deux structures. Cependant du fait des valeurs des facteurs de diffusion atomique proches pour le Co et le Fe, il nous est impossible de déterminer l'ordre chimique complet de nos échantillons de cette manière. Même si les premiers résultats tendent à montrer que nous obtenons la phase $L2_1$ seules la diffraction anormale ou la diffraction de neutrons peuvent apporter une solution. La diffraction de neutrons n'a malheureusement pas donné de mesures exploitables. Cependant, la diffraction anormale nous a permis de déterminer l'ordre chimique. Les affinements à plusieurs longueurs d'onde (pré-seuil et seuil des différents éléments composant l'alliage) ont montré que le composé cristallisait dans la structure $L2_1$ (Ge sur les sites a , Fe sur les sites b et Co et Fe sur les sites c_1 et c_2 en proportion 75 : 25). La réflectivité aux petits angles de rayons X et de neutrons nous a permis de retrouver les épaisseurs réelles et de dégager des tendances sur la densité électronique et sur la rugosité. Les échantillons montrent des variations de densité des couches qui dépend de l'épaisseur. A la fin de la couche mince, il a été observé que la densité était plus faible qu'en volume, ce qui pourrait être expliqué par la rugosité des films qui ont également été observées en diffraction d'électrons. En effet, la rugosité observée est de $\pm 1\text{nm}$.

Les moments magnétiques mesurés par différentes techniques montrent que nous obtenons des valeurs en accord avec celles prévues par les calculs *ab initio*. Un faible amortissement magnétique a également été observé sur ce composé. Bien que ces valeurs soient faibles, il est cependant possible d'obtenir des valeurs encore plus basses pour des films épitaxiés de Fe pur [6,7]. Les mesures de transport amènent à des résultats très différents au vu de ce qui a été observé par d'autres techniques. Les faibles valeurs de TMR obtenues sont parfaitement expliquées par les mesures de photoémission résolue en spin. D'une part, le composé est loin d'être demi-métallique contrairement à ce qui a été prédit mais il est important de souligner qu'il existe des travaux qui démontrent que ce composé n'est pas demi-métallique [29]. D'autre part, si l'on étudie les symétries des transitions, on s'aperçoit que les pics près du niveau de Fermi est de symétrie Δ_1 pour les deux directions de spins. Or cette symétrie est la moins atténuée dans une barrière de MgO et contribue à diminuer la TMR lorsque $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ est utilisé pour les deux électrodes. L'effet du MgO sur le $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ est sans appel, puisqu'il diminue la densité d'états de spins majoritaires sans affecter celles des spins minoritaires ce qui a pour effet de réduire encore plus la polarisation.

Bien que l'échantillon soit synthétisé dans la bonne structure cristallographique, la demi-métallicité n'est malheureusement pas au rendez-vous pour nos échantillons.

7 RÉFÉRENCES

- [1] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, and H. Lin, Appl. Phys. Lett. **88**, 032503 (2006).
- [2] N. V. Uvarov, Y. V. Kudryavtsev, A. F. Kravets, A. Y. Vovk, R. P. Borges, M. Godinho, and V. Korenivski, J. Appl. Phys. **112**, 063909 (2012).
- [3] D. P. Rai, A. Shankar, M. P. Ghimire, and R. K. Thapa, Phys. B Condens. Matter **407**, 3689 (2012).
- [4] L. Feng, E. K. Liu, W. X. Zhang, W. H. Wang, and G. H. Wu, J. Magn. Magn. Mater. **351**, 92 (2014).
- [5] B. S. D. C. S. Varaprasad, A. Srinivasan, Y. K. Takahashi, M. Hayashi, A. Rajanikanth, and K. Hono, Acta Mater. **60**, 6257 (2012).
- [6] T. Devolder, T. Tahmasebi, S. Eimer, T. Hauet, and S. Andrieu, Appl. Phys. Lett. **103**, 242410 (2013).
- [7] C. Scheck, L. Cheng, I. Barsukov, Z. Frait, and W. Bailey, Phys. Rev. Lett. **98**, 117601 (2007).
- [8] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, Phys. Rev. B **69**, 094423 (2004).
- [9] S. Picozzi and A. J. Freeman, J. Phys. Condens. Matter **19**, 315215 (2007).
- [10] D. J. Eaglesham and M. Cerullo, Phys. Rev. Lett. **64**, 1943 (1990).
- [11] J. E. Van Nostrand, S. J. Chey, M.-A. Hasan, and D. G. Cahill, Phys. Rev. Lett. **74**, 1127 (1995).
- [12] G. Xue, H. Z. Xiao, M.-A. Hasan, J. E. Greene, and H. K. Birnbaum, J. Appl. Phys. **74**, 2512 (1993).
- [13] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. Schulthess, and J. MacLaren, Phys. Rev. B **63**, 054416 (2001).
- [14] L. Calmels, A. Tejada, F. Montaigne, F. Bonell, T. Hauet, S. Andrieu, F. Bertran, and P. Le Fèvre, Phys. Rev. Lett. **176602**, 1 (2012).
- [15] M. Sicot, S. Andrieu, C. Tiusan, F. Montaigne, and F. Bertran, J. Appl. Phys. **99**, 08D301 (2006).
- [16] F. Ott, Neutron Scattering on Magnetic Nanostructures, 2008.
- [17] M. Leroy, Films Minces Épitaxiés de Chrome Pour L'électronique de Spin : Propriétés de Volume et D'interface, Université de Lorraine, 2013.
- [18] B. Balke, S. Wurmehl, G. H. Fecher, C. Felser, M. C. M. Alves, F. Bernardi, and J. Morais, Appl. Phys. Lett. **90**, 172501 (2007).
- [19] H. Lee, Y.-H. a. Wang, C. K. a. Mewes, W. H. Butler, T. Mewes, S. Maat, B. York, M. J. Carey, and J. R. Childress, Appl. Phys. Lett. **95**, 082502 (2009).
- [20] P. Lauriat, <http://jean-pierre.lauriat.pagesperso-orange.fr/Diffraction01/>
- [21] N. I. of S. and Technology, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html>
- [22] U. of Washington, http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS_periodic.html

- [23] Lawrence Berkeley National Laboratory, [Http://henke.lbl.gov/optical_constants/asf.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/asf.html)
- [24] S. Maat, M. J. Carey, and J. R. Childress, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 143505 (2008).
- [25] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Second Edition (Wiley, 2009), p. 550.
- [26] 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, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2009.
- [27] C. Bilzer, Microwave Susceptibility of Thin Ferromagnetic Films: Metrology and Insight into Magnetization Dynamics, Université Paris-Sud 11, 2007.
- [28] F. Greuillet, Les Jonctions Tunnel Magnétiques Épitaxiées À Base de MgO(001): De L'étude Statique et Dynamique À L'injection de Spin Dépendant Des Symétries, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2009.
- [29] K. K. Ramesh, K. K. Bharathi, J. A. Chelvane, S. Venkatesh, G. Markandeyulu, and N. Harishkumar, *Magn. IEEE Trans.* **45**, 3997 (2009).

CHAPITRE 4

ALLIAGES $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$

TABLE DES MATIÈRES

1	Propriétés prédites par les calculs ab initio.....	99
2	Caractérisation des films en couche mince.....	101
2.1	Propriétés structurales.....	101
2.1.1	RHEED	101
2.1.2	Diffraction de rayons X aux grands angles	102
2.2	Propriétés magnétiques	103
2.2.1	Aimantation, anisotropie	103
2.2.2	Moments magnétiques atomiques	106
2.2.3	Amortissement magnétique.....	108
3	Spectroscopie de photoémission résolue en spin	111
3.1	Co_2MnSi	111
3.2	Effet de l'excès de Mn : Alliages $\text{Co}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$	113
3.3	Effet de la concentration des différents éléments : Alliages $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$	114
3.4	Etudes des terminaisons des films	115
3.4.1	Ajout d'une monocouche de Mn et de MnSi	115
3.4.2	Effet de la polarisation de la lumière sur les transitions : Identification des pics	116
3.4.3	Etude de l'interface avec MgO.....	116
3.5	Effet de l'énergie des photons incidents.....	117
4	Bilan	119
5	Références.....	121

Dans ce chapitre, nous discuterons des alliages $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$. Tout comme pour $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$, nous verrons dans un premier temps, les calculs théoriques sur l'alliage Co_2MnSi avant de nous intéresser à la croissance des ces derniers. Puis avec l'aide des mêmes techniques que pour $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$, nous étudierons les propriétés magnétiques et électroniques. Enfin, nous discuterons du bilan sur ces composés.

1 PROPRIÉTÉS PRÉDITES PAR LES CALCULS AB INITIO

Les alliages $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$ et plus particulièrement Co_2MnSi (Figure 65a) ont beaucoup été étudiés [1–6] du fait de l'existence théorique d'un gap de spin dans la densité d'états des spins minoritaires. Cependant, jusqu'à très récemment aucune expérience n'a mis en évidence cette propriété [3]. Afin de tenter d'expliquer ces résultats expérimentaux, des calculs ab initio ont été faits sur l'alliage Co_2MnSi par M. Chshiev. Il existe deux grands types de calculs théoriques : les calculs en massif et les calculs en tranches (SLAB en anglais). Les calculs consistent à prendre une maille réduite par symétrie (Figure 65b). Etant donné que les calculs déterminent les fonctions d'onde de chaque atome, il faut pouvoir limiter le nombre d'atomes étudiés de telle manière à écourter le plus possible les temps de calculs. Les conditions aux limites sont fixées de telle manière à ce que les fonctions d'onde de début de maille soient identiques à celles de fin de maille. Cette façon de procéder permet d'écourter la durée des calculs qui se font en quelques heures et donne une assez bonne idée des densités d'états attendus. En revanche, ces calculs n'incluent pas d'interface qui créent des ruptures de symétrie et induisent des changements de certaines propriétés. En réduisant la maille L_{21} par symétrie (Figure 65a et b), les premiers calculs sur du Co_2MnSi massif montrent effectivement la présence d'un gap de spin (Figure 65c).

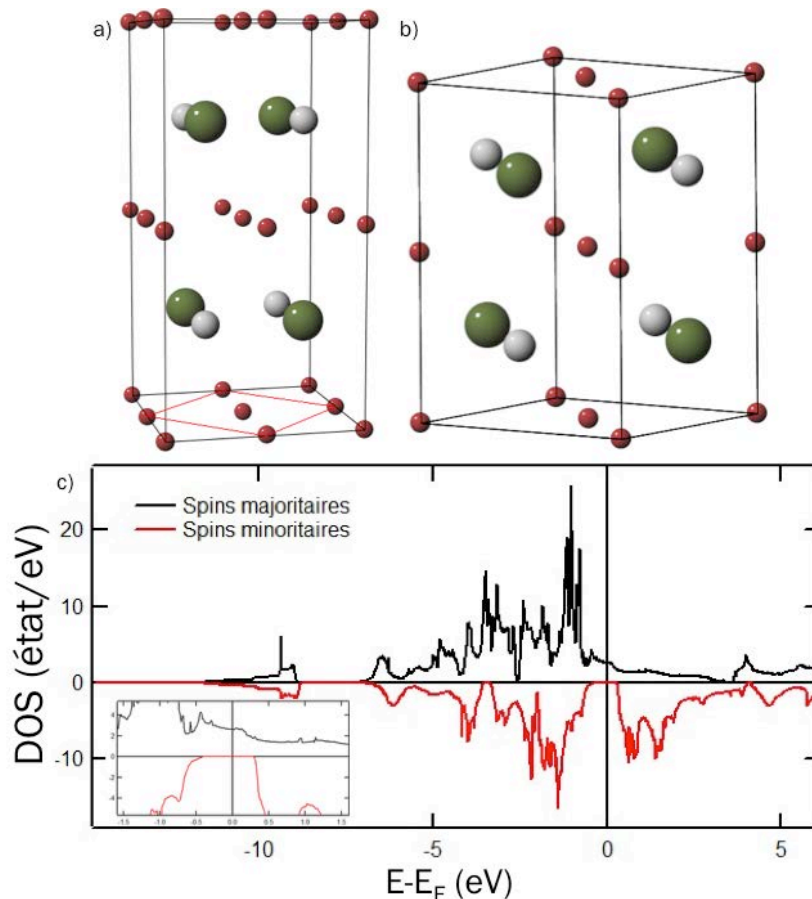


Figure 65 : Structures cristallographiques d'un Heusler. a) Structure L_{21} et b) structure L_{21} réduite par symétrie. En rouge, les atomes de Co, en gris les atomes de Fe et en vert les atomes de Si. c) Calculs ab initio de Co_2MnSi massif montrant un pseudo-gap au niveau de Fermi pour les spins minoritaires. En insert, un zoom des densités d'états au niveau de Fermi (M. Chshiev, *SPINTEC*, non publié).

Comme nous l'avons écrit précédemment, les calculs des matériaux massifs ne prennent pas en compte les effets d'interfaces qui peuvent radicalement changer les propriétés attendues. Les calculs de densités d'états en SLAB permettent d'introduire une interface matériau/vide, un paramètre plus en adéquation avec la réalité où l'échantillon possède toujours une interface. Ce type de calcul sur Co_2MnGe massif a montré l'existence d'un pseudo-gap dans les calculs ab initio massif mais l'ajout de l'interface matériau/vide dans les calculs SLAB ont démontré que ce dernier disparaissait dans Co_2MnGe (Figure 66).

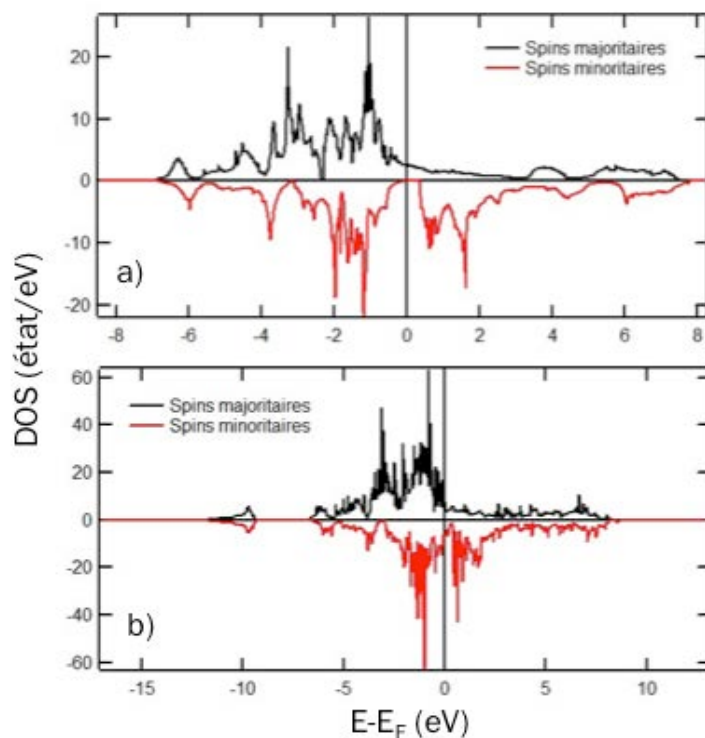


Figure 66 : Calculs théoriques des densités d'états du Co_2MnGe a) massif et b) en SLAB (M. Chshiev, SPINTEC, non publié).

Dans l'objectif de tenter de récupérer le pseudo-gap, les calculs ont permis de montrer que la terminaison par du Co ou par du Mn jouait sur la présence ou non de ce pseudo-gap. Tandis que la terminaison par du Co ne montre aucun pseudo-gap (Figure 66b), la terminaison par une couche de Mn rétablit la demi-métallicité (Figure 67).

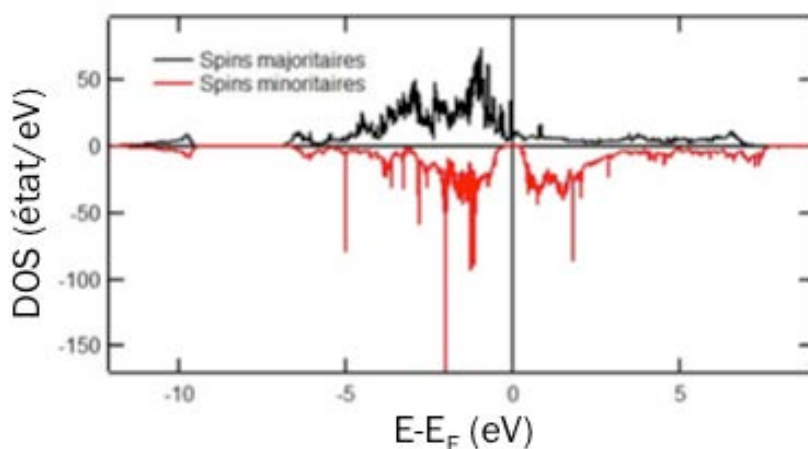


Figure 67 : Calculs en SLAB de Co_2MnGe finissant par une couche de Mn (M. Chshiev, SPINTEC, non publié).

Dans le même but, des calculs SLAB ont donc été faits pour Co_2MnSi se terminant par du Mn et confirment la présence du pseudo-gap même si la largeur de ce dernier diminue en passant de 0.71 eV à 0.38 eV (Figure 68).

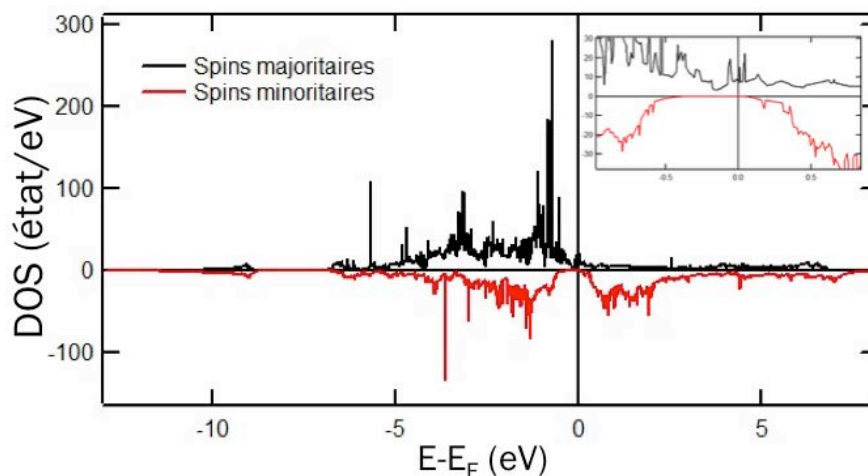


Figure 68 : Calculs ab initio sur Co_2MnSi en SLAB pour inclure les effets d'interface sur le pseudo-gap. Ce dernier est toujours présent. En insert, un zoom des densités d'états au niveau de Fermi (M. Chshiev, *SPINTEC*, non publié).

2 CARACTÉRISATION DES FILMS EN COUCHE MINCE

La croissance de Co_2MnSi est assez similaire aux alliages CFG à la différence près que cette dernière se fait à chaud (500 °C). L'utilisation du MgO comme substrat est appropriée du fait d'un faible désaccord paramétrique de -5.1 % ($a_{\text{CMS}} = 5.65 \text{ \AA}$). Les films de Co_2MnSi n'ont pu être fabriqués que sur la ligne de lumière CASSIOPEE du fait d'un nombre insuffisant de sources sur la chambre d'épitaxie par jets moléculaires de l'Institut Jean Lamour. Le Co et le Si ont été déposés par canons à électrons et le Mn par cellule de Knudsen.

Dans ce sous-chapitre, nous verrons tout d'abord les propriétés structurales des alliages $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$ en étudiant les clichés RHEED et les diffractogrammes de rayons X obtenus. Puis nous nous intéresserons aux propriétés magnétiques des composés. Pour finir nous expliquerons les résultats obtenus par photoémission résolue en spin avant de conclure ces alliages.

2.1 PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

2.1.1 RHEED

Les clichés RHEED sont très semblables à ceux du $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ (Figure 69). Des raies en $\frac{1}{2}$ sont observables selon la direction [110] indiquant un certain ordre chimique nous permettant d'éliminer les phases A2 et B2.

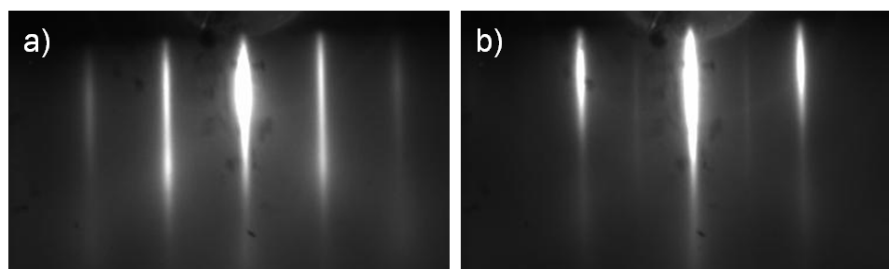


Figure 69 : Clichés RHEED de Co_2MnSi selon la direction a) [100] et b) [110]. La présence des raies en $\frac{1}{2}$ montre que l'on peut éliminer les phases A2 et B2.

L'excès de Mn amenant à une sur-stœchiométrie dégrade la structure cristallographique. En effet, les raies disparaissent et laissent place à des clichés de plus en plus pointés (Figure 70). Il est également visible que la phase cristallographique du $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Si}$ n'est clairement pas celle que nous recherchons.

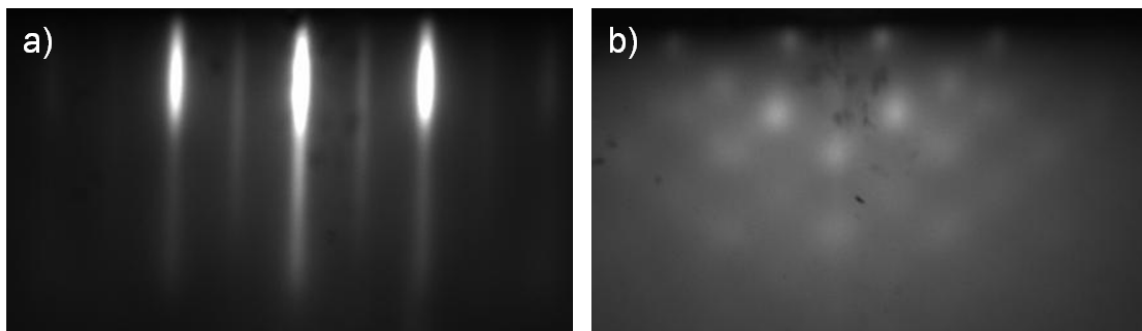


Figure 70 : Clichés RHEED de a) Co_2MnSi et b) $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Si}$ selon la direction $[110]$.

Les écarts à la stœchiométrie qui respectent l'équivalent de quatre entités chimiques par formule montrent des clichés identiques à ceux de la Figure 69.

2.1.2 DIFFRACTION DE RAYONS X AUX GRANDS ANGLES

Tout comme pour les alliages CoFeGe , nous nous attendons à ce que nos diffractogrammes montrent uniquement des pics de type $(00l)$ ce qui indiquerait que Co_2MnSi s'épitaie seulement selon la direction $[001]$. La seule présence des pics à 31.7° et 65.9° attribués aux pics (002) et (004) confirme que nos échantillons croissent le long de la direction $[001]$ et que ces derniers sont monocristallins tout comme nous pouvions l'observer avec le RHEED. Les mesures de diffraction aux grands angles nous ont également permis de retrouver le paramètre de maille expérimental de nos échantillons qui vaut $5.65 \text{ \AA}$.

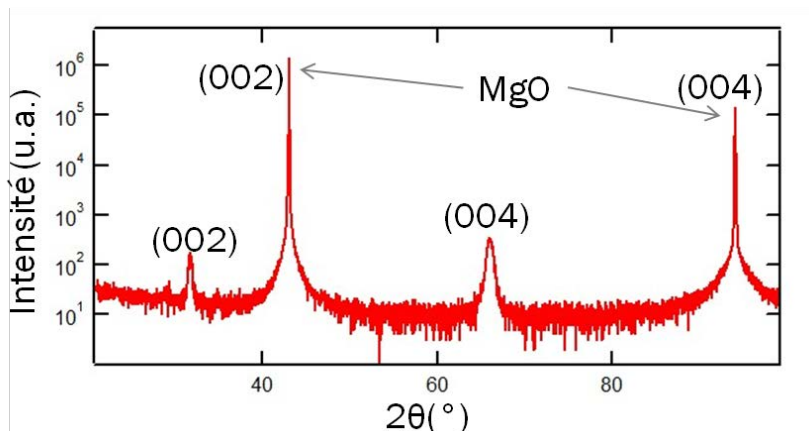


Figure 71 : Diffractogramme aux grands angles de Co_2MnSi recouvert d'Ag. Les mesures ont été effectuées avec une longueur d'onde $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ le long de la direction $[001]$.

L'ajout du Mn en excès (alliages $\text{Co}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$) amène à des diffractogrammes similaires montrant que ces composés s'épitaient également le long de la direction $[001]$ (Figure 72) comme nous le montrent les clichés RHEED. La dégradation de la phase cristalline est également confirmée. L'intensité des pics (002) et (004) baisse avec l'augmentation de la quantité de Mn jusqu'à presque disparaître pour le pic (002) du $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Si}$ (Figure 72a). On note également un déplacement des pics vers des angles plus petits indiquant que le paramètre de maille change avec la composition.

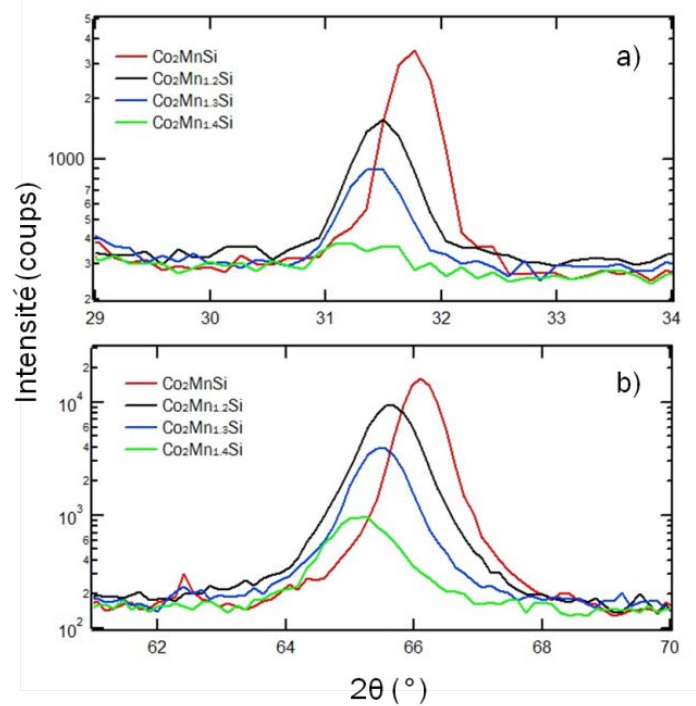


Figure 72 : Diffractogrammes des alliages $\text{Co}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$. En a) le pic (002) et en b) le pic (004).

2.2 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

Dans le chapitre « Introduction », nous avons vu que via le comportement de Slater-Pauling, nous pouvons déduire le moment magnétique total du composé. Comme ce dernier dépend du nombre d'électrons de valence, tout changement dans la composition peut se traduire par une variation dans la mesure du moment magnétique. La mesure du moment magnétique est donc un bon indicateur de l'ordre chimique. Dans le cas de Co_2MnSi , le moment attendu est de $5 \mu_B/\text{u.c.}$

2.2.1 AIMANTATION, ANISOTROPIE

2.2.1.1 Co_2MnSi

Tout comme pour les alliages CoFeGe , les courbes ont été corrigées du diamagnétisme du MgO et normalisée. Une valeur de 930 kA/m (emu/cm^3) soit $4.5 \pm 0.5 \mu_B/\text{u.c.}$ a été obtenue et concorde avec les résultats de Fujii et al [7] et le résultat déduit du comportement de Slater-Pauling. Une courbe caractéristique de Co_2MnSi selon les directions [100] et [110] est montrée en Figure 73.

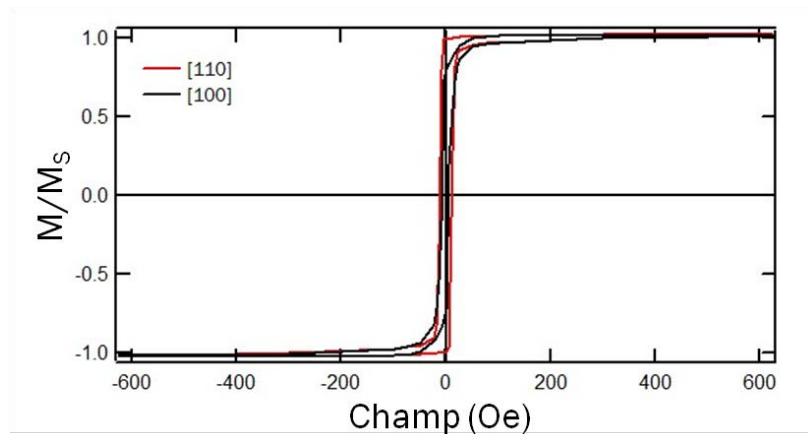


Figure 73 : Cycles d'hystérèse de Co_2MnSi le long de la direction [100] et [110].

L'axe facile est selon la direction [100] du MgO (Figure 74a) soit suivant la direction [110] de l'alliage. L'anisotropie déduite des courbes d'hystérèse faites en modifiant l'angle d'application du champ magnétique (Figure 74). Une anisotropie d'ordre 4 a été observée comme attendu [8].

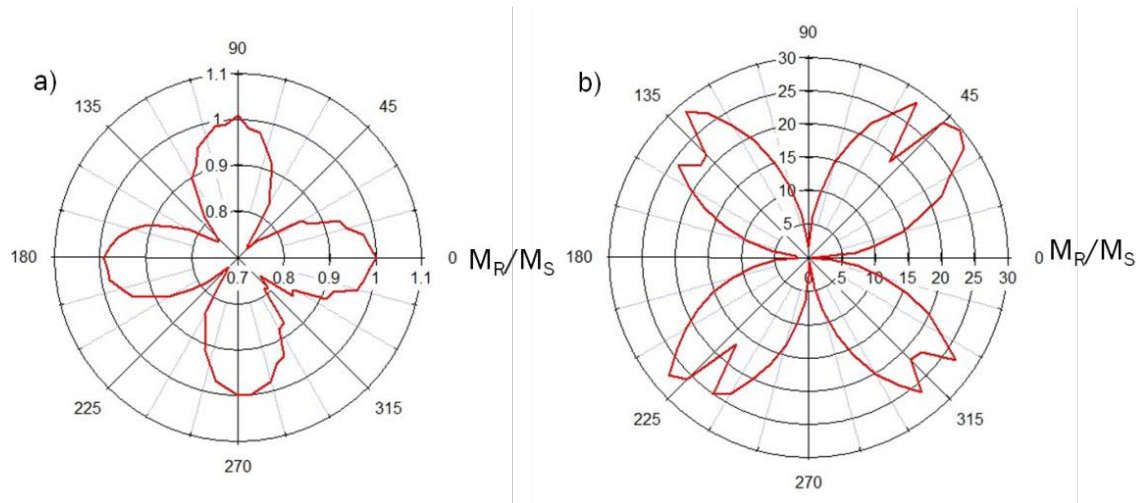


Figure 74 : Dépendance angulaire de a) l'aimantation rémanente et b) de la composante transverse de l'aimantation à rémanence de Co_2MnSi .

Le champ coercitif présente une faible dépendance angulaire (Figure 75), les maxima variant entre 7.5 et 12.5 Oe. De plus, celui-ci montre également une symétrie d'ordre 4, confirmant ce qui a été observé sur la Figure 74.

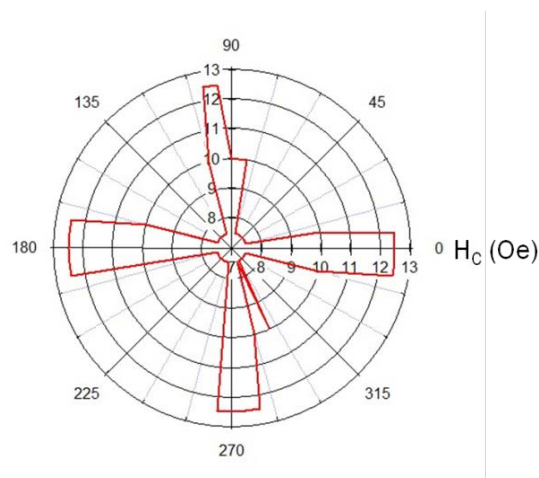


Figure 75 : Dépendance angulaire du champ coercitif de Co_2MnSi .

2.2.1.2 ECART À LA STœCHIOMÉTRIE

Il a été montré par Ishikawa et al [5] qu'en augmentant la quantité de Mn tout en laissant les quantités de Co et Si inchangées (alliages $\text{Co}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$), il est possible d'obtenir un maximum de TMR pour $x = 0.29$. En effet, ils ont observé une élévation de la TMR passant de 200% à stœchiométrie standard (Co_2MnSi) à un maximum de 1135% pour $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.29}\text{Si}$ à 4.2 K. On observe un comportement similaire avec une quantité de Si plus faible chez Liu et al. [6] où un maximum de TMR (presque 2000% à 4.2K) a été observé pour $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.35}\text{Si}_{0.96}$.

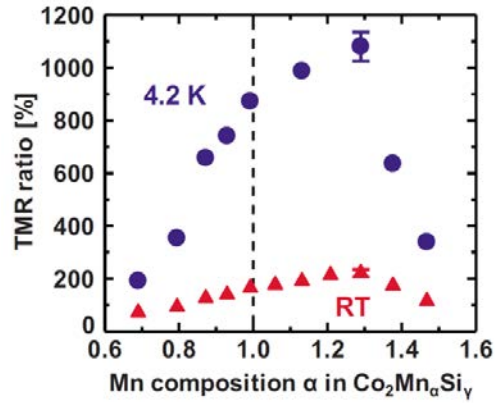


Figure 76 : TMR en fonction de la composition en Mn dans l'alliage $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}_\gamma$ avec $\alpha=1+x$ et $\gamma=1$ [5].

Au-delà de cette quantité, la TMR chute. Cette tendance pourrait s'expliquer par le fait que l'ajout de Mn change la phase cristallographique et que la formule unitaire se rapproche de Mn_3Si (plus précisément Mn_2MnSi). Or cette phase a un moment magnétique totalement différent de Co_2MnSi . En reprenant les noms de sites introduits dans le chapitre « Etat de l'art », on a le tableau suivant :

	Mn sur c_1	Mn sur c_2	Mn sur b	Si sur a	Mn_3Si
$m_{\text{tot}} (\mu_B)$	-0.810	-0.810	2.544	0.044	0.968

Tableau 24 : Tableau récapitulatif des moments magnétiques portés par chaque atome de Mn_3Si .

Le moment magnétique total de Mn_3Si est très faible par rapport à Co_2MnSi ($5 \mu_B/\text{u.c.}$ contre $1 \mu_B/\text{u.c.}$). Ce constat pourrait expliquer les faibles valeurs obtenues par magnétométrie (Tableau 25).

Composition	$M_s (\pm 100 \text{ emu/cm}^3 \text{ ou kA/m})$	$M_s (\pm 0.5 \mu_B/\text{u.c.})$
Co_2MnSi	930	4.5
$\text{Co}_2\text{Mn}_{1.2}\text{Si}$	900	4.37
$\text{Co}_2\text{Mn}_{1.3}\text{Si}$	475	2.31
$\text{Co}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Si}$	135	0.65

Tableau 25 : Tableau récapitulatif des moments expérimentaux mesurés par VSM.

Le comportement observé précédemment pour l'aimantation à saturation est également observable sur l'anisotropie magnétocristalline qui devient de moins en moins marquée (Figure 77). L'échantillon $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Si}$ n'est pas représenté sur cette courbe du fait de sa faible aimantation, les mesures n'ont pu donner des résultats propres.

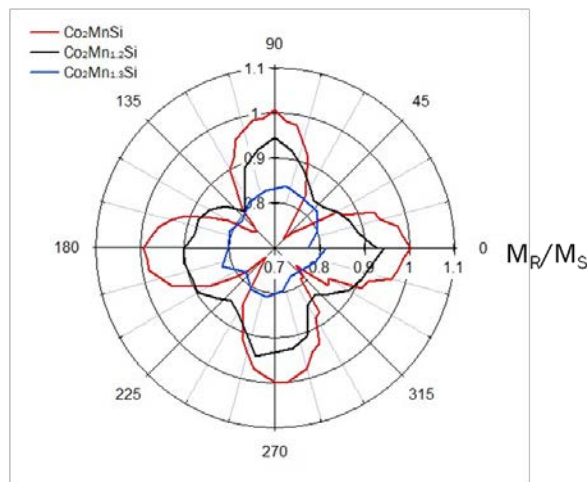


Figure 77 : Dépendance de l'anisotropie magnétocristalline en fonction de la composition des alliages $\text{Co}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$.

Ces mesures montrent qu'il est important de respecter les proportions des éléments de telle manière à garder l'équivalent de 4 entités chimiques. Les données expérimentales montrent que lorsqu'on s'éloigne de la stœchiométrie standard, le moment magnétique total diminue (Tableau 26).

Composition	$M_S (\pm 100 \text{ emu/cm}^3 \text{ ou kA/m})$	$M_S (\pm 0.5 \mu_B/\text{u.c})$
Co_2MnSi	930	4.5
$\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{Si}$	355	1.72
$\text{Co}_{1.9}\text{Mn}_{1.1}\text{Si}$	700	3.38

Tableau 26 : Tableau récapitulatif des moments expérimentaux mesurés par VSM en gardant l'équivalent de 4 entités chimiques.

Tout comme pour l'excès de Mn dans les alliages $\text{Co}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$, l'écart à la stœchiométrie standard fait diminuer l'anisotropie magnétocristalline (Figure 78).

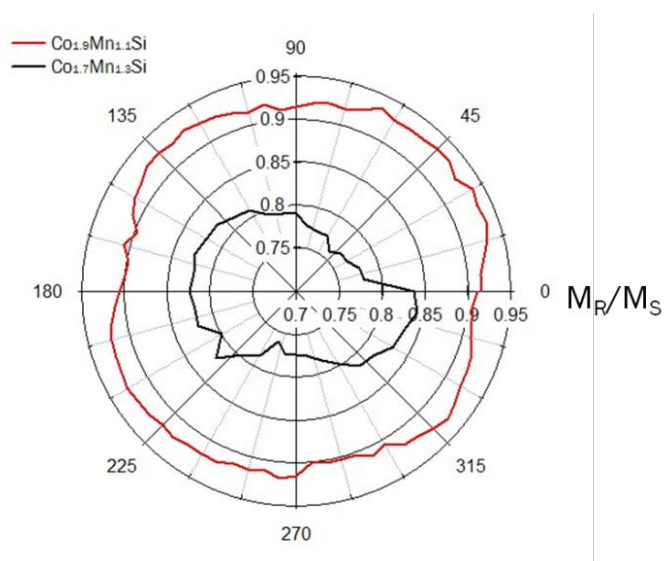


Figure 78 : Dépendance de l'anisotropie magnétocristalline pour $\text{Co}_{1.9}\text{Mn}_{1.1}\text{Si}$ et $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{Si}$.

2.2.2 MOMENTS MAGNÉTIQUES ATOMIQUES

Afin de déterminer les contributions des moments orbitaux et de spin, nous avons mesuré deux échantillons ($\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{Si}$ et $\text{Co}_{1.9}\text{Mn}_{1.1}\text{Si}$) en XMCD.

De manière générale, les spectres sont très ressemblants aux alliages CoFeGe , nous retrouvons un signal dichroïque négatif au seuil L_3 et positif au seuil L_2 pour le Co et pour le Mn. Sur la ligne DEIMOS, il est impossible de mesurer les seuils L_2 et L_3 de Si car ils se situent aux alentours de 100 eV et la limite inférieure en énergie pour les mesures est de 350 eV.

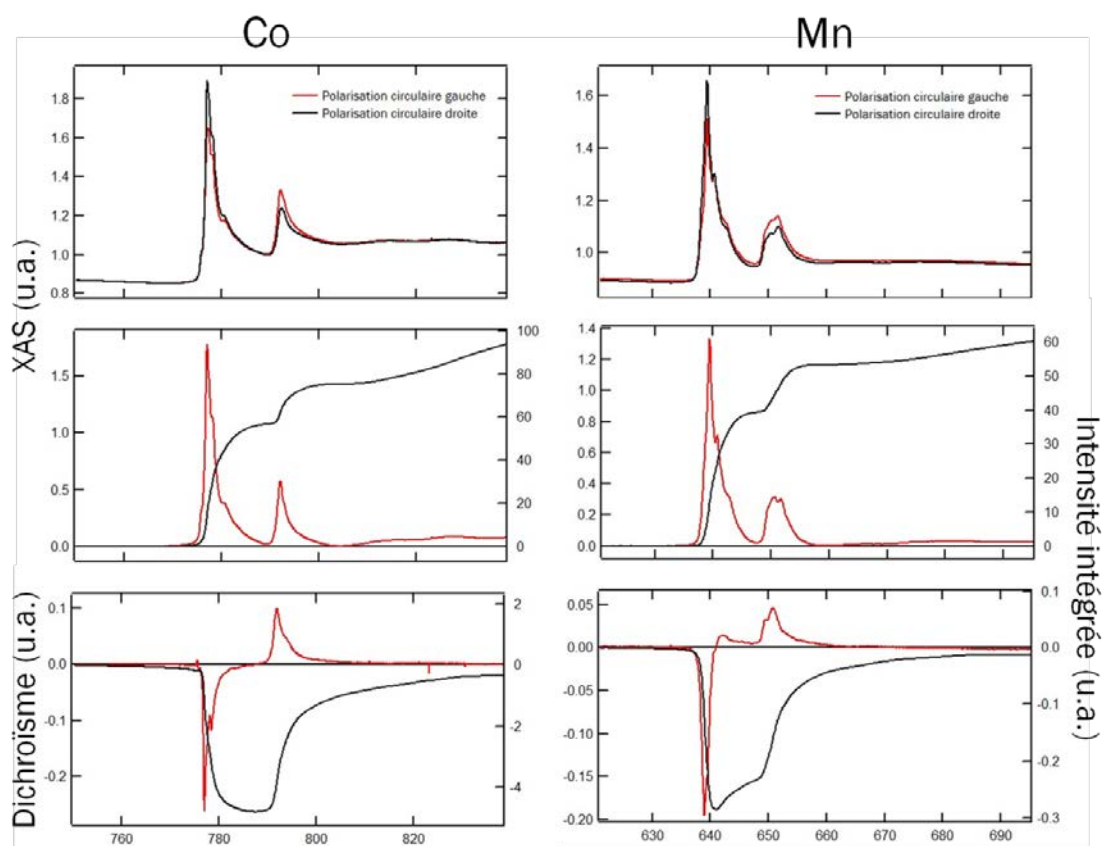
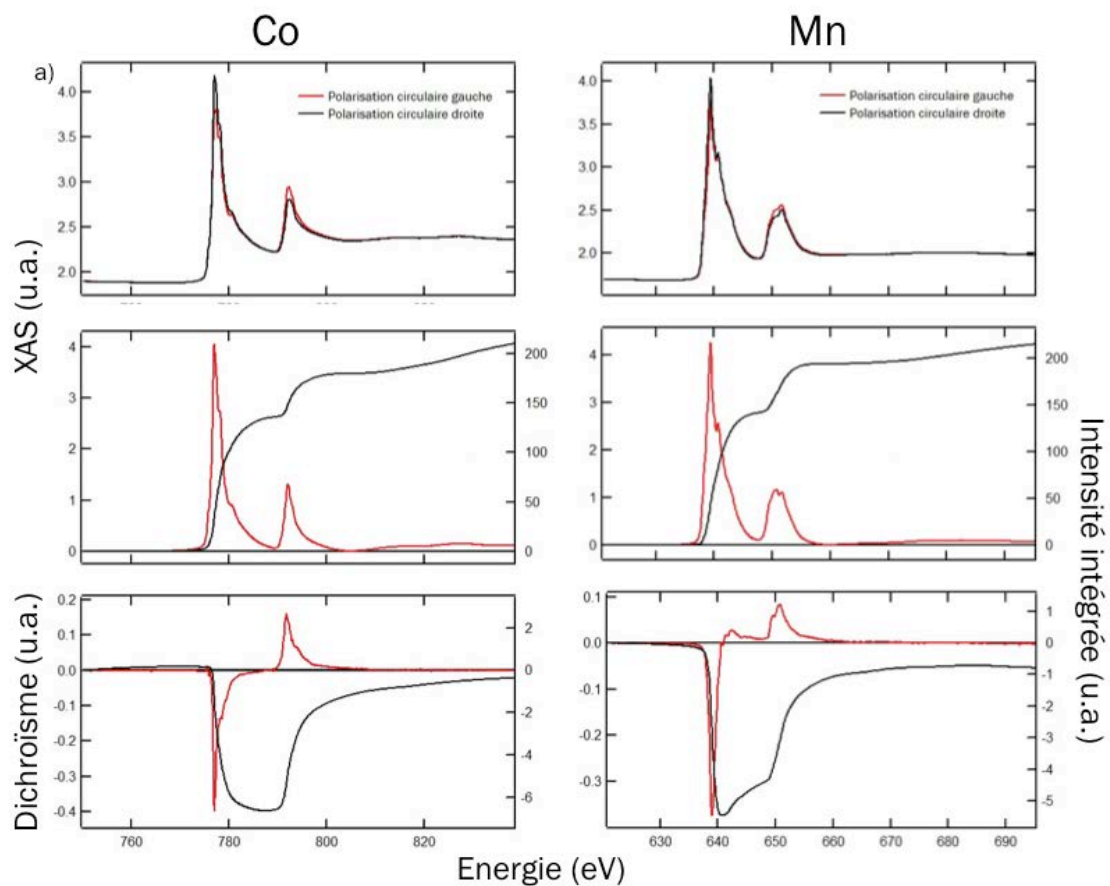


Figure 79 : Spectres d'absorption (XAS) et dichroïsme (XMCD) aux seuils L_2 et L_3 du Co et du Mn (courbes rouges) et leur intensité intégrée (courbes noires) pour a) $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{Si}$ et b) $\text{Co}_{1.9}\text{Mn}_{1.1}\text{Si}$.

Les résultats de ces deux échantillons sont regroupés dans le tableau suivant (Tableau 27). Pour les calculs, nous avons posé $n_{\text{Co}} = 2.54$ et $n_{\text{Mn}} = 5$.

	Co_{1.7}Mn_{1.3}Si		Co_{1.9}Mn_{1.1}Si	
	Co	Mn	Co	Mn
M_{spin} ($\pm 0.1 \mu_B$)	0.54	0.64	0.86	1.33
m_{orb} ($\pm 0.05 \mu_B$)	0.02	0.01	0.04	0.02
m_{tot} ($\pm 0.15 \mu_B$)	0.95	1.27	1.71	2.23
M_{tot} ($\pm 0.3 \mu_B/\text{u.c.}$)	2.22		3.94	

Tableau 27 : Moments de Co_{1.7}Mn_{1.3}Si et Co_{1.9}Mn_{1.1}Si en supposant le taux d'occupation constant.

Du fait du faible couplage spin-orbite et du mélange des transitions, les règles de somme ne sont pas bonnes pour le manganèse. Néanmoins, il est possible d'estimer approximativement le moment magnétique du Mn en appliquant la règle de somme et en multipliant par un facteur le résultat obtenu. Dans notre cas, ce facteur a une valeur de 1.5 [9].

A une stœchiométrie proche de Co₂MnSi, Co_{1.9}Mn_{1.1}Si, la valeur du moment atomique total est proche de la valeur théorique et concorde avec les résultats obtenus par VSM. Cependant, les écarts à la stœchiométrie même infimes affectent très fortement le moment du manganèse et donc le moment total. La mesure du moment total est donc un excellent indicateur de la qualité de l'échantillon, y compris de l'ordre chimique.

L'augmentation de la concentration du Co au profit du Mn amène à un moment magnétique total plus important. On note que les variations de stœchiométrie conduisent toujours à un moment orbital pratiquement nul.

De même que pour Co_{1.5}Fe_{1.5}Ge, des calculs théoriques ont été faits sur Co₂MnSi. La valeur du moment magnétique total attendue est de 5 $\mu_B/\text{u.c.}$ Expérimentalement, nous n'avons pas encore pu mesurer Co₂MnSi en XMCD mais deux échantillons de compositions différentes. Les valeurs observées sont en accord avec les résultats obtenus par VSM et montrent bien qu'en augmentant la quantité de Mn par rapport à celle du Co, le moment magnétique baisse. Au vu des résultats obtenus au VSM sur Co₂MnSi et du comportement similaire, il est fort probable que le moment magnétique observé sur Co₂MnSi soit plus élevé que pour les deux autres échantillons. Il y a, cependant, de fortes chances que le moment total porté par le Co soit plus fort que ce qui est théoriquement prédit.

	Co	Mn	Si	Total
Moment magnétique	1.027	2.979	-0.03	5.003

Tableau 28 : Tableau récapitulatif des moments magnétiques portés par chaque atome de Co₂MnSi (M. Chshiev, *SPINTEC*, non publié).

2.2.3 AMORTISSEMENT MAGNÉTIQUE

2.2.3.1 Co₂MnSi

Les valeurs d'aimantation à saturation M_s , du facteur de Landé g et α sont de 1.07 T soit 4.15 $\mu_B/\text{u.c.}$, 2.08 et 0.003 respectivement. Ces échantillons présentent donc une aimantation à saturation en accord avec les valeurs VSM mais légèrement plus faibles qu'attendues théoriquement. Le facteur de Landé indique que le moment magnétique est purement de spin. Quant à l'amortissement, celui-ci est en effet faible.

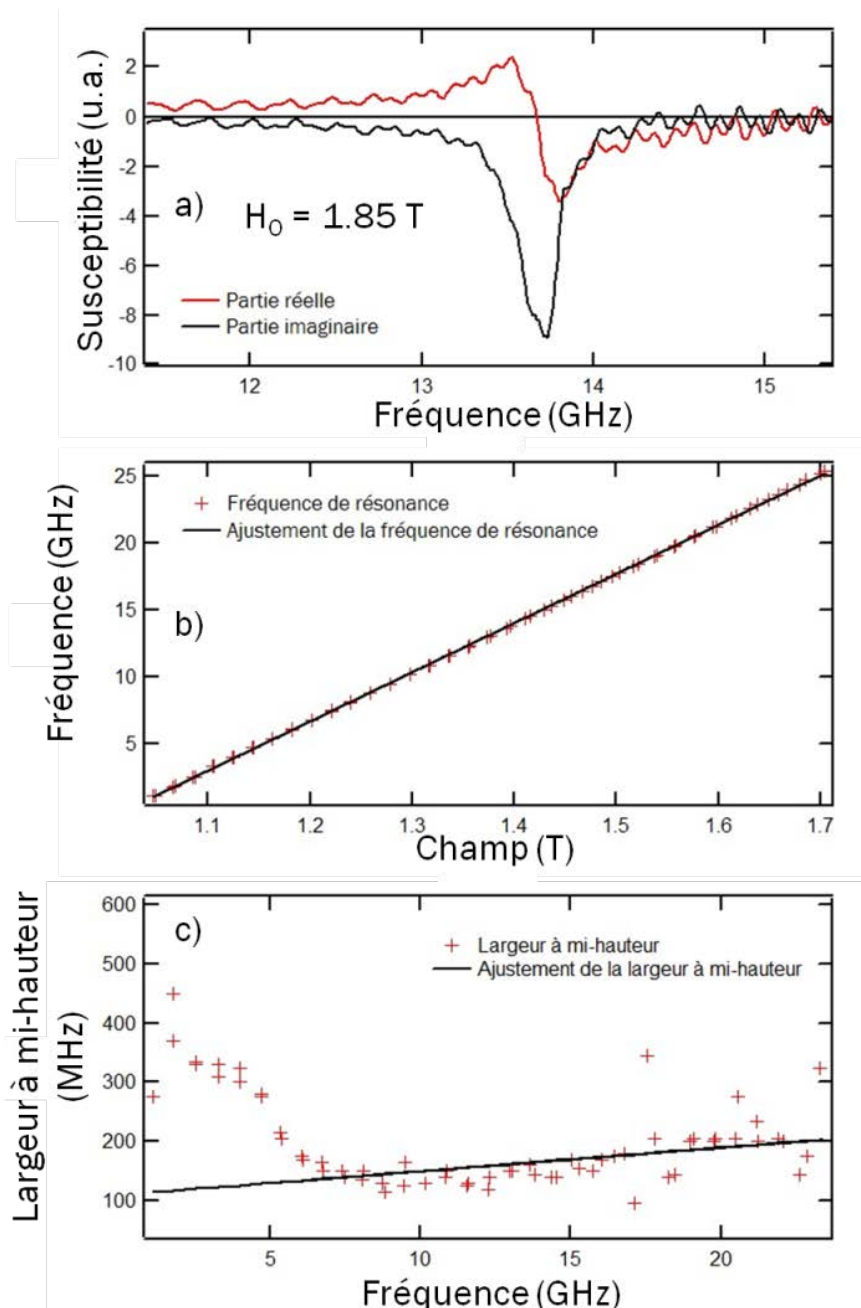


Figure 80 : a) Partie réelle et partie imaginaire de la susceptibilité d'un échantillon de 28 nm mesurée à 1.85 Tesla. b) Fréquence de résonance en fonction du champ magnétique externe et son ajustement. c) Largeur à mi-hauteur en fonction de la fréquence et son ajustement à hautes fréquences.

2.2.3.2 MN EN EXCÈS

$\text{Co}_2\text{Mn}_{1.2}\text{Si}$ présente non pas une phase magnétique mais deux phases. La phase majoritaire doit présenter une phase chimique différente des échantillons cités précédemment. Cependant, les clichés RHEED et les diffractogrammes ne montrent pas de signe d'une seconde structure cristallographique différente. Il s'agirait donc vraisemblablement, ici, de l'existence de deux domaines ayant un ordre chimique différent. Ceci induirait un changement dans le comportement magnétique qui se traduit par la présence d'un double pic dans la partie imaginaire de la susceptibilité (Figure 81). Son aimantation à saturation est plus importante ($M_s = 1.42$ T), son facteur de Landé et son amortissement magnétique reste cependant dans les ordres de grandeurs ($g = 2.13$ et $\alpha < 0.004$). La phase minoritaire semble composite donnant lieu à un M_s plus important (1.51 T), un g faible et un α plus élevé (l'intervalle sur

lequel ces résultats ont été obtenus est trop petit pour en être sûr). On note néanmoins que la valeur obtenue par magnétométrie reste identique entre Co_2MnSi et $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.2}\text{Si}$ ce qui n'est pas le cas en FMR. Etant donné que la magnétométrie fournit une valeur moyennée sur le volume, elle ne permet pas de distinguer différents domaines magnétiques. De plus, la valeur calculée dépend du traitement des courbes de réflectométrie pour en déduire l'épaisseur. Il est donc plus juste de considérer la valeur de l'aimantation obtenue par FMR que par magnétométrie.

A proportion plus importante de Mn, les mesures deviennent trop bruitées (élargissement des raies) pour déterminer les valeurs des différents paramètres. Seules les valeurs des aimantations ont pu être extraites. Ces résultats sont cohérents avec la dégradation de la structure cristallographique observée en RHEED. Plus nous nous éloignons de la stœchiométrie standard plus la qualité cristallographique se dégrade amenant à des difficultés pour caractériser ces échantillons.

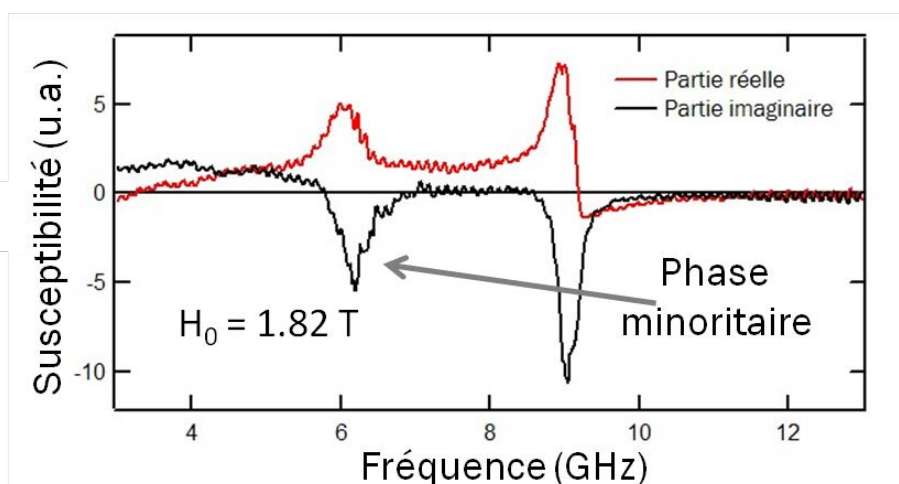


Figure 81 : Partie réelle et partie imaginaire de la susceptibilité d'un échantillon de 28 nm de $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.2}\text{Si}$ mesurée à 1.82 Tesla.

2.2.3.3 ECART À LA STœCHIMÉTRIE

Actuellement, nous ne sommes pas encore en mesure de dégager une quelconque tendance des écarts à la stœchiométrie. Néanmoins, il est visible que pour de gros écart à la stœchiométrie, les valeurs de l'amortissement ainsi que les valeurs de l'aimantation n'évoluent pas favorablement vers les valeurs attendues. De plus, les échantillons peuvent être monophasés ou biphasés (Figure 81). Cependant, on note qu'à valeur proche de la stœchiométrie standard, il est possible d'obtenir de très faibles valeurs de l'amortissement magnétique. Ainsi pour $\text{Co}_{1.9}\text{Mn}_{1.1}\text{Si}$, il a été possible d'obtenir un amortissement très faible pour un composé métallique. En effet, il a été mesuré un amortissement de 0.0007 (Figure 82c). A ces faibles valeurs de l'amortissement, il faut tenir compte de l'inhomogénéité du champ appliqué, qui est ici de l'ordre de ≈ 1.3 mT, d'où un ajustement de l'amortissement qui ne passe pas par zéro à champ nul. Or le composé métallique ayant le plus faible amortissement magnétique actuellement est un alliage à base de FeV [10,11]. Il est toutefois important de noter que cet échantillon est biphasé (tout comme l'échantillon $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.2}\text{Si}$). Bien que cette valeur ait été mesurée pour la phase majoritaire, nous ne pouvons conclure actuellement sur la stœchiométrie exacte de cette phase.

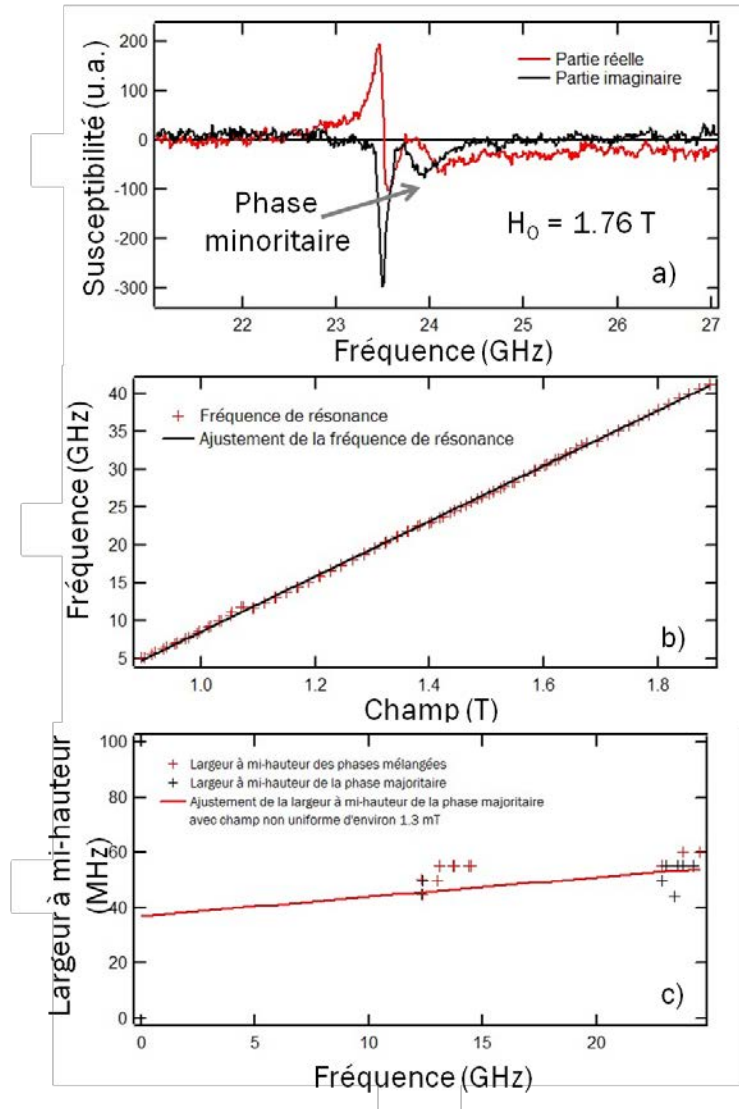


Figure 82 : a) Partie réelle et partie imaginaire de la susceptibilité d'un échantillon de 28 nm mesurée à 1.76 Tesla. b) Fréquence de résonance en fonction du champ magnétique externe et son ajustement. c) Largeur à mi-hauteur en fonction de la fréquence et son ajustement à hautes fréquences.

3 SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉMISSION RÉSOLUE EN SPIN

Dans ce dernier sous-chapitre, nous analyserons les résultats obtenus par spectroscopie de photoémission résolue en spin. Plusieurs études ont été menées sur les alliages $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$ grâce à cette technique. Nous avons ainsi examiné les effets sur la polarisation en spin de la stœchiométrie des différents éléments dans l'alliage. Nous avons pu également étudier les effets de terminaison des films. En changeant la polarisation de la lumière, nous avons pu mettre en évidence la symétrie des différents pics observés. Enfin, nous avons étudié l'effet de l'interface avec du MgO, isolant utilisé dans les barrières de jonctions tunnel magnétiques (MTJ).

Le dispositif expérimental nous a permis de contrôler les vitesses de dépôts à $\pm 0.01 \text{ Å/s}$ ce qui nous amène à un contrôle sur la stœchiométrie à $\pm 5\%$.

3.1 Co_2MnSi

Co_2MnSi a un comportement similaire au $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$. On retrouve deux pics près du niveau de Fermi, un à -0.4 eV et un autre à -1.2 eV chez les spins majoritaires. Le comportement diffère légèrement pour les

spins minoritaires entre les deux composés. Alors que Co_2MnSi présente une densité d'états similaire de celle des spins majoritaires décalée de -0.2 eV, l'intensité du pic près du niveau de Fermi de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ est plus faible que le pic à -1.2 eV. Cette différence de comportement chez les spins minoritaires entraîne une différence de taille puisque les spectres de Co_2MnSi montrent qu'à -0.4 eV, la densité d'états chez les spins minoritaires chute à zéro (Figure 83a) impliquant une polarisation de $100\% \pm 5\%$ (Figure 83b). A l'énergie de Fermi, de la DOS minoritaire qui réapparaît réduit la polarisation qui chute alors à -10%. Cet effet a également été observé sur un échantillon de $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.1}\text{Si}_{0.9}$ mais en tenant compte de la barre d'erreur de contrôle des flux, il est fort probable que cet échantillon possède en réalité la même composition que Co_2MnSi et expliquerait un comportement similaire.

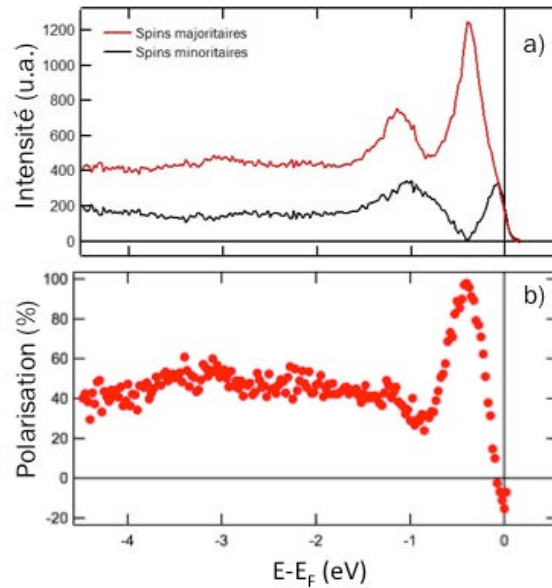


Figure 83 : a) Densité d'états et b) polarisation de Co_2MnSi à température ambiante.

Pour réduire la contribution des DOS minoritaires à E_F , une façon de faire consisterait à décaler le niveau de Fermi vers les basses énergies et donc à décaler le pseudo-gap vers les hautes énergies. Ce dernier étant fixé par le nombre d'électrons de valence, en jouant sur les concentrations des éléments nous pouvons faire baisser le niveau de Fermi. Dans un premier temps, nous avons modifié la proportion de Mn, avec pour motivation les travaux de Ishikawa et al. [5] et Liu et al. [6] sur les jonctions tunnel magnétiques. Ces groupes ont démontré non seulement de fortes valeurs de TMR (plus de 1000% de TMR à 4.2 K) mais également que la plus haute valeur de TMR est observée pour une certaine valeur de concentration en Mn correspondant à une sur-stœchiométrie en Mn ($\text{Co}_2\text{Mn}_{1.35}\text{Si}_{0.96}$). En-dessous et au-dessus de cette concentration la TMR chute.

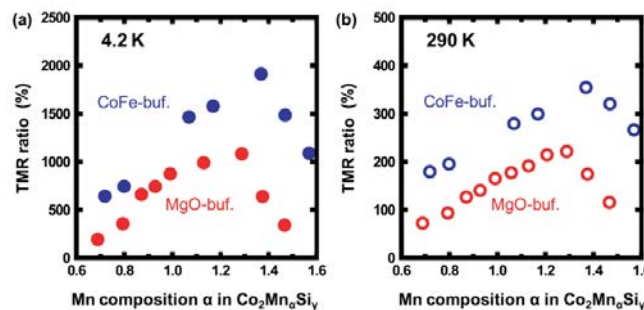


Figure 84 : Mesures TMR à a) 4.2 K et b) 290 K pour des jonctions tunnel magnétiques $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}_{0.96}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}_{0.96}$, α variant entre 0.72 à 1.57, avec une couche tampon de CoFe (courbe bleue) et $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}$, avec α variant entre 0.69 à 1.43 avec une couche tampon de MgO (courbe rouge) [6].

3.2 EFFET DE L'EXCÈS DE MN : ALLIAGES $\text{Co}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$

L'ajout de Mn dans l'alliage ne modifie pas fondamentalement la structure électronique. Cependant, nous observons que celle-ci se déplace vers les hautes énergies indiquant donc que le niveau de Fermi a baissé (Figure 85a et b). Ceci a pour conséquence la réduction de la DOS minoritaire à E_F et donc l'augmentation de la polarisation en spin à cette énergie. Ce résultat explique très bien les études menées par Liu et al. [6] et Ishikawa et al. [5]

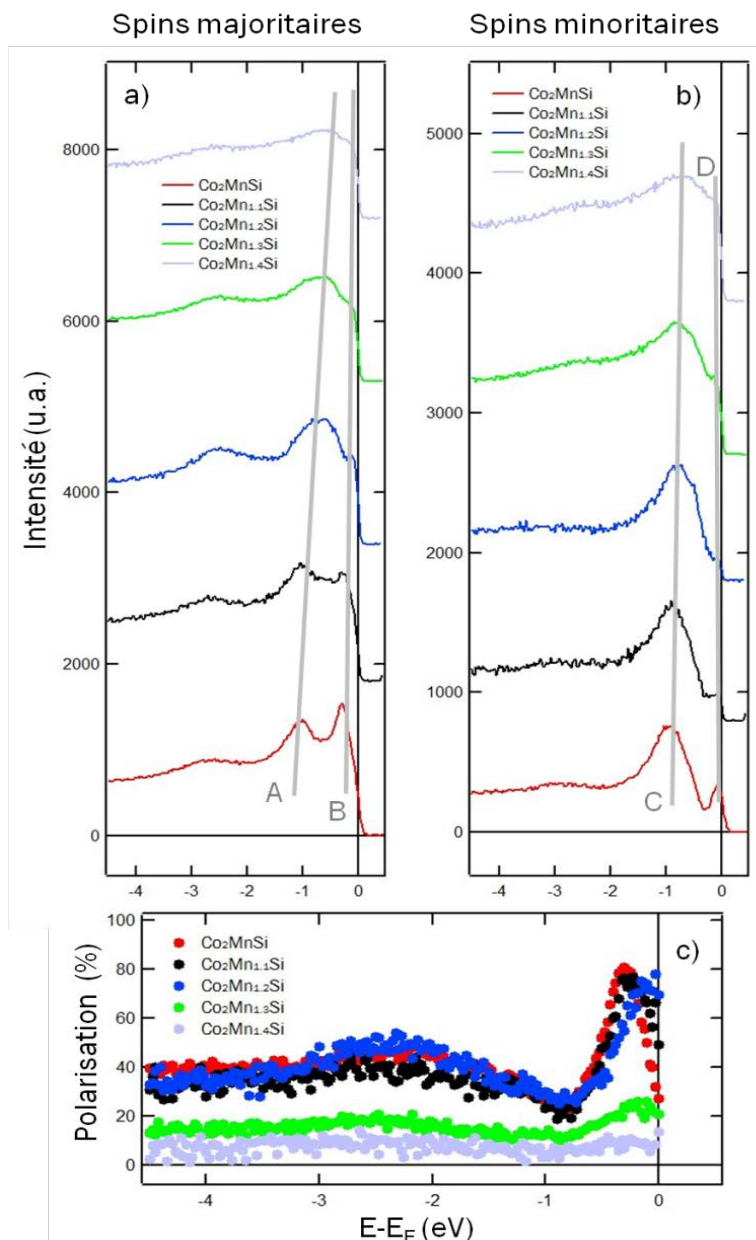


Figure 85 : Densités d'états (DOS) pour les a) spins majoritaires et les b) spins minoritaires pour différents excès de Mn dans les alliages $\text{Co}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$. c) Evolution de la polarisation en spin des alliages $\text{Co}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$.

En revanche, il convient d'ajouter d'une part que l'ajout de Mn dans la structure crée nécessairement du désordre chimique, auquel s'associe une baisse du maximum de polarisation en spin aux alentours de -0.3eV (Figure 85c). D'autre part, si x devient trop grand, la structure Heusler ne peut plus se former comme l'indiquent les clichés de diffraction RHEED (Figure 70) qui deviennent de très mauvaise qualité. Dans ce cas, la polarisation en spin chute considérablement. Ces résultats sont cohérents avec les clichés RHEED (Figure 70) et les diffractogrammes aux grands angles (Figure 72) obtenus pour les

différents alliages où l'on observe une dégradation de la structure cristallographique. Il est donc important de ne pas s'éloigner de l'équivalent de quatre entités chimiques.

3.3 EFFET DE LA CONCENTRATION DES DIFFÉRENTS ÉLÉMENTS : ALLIAGES $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$

Afin de conserver la qualité cristallographique et une forte polarisation, nous nous sommes concentrés sur des alliages dont le nombre total d'éléments était équivalent à quatre entités chimiques par formule, notre objectif étant de déplacer la polarisation maximale vers les hautes énergies. Ces différentes compositions ne changent pas l'allure des densités d'états. On aperçoit, cependant, un léger déplacement vers les hautes énergies de liaison des différents pics pour les spins majoritaires (Figure 86a). Chez les spins minoritaires, l'écart à la stœchiométrie standard des Heusler (X_2YZ soit ici Co_2MnSi) ne permet plus d'obtenir 100% de polarisation à -0.4 eV comme pour Co_2MnSi (Figure 86b).

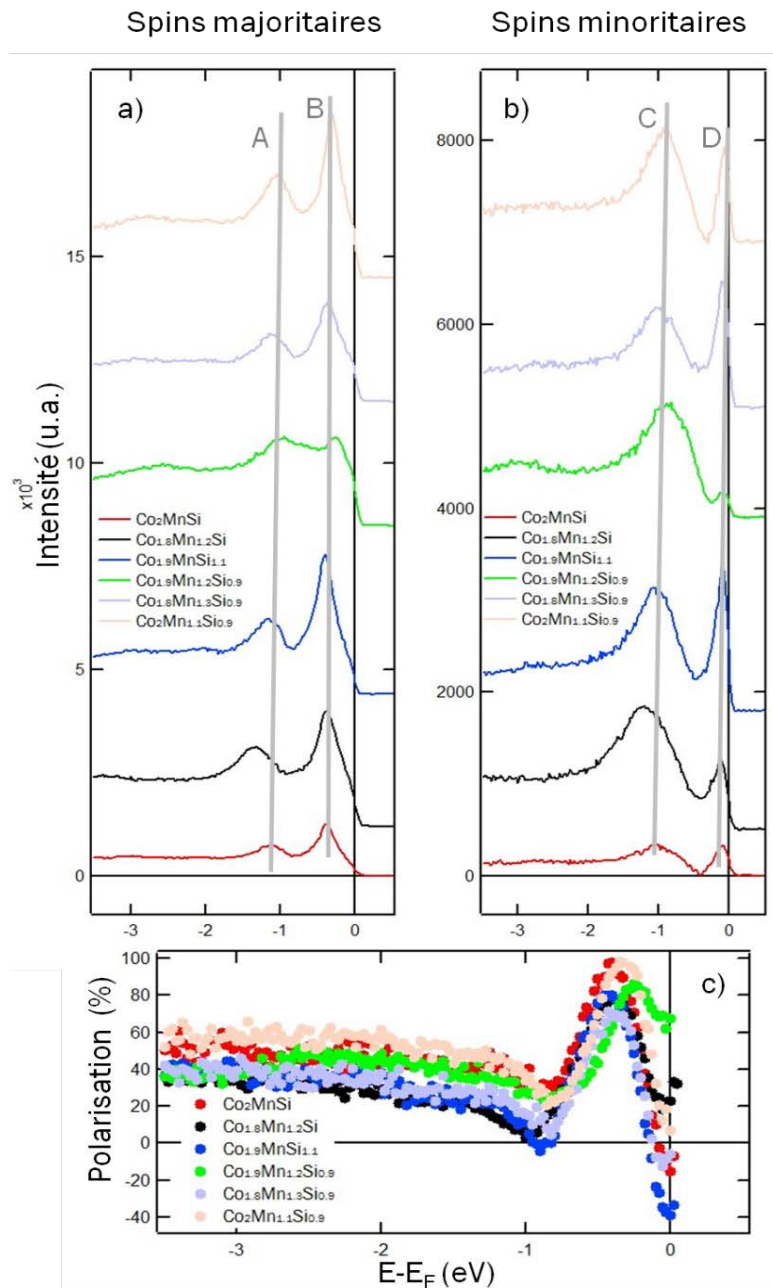


Figure 86 : Densités d'états (DOS) pour les a) spins majoritaires et les b) spins minoritaires pour différents alliages $\text{Co}_{2-x-y}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}_{1+y}$. c) Polarisation en spin des différents alliages $\text{Co}_{2-x-y}\text{Mn}_{1+x}\text{Si}_{1+y}$.

En étudiant la polarisation, $100 \pm 5\%$ de polarisation ont été observés sur deux échantillons : Co_2MnSi et $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.1}\text{Si}_{0.9}$ (Figure 83). Cependant ce pseudo-gap se situe à -0.4 eV. Nous n'avons pas le caractère demi-métallique à proprement parlé puisqu'il ne se situe pas au niveau de Fermi mais nous avons pu obtenir une disparition totale de la densité d'état chez les spins minoritaires. Notre tentative de déplacer le niveau de Fermi afin d'augmenter la polarisation en spin à E_F a abouti. Cependant, nous avons observé que la polarisation maximale au niveau de Fermi dans ce cas n'atteint pas les 100% mais au mieux 65% ($\text{Co}_{1.8}\text{Mn}_{1.3}\text{Si}_{0.9}$).

3.4 ETUDES DES TERMINAISONS DES FILMS

3.4.1 AJOUT D'UNE MONOCOUCHE DE MN ET DE MNSI

Si la modification des proportions des différents éléments n'a pour le moment pas abouti à obtenir un pseudo-gap plus proche du niveau de Fermi en conservant les 100% de polarisation, il est théoriquement possible de modifier la polarisation en finissant avec un plan en particulier. Comme nous l'avons vu dans l'étude de Galanakis [12] et dans les calculs de M. Chshiev, le fait de finir avec un plan de MnSi ou de Mn peut améliorer la polarisation. C'est dans cette optique que nous avons déposé une monocouche de Mn et de MnSi sur nos échantillons. Quelque soit l'ajout, nous notons une forte baisse de la polarisation à environ -0.5 eV. Cependant, une augmentation de la polarisation au niveau de Fermi est également observée. Nous remarquons, néanmoins, que de meilleurs résultats sont obtenus avec un ajout de Mn, la chute de polarisation basculant de 80 à 50% (Figure 87a) et 40% pour l'ajout de MnSi (Figure 87b) et l'augmentation de la polarisation à E_F passant de -10% à pratiquement 60% (Figure 87a) et 40% pour MnSi (Figure 87b).

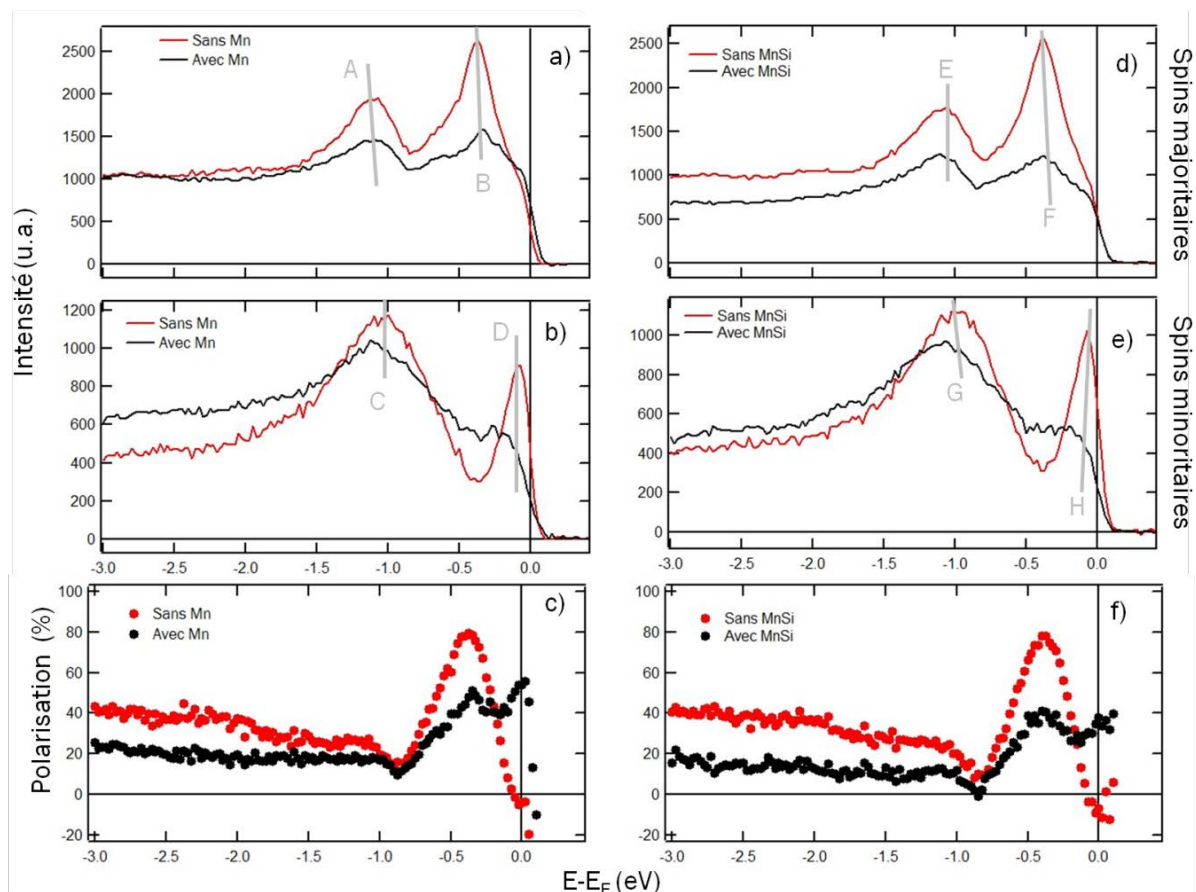


Figure 87 : Densités d'états pour les spins majoritaires dans le cadre de l'étude de l'ajout de a) Mn et d) MnSi. b) Densités d'états pour les spins minoritaires dans le cadre de l'étude de l'ajout de b) Mn et e) MnSi. Evolution de la polarisation avec et sans ajout de c) Mn et f) MnSi sur CoMn_2Si .

3.4.2 EFFET DE LA POLARISATION DE LA LUMIÈRE SUR LES TRANSITIONS : IDENTIFICATION DES PICS

Nous avons vu dans le chapitre « Spectroscopie de photoémission résolue en spin sur la ligne CASSIOPEE » que l'utilisation de la polarisation de la lumière autorisait ou non certaines transitions et qu'il nous était par conséquent possible de déterminer la symétrie des pics observés. Nous rappelons que la polarisation linéaire horizontale (LH ou p) autorise les transitions $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$ et $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$ alors que la polarisation linéaire verticale (LV ou s) n'autorise que les transitions $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$. Sur la Figure 88a, on observe deux pics chez les spins majoritaires situés à -1.1 eV et -0.5 eV. Le passage de la polarisation p à la polarisation s n'a pas d'effet sur les pics éloignés du niveau de Fermi ce qui indique que ces pics sont composés de bandes Δ_5 . Par contre le pic près du niveau de Fermi voit son intensité diminuer; il correspond donc à une bande Δ_1 . Chez les spins minoritaires (Figure 88b) deux pics sont observables. L'intensité du pic à -1eV ne disparaît pas en polarisation s indiquant un caractère Δ_5 . En revanche, l'intensité du pic près du niveau de Fermi chute brutalement jusqu'à pratiquement disparaître lors du passage de la polarisation p vers la polarisation s, ce qui indique que ce pic est de symétrie Δ_1 .

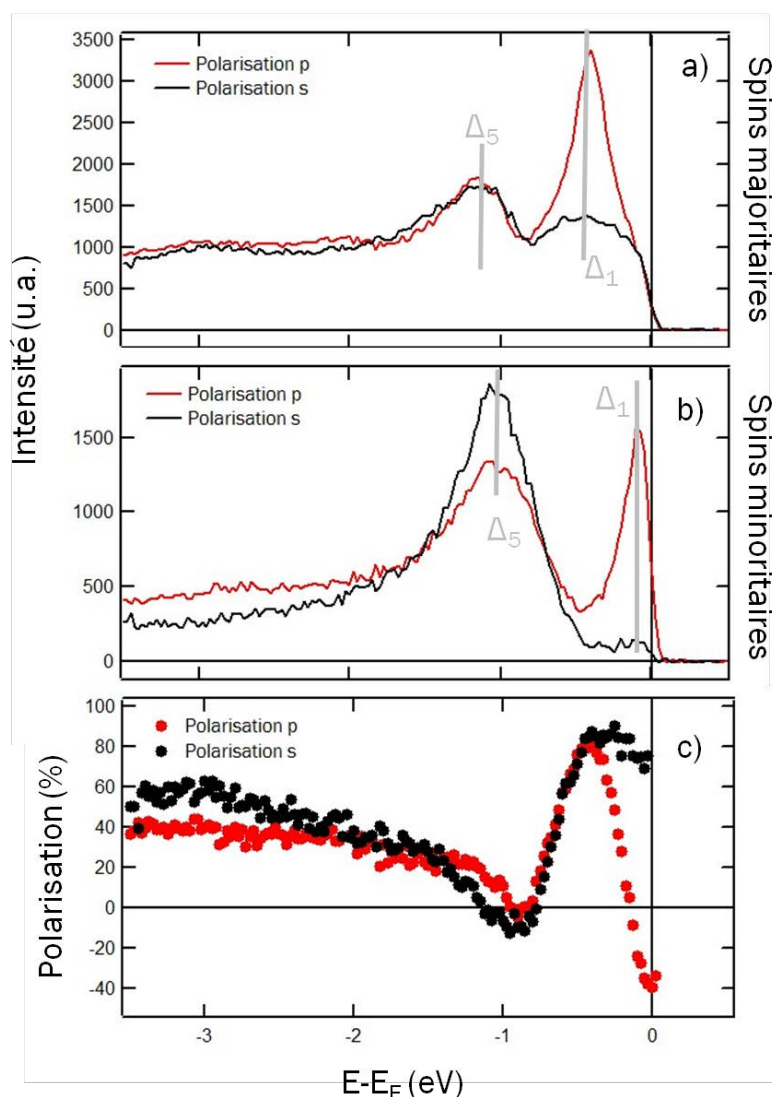


Figure 88 : Densités d'états des a) spins majoritaires et des b) spins minoritaires et c) évolution de la polarisation selon la polarisation du faisceau.

3.4.3 ETUDE DE L'INTERFACE AVEC MgO

Il est intéressant de regarder l'effet que le MgO peut avoir sur la polarisation afin de comprendre ce qui se passe lors des mesures de transport sur des MTJs. Pour ce faire, nous avons déposé une monocouche de MgO sur le film de Co_2MnSi . De la même manière que lors de l'ajout de Mn ou de MnSi, la

polarisation maximale observée à -0.4 eV chute passant de 100% à 70% tandis que la polarisation au niveau de Fermi augmente passant de -10% à 60% (Figure 89). L'ajout d'un plan de MgO semble détruire la contribution Δ_1 autant chez les spins majoritaires que minoritaires. Comme le pic Δ_1 est plus éloigné du niveau de Fermi chez les spins majoritaires, il n'y a pas de modifications de la structure de la densité d'états près du niveau de Fermi. En revanche, chez les spins minoritaires, ce pic Δ_1 est pratiquement au niveau de Fermi. Son atténuation amène alors à une augmentation de la polarisation à E_F . L'ajout de MgO augmentant la polarisation près du niveau de Fermi en réduisant la densité d'états minoritaires Δ_1 , il y a de fortes chances qu'en utilisant ce composé dans des jonctions tunnel magnétiques, nous puissions obtenir une forte TMR. C'est ce qui expliquerait les fortes valeurs observées par Liu et al. [13] et Takayuki et al. [5]

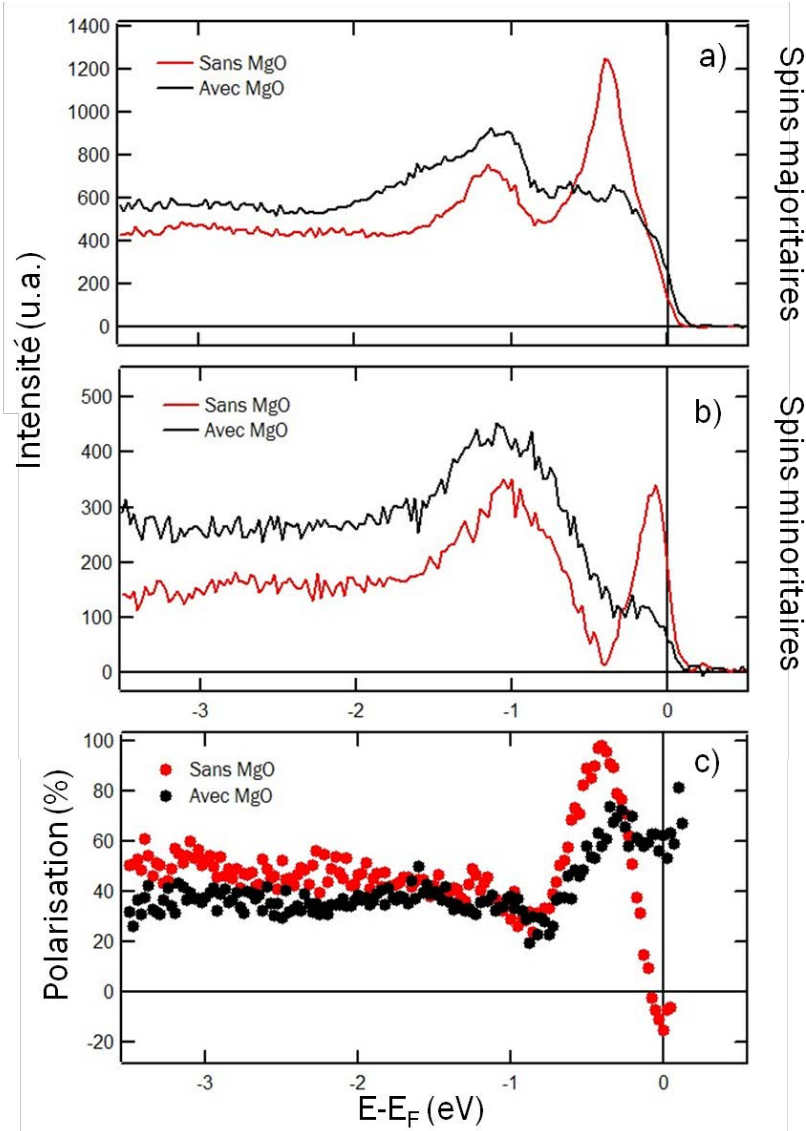


Figure 89 : d'états des a) spins majoritaires et des b) spins minoritaires et c) évolution de la polarisation de Co_2MnSi avant et après ajout d'une monocouche de MgO.

3.5 EFFET DE L'ÉNERGIE DES PHOTONS INCIDENTS

La transition à -0.4 eV (pic B et D) est uniquement détectée à une énergie de photons de 37 eV. A plus haute ou plus basse énergie de photons, cette transition disparaît rapidement. Une explication possible pourrait être que pour 37 eV, nous sondons une certaine valeur de k_z pour laquelle cette bande d'énergie existe. Quand on augmente ou diminue l'énergie des photons, on sonde des valeurs de k_z différentes pour lesquelles cette bande n'existe pas. Le pic A, quant à lui ne disparaît pas mais disperse chez les spins majoritaires.

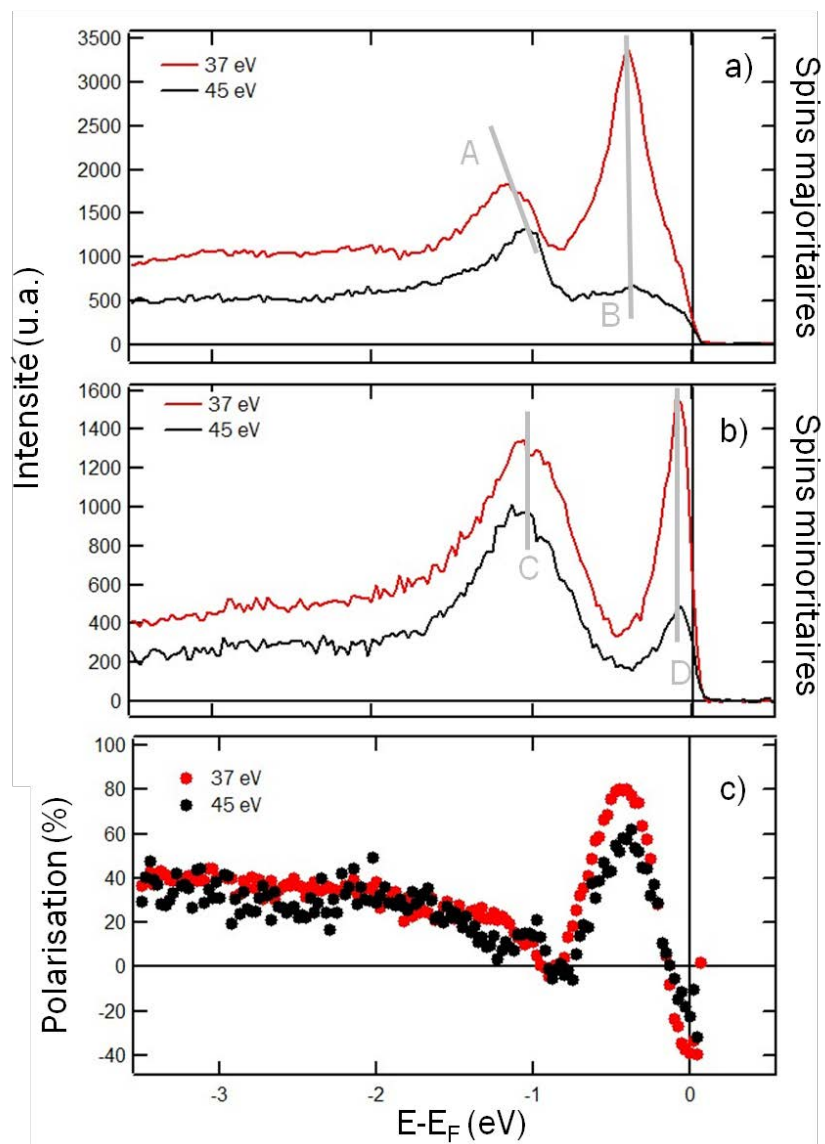


Figure 90 : d'états des a) spins majoritaires et des b) spins minoritaires et c) évolution de la polarisation en fonction de l'énergie des photons.

4 BILAN

Structuralement, les alliages CoMnSi sont très similaires à $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$. Les premiers résultats obtenus par diffraction d'électrons et de rayons X montrent que nos échantillons ont un ordre chimique compatible avec la bonne structure L2_1 même si à ce stade il n'est pas encore possible de connaître l'ordre chimique total. En effet, du fait de la proximité des facteurs de diffusion entre les Co et le Mn, nous nous heurtons à nouveau au problème de différenciation des deux éléments. Ces techniques nous ont également permis d'observer une dégradation de la structure cristallographique lors des changements de composition des échantillons si elles dépassaient l'équivalent de quatre entités chimiques (composés $\text{Co}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Si}$). Il est donc important de rester à l'équivalence des quatre entités chimiques pour ne pas altérer la structure. De même, d'un point de vue magnétique, les écarts à la stœchiométrie standard font baisser le moment magnétique total ainsi que l'anisotropie magnétocristalline déjà faible dans l'alliage Co_2MnSi . Les valeurs de l'amortissement magnétique obtenues sont faibles même si le Fer pur possède un amortissement magnétique bien plus bas. Néanmoins, nous avons observé que cet amortissement pouvait être diminué en jouant sur la stœchiométrie. Ainsi un léger excès en Mn par rapport au Co ($\text{Co}_{1.9}\text{Mn}_{1.1}\text{Si}$), nous a permis de mesurer un amortissement extrêmement faible de 7×10^{-4} .

D'un point de vue électronique, le gap de spin a été observé pour la stœchiométrie Co_2MnSi mais pas au niveau de Fermi. La bande près du niveau de Fermi de symétrie Δ_1 , sans doute située au point Γ vient ajouter de la densité d'états minoritaires au niveau de Fermi ce qui fait chuter la polarisation au niveau de Fermi. Cette contribution n'apparaît pas dans les calculs *ab initio* en massif. De plus, cette contribution disparaît dès l'ajout d'un plan d'un matériau par-dessus (Mn ou MgO). Il est probable que cet état soit un état de surface. Etant donné que ce pic disparaît dès qu'on recouvre d'un plan d'un matériau quelconque, il n'est en rien dommageable pour le magnéto-transport et explique qu'on obtienne de fortes valeurs de GMR et TMR dans la littérature. Parallèlement à notre travail, le groupe de Jourdan et al. ont mis également mis en évidence ce gap de spin [3].

5 RÉFÉRENCES

- [1] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 182502 (2009).
- [2] J.-P. Wüstenberg, R. Fetzter, M. Aeschlimann, M. Cinchetti, J. Minár, J. Braun, H. Ebert, T. Ishikawa, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **85**, 064407 (2012).
- [3] M. Jourdan, J. Minár, J. Braun, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, A. Gloskovskii, M. Kolbe, H. J. Elmers, G. Schönhense, H. Ebert, C. Felser, and M. Kläui, *Nat. Commun.* **5**, 3974 (2014).
- [4] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **105**, 07B110 (2009).
- [5] T. Ishikawa, H. Liu, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 232512 (2009).
- [6] H.-X. Liu, Y. Honda, T. Taira, K. Matsuda, M. Arita, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 132418 (2012).
- [7] S. Fujii, S. Sugimura, S. Ishida, and S. Asano, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 8583 (1990).
- [8] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Second Edi (Wiley, 2009), p. 550.
- [9] V. R. Singh, X-Ray Magnetic Circular Dichroism Study of Oxide-Based Magnetic Materials and Half-Metallic Alloys, University of Tokyo, 2011.
- [10] T. Devolder, T. Tahmasebi, S. Eimer, T. Hauet, and S. Andrieu, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 242410 (2013).
- [11] C. Scheck, L. Cheng, I. Barsukov, Z. Frait, and W. Bailey, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 117601 (2007).
- [12] I. Galanakis, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 6329 (2002).
- [13] H.-X. Liu, Y. Honda, T. Taira, K.-I. Matsuda, M. Arita, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 132418 (2012).

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

1 CONCLUSIONS ET BILAN

La prédiction de l'existence d'un demi-métal ferromagnétique existe depuis les années 1980 mais la recherche expérimentale n'a jusqu'alors prouvé l'existence de la demi-métallicité que sur des matériaux dont la température de Curie est basse (350 K pour $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$). Or une haute température de Curie est importante dans les applications pour conférer une stabilité thermique des propriétés magnétiques. En effet, lors des utilisations, les composants montent à des températures pouvant atteindre 400 K. Si ces matériaux existent, ils pourraient jouer un rôle majeur dans le domaine de la spintronique puisque, possédant une densité d'états minoritaire nulle au niveau de Fermi, ils auraient un faible amortissement et une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi. Ces deux paramètres sont des critères importants qui jouent sur l'intensité du courant nécessaire au renversement de l'aimantation dans des MTJs.

Nous avons vu que le composé $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ croît à température ambiante sur du $\text{MgO}(001)$ et un certain ordre chimique est obtenu par un recuit à 800 K. Les clichés RHEED observés sont en accord avec le réseau réciproque théorique et montrent que nous pouvons exclure les phases A2 et B2. Ce résultat a été confirmé par les diffractogrammes de rayons X aux grands angles où l'observation des pics de type $4n + 1$ et $4n + 3$ n'est pas compatible avec ces deux structures. Cependant, du fait des valeurs des facteurs de diffusion atomique proches pour le Co et le Fe, il nous est impossible de déterminer l'ordre chimique complet de nos échantillons de cette manière. Même si les premiers résultats tendent à montrer que nous obtenons la phase L2_1 seules la diffraction anormale ou la diffraction de neutrons peuvent apporter une solution. La diffraction de neutrons n'a malheureusement pas aboutie. Cependant, la diffraction anormale nous a permis de déterminer l'ordre chimique. Les affinements à plusieurs longueurs d'onde ont montré que le composé cristallisait bien dans la structure L2_1 (Ge sur les sites *a*, Fe sur les sites *b* et Co et Fe sur les sites *c* en proportion 75%/25%). La réflectivité aux petits angles de rayons X et de neutrons nous a permis de retrouver les épaisseurs réelles et de dégager des tendances sur la densité électronique et sur la rugosité. Les échantillons montrent des variations de densité des couches qui ne dépendent pas de l'épaisseur. En fin de film, il a été observé que la densité était plus faible qu'en volume ce qui pourrait être expliqué par la rugosité des films qui ont également été observés en diffraction d'électrons. En effet, la rugosité observée est de $\pm 1\text{nm}$.

Les alliages $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$ montrent des résultats semblables structuralement au $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ de part leurs clichés RHEED où nous avons également pu éliminer les phases A2 et B2. Mais, comme pour les alliages à base de Co et de Fe, les composés à base de Co et Mn n'ont pas de contraste chimique à la longueur d'onde de travail de la transition K_α du Cu pour la diffraction de rayons X. Nous notons cependant que la croissance des alliages $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$ est bien plus aisée. Il est possible d'obtenir des couches lisses avec de faibles températures (500 K) de recuit. L'augmentation de la température de recuit jusqu'à 1000 K n'engendre pas de démouillage comme il a été observé avec $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$. Ces observations sont en faveur d'une meilleure croissance des composés $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$ par rapport à $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$.

Les moments magnétiques mesurés par différentes techniques montrent que nous obtenons des valeurs en accord avec celles attendues des calculs *ab initio* pour $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ mais un peu en dessous pour $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$. De faibles valeurs d'amortissements magnétiques ont également été observées sur ces composés. Bien que ces valeurs soient faibles, il est néanmoins possible d'obtenir des valeurs encore plus basses pour le Fe pur épitaxié. Cependant, nous avons observé que parmi les alliages $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$, il avait été possible de réduire l'amortissement magnétique en jouant sur la proportion des éléments composant l'alliage.

Dans le cas du $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$, les mesures de transport amènent à des résultats très différents de ce qui a été observé par d'autres techniques. Les faibles valeurs de TMR obtenues sont parfaitement expliquées par les mesures de photoémission résolue en spin. D'une part, le composé est loin d'être demi-métallique dans notre cas. D'autre part, si l'on étudie les symétries des transitions, on s'aperçoit que le pic près du niveau de Fermi est de symétrie Δ_1 pour les deux directions de spins. Or cette symétrie est la moins atténuée dans une barrière de MgO et contribue à diminuer la TMR lorsque $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ est utilisé pour les deux électrodes. De plus, l'ajout du MgO diminue la densité d'états de spins majoritaires sans affecter celles des spins minoritaires ayant pour effet de diminuer la polarisation jusqu'à inversion de cette dernière. Bien que l'échantillon soit synthétisé dans la bonne structure cristallographique, la demi-métallicité n'est malheureusement pas au rendez-vous sur nos échantillons.

Pour les alliages CoMnSi , le gap de spin a été observé pour la stœchiométrie Co_2MnSi mais pas au niveau de Fermi. La bande près du niveau de Fermi, sans doute située au point Γ vient ajouter de la densité d'états minoritaires au niveau de Fermi ce qui fait chuter la polarisation au niveau de Fermi. Or cette contribution disparaît dès l'ajout d'un plan d'un matériau par-dessus (Mn ou MgO). Cette contribution n'apparaît pas dans les calculs *ab initio* en massif et nous pousse à penser qu'il est fort probable que cet état soit un état de surface. Nous nous attendons donc à ce que ce pic disparaisse dès qu'on recouvre d'un plan d'un matériau quelconque. Ce pic n'est en rien dommageable pour le magnéto-transport et explique qu'on obtienne de fortes valeurs de TMR dans la littérature.

2 PERSPECTIVES

Durant cette thèse, nous avons pu mener une étude très complète de l'alliage $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ de la détermination structurale à la détermination des propriétés magnétiques et électroniques. Cependant, il serait intéressant de compléter cette analyse et notamment la diffraction anormale par des affinements tenant compte cette fois-ci des facteurs de diffusion résonants obtenus de courbes de fluorescence propres à nos échantillons et d'ajouter les corrections d'absorptions bien qu'elles soient très faibles dans notre cas. Il faudrait également traiter les mesures de l'échantillon de 5 nm afin d'avoir une idée sur les éventuels changements de composition pour différentes épaisseurs. Pour finir, l'affinement pourrait être plus poussé en autorisant les écarts de stœchiométrie et les lacunes sur les sites. Afin de corréler la structure cristallographique avec la structure magnétique, il serait intéressant de refaire les mesures de diffraction de neutrons. De plus, cette technique serait un moyen de confirmer ce qui a été observé en diffraction anormale.

Structuralement nos composés présentent clairement des problèmes de croissance, problèmes que nous n'observons pas avec les alliages $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Si}_z$ où il est possible de monter à de très fortes températures de recuit. Un travail consisterait à tester différentes techniques de croissance telles que l'utilisation d'une autre technique de dépôt que celle de l'épitaxie par jets moléculaires, l'ajout d'une couche tampon différente ou même un changement de substrat. Ces changements pourraient amener à une augmentation de la polarisation du fait d'une meilleure qualité de la croissance.

D'un point de vue électronique, il serait possible de compléter ce travail en modifiant la composition de cet alliage et notamment en rajoutant un quatrième élément afin de voir s'il est possible d'augmenter la polarisation.

Si pour $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$, la demi-métallicité n'est pas au rendez-vous sur nos échantillons, Co_2MnSi semble en revanche très prometteur. En effet, ce composé a montré un gap de spin chez les spins minoritaires mais qui ne se trouve pas à l'énergie de Fermi. Bien que nous ayons réussi à déplacer le gap de spin, nous n'arrivons pas à maintenir une polarisation assez forte. Une idée consisterait à substituer une certaine quantité des atomes de Si par un élément plus léger tout en gardant l'équivalent de quatre entités chimiques pour garder une structure connue. Dans cette partie, il serait également judicieux de caractériser le pic Δ_1 près du niveau de Fermi. Est-ce un état de surface ? Réapparaît-il à une autre énergie de photon ?

Il serait également intéressant de faire de la diffraction de neutrons et de la diffraction anormale sur les échantillons ayant montré un gap de spin afin de déterminer la structure cristallographique et magnétique exacte pour laquelle cette propriété a été observée. Cette étude serait complétée par des mesures de réflectométrie de rayons X et de neutrons polarisés afin de déterminer les profils magnétiques. Cette technique pourrait nous aider à comprendre d'où viennent les différentes phases magnétiques détectées en résonance ferromagnétique.

Enfin, il serait important de développer des jonctions tunnel magnétique afin de vérifier qu'il est possible d'obtenir des valeurs très élevées de TMR.

TABLE DES MATIÈRES

1	Calculs généraux des facteurs de structure pour un composé X_2YZ	129
1.1	Facteurs de structure	129
1.2	Diffractogrammes théoriques.....	131
1.2.1	RHEED.....	131
1.2.2	Diffraction de rayons X.....	132
2	Réflexométrie ou diffraction aux petits angles.....	135
3	Diffraction anormale.....	137
4	Résonance ferromagnétique	141
5	Références.....	147

1 CALCULS GÉNÉRAUX DES FACTEURS DE STRUCTURE POUR UN COMPOSÉ X_2YZ

1.1 FACTEURS DE STRUCTURE

Les facteurs de structure sont les signatures des structures cristallographiques. Elles incluent non seulement l'arrangement des différents atomes mais également leur nature. Ainsi, certaines familles de pics ne sont visibles que pour quelques structures et les intensités perçues sont fonction des atomes occupant les sites. Le facteur de structure s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^j f_i e^{2i\pi(h_i x_i + k_i y_i + l_i z_i)} \quad \text{Équation 63}$$

Dans le cas de la structure la plus ordonnée, $L2_1$, la moitié des atomes X occupe les positions équivalentes $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, et $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, et l'autre moitié occupe les positions équivalentes citées ci-dessus traduites de $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, pour Y la translation vaut $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ et pour Z $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Ainsi l'Équation 63 se réécrit :

$$\begin{aligned} F_{hkl} = f_X [1 + e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}] \\ + f_Y \left(e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)} \right) [e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}] \\ + f_Z \left(e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)} \right) [1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}] \end{aligned} \quad \text{Équation 64}$$

Le facteur de structure est nul pour tout $\{hkl\}$ de parités différentes comme par exemple le pic (001) . Ce qui amène aux conditions de réflexion suivantes (Tableau 29):

Conditions de réflexion	Facteur de structure
$h+k+l = 4n$	$F_{hkl} = 8f_X + 4f_Y + 4f_Z$
$h+k+l = 4n+1$	$F_{hkl} = 4(f_Z - f_Y)e^{\frac{i\pi}{2}}$
$h+k+l = 4n+2$	$F_{hkl} = 8f_X - 4f_Y - 4f_Z$
$h+k+l = 4n+3$	$F_{hkl} = 4(f_Z - f_Y)e^{\frac{3i\pi}{2}}$

Tableau 29: Tableau récapitulatif des facteurs de structure en fonction des familles de pics.

Introduisons à présent du désordre entre Y et Z, nous nous retrouvons dans le cas de la phase B2. On a, à présent, autant de probabilités d'avoir des atomes Z sur les sites Y, que nous en avons de trouver des atomes Y sur les sites Z. Le facteur de structure de B2 s'écrit alors :

$$\begin{aligned} F_{hkl} = f_X [1 + e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}] \\ + \frac{1}{2}(f_Y + f_Z) \left(e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)} \right) [1 + e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi(h+k)} \\ + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}] \end{aligned} \quad \text{Équation 65}$$

De même, le facteur de structure s'annule pour $\{hkl\}$ de parités différentes. De plus, les pics dont la somme des $\{hkl\}$ est impaire donnent également un facteur de structure nul. Les conditions de réflexions mènent alors à :

Conditions de réflexion	Facteur de structure
$h+k+l = 4n$	$F_{hkl} = 8f_X + 4f_Y + 4f_Z$
$h+k+l = 4n+1$	$F_{hkl} = 0$
$h+k+l = 4n+2$	$F_{hkl} = 8f_X - 4f_Y - 4f_Z$

$h+k+l = 4n+3$	$F_{hkl} = 0$
----------------	---------------

Tableau 30

Supposons maintenant que le désordre inclut uniquement les éléments X et Y, on se retrouve donc avec la structure DO₃. Notons cette fois, que l'élément X se situe sur deux réseaux ; il y a donc deux fois plus de chances de trouver X sur les sites X et Y. Le facteur se réécrit alors :

$$F_{hkl} = \frac{1}{3}(2f_X + f_Y)[1 + e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}]$$

$$+ \frac{1}{3}(2f_X + f_Y)\left(e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)}\right)[e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}]$$

$$+ f_Z\left(e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)}\right)[1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}]$$

Équation 66

Et les conditions de réflexion s'écrivent :

Conditions de réflexion	Facteur de structure
$h+k+l = 4n$	$F_{hkl} = 8f_X + 4f_Y + 4f_Z$
$h+k+l = 4n+1$	$F_{hkl} = 4\left(f_Z - \frac{2}{3}f_X - \frac{1}{3}f_Y\right)e^{\frac{i\pi}{2}}$
$h+k+l = 4n+2$	$F_{hkl} = \frac{8}{3}f_X + \frac{4}{3}f_Y - 4f_Z$
$h+k+l = 4n+3$	$F_{hkl} = 4\left(f_Z - \frac{2}{3}f_X - \frac{1}{3}f_Y\right)e^{\frac{i\pi}{2}}$

Tableau 31

En gardant ce raisonnement, pour un désordre en X et Z, soit une phase B32a, le facteur de structure est :

$$F_{hkl} = \frac{1}{3}(2f_X + f_Z)[1 + e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}]$$

$$+ f_Y\left(e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)}\right)[e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}]$$

$$+ \frac{1}{3}(2f_X + f_Y)\left(e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)}\right)[1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}]$$

Équation 67

Et les conditions de réflexion :

Conditions de réflexion	Facteur de structure
$h+k+l = 4n$	$F_{hkl} = 8f_X + 4f_Y + 4f_Z$
$h+k+l = 4n+1$	$F_{hkl} = 4\left(\frac{2}{3}f_X + \frac{1}{3}f_Z - f_Y\right)e^{\frac{i\pi}{2}}$
$h+k+l = 4n+2$	$F_{hkl} = \frac{8}{3}f_X - 4f_Y + \frac{4}{3}f_Z$
$h+k+l = 4n+3$	$F_{hkl} = 4\left(\frac{2}{3}f_X + \frac{1}{3}f_Z - f_Y\right)e^{\frac{i\pi}{2}}$

Tableau 32

Passons maintenant au cas où l'on a un désordre total, ce qui correspond à la phase A2. On réécrit le facteur de structure de la manière suivante :

$$F_{hkl} = \frac{1}{4}(2f_X + f_Y + f_Z)[1 + e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}]\left(1 + e^{\frac{i\pi}{2}(h+k+l)}\right)$$

Équation 68

On a alors comme conditions de réflexion :

Conditions de réflexion	Facteur de structure
$h+k+l = 4n$	$F_{hkl} = 8f_X + 4f_Y + 4f_Z$
$h+k+l = 4n+1$	$F_{hkl} = 0$
$h+k+l = 4n+2$	$F_{hkl} = 0$
$h+k+l = 4n+3$	$F_{hkl} = 0$

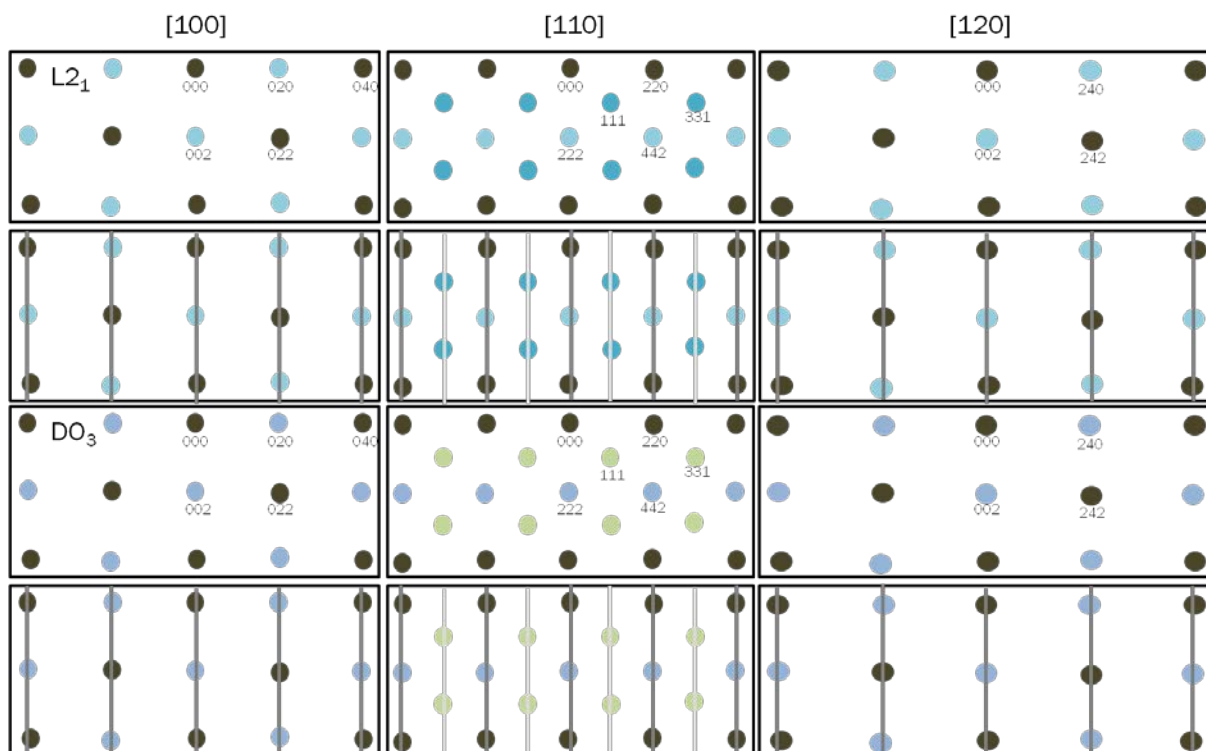
Tableau 33

Il ressort de ces calculs que quelle que soit la phase cristallographique, les pics $h + k + l = 4n$ ont la même intensité et sont toujours visibles. Ce qui différencie les différentes structures est donné par les autres familles de pics. Ainsi l'observation unique des pics $h + k + l = 4n$ est caractéristique de la phase A2, la présence des pics $h + k + l = 4n$ et $h + k + l = 4n + 2$ et l'extinction des pics $h + k + l = 4n + 1$ et $h + k + l = 4n + 3$ est propre à la structure B2. Les dernières phases montrent toutes les familles de pics et la distinction se fait sur l'intensité diffractée.

1.2 DIFFRACTOGRAMMES THÉORIQUES

1.2.1 RHEED

Des calculs de facteurs de structure, nous pouvons déduire les clichés théoriques en diffraction d'électrons et en diffraction de rayons X. Les mailles étant cubiques, nous nous attarderons sur les directions [100], [110] et [120] (Figure 91).



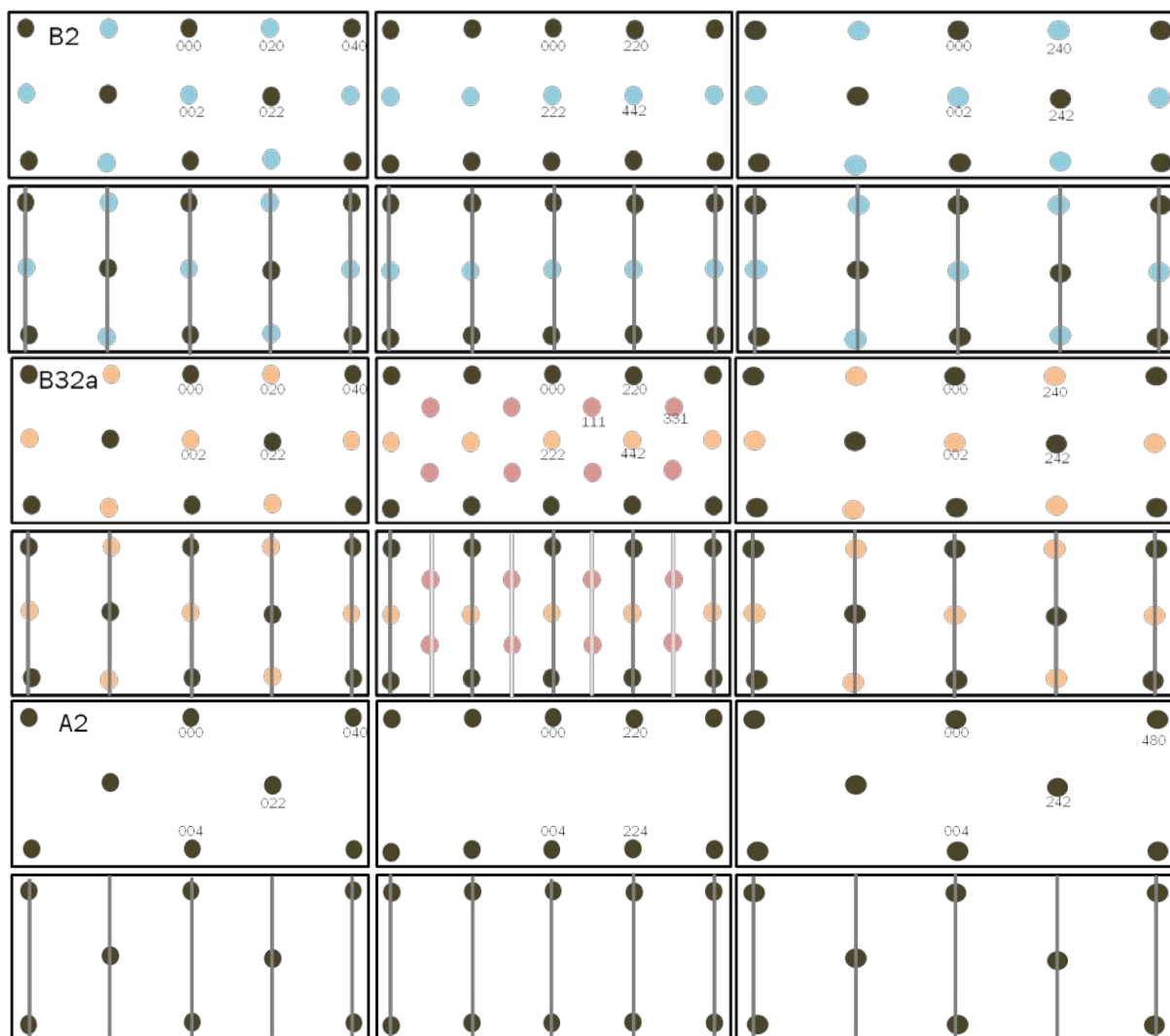


Figure 91 : RHEED théoriques pour les différentes structures dans les directions $[100]$ (à gauche), $[110]$ (au milieu), et $[120]$ (à droite) dans le cas d'une surface rugueuse (en haut) et dans le cas d'une surface lisse (en bas).

Les clichés RHEED montrent que des raies supplémentaires (raies en $\frac{1}{2}$) apparaissent pour les structures $L2_1$, DO_3 et $B32a$ qui sont dues à la présence des pics $h + k + l = 4n + 1$ et $h + k + l = 4n + 3$. L'intensité de ces raies en $\frac{1}{2}$ est fonction de la structure associée. En pratique, nous ne sommes pas capables d'en sortir les intensités de telle manière à ce que nous puissions différencier les phases. Nous ne pourrions qu'observer ou non ces raies. C'est pour cela que la diffraction de rayons X est utilisée.

1.2.2 DIFFRACTION DE RAYONS X

En pratique, dans notre laboratoire, les diffractogrammes obtenus sont fait selon la direction $[001]$. Si le composé s'épitaie bien, en appliquant la loi de Bragg, nous devrions observer que des pics de type $(00l)$ comme nous pouvons le voir sur la Figure 92.

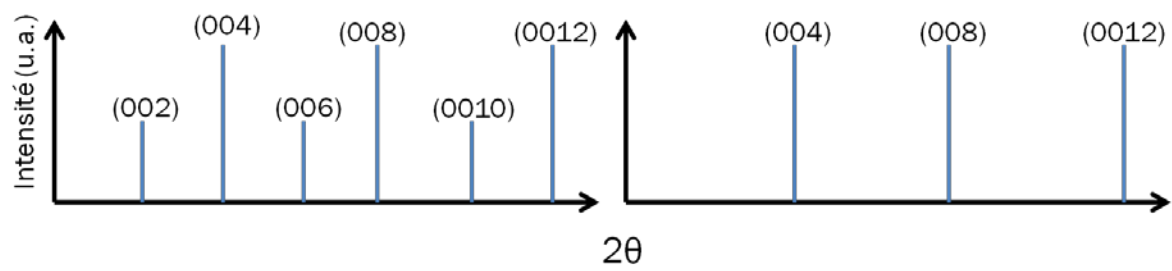


Figure 92: Diffractogramme théorique de X_2YZ selon la direction $[001]$ pour la structure $L2_1$, DO_3 , $B32a$ et $B2$ (à gauche) et pour la structure $A2$ (à droite).

2 RÉFLECTOMÉTRIE OU DIFFRACTION AUX PETITS ANGLES

Aux petits angles, toujours en configuration θ - 2θ , la diffraction des rayons X est basée sur la réflexion du faisceau incident qui apparaît en surface à tout angle contrairement aux grands angles. L'idée est de considérer les matériaux comme des milieux avec des indices optiques n différents où chaque interface est source de réflexion du rayonnement utilisé (Figure 93). On pose comme hypothèse que le matériau est homogène sur toute sa surface pour une profondeur donnée. Ainsi s'il y a des changements de densité ou de rugosité ceux-ci ne seront dépendants que de l'épaisseur de l'échantillon.

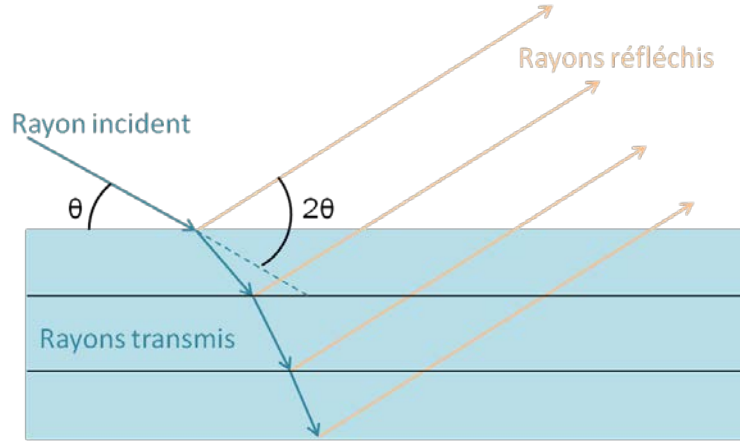


Figure 93 : Schéma représentant la diffraction d'une onde par les plans atomiques d'un matériau cristallin.

Les échantillons sont de ce fait vus comme des multicouches d'un matériau où la densité, l'épaisseur et/ou la rugosité sont variables. Nous pouvons donc modéliser l'indice optique d'une couche (Équation 69) par :

$$n = 1 - \delta = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} N r_e f \quad \text{Équation 69}$$

Où λ est la longueur d'onde ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), N est la densité atomique, r_e le rayon classique de l'électron, $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} = 2.810 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$, e la charge électrique élémentaire, m_e la masse de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide, c la célérité et f le facteur de diffusion atomique. Un faisceau de rayons X parallèles monochromatique est envoyé sur l'échantillon sous incidence rasante. On détecte le faisceau réfléchi spéculairement en changeant l'angle d'incidence. La première grosse variation d'intensité correspond au palier de réflexion totale. Les variations suivantes qui peuvent être multiples sont des franges de Kiessig (Figure 94).

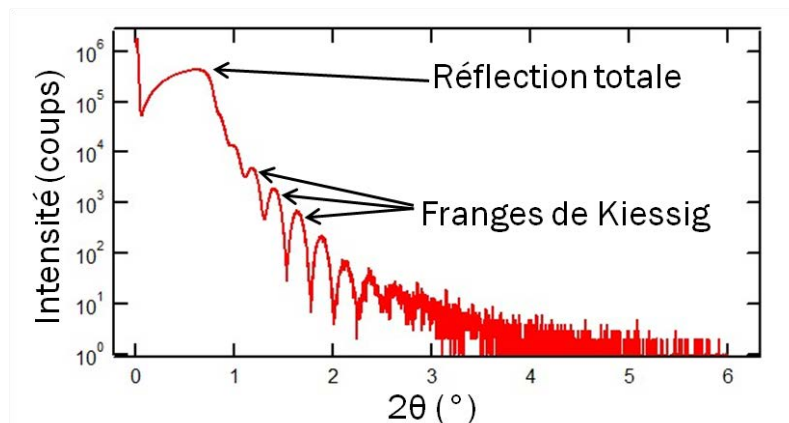


Figure 94: Courbe brute de réflectométrie de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$.

En sachant que $f = f_0 + f' + if''$ avec f' et f'' les parties réelles et imaginaires de la dispersion dans le milieu, l'indice optique se réécrit :

$$n = 1 + n' + in'' \quad \text{Équation 70}$$

Avec $n' = \frac{-\lambda^2 r_e (\rho + N f')}{2\pi}$ et $n'' = \frac{-\lambda^2 r_e N f''}{2\pi} = \frac{-\lambda \mu}{4\pi}$ où ρ est la densité électronique et μ le coefficient d'absorption linéaire. Les paramètres que nous pouvons déterminer sont donc :

- La densité électronique ρ : elle s'obtient à partir de l'angle critique θ_c correspondant à l'intensité de la réflexion totale divisée par deux :

$$\theta_c = \sqrt{-2n'} = \sqrt{-2 \frac{e^2}{mc^2} \frac{\lambda^2 N (Z + f')}{2\pi}} \quad \text{Équation 71}$$

Où Z est le nombre d'électrons (numéro atomique).

- L'épaisseur e :

$$e = \frac{\lambda}{2\Delta\theta} \quad \text{Équation 72}$$

Où $\Delta\theta$ est la période des interférences. Cette formule n'est valable que pour des angles d'incidence élevés ($\theta > 4\theta_c$)

La rugosité d'interface et de surface : en considérant que la rugosité atténue le coefficient de réflexion, la rugosité est vue comme un facteur d'atténuation du coefficient de réflexion. Il est similaire au facteur d'agitation thermique de Debye-Waller : $e^{-\left[\frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)\right]^2 \langle z^2 \rangle}$ où z est la profondeur (Figure 95). La dérivée de l'indice, $\frac{dn(z)}{dz}$, est supposée présenter un profil gaussien. La rugosité quadratique moyenne (rms) σ est alors définie par :

$$\sigma = \sqrt{\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2} \quad \text{Équation 73}$$

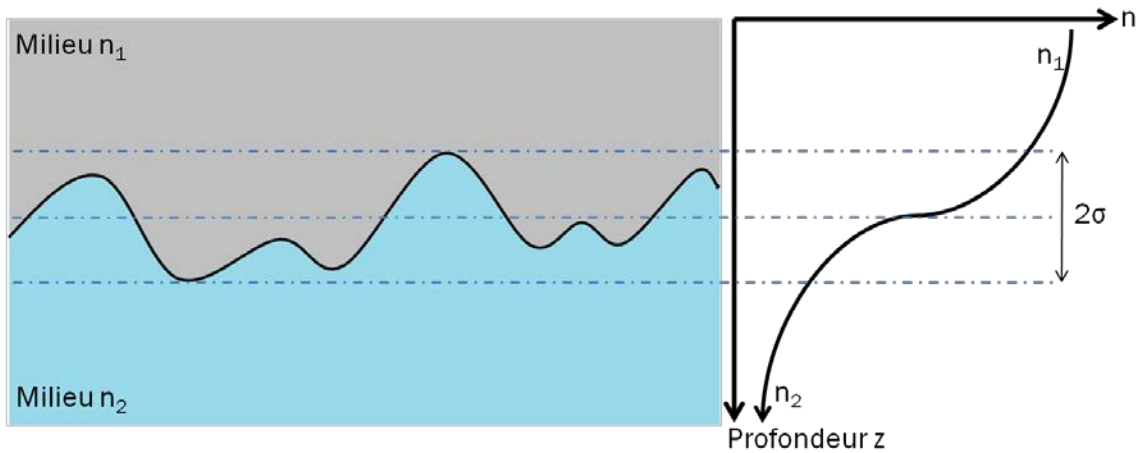


Figure 95: Schéma d'interface rugueuse et profil $n(z)$ correspondant.

Les expressions des épaisseurs et des densités électroniques permettent de retrouver facilement les valeurs à partir des courbes expérimentales. Cependant, pour plus de précision, et notamment pour évaluer la rugosité, il convient de faire des simulations.

3 DIFFRACTION ANOMALE

La diffraction anormale ou la diffraction résonante est une technique associant différents effets : diffusion, absorption et réfraction des rayons X. La diffusion résonante est due aux processus d'absorption entre le faisceau de rayons X et les atomes de l'échantillon. Cette interaction est dépendante des transitions électroniques et contient la sensibilité chimique et l'ordre à courte portée de l'absorption. La diffraction, quant à elle, contient la sensibilité de l'ordre à longue portée. Cette technique permet donc d'être exploitée dans différentes études cristallographiques telles que la détermination de la phase du facteur de structure par diffraction anormale à longueur d'onde multiples ou encore dans des techniques spectroscopiques telles que la diffraction anormale de structure fine.

Les applications de la diffraction anormale sont basées sur la contribution du facteur de diffusion atomique dans le facteur de structure des réflexions de Bragg. La variation du facteur de diffusion près d'un seuil d'un atome induit une variation dans l'intensité diffractée. Cette propriété amène à plusieurs applications [1] :

- i) Cela permet des expériences de diffraction avec une sélectivité chimique (méthode des contrastes)
- ii) Cela fournit une façon très efficace de résoudre la phase du facteur de structure pour des structures complexes telles que les molécules biologiques (méthode de diffraction anormale à longueur d'onde multiples (MAD))
- iii) Cela permet de réaliser de la spectroscopie avec une sélectivité sur les sites (méthode de diffraction anormale de structure fine (DAFS))
- iv) Cela permet d'utiliser l'anisotropie de la diffusion anormale pour extraire l'information sur la symétrie ou la distorsion des sites (méthode de la diffusion anormale de l'anisotropie (AAD))
- v) Cela amène à une amélioration de l'interaction magnétique des rayons X qui permet de sonder la structure électronique et les propriétés magnétiques (méthode la diffusion résonante magnétique des rayons X (XRMS))

Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode des contrastes. Nous avons associé la technique de diffraction aux grands angles que nous avons vue dans le sous-chapitre « Diffraction aux grands angles » en utilisant différentes longueurs d'onde d'excitation. Pour des informations plus complètes sur les autres méthodes citées ci-dessus, nous invitons le lecteur à se référer à [1].

La diffusion est le résultat de l'interaction du faisceau de rayons X avec les électrons de l'échantillon. Elle peut être déterminée pour toutes les particules grâce au facteur de diffusion atomique f qui est le rapport entre l'amplitude de l'onde diffusée par un atome et l'amplitude de l'onde diffusée par un électron libre. C'est un terme complexe qui s'écrit sous la forme $f = f_0 + f' + if''$ où f_0 est le facteur de Thompson, f' est un terme de diffusion et f'' un terme d'absorption.

Le facteur de Thompson est la partie réelle du facteur de diffusion atomique non résonante, c'est-à-dire que ce terme est indépendant de la fréquence ω ou de la longueur d'onde λ . Il correspond à la transformée de Fourier de la densité électronique ρ de l'atome. Il évolue inversement au vecteur de diffusion $\vec{Q}$ ($\|\vec{Q}\| = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$) ou de l'angle de Bragg 2θ : lorsque ces derniers augmentent le facteur de diffusion f_0 diminue. Dans l'approche non relativiste, ce terme est proportionnel au numéro atomique Z . Cependant, pour des atomes lourds une correction relativiste entre 0 et -2 électrons est nécessaire. De part la diffusion des couches électroniques extérieures, le facteur de Thompson décroît rapidement avec $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

La partie complexe du facteur de diffusion atomique ($f' + if''$), que nous appellerons facteur de diffusion résonant, est le terme sensible à l'absorption des rayons X par effet photoélectrique. C'est-à-dire que lorsqu'un faisceau de photons d'énergie $E = \hbar\omega$ (et $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ et c la célérité) proche de l'énergie d'un

seuil de l'atome interagit avec ce dernier, il peut y avoir absorption de ces photons. Cette partie complexe est donc dépendante de la nature chimique de l'atome diffuseur et devient importante près de ses seuils. Ces effets sont très importants pour pratiquement tous les atomes dans le cas des rayons X.

L'indice de réfraction est relié au facteur de diffusion atomique [1,2] :

$$n(\omega) = 1 - \frac{2\pi e^2}{m\omega^2} - \sum_i N_i f_i(\omega) \quad \text{Équation 74}$$

Ce dernier peut se réécrire sous la forme $a + ib$:

$$n(\omega) = 1 - \alpha + i\beta \quad \text{Équation 75}$$

Où α et β varient en fonction de la fréquence ω (ou de la longueur d'onde λ) et sont donc proportionnels aux parties réelle et complexe du facteur de diffusion atomique. L'onde électromagnétique s'écrit alors :

$$E = E_0 e^{i\omega(t - nr/c)} = E_0 e^{i\omega(t - (1-\alpha)r/c)} e^{-\beta\omega r/c} \quad \text{Equation 76}$$

Le terme β est donc proportionnel à l'absorption et plus précisément au coefficient linéaire d'absorption μ :

$$\beta = \frac{\mu c}{2\omega} \quad \text{Équation 77}$$

Et

$$\mu(\omega) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi e^2}{m\omega} \sum_i N_i f_i''(\omega) \quad \text{Équation 78}$$

Le terme d'absorption f'' est proportionnel à $\omega\mu(\omega)$ et le terme de diffusion f' est obtenu de la partie réelle de l'indice de réfraction $n(\omega)$. Les relations de Kramers-Krönig (Équation 79 et Équation 80) [1,2] relient les deux précédents termes. Nous n'avons donc besoin de déterminer expérimentalement que l'un des deux termes pour retrouver le second. En pratique, il est plus simple d'accéder au terme d'absorption f'' via le coefficient d'absorption linéaire obtenu des spectres de fluorescence et de remonter au terme de diffusion via l'Équation 79.

$$f'(\omega_0) = \frac{2}{\pi} P \left[\int_0^\infty \frac{\omega f''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \right] \quad \text{Équation 79}$$

$$f''(\omega_0) = \frac{-2}{\pi} P \left[\int_0^\infty \frac{\omega f'(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \right] \quad \text{Équation 80}$$

Contrairement au facteur de Thompson, le facteur de diffusion résonant ($f' + if''$) a pour principale origine les transitions électroniques de cœur (niveaux K, L, ...). Le rayon de ces couches étant plus petit que la longueur d'onde des photons incidents, ces termes ne varient que très peu avec l'angle de diffusion 2θ . A fortes valeurs de 2θ (donc à indices (hkl) élevés), c'est le facteur de diffusion résonant qui prédomine. De plus, f'' étant proportionnel à $E\mu$ et relié à f' par la relation de Kramers-Krönig (Équation 79), toute variation de l'énergie entraînera une variation similaire pour le terme de diffusion résonant. Ceci est un point important dans la méthode des contrastes puisque les couches K et L de pratiquement tous les éléments chimiques sont accessibles par rayonnement synchrotron. La sensibilité chimique du facteur de diffusion résonant permet près des seuils d'absorption d'observer un comportement spécifique à la nature chimique de l'échantillon et de sa structure [1] :

- i) La largeur minimale de la raie blanche est déterminée par la largeur naturelle du niveau de cœur vacant. Lors de la transition depuis un niveau de cœur profond vers des états inoccupés, certains atomes montrent un pic de résonance plus ou moins net dépendant de l'état chimique donné.
- ii) La position du seuil dans les spectres d'absorption de rayons X près d'un seuil (0 à 50 eV) (XANES) varie en fonction des états de valence de l'atome étudié. Ceci implique que le facteur de diffusion résonant est sensible à l'environnement géométrique de l'atome absorbant.
- iii) La sélectivité de l'environnement local implique que pour les sites de basse symétrie de l'atome absorbeur, le coefficient d'absorption linéaire et donc le facteur de diffusion résonant sont sensibles à la polarisation de la lumière.
- iv) Les photons sont sensibles aux densités d'aimantation. Près du seuil de l'atome absorbeur, la diffusion magnétique des rayons X est amplifiée du fait de la dépendance de la polarisation de la lumière étroitement liée à la diffusion de la charge électrique. La section efficace de diffusion reste cependant très faible par rapport à celle observée en diffusion de neutrons et les longueurs d'onde correspondant aux seuils d'absorption sont très grandes dans le cas des métaux 3D, et sont rarement compatibles avec des mesures de diffraction.
- v) Les oscillations apparaissant après le seuil (50 à 1000 eV) dans les spectres d'absorption (EXAFS) affectent le facteur de diffusion résonant et les intensités diffractées de la même façon que le point précédent.

4 RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE

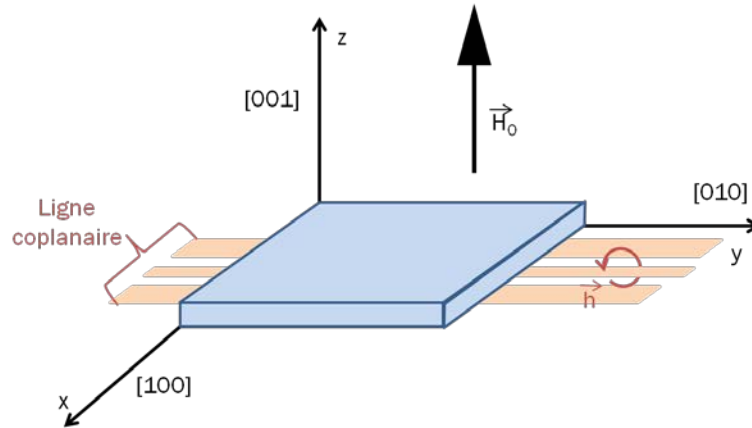


Figure 96 : Schéma du positionnement de l'échantillon dans le dispositif expérimental. $\vec{H}_0$ est le champ magnétique appliqué et $\vec{h}$ le champ hyperfréquence.

L'énergie totale E_{tot} de notre système correspond par la somme de l'énergie de Zeeman E_Z , de l'énergie démagnétisante $E_{démag}$, de l'anisotropie magnétocristalline E_{MC} et de l'énergie d'échange $E_{échange}$.

Dans le cadre de notre expérience, le champ extérieur H_0 est appliqué perpendiculairement au plan de la couche, on a alors :

$$E_Z = -\mu_0 H_0 M_Z \quad \text{Équation 81}$$

Nous sommes dans le cas d'une couche mince, ce qui donne :

$$E_{démag} = \frac{1}{2} \mu_0 M_z^2 \quad \text{Équation 82}$$

Comme l'aimantation est considérée comme uniforme dans le mode fondamental :

$$E_{échange} = 0. \quad \text{Équation 83}$$

Les mesures magnéto-optiques à effet Kerr (PMOKE) [3] sur nos échantillons ont montré que l'anisotropie magnétocristalline peut être considérée comme nulle (ordre du mT), on a alors :

$$E_{MC} \cong 0 \quad \text{Équation 84}$$

L'énergie totale s'écrit alors de la manière suivante :

$$E_{tot} = \mu_0 M_S \cos \theta \left(-H + \frac{1}{2} M_S \cos \theta \right) \quad \text{Équation 85}$$

En passant en coordonnées sphériques, les conditions d'équilibre donnent :

Équation 86

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial \theta} = 0 \quad \text{Équation 87}$$

Or :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_{tot}}{\partial \theta} &= -\mu_0 M_S \sin \theta \left(\frac{1}{2} M_S \cos \theta - H_0 \right) + \mu_0 M_S \cos \theta \left(-\frac{1}{2} M_S \sin \theta \right) \\
&= -\mu_0 M_S \sin \theta \left(\frac{1}{2} M_S \cos \theta + \frac{1}{2} M_S \cos \theta - H_0 \right) \\
&= -\mu_0 M_S \sin \theta (M_S \cos \theta - H_0)
\end{aligned}$$

Équation 88

D'où :

$$\begin{aligned}
&\Leftrightarrow -\mu_0 M_S \sin \theta (M_S \cos \theta - H_0) = 0 \\
&\Leftrightarrow \sin \theta = 0 \text{ ou } M_S \cos \theta - H_0 = 0
\end{aligned}$$

Équation 89

Si $\sin \theta = 0$ donc $M_x = 0, M_y = 0$ et $M_z = \pm M_S$, soit $\vec{M}$ est aligné avec $\vec{H}_0$.

Si $M_S \cos \theta - H_0 = 0 \Leftrightarrow M_S \cos \theta = H_0 \Leftrightarrow \cos \theta = \frac{H_0}{M_S}$, or $\cos \theta \leq \pm 1$ donc $H_0 < M_S$ car $H_0 = M_S$ revient au premier cas.

Les variations sont données par la dérivée seconde de l'énergie totale :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \theta^2} &= -\mu_0 M_S \cos \theta (M_S \cos \theta - H_0) = -\mu_0 M_S \sin \theta (M_S \sin \theta) \\
&= -\mu_0 M_S (\sin^2 \theta M_S + M_S \cos^2 \theta - H_0 \cos \theta) \\
&= -\mu_0 M_S [M_S (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) - H_0 \cos \theta]
\end{aligned}$$

Équation 90

Cherchons les solutions stables :

Dans le premier cas, $\theta = 0$:

$$\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \theta^2} = -\mu_0 M_S (M_S - H_0)$$

Équation 91

Soit

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \theta^2} &> 0 \Leftrightarrow -\mu_0 M_S (M_S - H_0) > 0 \\
&\Leftrightarrow \mu_0 M_S (M_S - H_0) < 0 \\
&\Leftrightarrow M_S - H_0 < 0 \\
&\Leftrightarrow M_S < H_0
\end{aligned}$$

Équation 92

Dans le second cas, $\cos \theta = \frac{H_0}{M_S}$:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \theta^2} &= -\mu_0 M_S \left[M_S \frac{H_0^2}{M_S^2} - M_S (1 - \cos^2 \theta) - \frac{H_0^2}{M_S} \right] &= \mu_0 (M_S^2 - H_0^2) \\
&= -\mu_0 M_S \left[\frac{H_0^2}{M_S} - M_S \left(1 - \frac{H_0^2}{M_S^2} \right) - \frac{H_0^2}{M_S} \right] \\
&= -\mu_0 M_S \left(1 - \frac{H_0^2}{M_S^2} \right)
\end{aligned}$$

Équation 93

Soit :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \theta^2} > 0 &\Leftrightarrow \mu_0(M_S^2 - H_0^2) > 0 \\
 &\Leftrightarrow M_S^2 - H_0^2 > 0 \\
 &\Leftrightarrow M_S^2 > H_0^2 \\
 &\Leftrightarrow M_S > H_0
 \end{aligned}$$

Équation 94

Ce qui donne :

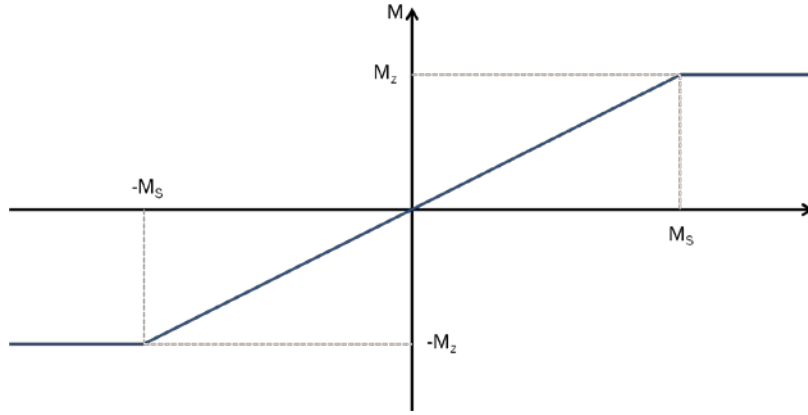


Figure 97 :

Dans notre cas, nous avons travaillé à $H \geq M_S$ donc à l'équilibre, $\vec{M}_{eq} = M_S \vec{e}_z$

4.1.1.1 CAS DE LA DYNAMIQUE

L'aimantation est régit par l'équation LLG :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma_0 \vec{M} \times \vec{H}_{eff} + \frac{\alpha}{M_S} \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt}$$

Équation 95

$$\text{Avec } \vec{H}_{eff} = -\frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla}_{\vec{M}} E_{tot} \text{ soit } \vec{H}_{eff} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -M_z + H_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} h_x \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

D'où

$$\begin{aligned}
 \frac{d\vec{M}}{dt} &= -\gamma_0 \begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} h_x \\ 0 \\ H_0 - M_z \end{bmatrix} + \frac{\alpha}{M_S} \begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix} \times \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix} \\
 \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = -\gamma_0 M_y (H_0 - M_z) + \frac{\alpha}{M_S} \left(M_y \frac{dM_z}{dt} - M_z \frac{dM_y}{dt} \right) \\ \frac{dM_y}{dt} = -\gamma_0 [M_z h_x - M_x (H_0 - M_z)] + \frac{\alpha}{M_S} \left(M_z \frac{dM_x}{dt} - M_x \frac{dM_z}{dt} \right) \\ \frac{dM_z}{dt} = -\gamma_0 M_y h_x + \frac{\alpha}{M_S} \left(M_x \frac{dM_z}{dt} - M_y \frac{dM_x}{dt} \right) \end{cases}
 \end{aligned}$$

Équation 96

Or $M_z \cong M_S \gg M_x, M_y$ donc $\frac{dM_z}{dt} \ll \frac{dM_x}{dt}, \frac{dM_y}{dt}$, ce qui nous permet de linéariser :

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = -\gamma_0 M_y (H_0 - M_z) - \frac{\alpha}{M_S} M_z \frac{dM_y}{dt} \\ \frac{dM_y}{dt} = -\gamma_0 [M_S h_x - M_x (H_0 - M_z)] + \frac{\alpha}{M_S} M_z \frac{dM_x}{dt} \\ \quad = -\gamma_0 M_S h_x + \gamma_0 M_x (H_0 - M_S) \alpha \frac{dM_x}{dt} \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \frac{dM_x}{dt} + \alpha \frac{dM_y}{dt} + \gamma_0 M_y (H_0 - M_S) = 0 \\ \alpha \frac{dM_x}{dt} - \frac{dM_y}{dt} + \gamma_0 M_x (H_0 - M_S) = \gamma_0 M_S h_x \end{cases} \quad \text{Équation 97}$$

Soit $\vec{M} = \vec{M}_x \vec{e}_x + \vec{M}_y \vec{e}_y$, en passant sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \alpha & -1 \\ 1 & \alpha \end{bmatrix} \frac{d\vec{M}}{dt} + \gamma_0 (H_0 - M_S) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \vec{M} = \gamma_0 M_S \begin{bmatrix} h_x \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{Équation 98}$$

Avec $\vec{h} = \begin{bmatrix} h_x \\ 0 \end{bmatrix}$, on peut écrire $h_x(t) = h_x \cos(\omega t)$ puisqu'il s'agit d'une onde se propageant, on a alors :

$$\Leftrightarrow h_x(t) = h_x e^{-i\omega t} \quad \text{Équation 99}$$

Ce qui implique que $\vec{M}(t) = \vec{M} e^{-i\omega t + \varphi(\omega)}$ et $\varphi(\omega)$ la phase dépendant de la pulsation ω .

$$\begin{aligned} & \left(\begin{bmatrix} \alpha & -1 \\ 1 & \alpha \end{bmatrix} i\omega + \gamma_0 (H_0 - M_S) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right) \vec{M} = \gamma_0 M_S \vec{h} \\ \Leftrightarrow & \begin{bmatrix} \alpha i\omega + \gamma_0 (H_0 - M_S) & -i\omega \\ i\omega & \alpha i\omega + \gamma_0 (H_0 - M_S) \end{bmatrix} \vec{M} = \gamma_0 M_S \vec{h} \end{aligned} \quad \text{Équation 100}$$

Or $\vec{M} = \underline{\chi} \vec{h}$ et $\underline{\chi}$ est la susceptibilité :

$$\begin{aligned} \det \underline{\chi} &= \gamma_0^2 (H_0 - M_S)^2 - \alpha^2 \omega^2 + 2\alpha i\omega \gamma_0 (H_0 - M_S) - \omega^2 \\ &= \gamma_0^2 (H_0 - M_S)^2 - \omega^2 (1 + \alpha^2) + 2\alpha i\omega \gamma_0 (H_0 - M_S) \\ &\cong \omega_0^2 - \omega^2 2\alpha i\omega \gamma_0 (H_0 - M_S) + i\Delta\omega \end{aligned} \quad \text{Équation 101}$$

Avec $\omega_0 = \gamma_0 H_0$ et $\Delta = 2\alpha\omega_0$.

$$\Leftrightarrow \begin{bmatrix} M_x \\ M_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_x \\ h_y \end{bmatrix} \quad \text{Équation 102}$$

Dans le cas de notre expérience, les échantillons sont des couches minces et le champ magnétique continu est appliqué perpendiculairement au plan des couches. De plus, le champ excitateur $\vec{h}_{RF}(\omega)$ est seulement selon la direction $\vec{x}$. Dans ce cas là, le coefficient dominant est le coefficient χ_{xx} . Il faut maintenant remarquer que ces coefficients sont complexes :

$$\chi_{xx}(\omega) = \chi'_{xx}(\omega) + i\chi''_{xx}(\omega) \quad \text{Équation 103}$$

La susceptibilité a alors pour expression :

$$\left\{ \begin{array}{l} a) \quad \chi'_{xx}(\omega) \approx \frac{\gamma_0 M_S (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Delta^2} \\ b) \quad \chi''_{xx}(\omega) \approx -\frac{\gamma_0 M_S \alpha \omega (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Delta^2} \end{array} \right.$$

Équation 104

5 RÉFÉRENCES

- [1] J.-L. Hodeau, V. Favre-Nicolin, S. Bos, H. Renevier, E. Lorenzo, and J.-F. Berar, *Chem. Rev.* **101**, 1843 (2001).
- [2] V. Favre-Nicolin, in (Hercules, 2013).
- [3] A. Mannan, *Growth And Study Of Magnetostrictive FeSiBC Thin Films For Device Applications*, University of Sheffield, 1999.

RÉSUMÉ

Le transfert de spin est un moyen de retourner l'aimantation d'une couche dans une jonction tunnel magnétique. Le courant nécessaire à cette tâche dépend des matériaux et dans le contexte actuel consommer moins est devenu un enjeu important. Une solution consiste à utiliser des matériaux ayant une forte polarisation en spin et un faible amortissement magnétique. Ces matériaux sont appelés demi-métaux ferromagnétiques. Du fait de l'existence d'un gap de spin chez les spins minoritaires au niveau de Fermi, ces composés possèdent une polarisation en spin de 100% et un faible amortissement magnétique. En théorie, certains Heusler, tels que $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ et Co_2MnSi , possèdent ces propriétés s'ils cristallisent dans la bonne phase cristallographique. En pratique, des mesures indirectes semblent confirmer ce comportement mais pourtant aucune preuve directe de cette demi-métallicité n'a été observée jusqu'à présent. C'est dans ce cadre que cette thèse s'inscrit. Après avoir déterminé les conditions de croissance de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$, à l'aide d'une série de mesure et notamment à l'aide de la diffraction anormale, nous avons déterminé l'ordre chimique complet de cet alliage qui est bien celui recherché. Les mesures des propriétés magnétiques donnent des résultats en accord avec la théorie. Mais l'utilisation de ce composé dans des jonctions tunnel magnétiques montre une faible magnétorésistance tunnel. La spectroscopie de photoémission résolue en spin nous a permis d'expliquer ces résultats. Dans le même esprit, nous nous sommes tournés vers le Co_2MnSi , un composé qui semble plus prometteur où le gap de spin et de faibles valeurs d'amortissement magnétiques ont été mesurés.

Mots-clés : Spin, Alliages d'Heusler, Demi-métal ferromagnétique, Synchrotron, Epitaxie par jets moléculaires, Photoémission

ABSTRACT

Spin transfer is one way of switching the magnetization of a layer in a magnetic tunnel junction. The current needed at this task depends on the materials and in the current context, consume less became an important issue. Materials with a high spin polarization and a low magnetic damping are one solution of this problem. They are called half metal ferromagnets. Because of the existence of a pseudo-gap in the minority spin channel at the Fermi energy, these compounds show a 100% spin polarization and an extremely low magnetic damping. In theory, some Heusler, such as $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$ and Co_2MnSi , possess these properties if they crystallize in the good crystallographic phase. In practice, there is strong indication of this behavior by mean of indirect techniques. However, no direct evidence of this pseudo-gap has been observed. It is in this context that this thesis is. After having determined growth conditions of $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ge}$, by mean of several techniques and especially by anomalous diffraction, we determined the complete chemical order which is the one we were looking for. Magnetic properties measurements show results in agreement with the theory. But the use of this compound in magnetic tunnel junctions shows low tunnel magnetoresistance. Spin resolved photoemission spectroscopy measurements explain very well these results. In the same spirit, we started to study Co_2MnSi which seems more promising as this pseudo-gap and low magnetic damping have been observed.

Keywords : Spin, Heusler alloys, Half-metal magnet, Synchrotron, Molecular beam epitaxy, Photoemission