



Mesures locales de nanosystèmes magnétiques : structure et magnétisme

Bénédicte Warot-Fonrose

► To cite this version:

Bénédicte Warot-Fonrose. Mesures locales de nanosystèmes magnétiques : structure et magnétisme. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Toulouse (Paul Sabatier), 2010. tel-01707917

HAL Id: tel-01707917

<https://hal.science/tel-01707917>

Submitted on 13 Feb 2018

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

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



Université Paul Sabatier - Toulouse III
Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales

Titres et travaux pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches

Bénédicte Warot-Fonrose

**«Mesures locales de nanosystèmes magnétiques :
structure et magnétisme»**

Soutenance publique le 17 décembre 2010 devant le jury :

Stefania Pizzini	Rapporteur	Directrice de Recherche CNRS, Institut Néel, Grenoble
Christian Colliex	Rapporteur	Directeur de Recherche CNRS, LPS, Orsay
Hugues Dreyssé	Rapporteur	Professeur, Université de Strasbourg
Martine Soyer	Examinatrice	Ingénieur CEA, LSI, Palaiseau
Amanda Petford-Long	Examinatrice	Professeur, Argonne Labs, Argonne
Virginie Serin	Examinatrice	Professeur, Université de Toulouse
Etienne Snoeck	Directeur de recherches	Directeur de Recherche CNRS, CEMES, Toulouse

Ecole Doctorale Sciences de la Matière



Table des matières

CURRICULUM VITAE	2
INTRODUCTION	5
TRAVAUX.....	7
I. <i>Nouveaux oxydes pour l'électronique de spin.....</i>	<i>7</i>
A. Matériaux multiferroïques	7
B. Couches de CoFe_2O_4	10
C. Couches minces de FeTiO_3	11
II. <i>Propriétés magnétiques locales</i>	<i>14</i>
A. Calculs de structures électroniques.....	14
B. L_{23} sur le cobalt/chrome	17
C. Mesure du signal dichroïque dans un microscope électronique en transmission	18
Bibliographie	33
PROJET	34
I. <i>Nouveaux matériaux pour l'électronique de spin</i>	<i>34</i>
A. Un demi-métal : l'alliage d'Heusler	34
B. Un oxyde magnétique : la ferrite de cobalt.....	35
C. Matériaux organiques	37
II. <i>Microscopies avancées pour les matériaux magnétiques.....</i>	<i>39</i>
A. Expériences sous champ magnétique ou électrique	39
B. Autour de l'EMCD	41
C. STEM-HAADF	45
Bibliographie	50
LISTE DE LA PRODUCTION SCIENTIFIQUE.....	52
<i>Publications avec comité de lecture.....</i>	<i>52</i>
<i>Proceedings avec comité de lecture.....</i>	<i>54</i>
<i>Séminaires, Cours et Conférences invitées.....</i>	<i>57</i>
<i>Communications dans des congrès - colloques - workshops</i>	<i>58</i>
<i>Autres communications à des congrès - colloques - workshops</i>	<i>60</i>
ARTICLES	69

CURRICULUM VITAE

Bénédicte Warot-Fonrose

née le 15/11/1974, 2 enfants (nés en 2004 et 2007)

CEMES-CNRS

Groupe nanomatériaux

29 rue Jeanne Marvig

31055 Toulouse

Depuis Octobre 2004

Chargée de recherches affectée au CEMES - UPR 8011

Promotion CR1 en octobre 2008

Activités de recherche

23 publications dans des revues à comité de lecture, 31 proceedings de conférences avec comités de lecture

11 séminaires, cours et conférences invitées, 24 communications (participation à 72 autres)

Activités d'enseignement, de formation et de diffusion de la culture scientifique

• Thèses

Participation à l'encadrement de la thèse de Cécile Garcia (sept 2003 - sept 2006) : « Synthèse de nanoparticules par voie électrochimique » - soutenue le 26 octobre 2006

Co-encadrement de la thèse de Rémi Arras avec Lionel Calmels (sept 2007 - sept 2010) : « Structures électroniques des couches minces et d'interfaces d'oxydes magnétiques : application à l'étude des jonctions tunnel magnétiques $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ » - Soutenue le jeudi 9 septembre 2010.

Co-encadrement de la thèse de Patricia de Coux avec F.Sanchez (ICMAB) (sept 2009 - sept 2012) : « Croissance d'oxydes magnétiques sur substrats silicium »

• Stages de master 1 et master 2

Encadrement de R. Arras en master 2 Nanosciences, Nanocomposants, Nanomesures : « Structure électronique et spectres de pertes d'énergie d'électrons d'oxydes magnétiques d'intérêt technologique » - février-juin 2007

Encadrement de C. Justine en master 1 physique fondamentale : « Quantification chimique d'oxydes magnétiques par EELS : influence des conditions expérimentales » - avril-juin 2008

Encadrement de F. Schmidt en master 1 physique fondamentale : « Etude par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) de matériaux semi-conducteurs et d'oxydes » - avril-juin 2009

• Enseignement

Tous les enseignements universitaires ont eu lieu à l'université Paul Sabatier (Toulouse III)

2*10h en Master 2 recherche Physique de la matière : cours de nanomagnétisme (années 2008-2009 et 2009-2010)

3h en licence 1 (électrostatique et électromagnétisme) : remplacement ponctuel de collègues

2*2h en master 1 Physique de la matière : conférences sur le magnétisme et sur la microscopie en science des matériaux

Cours de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons dans le cadre de la formation permanente du CNRS (2h de cours et 2h de TP)

- **Organisation de conférences**

10èmes journées de la matière condensée (28 Août - 1^{er} Septembre 2007) : responsable de l'édition du livre des résumés

Colloque Louis Néel (La grande motte - 1-3 octobre 2008) : Responsable de l'organisation (édition du recueil des résumés, site web et logistique)

Réunion nano du GdR DFT++ (décembre 2008) : responsable du site web (www.dftnano.cemes.fr)

- **Organisation de workshop**

Structural Characterisation and Simulation (23 -25 Septembre 2006) : responsable des travaux pratiques et du site web (<http://www.cemes.fr/SCS2006/>)

- **Ouvertures grand public**

Participation à « Science en fête » en Octobre 2007

Participation à « Science en fête » en Novembre 2009

Participation à l'école nano en avril 2010 : animation d'un atelier nanomagnétisme avec C.Gatel et E.Snoeck (pour des élèves de terminale S option nano du lycée St Sernin de Toulouse)

Activités administratives au sein du laboratoire

Membre de l'Observatoire des Micro et NanoTechnologies nanoconstruction depuis juin 2010

Membre du comité scientifique du colloque Louis Néel depuis avril 2010

Membre du CHS du CEMES depuis 2005

Représentante du groupe nMat au sein de la commission web

Représentante du groupe nMat à la commission animation scientifique proposée par A.Claverie (chargée d'organiser des séminaires scientifiques réguliers)

Septembre 2003 - Août 2004

ATER à l'Université Paul Sabatier (Toulouse III) – Recherche au Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES)

Mesure locale du moment magnétique de couches minces ferromagnétiques par EELS

Le spectre de pertes d'énergie des électrons est caractéristique des transitions électroniques pour les éléments sondés. Pour le fer et le cobalt, il est possible de quantifier localement les moments magnétiques en utilisant la spectroscopie EELS. L'utilisation de cette technique nécessite non seulement des développements expérimentaux mais aussi des développements théoriques visant à identifier les contributions respectives de la structure, du champ cristallin, de la composition chimique et des modifications du moment magnétique local sur l'évolution du rapport L3/L2.

Enseignement : TP d'électronique en M1 et TD d'électromagnétisme en L2 (96h éq. TD)

Octobre 2001- Août 2003

Stage post-doctoral dans le département des matériaux de l'Université d'Oxford (Grande-Bretagne) dans l'équipe du Pr. A. Petford-Long.

Caractérisation de jonctions tunnel magnétiques par microscopie électronique

Des jonctions tunnel magnétiques élaborées par Hewlett-Packard ont été étudiées en microscopie de Lorentz. Cette technique d'observation développée dans un microscope électronique en transmission (MET) permet l'étude du renversement de l'aimantation par le suivi des domaines magnétiques. L'analyse des contrastes par traitement d'images permet de quantifier la direction et l'amplitude de l'aimantation. Le but de mon étude était de comprendre l'importance des effets de forme et de taille sur le retournement. La microstructure et la composition chimique étaient également analysées par microscopie électronique (haute résolution et cartographie chimique) pour comprendre l'influence des propriétés structurales sur les propriétés magnétiques.

Septembre 1998 - Septembre 2001

Préparation d'un doctorat sous la direction de M.-J. Casanove et E. Snoeck - Soutenu le 26 Juin 2001 à Toulouse (CEMES) - Mention très honorable avec les félicitations du jury

Elaboration et croissance de bicouches Co/NiO épitaxiées sur MgO(001), (110) et (111)

Influence de l'orientation du substrat sur la microstructure - Relation structure-magnétisme

Les systèmes ferromagnétiques(F)/antiferromagnétiques(AF) présentent un couplage magnétique lié, entre autres, aux propriétés de l'interface métal/oxyde. La croissance de bicouches cobalt (F)/oxyde de nickel (AF) épitaxiées sur MgO a été étudiée dans le but de maîtriser les interfaces et l'influence de l'orientation du substrat sur la morphologie des couches. Nous avons étudié des bicouches élaborées par pulvérisation cathodique sur MgO(001), (110) et (111). Les observations menées en diffraction de surface (RHEED), en microscopie (AFM et électronique), en réflectivité et diffraction des rayons X ont permis de caractériser la croissance. Nous avons observé une croissance épitaxiale de NiO sur MgO quelle que soit l'orientation étudiée et des morphologies de surface originales. Les études sur la couche de cobalt soulignent l'influence de la température de dépôt et de la symétrie du substrat sur la structure de la couche. Les mesures magnétiques montrent elles aussi l'importance de la symétrie du substrat et de la morphologie des couches.

1998-2001 Monitrice à l'Université Paul Sabatier (Toulouse III) (96h équivalent TD par an) – enseignement en DEUG et à l'IUT de Génie civil (TP d'électrocinétique, d'optique et d'électricité pour le bâtiment)

Juin 1998

DEA de Physique de la Matière (Université Paul Sabatier - Toulouse III, major de promotion, mention Très Bien)

Stage au CEMES sous la direction d'E. Snoeck

Titre : Analyse quantitative d'images haute résolution, application à l'étude d'îlots libres d'InAs sur InP et d'inclusions d'InAs dans InP

Juin 1997

Diplôme d'ingénieur Génie Physique de l'INSA (Institut National des Sciences Appliquées) de Rennes

INTRODUCTION

Les renvois italiques entre parenthèses renvoient à la production scientifique globale jointe.

Au cours de ma carrière scientifique, je me suis intéressée aux nanosystèmes magnétiques grâce à un outil aux multiples configurations connues ou à développer : le microscope électronique en transmission.

De l'imagerie...

À la suite de mon stage de fin d'études d'école d'ingénieurs réalisé au CEMES, j'ai choisi de m'orienter vers une carrière en recherche en suivant le DEA de Physique de la matière à l'Université Paul Sabatier de Toulouse. J'ai obtenu une bourse ministérielle pour débiter une thèse en octobre 1998 sous la direction de M.J. Casanove et E.Snoeck. L'équipe que j'ai intégrée s'attachait à l'étude par microscopie électronique de systèmes de basse dimensionnalité et s'orientait vers l'élaboration de ces systèmes grâce à l'acquisition d'un bâti de pulvérisation cathodique. Durant ma thèse, j'ai élaboré les couches minces d'oxyde de nickel et de cobalt sur ce bâti. J'ai étudié la croissance des couches et corrélé les propriétés structurales et magnétiques de ces objets. En juin 2001, j'ai soutenu ma thèse intitulée : « Elaboration et croissance de bicouches Co/NiO épitaxiées sur MgO(001), (110) et (111) - Influence de l'orientation du substrat sur la microstructure - Relation structure-magnétisme »

Aux propriétés magnétiques locales...

La mesure de propriétés magnétiques à l'échelle locale nécessitait que j'acquière une expérience complémentaire. J'ai choisi d'intégrer en stage post-doctoral l'équipe magnétisme du département des matériaux de l'université d'Oxford, dirigée par Amanda Petford-Long. Une thématique de l'équipe concernait l'utilisation du microscope électronique en transmission pour mesurer des propriétés magnétiques locales notamment en mode Lorentz. Ce mode d'imagerie permet de visualiser les parois de domaines magnétiques et les domaines à la rémanence et sous l'application d'un champ

extérieur, grâce à un porte-objet dédié. J'ai utilisé cette technique sur des jonctions tunnel magnétiques élaborées et structurées par le laboratoire de Hewlett-Packard à Palo Alto. L'utilisation de cette méthode de mesure locale de propriétés magnétiques a nécessité le développement de l'analyse quantitative de cartographie des aimantations.

Pour comprendre le lien entre la structure des couches et leur comportement magnétique, j'ai également dû acquérir des compétences en spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS).

À la spectroscopie...

Les études en EELS m'ont permis d'apporter des réponses à l'organisation chimique locale. Cette technique a cependant un potentiel beaucoup plus large, notamment pour la mesure de propriétés physiques. En poste ATER à l'université Paul Sabatier, je me suis intéressée à la mesure de moments magnétiques par EELS en utilisant la méthode du rapport L_3/L_2 . Cette approche m'a orientée vers d'autres possibilités d'utilisation de la spectroscopie EELS pour la mesure de propriétés magnétiques locales comme l'EMCD (energy-loss magnetic chiral dichroism).

...pour le magnétisme

Mon projet de recherche présenté au CNRS proposait le développement de l'EMCD dans une configuration expérimentale particulière. Recrutée en octobre 2004, je développe, entre autres, ce projet.

Mon activité de recherche s'inscrit dans le groupe nanomatériaux du CEMES. Ce groupe, dirigé par Alain Claverie puis Martin Hÿtch, a su rassembler les chercheurs du laboratoire intéressés par la fabrication de nouveaux matériaux de dimension nanométriques compatibles avec des technologies existantes ou émergentes. Il s'agit d'étudier des matériaux

depuis leur synthèse jusqu'à leur propriété finale. Dans ce cadre, la thématique nanomatériaux magnétiques, animée par Etienne Snoeck, est axée sur l'étude de nanostructures pour relier la structure et la chimie locales aux propriétés magnétiques.

Mon activité s'insère dans cette thématique et je m'intéresse aux propriétés magnétiques locales des matériaux magnétiques de la série 3d (Fe, Ni, Co) sous forme métallique ou oxyde. Plus particulièrement je m'attache à étudier les modifications de propriétés magnétiques induites par les brisures de symétrie (surface, interface, contraintes...) dans des couches minces et des nanoparticules.

Mon outil principal d'analyse pour ce travail reste le microscope électronique en transmission (TEM) que j'utilise en imagerie (conventionnelle, haute résolution (HRTEM)) pour la structure cristallographique et en spectroscopie de pertes d'énergie (EELS) pour la chimie locale.

Mes connaissances en spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons m'amènent à collaborer ponctuellement avec des membres du laboratoire et j'ai participé activement au travail de thèse de Cécile Garcia sur les nanoparticules NiCo [P11, PrC16, AC21, AC64]. J'ai également initié une collaboration avec l'équipe de Guillaume Viau au LPCNO pour étudier l'organisation chimique locale de particules de silicium et de particules bimétalliques ou oxyde/métal [P21].

L'utilisation efficace des données EELS expérimentales nécessite la comparaison à des données de référence. L'utilisation de banques de données actualisées et validées est indispensable et je travaille à l'actualisation et la vérification des spectres intégrés dans la base EELSdb (<http://www.cemes.fr/~eelsdb/>) hébergée au CEMES et supervisée par Virginie Serin [AC43, AC45, AC54].

Le CEMES est notamment reconnu pour ses compétences en microscopie à travers deux réseaux auxquels je participe : le réseau européen ESTEEM et la plate-forme de microscopie nationale, METSA. Je participe au réseau ESTEEM en prenant en charge des études ponctuelles proposées par des chercheurs étrangers en lien avec mes intérêts scientifiques (multiferroïques, particules MnFeO₄...). J'ai la même activité dans la plate-forme METSA pour répondre à des demandes de collègues français. J'appartiens également au TALEM (Transpyrenean Associated Laboratory for Electron Microscopy), laboratoire européen associé avec l'Institut des Nanosciences de l'Aragon (INA) à Saragosse. Sur le thème des nanomatériaux magnétiques, l'idée est de mettre en commun les compétences des deux laboratoires dans les domaines des techniques de microscopie avancée, de préparation des échantillons et des mesures de propriétés magnétiques. Un exemple de cette récente collaboration sera illustré dans la partie projet STEM-HAADF de ce manuscrit.

Je présente dans la suite de ce manuscrit le détail des travaux que j'ai réalisés depuis 2004 puis le projet que je propose dans le cadre de mon habilitation à diriger des recherches.

TRAVAUX

Mon activité scientifique s'articule autour de la microscopie électronique en transmission, d'une part pour l'étude de matériaux magnétiques et d'autre part pour le développement de nouvelles méthodes d'analyse locale des propriétés magnétiques.

I. Nouveaux oxydes pour l'électronique de spin

J'étudie les oxydes magnétiques depuis ma thèse, durant laquelle j'ai optimisé les paramètres de dépôt de couches minces de NiO sur un substrat MgO suivant différentes orientations [P1-P5, P7, PrC2-PrC8, C1-C9, AC3-AC14]. Le dépôt d'une couche de cobalt sur le NiO a permis de mesurer un couplage d'échange mais également d'induire une anisotropie magnétique liée à la structuration naturelle de la couche de NiO sur MgO(110).

Mes activités sur les oxydes concernent maintenant les oxydes magnétiques présentant des propriétés magnétiques originales (multiferroïques) et des applications novatrices (filtrage de spin, semiconducteur magnétique). Dans ces études, j'interviens pour l'analyse structurale et chimique locale pour comprendre le rôle des contraintes ou des diffusions sur les propriétés magnétiques.

A. Matériaux multiferroïques

Les matériaux multiferroïques présentent au moins deux propriétés parmi la ferroélectricité, la ferroélasticité et le ferromagnétisme. L'enjeu de la maîtrise de tels matériaux est le pilotage de l'aimantation par un champ électrique et ainsi le contrôle de la magnétorésistance par l'application d'une tension aux bornes du dispositif.

On peut distinguer les multiferroïques intrinsèques, comme le BiFeO₃ qui est à la fois antiferromagnétique et ferroélectrique, et les multiferroïques extrinsèques, nanocomposites formés par un matériau ferromagnétique et un matériau ferroélectrique.

J'ai travaillé avec l'équipe d'Agnès Barthélémy et Manuel Bibes à l'UMR CNRS-Thalès pour les couches de BiFeO₃ et je travaille actuellement avec l'équipe de Pepe Fontcuberta et Florencio Sanchez à l'ICMAB (Barcelone) pour les nanocomposites.

1) Intrinsèques

[P8, P17, AC16, AC18, AC23, AC27, AC28, AC31, AC35, AC41, AC65, AC68]

Je me suis intéressée à la structure et la composition chimique de couches minces de BiFeO₃ épitaxiées sur SrTiO₃, LaSrMnO₃ ou LaAlO₃ pour étudier l'influence du substrat sur la contrainte hétéroépitaxiale, qui peut augmenter l'aimantation et la polarisation. Ce travail a nécessité la préparation et l'observation de nombreux échantillons. Parmi de nombreuses études de composition chimique et d'analyse de contraintes, deux exemples sont présentés ici : l'analyse des contraintes dans une bicouche BiFeO₃/LaSrMnO₃ et l'étude d'une couche de BiFeO₃ à tétragonalité géante.

La figure 1 présente une image obtenue en microscopie électronique à haute résolution sur une bicouche LaSrMnO₃ (14nm)/ BiFeO₃ (7nm) déposée sur un substrat de SrTiO₃. Dans cette étude, il fallait s'assurer que la couche de BiFeO₃ était complètement contrainte et qu'il n'existait pas de dislocations de misfit, défauts pouvant engendrer une dégradation des propriétés magnétiques.

L'image de phase permet de visualiser d'éventuels plans supplémentaires dans le BiFeO₃ par rapport à la référence du substrat. Aucun contraste n'est observé montrant l'absence de dislocations de misfit. De plus, la mesure des déformations des plans parallèles à l'interface montrent que la couche est parfaitement

contrainte par le substrat (théorie de la déformation élastique). Les comportements magnétiques et électriques sont alors interprétés connaissant la qualité structurale des couches et leur état de contrainte.

Dans cet exemple la couche de BiFeO_3 a servi de barrière tunnel dans une jonction tunnel $\text{LaSrMnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{Co}$. Le couplage magnétoélectrique est utilisé dans ce cas pour contrôler la direction du couplage d'échange entre la barrière antiferromagnétique de BiFeO_3 et l'électrode ferromagnétique. En d'autres termes, la jonction tunnel peut passer d'une configuration des aimantations parallèle à antiparallèle (et donc d'un état de faible à forte résistance) en appliquant un champ électrique. Les mesures de magnétorésistance ont montré un taux de 30% à température ambiante pour la jonction $\text{LaSrMnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{Co}$.

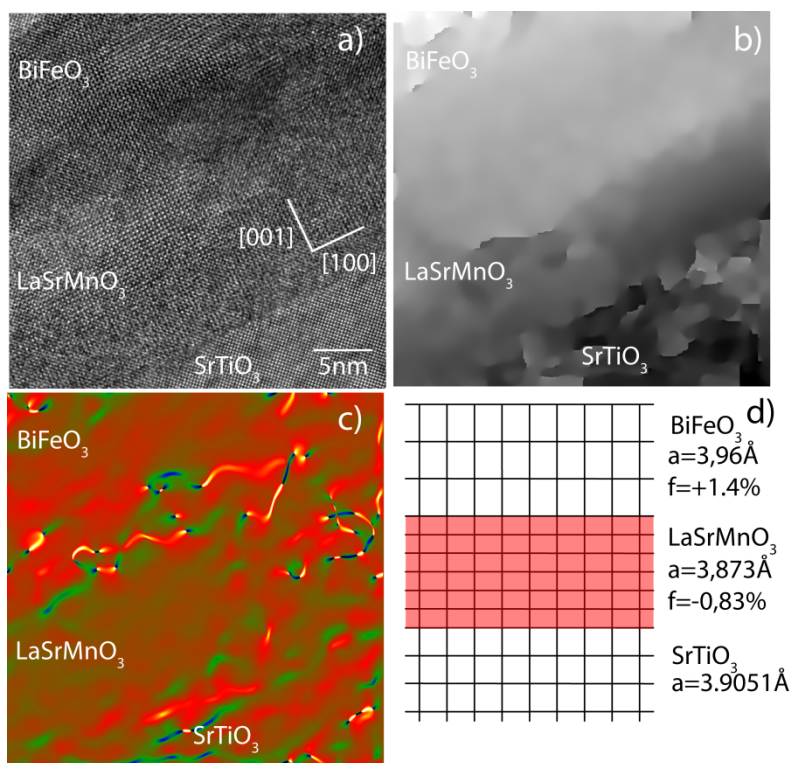


figure 1 : a) Image haute résolution sur une bicouche $\text{LaSrMnO}_3/\text{BiFeO}_3$ déposée sur un substrat de SrTiO_3 , b) Image de phase correspondant aux plans perpendiculaires à l'interface, la présence d'un plan supplémentaire (et donc d'une dislocation de misfit) ajouterait un saut de phase (noir/blanc) au niveau du plan, c) cartographie de la déformation dans les couches par rapport au substrat (utilisation de la méthode des phases [HYT98]), d) schéma de la croissance pseudomorphe de BiFeO_3 sur $\text{LaSrMnO}_3/\text{SrTiO}_3$

La seconde étude concerne une couche de BiFeO_3 à tétragonalité géante (présentant un rapport c/a très supérieur à 1). H.Béa (Thèse de doctorat à l'Unité Mixte de Physique CNRS/Thales soutenue en 2007 « Croissance, caractérisation et integration dans des hétérostructures de films minces du multiferroïques BiFeO_3 ») a synthétisé une couche de BiFeO_3 à tétragonalité géante et montré l'existence simultanée d'une polarisation et d'une aimantation, prouvant la multiferroïcité du matériau. L'analyse des phases a permis de mesurer les déformations dans le plan et hors du plan pour des couches d'épaisseur différentes (5nm et 70nm). Les résultats sont présentés sur la figure 2 où les déformations mesurées selon les directions x et y montrent que le rapport des paramètres dans le plan et hors plan vaut $c/a=1.23$, en accord avec les valeurs calculées en ab-initio.

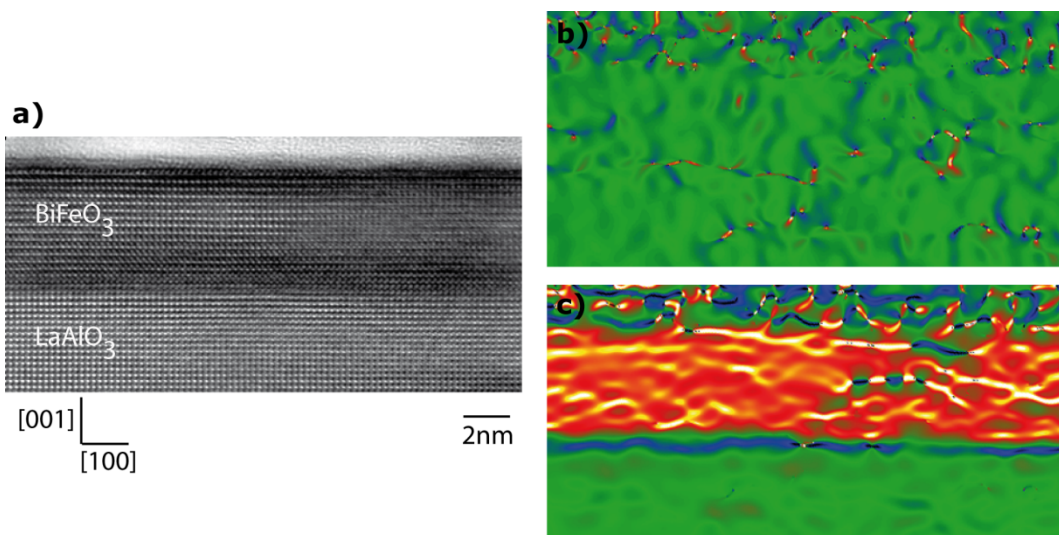


figure 2 : a) image haute résolution d'une couche de BiFeO₃ épitaxiée sur une couche de LaAlO₃, b) cartographie des déformations des plans perpendiculaires à l'interface, c) cartographie des déformations des plans parallèles à l'interface.

Cette collaboration a débuté en 2006 et mon implication dans les matériaux multiferroïques m'a conduit à participer au GdR Multiferro.

2) Extrinsèques

[P16, P18, AC55]

Les nanocomposites multiferroïques sont composés généralement d'une pérovskite ferroélectrique associée à une spinelle ferro/ferri magnétique. Dans ces structures, le couplage magnétoélectrique intervient indirectement par couplage magnétoélastique. Dans le cas de ma collaboration avec l'ICMAB (équipe de F.Sanchez et J.Fontcuberta), les échantillons que j'observe sont formés de BiFeO₃ codéposé avec du CoFe₂O₄. Les difficultés d'élaboration nécessitent une analyse chimique détaillée pour s'assurer de la présence des phases attendues. Le bismuth n'est pas facilement détectable en EELS étant donné la forme et l'intensité du seuil à étudier (seuil M à 2580eV), il faut donc s'intéresser aux seuils de l'oxygène et du fer en les comparant à des spectres connus.

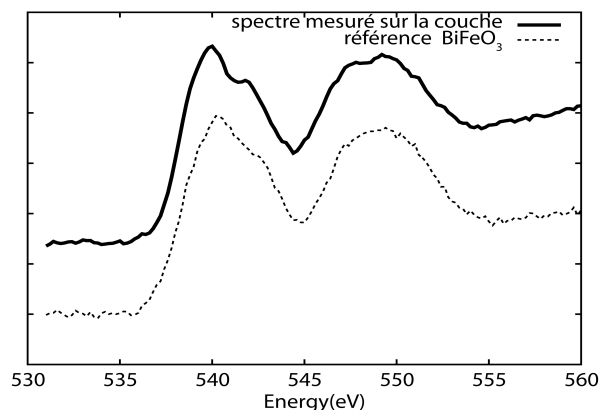


figure 3: spectres EELS au seuil K de l'oxygène, enregistré sur une zone de l'échantillon présenté en figure 4 et sur une référence de BiFeO₃

Les analyses chimiques locales par EELS permettent non seulement d'identifier les phases présentes mais également de vérifier la stoechiométrie des couches de ferrite de cobalt. Une fois les paramètres de dépôt optimisés, il est nécessaire de s'intéresser aux contraintes dans les couches pour étudier le couplage magnétoélastique.

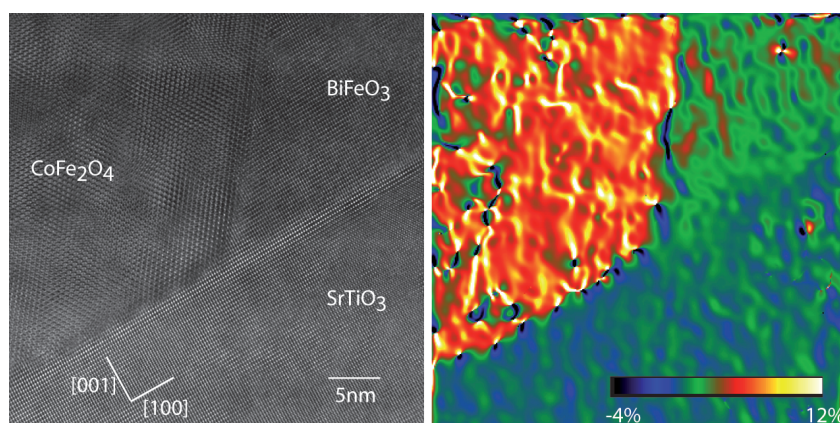


figure 4 : image HRTEM de l'interface entre le substrat de SrTiO_3 et le composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BiFeO}_3$ (gauche) et image des déformations selon la direction $[110]$, la référence étant prise dans la substrat de SrTiO_3 (droite)

La figure 4 montre qu'il n'y a pas de déformation du BiFeO_3 par rapport au SrTiO_3 dans le plan de croissance. La couche de CoFe_2O_4 présente quant à elle une déformation de $7.4\% \pm 0.9\%$ correspondant à une relaxation totale dans le plan. Les mesures en microscopie en champ proche (AFM à pointe conductrice et microscope à force magnétique) ont montré qu'il existe bien un couplage magnétoélectrique entre les deux matériaux.

Cette collaboration a débuté au printemps 2008 et se poursuit dans le cadre d'un PAI Picasso avec Barcelone.

B. Couches de CoFe_2O_4

[P9, AC24, AC30, AC51, AC70]

Ce travail est une collaboration avec l'équipe de J.-B. Moussy du CEA Saclay. La ferrite de cobalt CoFe_2O_4 est un filtre à spin à température ambiante et permet donc de ne laisser filtrer qu'un seul type de spin augmentant le taux de magnétorésistance tunnel. La croissance de ce type d'oxyde nécessite une étude complète pour choisir les électrodes ferromagnétiques compatibles du point de vue de la croissance. Les résultats de l'étude de la croissance de CoFe_2O_4 sur Fe_3O_4 seront présentés ici. Cette étude comprend une analyse de la structure des couches (figure 5) ainsi qu'une analyse de la distribution des espèces chimiques dans les couches pour détecter des diffusions éventuelles qui modifieraient les propriétés magnétiques.

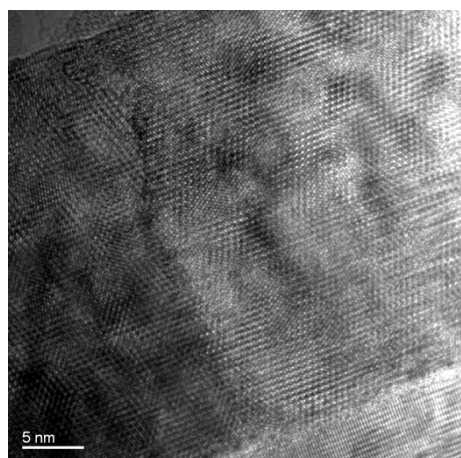


figure 5 : image de la bicouche CoFe_2O_4 (15nm)/ Fe_3O_4 (15nm) déposée sur un substrat de Al_2O_3

L'absence de différence de structure cristalline entre les deux couches et la proximité des éléments chimiques ne permet pas d'observer de contrastes différents selon les couches.

La cartographie chimique EFTEM (energy filtered transmission electron microscopy) permet de différencier les espèces chimiques. Elle consiste à réaliser une image seulement avec les électrons ayant perdu une énergie caractéristique des éléments à étudier. Dans cet exemple, les images sont filtrées au seuil L du fer et du cobalt.

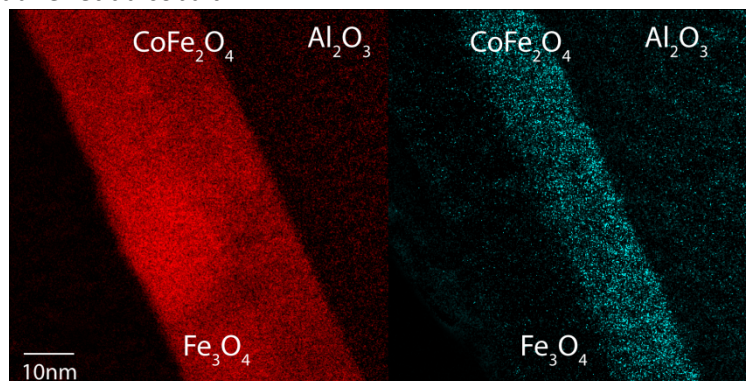


figure 6 : cartographie chimique du fer (en rouge à gauche) et du cobalt (en bleu à droite) dans la bicouche CoFe_2O_4 (15nm)/ Fe_3O_4 (15nm) déposée sur un substrat de Al_2O_3

Le contraste chimique permet de différencier les deux couches et de s'assurer de l'absence de diffusion à longue échelle.

Le contrôle de la stoechiométrie de la ferrite de cobalt est également un élément important pour obtenir les propriétés magnétiques attendues. Une mesure de stoechiométrie est possible en utilisant l'EELS et en quantifiant les spectres de l'oxygène, du fer et du cobalt.

Les mesures magnétiques réalisées au CEA ont montré l'interaction entre les deux couches d'oxyde et en particulier l'augmentation du champ coercitif dans la couche de Fe_3O_4 . Elles ont également révélé des défauts magnétiques à l'interface liés à la diffusion d'ions Co^{2+} dans la magnétite et à la diffusion d'ions Fe^{2+} dans CoFe_2O_4 . Cette diffusion à courte distance n'est pas observable en imagerie filtrée. Elle nécessite l'utilisation d'une sonde de taille subnanométrique pour connaître la stoechiométrie près de l'interface mais le signal est très faible et les spectres difficiles à quantifier.

Les couches de CoFe_2O_4 sont également étudiées seules lorsqu'elles sont déposées directement sur un substrat d'alumine ou de MgAl_2O_4 .

Cette collaboration a débuté en 2005 et se poursuit dans l'activité filtrage de spin (voir partie projet).

C. Couches minces de FeTiO_3

[P13, P15, AC40, AC50]

La solution solide ilménite (FeTiO_3)-hématite (Fe_2O_3) peut présenter pour certaines concentrations en titane un comportement de type semiconducteur magnétique, grâce aux lacunes d'oxygène et à la valence mixte du Fe. L'utilisation potentielle en électronique de spin requiert la synthèse de tels matériaux sous forme de couches minces.

La première étape pour l'obtention de ces couches est la maîtrise de la croissance de l'ilménite sous forme de films minces.

Dans le cadre d'une collaboration avec Y.Dumont et E.Popova du GeMAC de Versailles, je m'intéresse à la structure des dépôts et à leur chimie locale. Sur la figure 7b, on observe le substrat d'alumine et la couche d'ilménite qui présente deux variants dans le plan, la direction de croissance étant conservée. Les comparaisons des spectres obtenus sur ces couches et sur des références d'ilménite au seuil K de l'oxygène permettent de confirmer la présence d'ilménite. Les spectres sont différents entre l'hématite

et l'ilménite car l'environnement de l'oxygène change entre ces deux composés, il passe de 4 ions fer pour l'hématite à 2 fer et 2 titane pour l'ilménite.

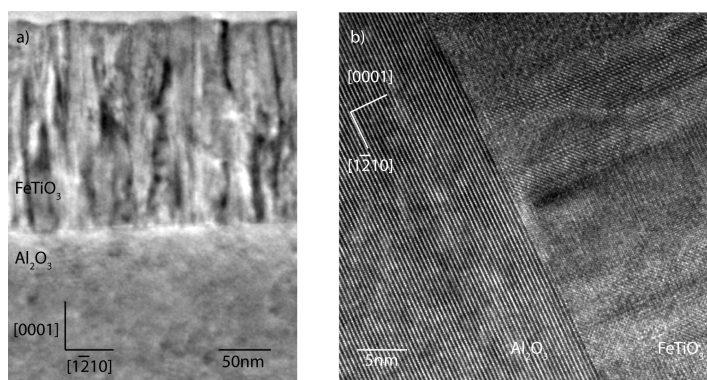


figure 7 : image en section transverse en microscopie électronique en transmission d'une couche de FeTiO_3 déposée sur un substrat d'alumine (a) et en mode haute résolution (b)

Il est également nécessaire de contrôler la diffusion éventuelle d'aluminium dans la couche déposée. La technique STEM-EELS permet de déplacer la sonde électronique et de collecter un spectre pour chaque position de la sonde, elle permet d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre du nanomètre sur les microscopes du laboratoire. La figure 8 montre un spectre ligne réalisé à la traversée de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeTiO}_3$ permettant d'éliminer l'hypothèse d'une diffusion d'aluminium à longue distance dans la couche.

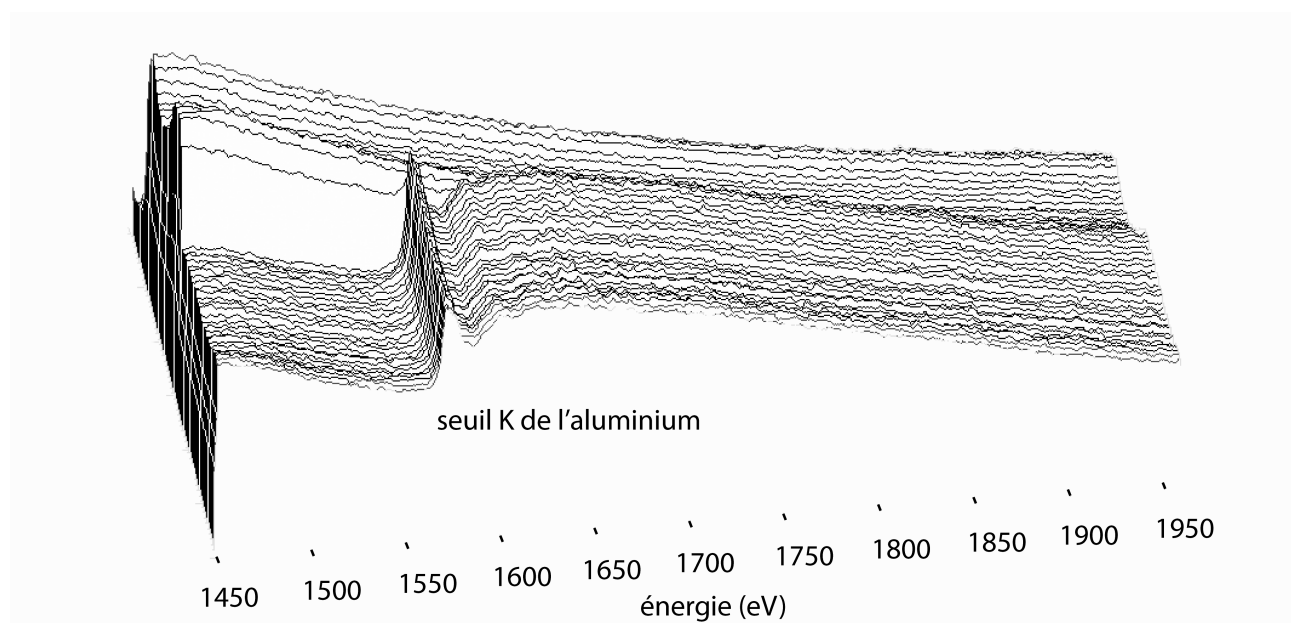


figure 8 : spectres EELS obtenus en mode STEM à la traversée de l'interface $\text{FeTiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

La seconde étape de cette étude est la synthèse de $\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$. Des travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux sur un échantillon massif [BAN04, ISH57] attribuent l'apparition d'un fort ferrimagnétisme dans $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-x}$ (pour $0.4 < x < 0.8$) à un ordre de cations Fe et Ti suivant l'axe c de la structure hexagonale. Cette corrélation est moins évidente pour les couches minces, car le magnétisme a été observé même en absence de l'ordre structural [POP08, FUJ04, HOJ6]. Par ailleurs, l'ordre structural prétendument parfait à l'échelle macroscopique (détecté par l'apparition d'une raie supplémentaire dans le spectre de rayons X) a été observé [FUJ04, HOJ6]. Il est cependant très probable que cet ordre soit partiel comme l'indique le

rapport d'intensités des pics de Bragg. A l'échelle atomique, l'arrangement des atomes de fer et de titane n'a jamais été étudié. Il nous est impossible de trancher entre plusieurs hypothèses liées à la structure microscopique de $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-x}$: désordre partiel au niveau atomique ou déphasage intergrains comme dans Fe_3O_4 . En découlera la compréhension du magnétisme microscopique de ce matériau pour la spintronique.

Pour étudier l'influence de la structure locale sur l'ordre mesuré en diffraction X, deux échantillons ont été comparés : un échantillon ordonné d'un point de vue structural et un échantillon désordonné. Les analyses structurales n'ont pas montré de différence significative entre les échantillons. Les spectres EELS enregistrés en mode STEM permettraient de mesurer les variations locales de composition. Aucune variation notable n'a été mesurée.

Pour connaître les degrés d'oxydation du fer et du titane, des expériences complémentaires ont été faites au Super-STEM du LPS Orsay dans le cadre des demandes d'expériences METSA. Les résultats sont en cours d'analyse et le but recherché est la mesure locale des degrés d'oxydation du fer et du titane à partir des structures fines des seuils L pour comprendre les différences ordre/désordre entre les échantillons.

II. Propriétés magnétiques locales

Durant mon stage post-doctoral, j'ai utilisé et développé la microscopie de Lorentz, technique utilisée dans un MET et qui permet d'observer les parois de domaines ou les domaines. Elle permet également de contrôler la nucléation et la croissance des domaines grâce à l'application d'un champ magnétique dans le plan de l'échantillon [P6, PrC9-PrC13, C10-C13, AC15]

La compréhension des modifications des propriétés magnétiques locales liées à la réduction de dimension nécessite le développement simultané de méthodes de mesure innovantes et de calculs associés. Je m'intéresse donc à ces deux approches en privilégiant toutefois les aspects expérimentaux.

A. Calculs de structures électroniques

1) Etats de surface des systèmes Co(bcc)/Fe(100)

[C14, AC20, AC33, AC34, AC39, AC58]

Parallèlement aux développements expérimentaux, je m'intéresse au calcul des structures électroniques de systèmes magnétiques pour comparer les expériences de spectroscopie EELS aux résultats des simulations.

Une étude a consisté à calculer la structure atomique et la structure électronique des systèmes constitués par une couche ultra-mince de cobalt bcc épitaxiée sur une surface (100) de fer. Des études expérimentales [DEK93] ont en effet montré qu'il est possible de faire croître la phase bcc du cobalt sur un substrat cubique. Cette phase ne peut exister que si le nombre de plans atomiques de cobalt déposés est très faible. Au-delà de ce nombre critique de plans atomiques déposés (typiquement 5 à 7 plans), la couche de cobalt change de structure et retrouve sa structure naturelle hcp.

Les calculs de la structure atomique ont été effectués avec le code DFT-LAPW Wien2K. Cette étape a consisté à construire un empilement (« slab ») formé par un nombre suffisamment grand (mais limité) de plans atomiques de fer bcc, l'ensemble étant recouvert, de part et d'autre, par des couches atomiques de cobalt. Une supercellule est ensuite construite en répétant périodiquement cet empilement et en séparant les « slabs » consécutifs par un intervalle suffisant de vide (typiquement 7-8 Å). Il est alors possible de faire relaxer la structure atomique pour avoir accès à la structure atomique d'équilibre près de la surface et près des interfaces. La figure 9 décrit la structure atomique au voisinage de la surface. Certaines distances entre plans atomiques sont indiquées sur cette figure. Leurs valeurs de la distance entre les deux plans de cobalt les plus proches de l'interface sont données dans la figure 10.

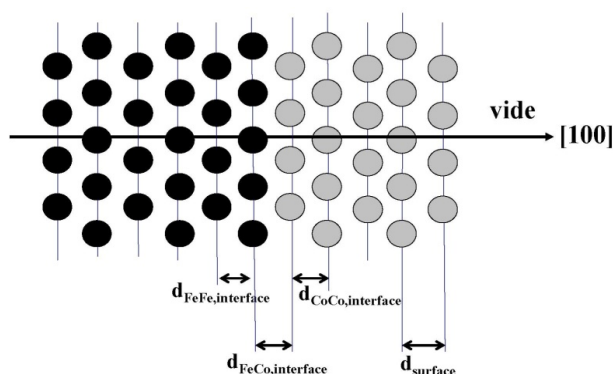


figure 9 : Structure atomique au voisinage de la surface pour le système Co(bcc)/Fe(100)

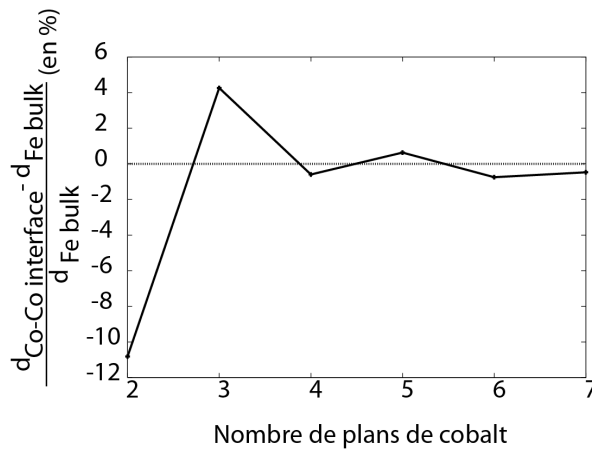
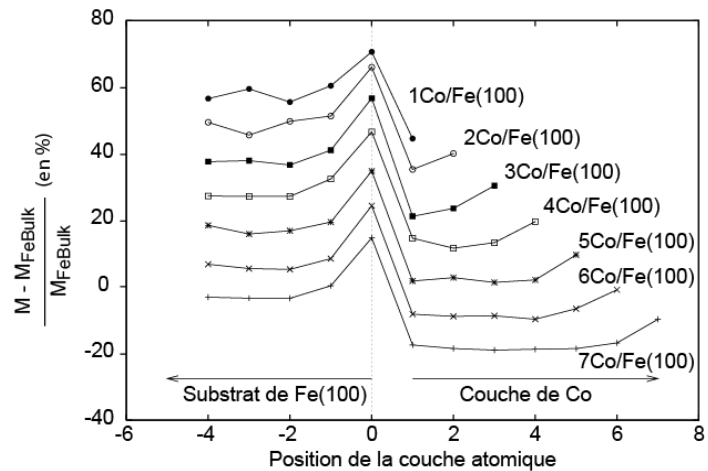


figure 10 : Distance entre les deux plans de cobalt les plus proches de l'interface, en fonction du nombre de plans de cobalt déposés.

La structure électronique est fortement modifiée au voisinage de la surface et de l'interface des systèmes Co(bcc)/Fe(100). Ces fortes modifications de la structure électronique sont dues au fait que la structure atomique n'est pas la même au voisinage de ces défauts bidimensionnels que dans le substrat. Les systèmes Co(bcc)/Fe(100) étant magnétiques, la réorganisation du nuage électronique près de la surface et de l'interface s'accompagne également d'une modification locale du moment magnétique des atomes. La figure 11 décrit les variations spatiales de ces moments magnétiques en fonction de la position des couches atomiques et du nombre de plans de cobalt déposés. Cette figure montre que le moment magnétique des atomes de fer est exalté près de l'interface avec le cobalt, alors que le moment des atomes de cobalt varie peu à l'interface et n'augmente de façon significative que près de la surface.

figure 11 : Moment magnétique des atomes de plusieurs systèmes Co(bcc)/Fe(100) en fonction de la position des couches atomiques successives.



2) Structure électronique de la magnétite

[P20, P23, PrC27, PrC28, AC52, AC53, AC56, AC57, AC62]

Entre les températures de Verwey ($T_V = 122$ K) et de Curie ($T_C = 858$ K), la magnétite Fe_3O_4 , de structure spinelle (figure 12), est un matériau ferrimagnétique dont la propriété de demi-métalllicité (conducteur pour un type de spin, isolant pour l'autre) pourrait être utilisée dans les composants pour la spintronique.

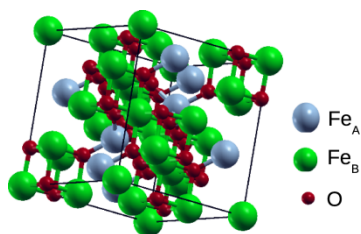


figure 12 : maille de la magnétite, de structure spinelle inverse $Fe_A^{3+}[Fe_B^{2+}, Fe_B^{3+}]$, où A et B représentent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques définis par les atomes d'oxygène

Les jonctions tunnel magnétiques (JTM) « tout-oxyde » formées de deux électrodes en magnétite et d'une barrière tunnel en MgO devraient en particulier se comporter comme un interrupteur idéal. Le désaccord paramétrique entre Fe_3O_4 et MgO étant très faible, il est possible de faire croître ce type de jonctions dans lesquelles les atomes d'oxygène forment un réseau cubique à faces centrées continu de part et d'autre des interfaces.

Les propriétés de magnéto-transport de ces jonctions peuvent être décrites en termes d'états électroniques occupés et inoccupés au voisinage du niveau de Fermi, ces états étant filtrés par la barrière de MgO en fonction de leur symétrie. Les états et résonances d'interface peuvent contribuer au courant tunnel dans les jonctions tunnel. Ce phénomène a été étudié en détails pour des jonctions Fe/MgO/Fe pour lesquelles les états d'interface sont maintenant bien connus. L'interprétation physique des caractéristiques courant-tension $I(V)$ est plus compliquée pour des JTM $Fe_3O_4/MgO/Fe_3O_4$ car la structure électronique de ces jonctions n'a pas été décrite jusqu'à présent.

Entre septembre 2007 et septembre 2010, j'ai co-encadré la thèse de Rémi Arras sur l'étude de la structure électronique de la magnétite dans le matériau massif et au voisinage de défauts (lacunes, interstitiels, parois d'antiphase et interfaces). Les parois d'antiphase sont des défauts structuraux qui rompent la périodicité des réseaux d'ions fer dans la structure tout en conservant la continuité du réseau des ions oxygènes.

Les résultats ont été obtenus à l'aide du code Wien2k, qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Plusieurs approximations ont été utilisées : la densité locale résolue en spin (LSDA) et la fonctionnelle hybride PBE0. Cette dernière méthode est efficace pour décrire la structure électronique des oxydes de métaux de transition comme Fe_3O_4 : elle donne des résultats similaires à ceux de la méthode $LDA+U$, mais a pour avantage de ne pas utiliser de paramètre ajustable. Les calculs ab-initio de la structure électronique ont tout d'abord été réalisés pour la structure massive puis près des défauts de la magnétite.

Les jonctions tunnel Fe_3O_4/MgO sont étudiées près de l'interface pour décrire les états d'interface occupés et inoccupés qui peuvent exister dans les JTM $Fe_3O_4/MgO/Fe_3O_4$. Pour cette étude, plusieurs types d'interfaces sont construits dépendant du nombre d'atomes de fer A insérés entre les deux plans les plus proches de part et d'autre de l'interface et contenant des atomes d'oxygène. Une interface présentant 2 fer A dans ce plan est présentée sur la figure 13.

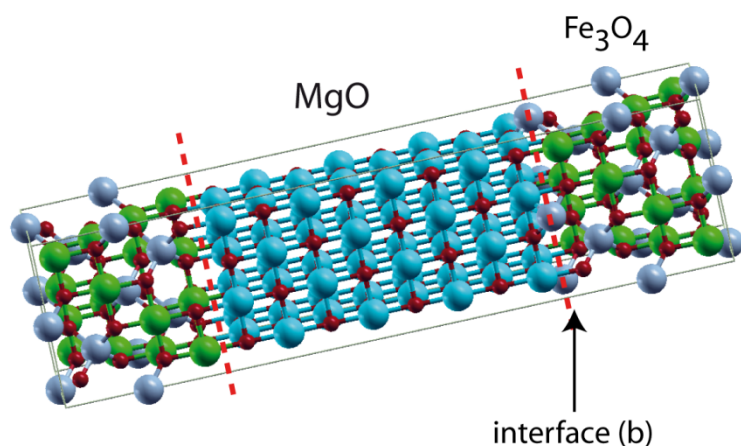


figure 13 : structure de l'interface Fe_3O_4/MgO construite avec deux atomes de fer dans les sites A dans le plan le plus proche de l'interface

A partir de la super-cellule construite, les structures de bandes sont calculées et on peut noter l'apparition d'un état lié à l'interface dans un gap du matériau massif (figure 14a). L'atténuation de cet état dans la barrière de MgO est représentée sur la figure 14b.

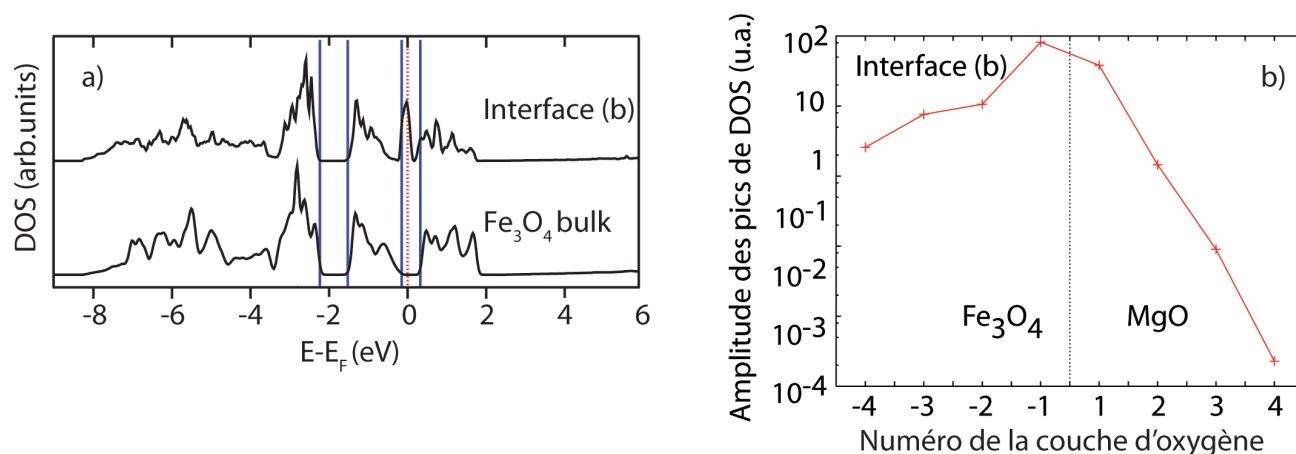


figure 14 : a) densités d'états dans la magnétite massive et dans la super cellule contenant l'interface b, les traits bleus délimitent les gaps du matériau massif et le pointillé rouge définit le niveau de Fermi du matériau massif, on peut voir l'apparition d'un état d'interface dans la bande interdite centrée autour de 0eV, b) atténuation de l'état d'interface défini en a).

La comparaison de l'atténuation de différents états permettra d'expliquer les mesures réalisées sur les jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ en terme d'états participant à la conduction et ainsi d'optimiser les propriétés de transport.

B. L_{23} sur le cobalt/chrome

[PrC14, C15, AC17, AC19, AC22, AC32, AC46, AC49]

Les techniques de mesure locales de champs locaux (magnétique, électrique, contraintes) se sont développées ces dernières années pour comprendre l'influence de la réduction de dimension sur les propriétés physiques. Dans cette perspective, je m'intéresse aux méthodes de mesure de propriétés magnétiques locales dans un MET.

J'ai choisi de développer des techniques basées sur la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons présentée par ailleurs pour les analyses chimiques des matériaux. Les seuils mesurés ont des intensités et des formes sensibles à différents paramètres : effets d'alliage et de champ cristallin mais également moments magnétiques. Cette dépendance s'explique par l'origine du seuil L étudié pour les métaux de transition. Le seuil L correspondant à des transitions des états 2p vers les 3d est dégénéré à cause du couplage spin-orbite, le seuil L_3 correspond aux transitions des états $2p^{3/2}$ vers les états d et le seuil L_2 aux transitions des états $2p^{1/2}$ vers ces mêmes états d. Les intensités des seuils L_3 et L_2 sont donc reliées à l'occupation de la bande d'électrons 3d. Comme l'occupation des bandes 3d majoritaire et minoritaire est différente pour les matériaux 3d, le rapport des intensités des seuils L devrait entre autre être proportionnel au moment magnétique. Cette proportionnalité a été montrée dans des études précédentes.

Pour utiliser cette quantification expérimentalement, il faut s'assurer que le rapport L_3/L_2 ne sera pas influencé par d'autres paramètres (champ cristallin, effets d'alliage...). Il est donc nécessaire d'étudier des échantillons de composition chimique et de structure connues. Je me suis intéressée à l'influence de la structure cristallographique sur les propriétés magnétiques de couches ultra-minces de cobalt (de 0,75 à 20

nm). Les couches de 0,75nm et 1nm sont de structure bcc, comme l'ont montré les études en MEHR et en EXAFS, tandis que les couches plus épaisses sont hcp.

Les mesures magnétiques macroscopiques montrent que l'aimantation à saturation est constante dans les couches et l'évolution du rapport $I(L_3)/I(L_2)$ (figure 15) en fonction de l'épaisseur est liée à des changements de paramètres structuraux (changement de coordination, changement de structure, rapport surface/volume des couches).

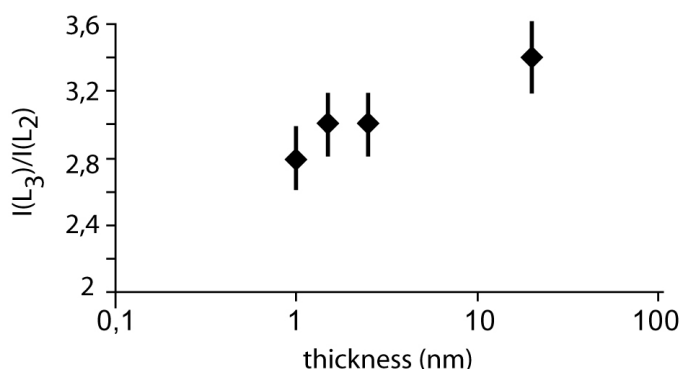


figure 15 : évolution du rapport L_3/L_2 mesuré sur les couches de cobalt en fonction de l'épaisseur

Cette étude Co/Cr a complété l'analyse des paramètres qui déterminent les facteurs clefs de la méthode L_3/L_2 . Cette technique a été développée dans l'équipe en particulier sur les couches Fe/Co dans le cadre d'une thèse soutenue en 2008 par Raphaël Serra.

C. Mesure du signal dichroïque dans un microscope électronique en transmission

[P10, P12, P14, P19, PrC15, PrC17, PrC18, PrC20-PrC24, PrC26, PrC30, C16-C24, AC29, AC36, AC37, AC38, AC42, AC44, AC47, AC48]

Ce développement expérimental fait partie de mon projet de recherche présenté lors de mon recrutement au CNRS en 2004. Il a occupé une part importante de mon activité de recherche pendant ces six dernières années. P.Schattschneider, à l'origine de la technique, est venu travailler au laboratoire durant 6 mois (2006-2007) grâce à un poste rouge CNRS et nous a aidés à développer cette nouvelle méthode. Le projet « Dichromet » que j'ai proposé sur ce sujet a été retenu dans le cadre de l'ANR Jeunes chercheurs jeunes chercheuses en 2007 (ANR-07-JCJC-0138-01). L'expertise de l'équipe de Toulouse dans ce domaine a été reconnue par la participation à un ouvrage sur l'EMCD dont la publication est prévue pour l'automne 2010 (participation à la rédaction de trois chapitres : « EELS and EMCD spectra from the atomic multiplet theory », « Data treatment, artefact, noise », « EMCD Techniques and Geometries »).

L'objectif scientifique de ce projet est de mesurer le dichroïsme magnétique dans un microscope électronique de transmission à l'échelle de la sonde électronique, qui peut atteindre quelques nanomètres.

1) Théorie

La possibilité d'utiliser l'EELS pour mesurer un signal dichroïque magnétique circulaire (EMCD) a été suggérée par l'équipe de Peter Schattschneider et vérifiée expérimentalement [SCH06].

La technique a cependant encore besoin d'être améliorée en termes de :

- rapport signal / bruit
- recherche de la configuration expérimentale idéale

- mesure des moments magnétiques locaux à partir des spectres expérimentaux
- amélioration de la résolution spatiale.

Je commencerai par expliquer brièvement l'origine physique du phénomène puis les apports que j'ai proposés pour répondre aux exigences citées précédemment.

L'EMCD, basé sur l'EELS, et le XMCD (X-ray magnetic chiral dichroism) permettent d'atteindre les mesures magnétiques locales mais en utilisant deux rayonnements différents. Les spectres EELS et d'absorption X sont très similaires, même si ces techniques sont utilisées dans des gammes d'énergie différentes. Ces deux techniques peuvent néanmoins être utilisées dans la gamme entre 400 eV et 2500 eV, où se trouvent les seuils $L_{2,3}$ des métaux de transition.

On peut comparer les sections efficaces d'interaction σ pour les expériences d'absorption X et le facteur de forme dynamique S , qui décrit l'interaction entre l'électron incident et le matériau, en EELS :

$$\sigma_{\text{XANES}} \propto \sum_{i,f} \left| \langle i | \mathbf{e} \cdot \mathbf{R} | f \rangle \right|^2 \delta(E + E_i - E_f) \quad (1)$$

$$S(\mathbf{q}, E) \propto \sum_{i,f} \left| \langle i | \mathbf{q} \cdot \mathbf{R} | f \rangle \right|^2 \delta(E + E_i - E_f) \quad (2)$$

où i et f sont les états initial et final pour la transition, $\mathbf{e}$ est le vecteur polarisation du faisceau X et $\mathbf{R}$ est le vecteur position, $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ est le vecteur diffusion, $\mathbf{k}_i$ et $\mathbf{k}_f$ étant les vecteurs d'onde pour l'électron incident et l'électron diffracté (voir figure 16). On peut noter l'analogie entre le vecteur polarisation $\mathbf{e}$ et le vecteur de diffusion $\mathbf{q}$ dans ces équations.

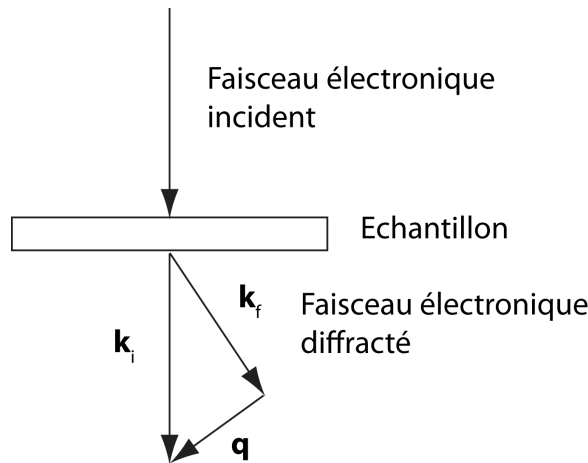


figure 16 : Schéma montrant les faisceaux électroniques transmis et diffractés dans un MET.

En XMCD, la polarisation du faisceau est circulaire droite ou gauche, la différence entre les signaux absorbés correspond au dichroïsme circulaire. L'acquisition d'un signal EMCD est plus complexe : après que l'échantillon cristallin a été convenablement orienté, le faisceau d'électrons incident est diffracté élastiquement. Chaque faisceau diffracté est ensuite diffusé inélastiquement dans l'échantillon. En configuration deux ondes, on ne doit considérer que deux vecteurs de diffusion $\mathbf{q}$ et $\mathbf{q}'$. Le spectre de pertes d'énergie mesuré par le détecteur positionné à un endroit donné de la figure de diffraction est décrit par :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{A_{\mathbf{q};\mathbf{q}}^{\text{det}}}{q^4} S(\mathbf{q}, \mathbf{q}, E) + \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{q}} 2\text{Re} \left[\frac{A_{\mathbf{q};\mathbf{q}'}^{\text{det}}}{q^2 q'^2} S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E) \right] \quad (3)$$

Le premier terme du membre de droite de l'équation (3) correspond aux contributions dues à chacun des faisceaux diffractés. Le second terme correspond aux contributions faisant intervenir les différentes paires de faisceaux diffractés. Les vecteurs d'onde transférés $\mathbf{q}$ et $\mathbf{q}'$ sont ceux qui relient les spots de Bragg de la figure de diffraction au détecteur du spectromètre, comme indiqué sur la figure 17a.

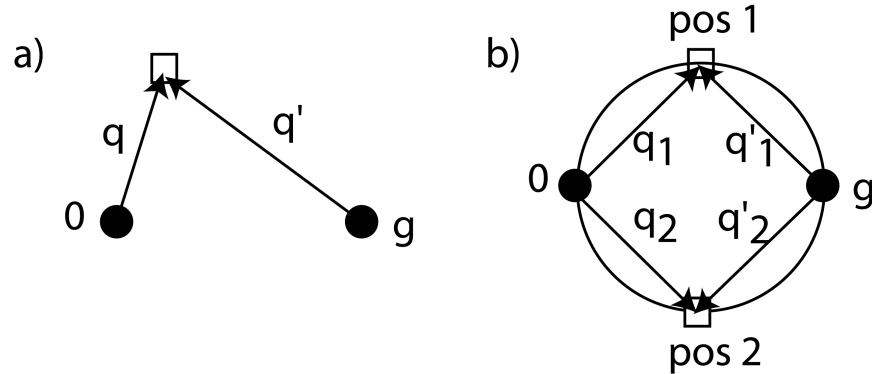


figure 17 : figure de diffraction pour une expérience EMCD (dans le cas où l'échantillon est orienté en configuration « 2 ondes »). Les spots de Bragg sont représentés par des cercles pleins. Le détecteur est représenté par un rectangle. (a) Vecteurs d'onde transférés. (b) Positions du détecteur à partir desquelles le signal dichroïque peut être mesuré.

Dans l'équation (3), les facteurs de forme dynamiques mixtes (MDFF) sont donnés par

$$S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E) = \sum_{i,f} \langle i | \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) | f \rangle \langle f | \exp(i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}) | i \rangle \times \delta(E - E_f + E_i) \quad (4)$$

La partie imaginaire du facteur de forme dynamique mixte est proportionnelle à $[(\mathbf{q} \times \mathbf{q}') \cdot \mathbf{e}_z]$, $\mathbf{e}_z$ étant orienté dans la direction du faisceau d'électrons incident. Les quantités $A_{\mathbf{q};\mathbf{q}'}^{\text{det}}$ sont les coefficients dynamiques qui permettent de tenir compte du fait que les faisceaux d'électrons diffractés élastiquement se comportent comme des ondes de Bloch dans le cristal. Ces coefficients dépendent de la structure cristalline et de l'orientation du cristal, de l'épaisseur de l'échantillon, de la position du détecteur dans la figure de diffraction et des deux spots de Bragg considérés.

Le signal dichroïque correspond à la différence des spectres enregistrés pour deux positions conjuguées de la figure de diffraction telles que la partie imaginaire des facteurs de forme dynamiques mixtes change de signe. C'est par exemple le cas pour les deux positions « pos1 » et « pos2 » représentées sur la figure 17b.

Le diagramme de diffraction ne doit présenter que deux spots de Bragg ce qui implique que l'échantillon étudié doit être cristallin et que la taille des grains ne doit pas être inférieure à la taille du faisceau d'électrons.

2) Développement expérimentaux

Les expériences d'EMCD consistent à mesurer le signal inélastique dans des positions particulières du diagramme de diffraction où le rapport signal/bruit est très faible. Il est nécessaire d'optimiser la configuration du microscope pour collecter une information exploitable. Les résultats présentés ici ont été obtenus en utilisant une configuration particulière du microscope avec un faisceau convergent et un échantillon défocalisé. Cette méthode permet d'augmenter l'intensité du signal et est optimisée grâce au correcteur d'aberration sphérique présent sur notre microscope. La zone analysée a alors une taille d'environ 50nm. Il est à noter que le champ magnétique au niveau de la lentille objectif est d'environ 2T, ce qui sature l'échantillon dans la direction de propagation des électrons.

La détection du signal peut être envisagée de plusieurs manières. L'équipe de P.Schattschneider a proposé de déplacer le diagramme de diffraction pour enregistrer les spectres dans les deux positions pos1 et pos2 et j'ai proposé d'utiliser l'imagerie filtrée (EFTEM) pour enregistrer une image complète du diagramme de diffraction avec une fenêtre de 1eV en énergie en répétant l'opération sur la gamme d'énergie qui nous intéresse. Cette méthode a l'avantage de réaliser une cartographie complète de l'espace réciproque et elle permet d'observer directement la différence entre les spectres aux positions choisies. Elle rend également possible le choix de la forme et la taille du masque qui permet d'extraire les spectres à partir de la série en image filtrée. Le résultat d'une telle expérience est montré sur la figure 18, le signal a été mesuré sur une couche de magnétite épitaxiée sur un substrat de MgO au seuil L du fer.

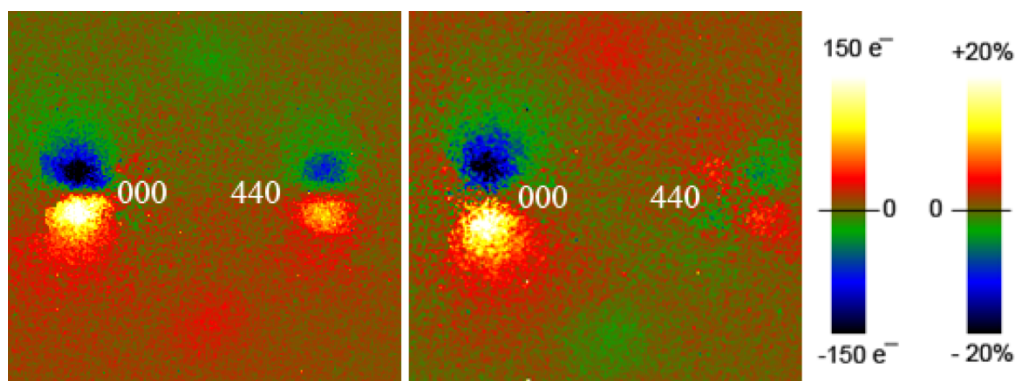


figure 18 : différence de signal inélastique enregistré entre la partie supérieure et inférieure de l'image mettant en évidence la localisation du signal dichroïque, la figure de gauche correspond au seuil L_3 , celle de droite au seuil L_2 du fer

Les deux tâches vertes et rouges (correspondant aux positions 1 et 2 de la figure 17b) correspondent au maximum de la différence entre les parties haute et basse de l'image et sont interprétées comme la localisation du signal dichroïque. La visualisation en carte permet de localiser directement le signal dichroïque mais il est également possible d'extraire des spectres du jeu de données obtenues en imagerie filtrée.

L'orientation du cristal utilisée pour obtenir les images de la figure 18 est une configuration à deux ondes (un seul spot de Bragg excité) et cette configuration a été améliorée pour orienter le cristal en configuration 3 ondes pour augmenter la symétrie de l'acquisition et limiter les effets des désalignements. Les positions utilisées pour la mesure du signal dichroïque sont détaillées sur la figure 19. Dans le cas d'une géométrie à 3 ondes, les signaux des positions 1 et 4 d'une part et 2 et 3 de l'autre sont comparés.

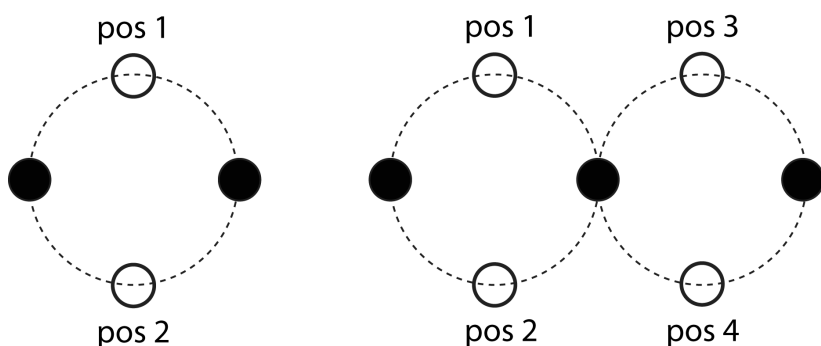


figure 19: schéma des configurations 2 ondes et 3 ondes utilisées dans mes expériences EMCD

Les deux méthodes (déplacement du cliché de diffraction par rapport au spectromètre et imagerie filtrée) ont été comparées sur une couche mince de fer déposée sur un substrat de MgO. La qualité cristallographique de la couche de fer a été vérifiée avant d'enregistrer les spectres EMCD (figure 20), l'épaisseur de la couche a été choisie pour maximiser le signal au seuil du fer.

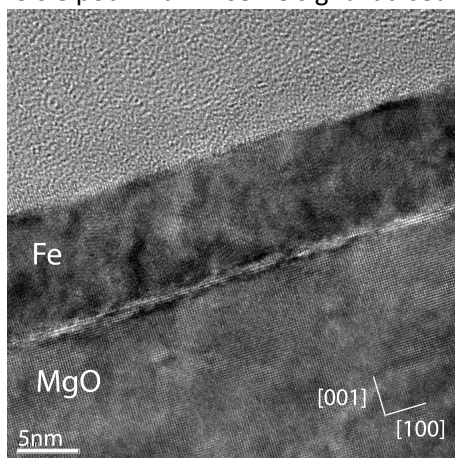


figure 20 : image en section transverse d'une couche de 20nm de fer déposée sur MgO

Les deux méthodes sont comparées en utilisant les spectres enregistrés directement dans la méthode du déplacement du cliché de diffraction et extraits de la série d'images pour la méthode en imagerie filtrée. La méthode de déplacement du spectromètre a été utilisée sur le microscope CM20FEG équipé d'un détecteur PEELS. Les quatre positions pos 1,2,3 et 4 ont été déterminées en enregistrant avec précision les positions du faisceau transmis et des faisceaux diffractés (correspondant aux spots 200 du substrat de MgO). Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 21.

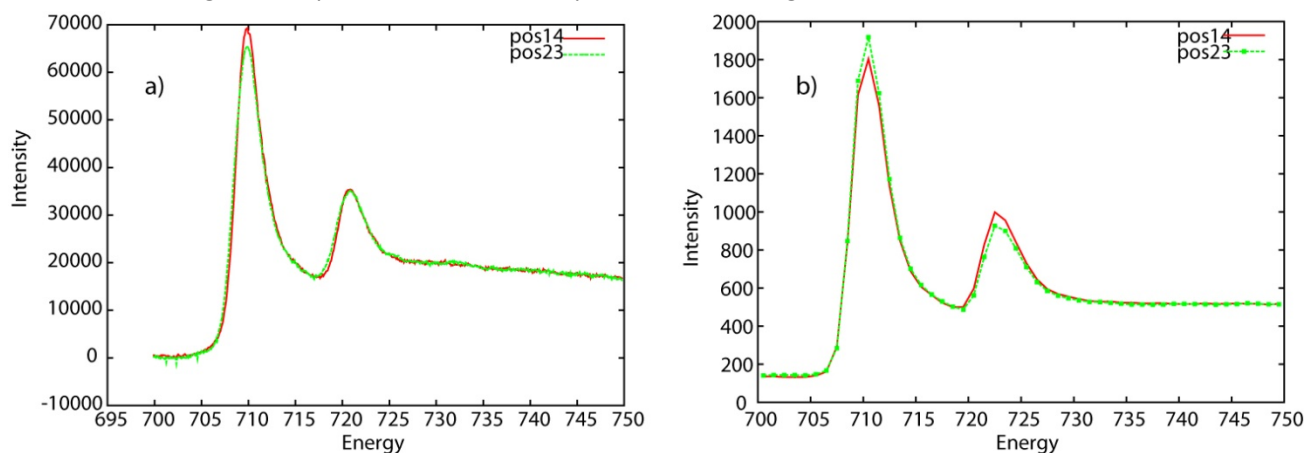


figure 21 : comparaison des spectres EMCD obtenus selon les deux méthodes expérimentales proposées a) déplacement du spectromètre, b) imagerie filtrée

La méthode de déplacement du cliché de diffraction est la plus directe mais elle ne permet pas d'étudier la répartition du signal dichroïque et de modifier a posteriori la taille du masque adaptée à l'optimisation du rapport signal/bruit. Je privilégie donc la méthode d'imagerie filtrée pour les études EMCD. Cependant les temps longs d'acquisition des données et les aberrations du spectromètre nécessitent le développement de corrections des données. J'ai développé au cours des deux dernières années des routines de corrections des données en collaboration avec Christophe Gatel du CEMES.

3) Traitement des données

Les différentes distorsions que peut présenter un datacube (ensemble de données à trois dimensions : deux dimensions spatiales et une dimension énergétique) sont résumées sur la figure 22.

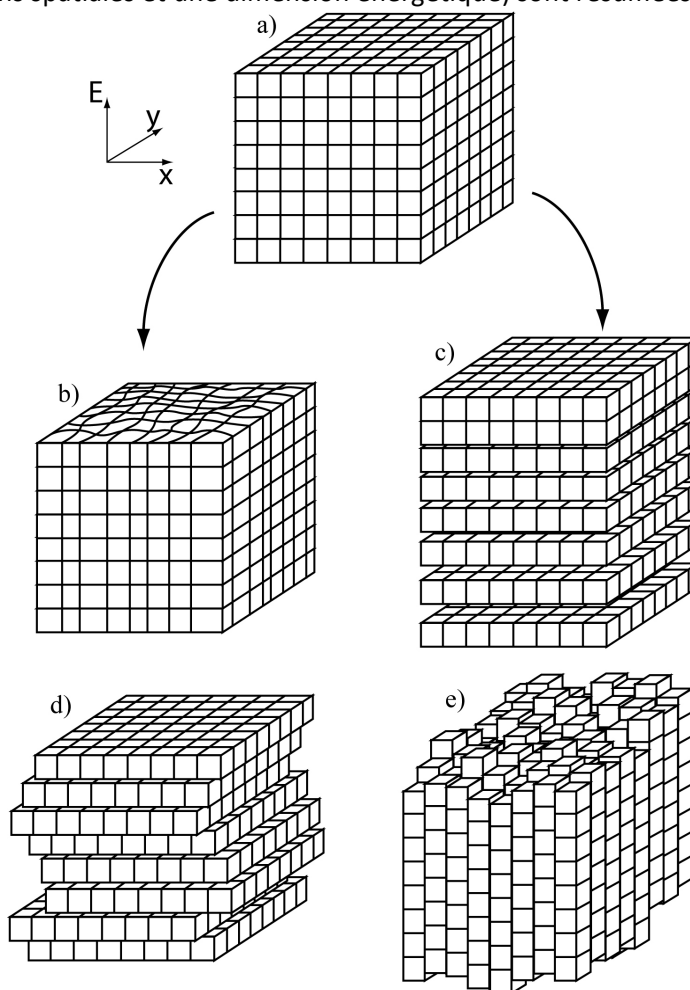


figure 22 : principales distorsions subies par un datacube acquis en imagerie filtrée : a) datacube original, b) distorsion spatiale, c) dérive en énergie, d) dérive spatiale, e) non isochromaticité

L'effet de ces distorsions sur les images EFTEM a déjà été étudié précédemment [SCH06-1] et des procédures de corrections proposées. Les datacubes EMCD présentent toutefois des particularités qui nécessitent une démarche adaptée.

La dérive spatiale et la non isochromaticité sont les distorsions dominantes et seules ces deux distorsions mélangent les coordonnées spatiale et énergétique. Leur effet est prépondérant sur le signal EMCD où il est indispensable de séparer les coordonnées spatiales et en énergie puisqu'il faut comparer des spectres enregistrés dans des positions différentes du cliché de diffraction.

Pour comprendre l'effet des distorsions et tester les procédures de mesure et de corrections, un datacube artificiel a été créé. Il sera distordu avec une dérive spatiale et une non isochromaticité connues et les résultats des mesures seront comparés aux valeurs introduites. Les exemples présentés dans la suite sont des démonstrations des effets et ne doivent pas être considérés comme des données expérimentales totalement réalistes.

Le datacube artificiel a des dimensions spatiales de 256*256 pixels et une dimension énergétique de 40 eV, ces valeurs sont caractéristiques des datacubes EMCD expérimentaux. Ce datacube de référence représente le signal EELS enregistré au seuil L du fer dans la gamme 695eV-735eV. Le seuil L_3 correspond au

premier seuil (710eV) et le seuil L_2 au second (723eV). Le datacube est composé de deux spots brillants correspondant au faisceau transmis d'une part et au faisceau diffracté de l'autre. La configuration étudiée est donc une configuration 2 ondes (voir figure 19). La figure 23 représente le datacube ainsi que le signal EMCD présenté sous forme de spectres ou de cartographie.

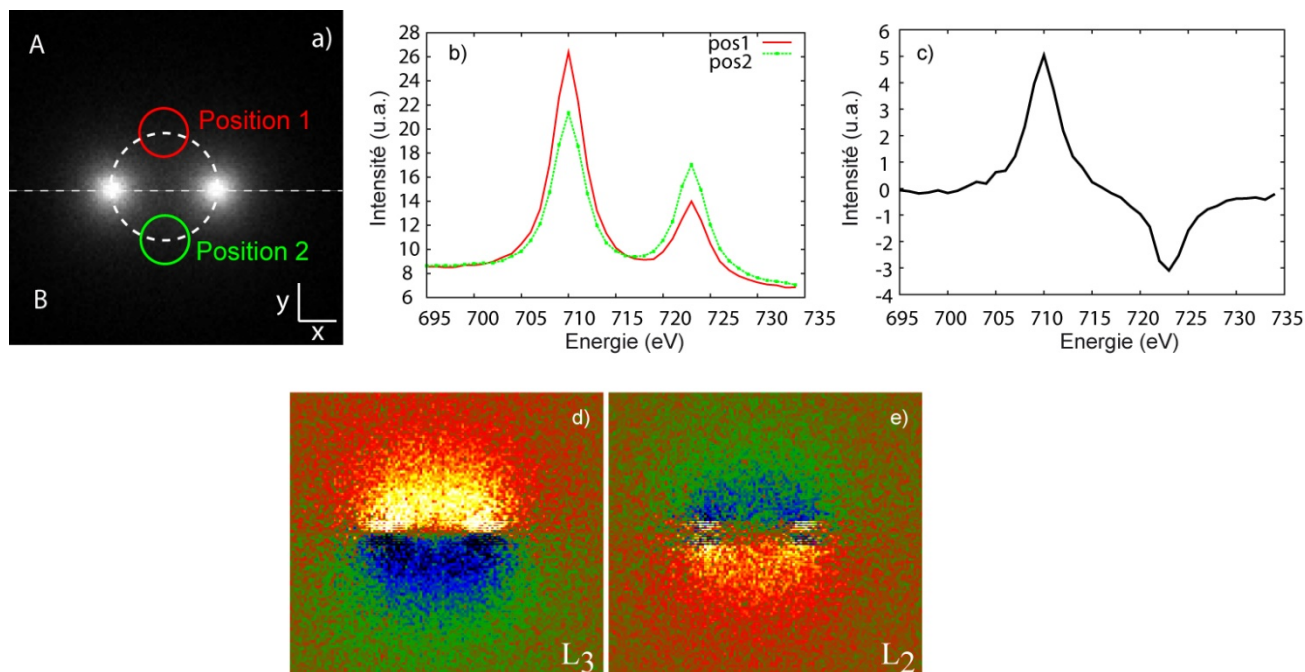


figure 23 : (a) Image du datacube artificiel avec les masques utilisés pour extraire le signal EMCD, (b) spectres extraits des positions 1 et 2, (c) différence entre les deux spectres, (d) différence entre la partie haute, notée A, et la partie basse de l'image, notée B, au seuil L_3 , (e) même chose que (d) au seuil L_2 .

La procédure utilisée sera toujours d'introduire une distorsion (dérive spatiale puis non isochromatique), de mesurer cette distorsion, de la corriger et de comparer les spectres EMCD enregistrés sur le datacube non distordu et sur le datacube distordu et corrigé.

- **Dérive spatiale**

Il faut noter que la dérive spatiale n'est pas liée à la dérive de l'échantillon dans le microscope puisque nous travaillons dans le plan de diffraction et que l'échantillon est monocristallin. L'origine de la dérive dans le plan de diffraction réside dans les instabilités des lentilles du microscope sur des durées d'une vingtaine de minutes, typique des temps d'acquisition de spectres EMCD.

La dérive spatiale décale les spots brillants lorsque l'énergie augmente. Le masque placé sur le premier plan en énergie ne correspond pas forcément à la position équivalente dans les plans d'énergie supérieure. Cette correction est donc indispensable. Pour étudier l'influence de la dérive, une dérive linéaire en fonction de l'énergie a été introduite (ce qui correspond à la situation expérimentale).

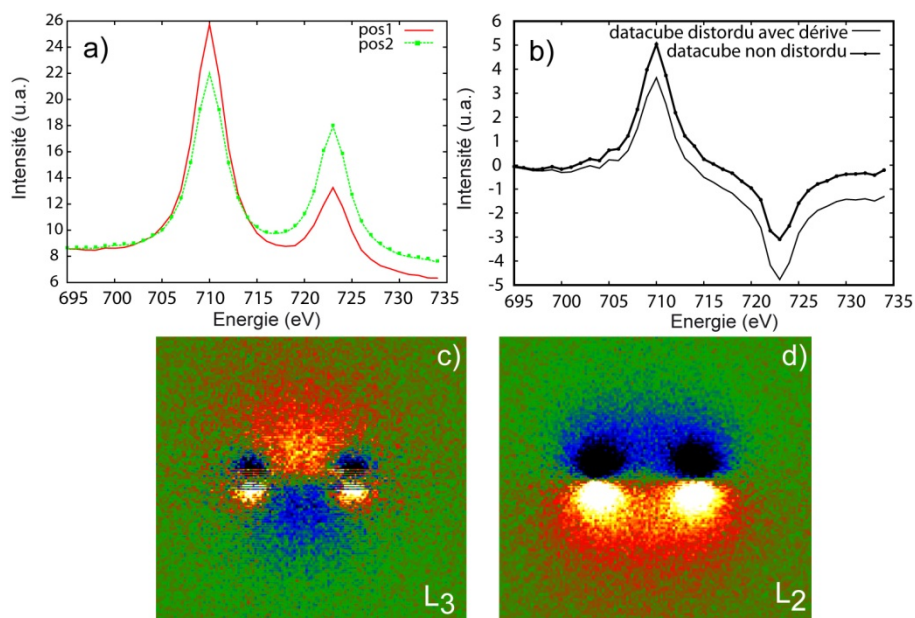


figure 24: Effet de la dérive de 3 pixels introduite dans le datacube de référence : (a) spectres, (b) différence entre les deux positions sur le datacube non distordu (trait plein) et sur le datacube distordu (trait avec marques), (c) cartographie de la différence au seuil L_3 , (d) au seuil L_2 .

Les figures 24 a et b montrent l'effet de la dérive de 3 pixels introduite le long de la diagonale du datacube. On peut observer une diminution de la différence mesurée au seuil L_3 ($\approx 30\%$), une augmentation au seuil L_2 ($\approx 40\%$) et l'apparition d'une différence à plus haute énergie, après les seuils. L'effet est encore plus clair sur les cartographies de différence (figure 24 c et d), correspondant aux seuils L_3 et L_2 . La mesure de la dérive et sa correction sont donc indispensables puisqu'une très faible dérive de 3 pixels (soit 1.2% de la taille totale de l'image) a un effet très important.

La procédure de mesure de la distorsion repose sur la différence de contraste entre les spots brillants et le fond sombre et sur l'hypothèse que ces spots doivent rester fixes lorsque l'énergie varie en l'absence de dérive. L'intensité de chaque spot est décrite par un fit polynomial, son maximum mesuré et les maxima sont alignés entre tous les plans en énergie. Le résultat de cette procédure est présenté sur deux graphiques : dérive spatiale mesurée dans la direction x (selon l'axe représenté sur la figure 23) et dans la direction y en fonction de l'énergie. Sur la figure 25, les dérives introduites (ligne pleine) et mesurées (barres) sont comparées. La différence est faible dans la direction x (b) mais suivant la direction y (d), on observe deux « pics » dont l'origine doit être éclaircie. Pour s'assurer que ces deux pics ne proviennent pas de la procédure de mesure du drift, celle-ci a été appliquée sur le datacube non distordu (ne contenant donc aucune dérive). La ligne pleine de la figure 25 représente cette mesure. Les mêmes pics sont observés aux énergies des seuils L_2 et L_3 .

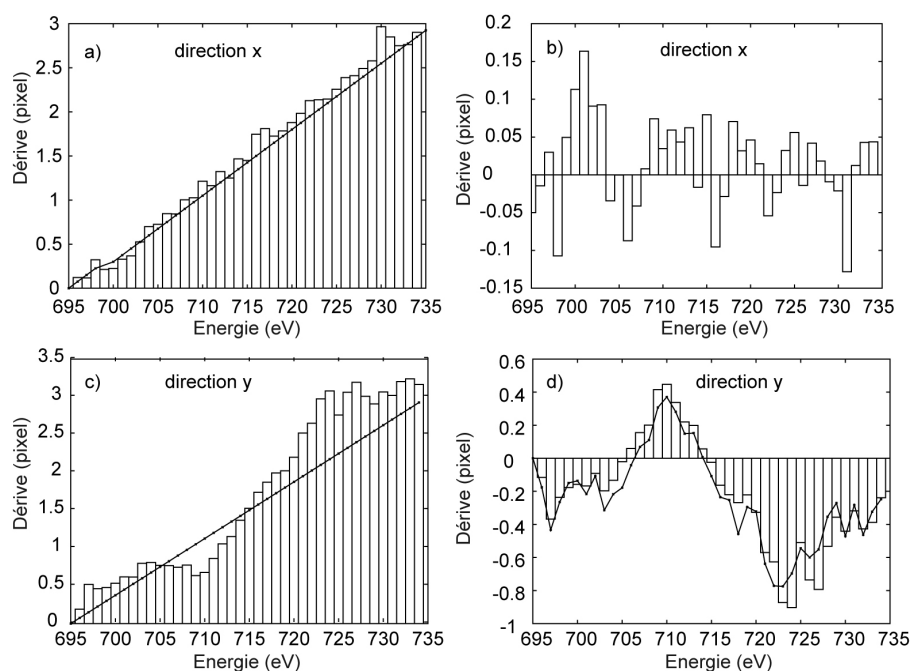


figure 25: Comparaison entre les dérives mesurées (barres) et introduites (lignes pleines) : (a) selon la direction x, (c) selon la direction y, (b) différence entre les dérives mesurée et introduite selon la direction x et (d) différence entre les dérives mesurée et introduite selon la direction y. La ligne pleine de la figure d représente la dérive mesurée sur le datacube non distordu.

Une explication est fournie sur la figure 26 : le spot de diffraction qui correspond à une fonction Lorentzienne parfaite décrivant le signal inélastique (figure 26a) est distordu par le signal dichroïque (figure 26b) selon l'axe y. Le déplacement du maximum peut être faussement interprété comme étant une dérive spatiale alors qu'il ne s'agit que de l'effet du dichroïsme.

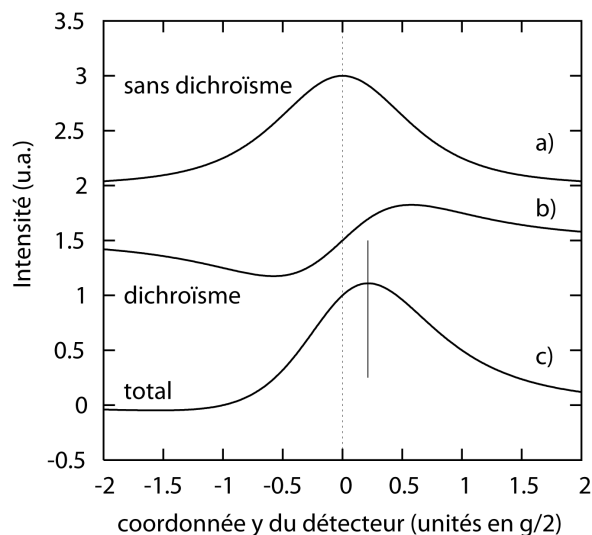


figure 26: Profil le long de la direction y d'un spot obtenu en énergie filtrée (a), du signal dichroïque (b) et combinaison des deux signaux (c)

L'effet de cette fausse « dérive » est observable sur les cartographies calculées en figure 24 où l'apparition de lobes autour des spots indique une rupture de symétrie. Pour corriger la dérive, il est donc indispensable de linéariser la mesure dans les gammes d'énergie correspondant aux seuils L_2 et L_3 sous

peine de corriger le signal dichroïque et non la véritable dérive spatiale. L'importance de la linéarisation est représentée sur la figure 27.

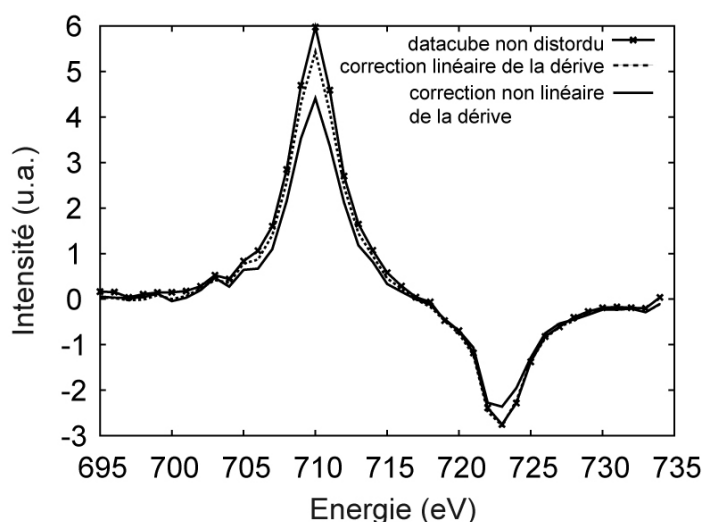


figure 27: effet de la linéarisation de la dérive mesurée sur le signal dichroïque : différence de spectres issus du datacube non distordu (traits pleins avec marques), différence de spectres pour le datacube corrigé avec une dérive linéarisée (pointillés) et avec une dérive non linéarisée (traits pleins)

Cette figure représente les spectres différence obtenus sur le datacube non distordu (trait plein avec marques), sur le datacube corrigé avec une correction non linéaire (trait pointillé) et sur le datacube corrigé avec une correction linéaire (trait plein). Le signal dichroïque de la courbe en trait plein montre une sous-estimation aux seuils L_2 et L_3 , qui peut conduire à une mauvaise interprétation du traitement quantitatif.

L'effet de la dérive peut aussi mener à une mauvaise interprétation des spectres bruts (voir figure 24) où la différence des spectres observée après le seuil L_2 peut être réduite par normalisation. Cette normalisation cacherait l'effet de la dérive et ne conduirait pas à la correction de cette distorsion. Cette absence de correction pourrait mener à des valeurs erronées du dichroïsme. La figure 27 montre également un bon accord entre la courbe en italique et la courbe en trait plein avec marques prouvant l'efficacité de la méthode de correction.

• **Non Isochromaticité**

Le second artefact présenté ici est la non isochromaticité. Cette distorsion provient du filtre en énergie, elle peut être ajustée par des réglages préalables à l'expérience mais la non isochromaticité n'est jamais inférieure à 1 ou 2eV (dans le cas de notre GIF Tridiem). Cette valeur est suffisante pour modifier les résultats.

Une image expérimentale de non isochromaticité a été utilisée pour distordre le datacube de référence, la figure 28a montre cette image avec les positions des masques utilisés pour extraire les spectres. La différence entre les deux positions est de 0.8eV. L'effet sur les spectres extraits du datacube distordu est très clair puisque les deux spectres sont décalés en énergie l'un par rapport à l'autre (figure 28b). L'effet est encore plus évident sur la différence des spectres (figure 28c) où le signal dichroïque est augmenté par rapport au datacube non distordu. Sur les cartographies des différences, on peut observer du signal « dichroïque » dans des régions où il ne devrait pas exister et une modification de l'intensité dans les cartographies (figure 28d,e).

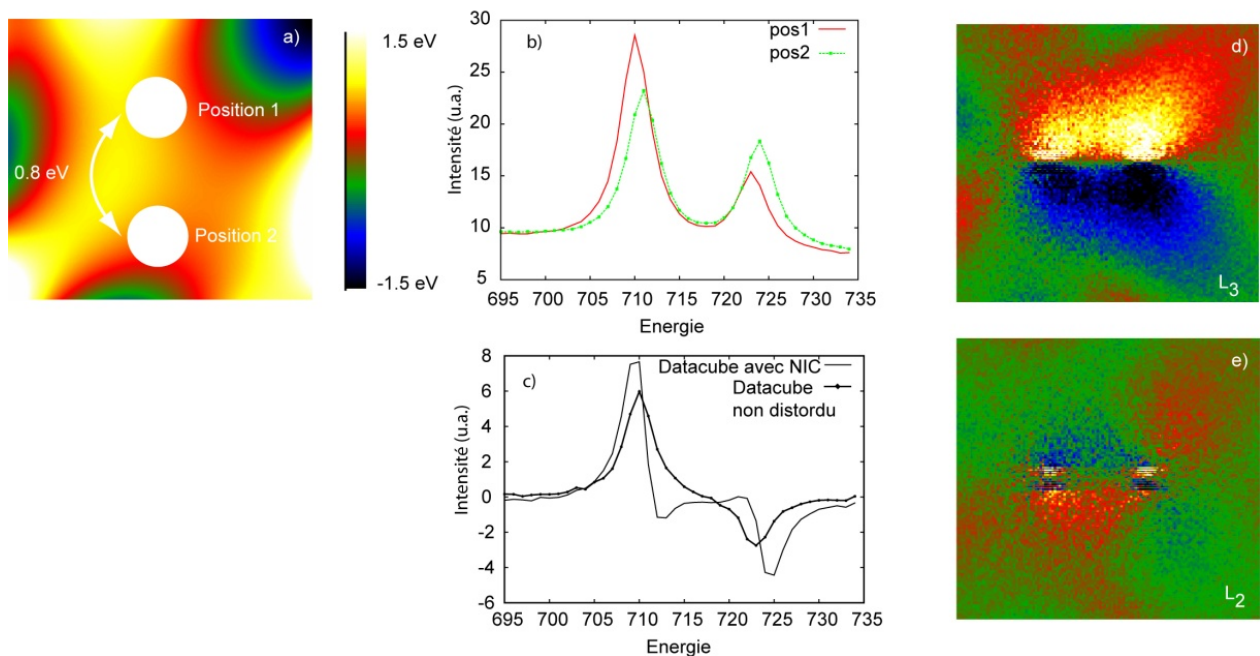


figure 28: Effet de la non isochromaticité introduite dans le datacube sur le signal dichroïque: (a) image de non isochromaticité introduite aux positions 1 et 2, (b) spectres extraits du datacube distordu, (c) différence entre les deux positions sur le datacube non distordu (trait plein avec marques) et distordu (trait plein), (d) cartographie de la différence entre les parties haute et basse de l'image au seuil L_3 , (e) cartographie de la différence au seuil L_2 .

Une solution pour mesurer la non isochromaticité serait d'enregistrer une image filtrée autour du signal élastique avec la même fenêtre en énergie que celle utilisée pour les expériences d'EMCD. Ceci donnerait une bonne approximation de la cartographie de la non isochromaticité mais la précision sera celle de la fenêtre en énergie utilisée (au mieux 1eV). En EMCD, les mêmes seuils sont étudiés pour tous les pixels, il est donc possible d'utiliser ces seuils (considérés comme fixes en énergie) à travers toute l'image et d'obtenir une meilleure résolution que la méthode de mesure directe autour du pic élastique.

La routine de correction de non isochromaticité demande la valeur en énergie théorique du maximum du spectre. La position du maximum du seuil L_3 est mesurée pour chaque pixel en utilisant une fonction barycentre à une dimension donnant une précision de 0.1eV. La différence entre le pic mesuré et la valeur théorique est représentée sur la figure 29a.

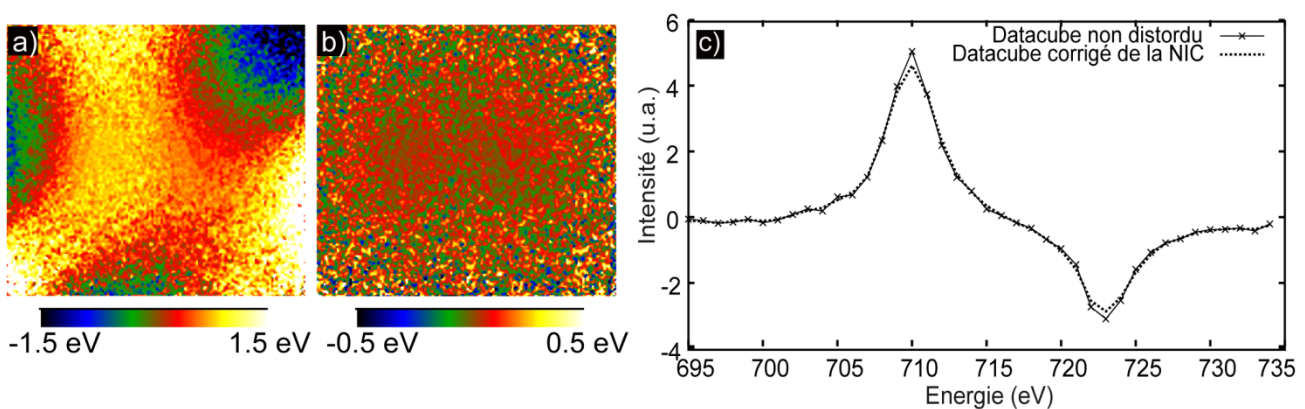


figure 29: (a) Image de la non isochromaticité mesurée sur le datacube distordu, (b) différence entre les cartographies de non isochromaticité mesurée et introduite, (c) différence entre les deux positions 1 et 2 sur le datacube de référence (trait avec marques) et sur le datacube corrigé (trait pointillé)

La figure 29b présente la différence entre la non isochromaticité mesurée et introduite, l'erreur est pratiquement nulle dans les régions d'intérêt pour l'EMCD. La figure 29c présente la comparaison entre les signaux dichroïques mesurés sur le datacube non distordu et le datacube distordu et corrigé pour la NIC. Le bon accord entre ces courbes montre l'efficacité de la méthode de mesure et de correction.

L'ordre des corrections effectué sur le datacube a aussi été testé pour étudier d'éventuelles erreurs introduites par une mauvaise séquence. La dérive et la non isochromaticité ont ainsi été corrigées l'une après l'autre suivant les deux ordres et ensuite simultanément. Il n'a pas été observé de différence significative dans le signal dichroïque mesuré.

La procédure de mesure et de correction a été validée sur un datacube théorique et a été appliquée sur un datacube expérimental, correspondant à l'échantillon de fer décrit sur la figure 20.

4) Résultats

• *Couche mince de fer épitaxiée sur MgO(100)*

Les spectres expérimentaux bruts (avant correction) sont présentés sur la figure 30a. Les spectres sont décalés en énergie et on observe un mauvais accord des après le seuil L_2 . Ces deux défauts sont liés à la non isochromaticité et à la dérive. La figure 30b représente le résultat de la correction de la non isochromaticité et la figure 30c montre l'effet des deux corrections. La validation des procédures de mesure et de corrections des distorsions permet d'utiliser les procédures sans risque de destruction du signal dichroïque.

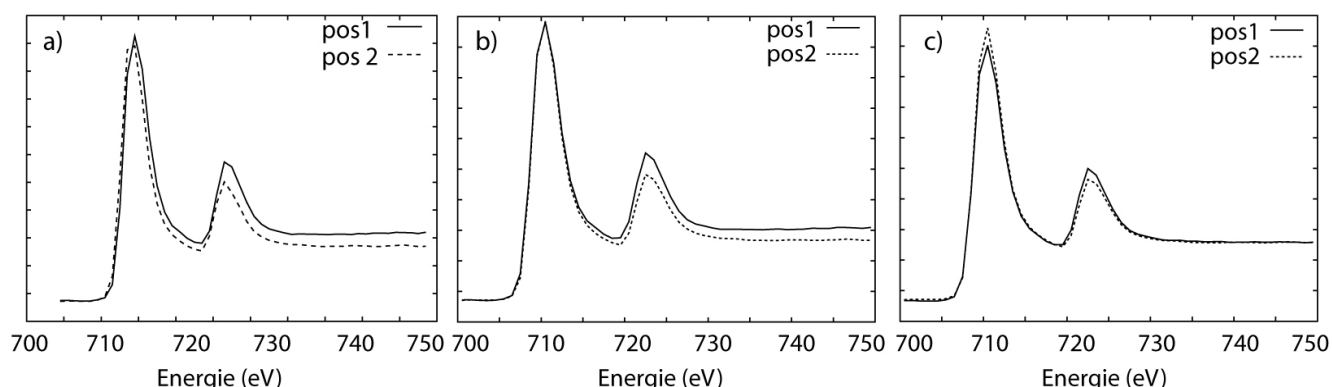


figure 30 : spectres EMCD acquis sur un échantillon de Fe(10nm) déposé sur MgO(001) : (a) spectres avant correction, (b) spectre après correction de la non isochromaticité, (c) spectre après correction de la non isochromaticité et de la dérive.

• *Règles de somme*

Les règles de somme établies en XMCD permettent de mesurer les contributions orbitale et de spin au moment magnétique. Elles utilisent les spectres d'absorption enregistrés suivant les polarisations droite et gauche. Ces règles ne peuvent pas être appliquées directement en EMCD car les interactions dynamiques entre le faisceau électronique et l'échantillon introduisent de nouveaux coefficients dans les équations.

Les règles de somme pour l'EMCD ont cependant été dérivées en calculant le rapport des contributions orbitale L_z et de spin S_z pour éliminer la contribution dynamique. Elles sont énoncées de la manière suivante :

$$\frac{\int_{L_3} (\sigma_2 - \sigma_1) dE - 2 \int_{L_2} (\sigma_2 - \sigma_1) dE}{\int_{L_3+L_2} (\sigma_2 - \sigma_1) dE} = \frac{4 \langle S_z \rangle + 14 \langle T_z \rangle}{3 \langle L_z \rangle}$$

On note T_z opérateur dipolaire magnétique, si sa valeur moyenne peut être négligée devant la valeur moyenne de S_z et que l'on mesure les différences intégrées aux seuils L_2 et L_3 , il est possible de calculer le rapport L_z/S_z . Un exemple de calcul est présenté sur la figure 31.

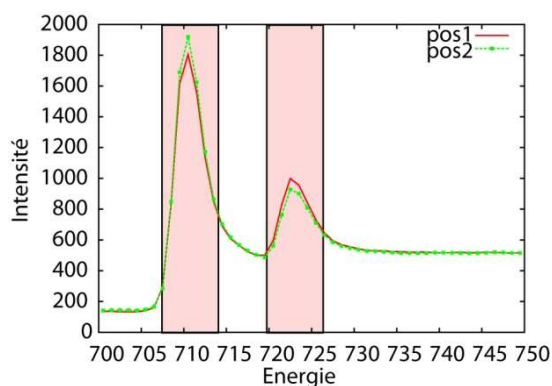


figure 31 : illustration des intervalles de mesure utilisés pour l'application des règles de somme sur l'échantillon de fer.

La valeur obtenue pour le rapport est de 0.13, en accord avec certaines mesures XMCD. Il est à noter qu'il existe une dispersion importante dans les valeurs publiées pour ce rapport en XMCD (matériau massif, couche mince, épaisseur de fer magnétiquement morte...).

- **Couche mince d'alliages de Fe_xCo_{1-x}**

Les mesures EMCD ont également été appliquées à des alliages Fe_xCo_{1-x} présentant des variations de moments magnétiques en fonction de la composition [SOU05]. La structure restant cubique centrée sur une large gamme de composition, les variations de spectres EELS seront liées à des variations de moments magnétiques.

Trois compositions ont été étudiées : $Fe_{100}Co_0$, $Fe_{70}Co_{30}$, $Fe_{55}Co_{45}$. Les couches de 20nm ont été déposées par pulvérisation cathodique sur un substrat de MgO pour assurer une croissance épitaxiale et un contrôle de la structure cubique centrée. Les observations en MET haute résolution permettent de confirmer la structure cubique centrée de la couche pour toutes les compositions (figure 32).

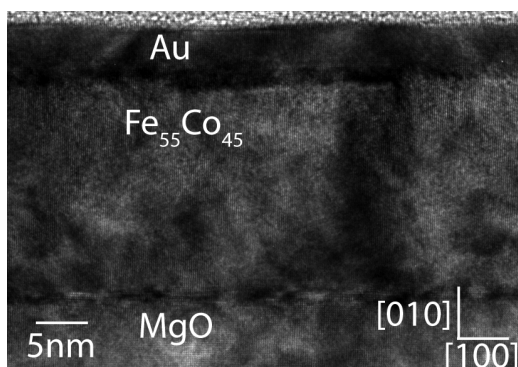


figure 32 : image HREM de la couche de $Fe_{55}Co_{45}$ épitaxiée sur un substrat de $MgO(001)$

Les propriétés magnétiques des échantillons ont été mesurées par VSM pour s'assurer des modifications de propriétés magnétiques macroscopiques lorsque la composition change. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	H_c (Oe)	M_s (emu/cm ³)
$Fe_{100}Co_0$	15	1446
$Fe_{70}Co_{30}$	25	1653
$Fe_{55}Co_{45}$	40	1850

On observe bien une augmentation de l'aimantation à saturation et du champ coercitif lorsque la concentration en cobalt augmente prouvant la modification du comportement magnétique, comme rapporté précédemment [LAT00].

Les spectres enregistrés en configuration 3 ondes pour les trois compositions sont présentés sur la figure 33.

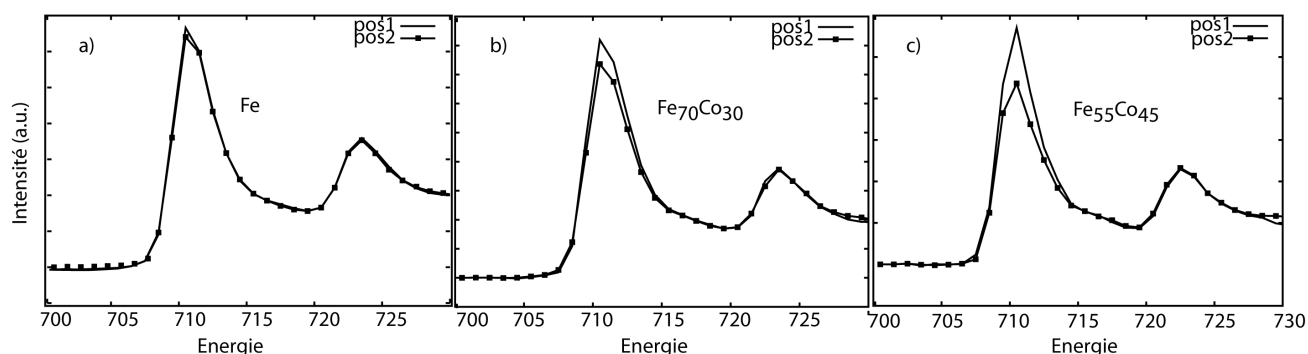


figure 33 : spectres EMCD acquis sur trois alliages différents de Fe_xCo_{1-x} au seuil L du fer : a) $Fe_{100}Co_0$, b) $Fe_{70}Co_{30}$, and c) $Fe_{55}Co_{45}$.

Une différence très faible est observée au seuil L_2 du Fe même si une aimantation est mesurée par VSM. Ceci s'explique par le fait que le signal EMCD dépend de l'épaisseur (à cause des effets dynamiques liés à l'interaction électron-matière) et une épaisseur 20nm n'est pas optimale. La dépendance du signal avec l'épaisseur est un point critique pour la comparaison entre les spectres. Il est donc indispensable de vérifier que la même épaisseur d'alliage est traversée par le faisceau d'électrons. Pour ce faire, les échantillons sont observés en configuration vue plane et le seuil K de l'oxygène correspondant au MgO est détecté pour s'assurer que toute l'épaisseur de fer est sondée. Si on attribue l'augmentation de la différence au seuil L_3 à un changement de propriétés magnétiques, cela correspond à une augmentation des moments magnétiques portés par les atomes de fer. L'augmentation mesurée entre Fe_{100} et $Fe_{55}Co_{45}$ est d'environ 20% (mesurée par VSM), ce qui indique la sensibilité de la technique.

• Couche de magnétite

Un échantillon de magnétite, Fe_3O_4 , a aussi été étudié par EMCD. La couche de 30 nm a été déposée sur un substrat de MgO pour obtenir une croissance épitaxiale. Les spectres acquis en positions 1 et 2 ainsi que la différence entre les spectres sont présentés sur la figure 34.

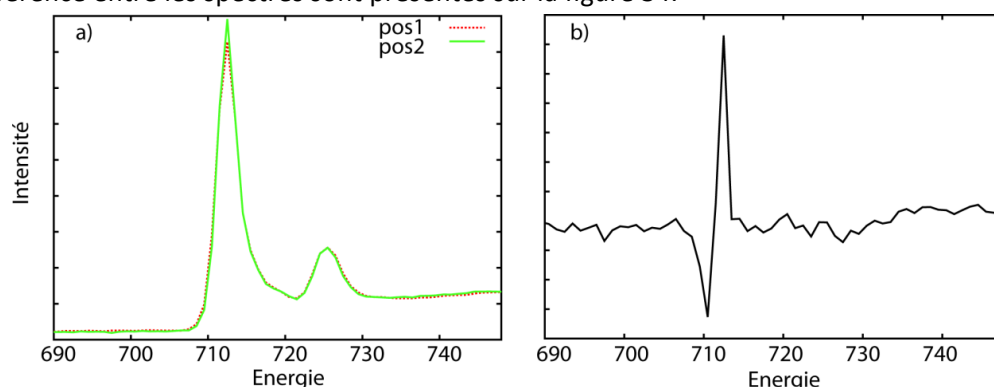


figure 34 : a) spectres EMCD acquis sur une couche de 30nm de magnétite épitaxiée sur un substrat de MgO, b) différence entre les deux spectres.

On peut noter la quasi absence de différence au seuil L_2 du fer, déjà observée pour certains autres spectres correspondant à d'autres états du fer (pur ou en alliage avec le cobalt).

Dans cette partie Travaux, j'ai détaillé mes activités de recherche depuis mon recrutement au CNRS en 2004. J'ai présenté les études sur les matériaux magnétiques où j'apporte mes compétences en microscopie électronique en transmission en imagerie et également en spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons.

J'ai ensuite exposé les développements expérimentaux que j'ai entrepris pendant cette période. En particulier, la faisabilité d'expériences EMCD a été montrée, l'importance des traitements post-expérimentaux illustrée sur un datacube théorique puis les corrections appliquées à plusieurs datacubes expérimentaux.

Dans la seconde partie de ce manuscrit je vais présenter mon projet de recherches qui met en avant certains sujets peu ou pas développés et d'autres s'inscrivant dans la continuité des travaux effectués jusqu'à présent. Les nouvelles thématiques seront menées parallèlement aux sujets matériaux en cours, liés à des collaborations bien établies.

Bibliographie

- [BAN04] A. Bandyopadhyay, J. Velez, W. H. Butler, S. K. Sarker, O. Bengone, Phys. Rev. B 69, (2004) 174429
- [DEK93] J. Dekoster, E. Jedryka, C. Mény, G. Langouche, Europhys. Lett., 22 (1993) 433
- [FUJ04] T. Fujii, M. Kayano, Y. Takada, M. Nakanishi, J. Takada J. Magn. Magn. Mater., 272-276 (2004) 2010
- [HOJ06] H. Hojo, , K. Fujita, K. Tanaka, and K. Hirao, Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 082509
- [HYT98] M.J. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas, Ultramicroscopy 74 (1998) 131
- [ISH57] Y. Ishikawa, Jpn. J. Phys. Soc. 13, (1957) 37
- [LAT00] M.S.Lataifeh, Journal of the physical society of Japan, 69 (2000) 248
- [POP08] E. Popova, B. Warot-Fonrose, H. Ndilimabaka, M. Bibes, N. Keller, B. Berini, K. Bouzehouane, Y. Dumont, J. Appl. Phys. 103 (2008) 093909 - H. Ndilimabaka, Y. Dumont, E. Popova, P. Desfonds, F. Jomard, N. Keller, M. Basletic, K. Bouzehouane, M. Bibes and Marek Godlewski, J. Appl. Phys., 103 (2008) 07D137
- [SCH06] P. Schattschneider, S. Rubino, C. Hébert, J. Ruzs, J. Kunes, P. Novak, E. Carlino, M. Fabrizio, G. Panaccione, G. Rossi, Nature 441 (2006) 486
- [SCH06-1] B. Schaffer, G. Kothleitner, W. Grogger, Ultramicroscopy 106 (2006) 1129
- [SOU05] T. Sourmail, Prog. Mater. Sci., 50 (2005) 816

PROJET

Comme ma présentation des travaux, le projet de mon HdR s'articule autour d'une partie matériaux et d'une partie développements expérimentaux. Cette double activité me permet d'avancer les sujets en parallèle en tirant partie de leur complémentarité. Plus globalement, cette stratégie s'inscrit dans celle de la thématique nMatMag, à laquelle je participe depuis mon recrutement au CNRS en 2004.

I. Nouveaux matériaux pour l'électronique de spin

Le projet présenté ici pour la partie matériau présente la continuité de certaines études détaillées dans la partie travaux mais aussi des thématiques initiées dernièrement et qui prendront plus d'importance dans les années à venir.

A. Un demi-métal : l'alliage d'Heusler

Le dispositif le plus étudié pour les propriétés de magnétorésistance tunnel est la jonction tunnel magnétique. Elle est constituée de deux électrodes magnétiques séparées par un espaceur isolant. Parmi les nombreux systèmes envisagés, la jonction Fe/MgO/Fe(001) épitaxiale présente une TMR (Tunnel Magneto Resistance) de 180% à température ambiante et jusqu'à 250% à 20K [YUA04,PAR04], elle constitue également un système modèle pour la compréhension des effets de transport tunnel. Celui-ci est décrit par une contribution des états de Bloch de symétrie Δ du système [BUT01]. Les taux d'atténuation de ces états dans la barrière de MgO dépendent des états s, p ou d mis en jeu. L'application d'une tension aux bornes de la jonction permet de décaler les bandes et d'ouvrir ou de fermer des canaux de conduction.

Les recherches actuelles tendent à explorer de nouveaux matériaux pour les jonctions tunnel pour assurer une compatibilité avec les buffers d'orientation cristalline (111) habituellement utilisés et pour améliorer les propriétés magnétiques de la jonction (valeur de TMR et température de Curie plus élevées).

Les électrodes de fer peuvent ainsi être remplacées par des matériaux demi-métalliques. Ces matériaux sont conducteur pour un type de spin et isolant pour l'autre. On s'attend donc à une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi. Une première classe de matériaux demi-métalliques est la classe des oxydes (pérovskite ou oxydes à structure spinelle, comme la magnétite Fe_3O_4 [AC26, GRE08]). Une seconde famille est celle des alliages d'Heusler. Ces alliages présentent les avantages d'avoir un paramètre de maille compatible avec les semi-conducteurs III-V, une température de Curie élevée [THO09] et un large gap au niveau de Fermi.

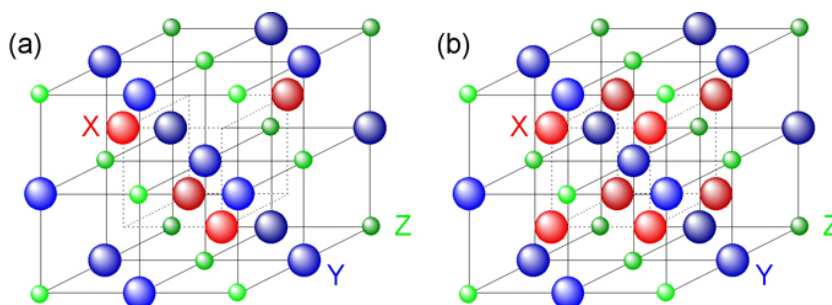


figure 35 : structures des alliages demi-Heusler (a) et Heusler (b), X et Y sont des métaux de transition (Co, Fe, Mn...) et Z un élément sp (Al, Si, Ga, Ge, Sb, Sn...)

Dans cette famille, il existe :

- les alliages demi-Heusler, de formule XYZ où X et Y sont des métaux de transition et Z un atome de type sp, de structure C1_b (figure 35a)
- les alliages d'Heusler (full-Heusler), de formule X₂YZ, de structure L2₁ (figure 35b)

Le projet sur les alliages d'Heusler porté dans nMatMag par L.Calmels a pour but d'apporter des réponses aux mécanismes fondamentaux qui gouvernent le transport tunnel dans les jonctions à base d'électrodes d'alliages d'Heusler. Cette étude nécessite l'élaboration de couches minces d'alliages puis leur intégration dans des jonctions tunnel. Les matériaux retenus sont $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ et $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$.

Pour les films seuls, les études de défauts et de contraintes par MET permettront d'optimiser les conditions de dépôt. Dans les jonctions, les interfaces seront étudiées d'un point de vue structural par MEHR et chimique par EELS pour comprendre l'influence de l'ordre chimique et des interdiffusions sur les propriétés magnétiques. L'analyse des seuils L (Fe, Co, Cr) et K (Al, Mg, Si) permettra de contrôler l'environnement chimique des éléments sondés et apportera des informations sur les arrangements chimiques locaux et leur uniformité.

L'utilisation du mode STEM sur le tecnai du CEMES permet d'enregistrer des spectres avec une taille de sonde sub-nanométrique et une résolution en énergie de 0.7eV. Grâce aux réseaux ESTEEM et METSA, il sera possible de proposer des expériences sur des appareils présentant des résolutions spatiale et énergétique meilleures si les études le nécessitent.

Cette thématique me permet d'élargir ma connaissance des matériaux magnétiques aux matériaux non-oxydes ce qui nécessitera une implication forte pour les expériences ainsi que pour le dépouillement des données et la corrélation avec les propriétés magnétiques.

B. Un oxyde magnétique : la ferrite de cobalt

Une grande partie de mon activité sur les matériaux magnétiques s'est concentrée sur les oxydes : les matériaux multiferroïques (extrinsèques ou intrinsèques), les semiconducteurs magnétiques (FeTiO_3) ou la magnétite. Je continuerai ces recherches dans le cadre de collaborations bien établies au CEMES et à l'extérieur. La ferrite de cobalt, CoFe_2O_4 , fera l'objet d'études originales dans le cadre de deux projets.

1) CoFe_2O_4 pour double filtre à spin

En complément au changement de nature des électrodes, une autre piste pour optimiser les effets de TMR est de générer un fort courant polarisé en spin à partir d'une source non polarisée en utilisant une barrière tunnel ferro ou ferrimagnétique : c'est le concept de filtre à spins. De nombreuses études théoriques prédisent le grand potentiel des ferrites (AFe_2O_4 avec $\text{A}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}..$) comme filtres à spins à température ambiante, peu d'équipes ont réussi à élaborer de tels dispositifs et à montrer les propriétés de filtrage [LUD06, RAM07]. L'association de deux filtres à spin permettra d'améliorer les propriétés du filtrage, certains modèles prédisant une TMR de 10⁵% dans une structure métal/filtre 1/filtre 2/métal [WOR00]. Cette structure est appelée double filtre à spins.

Ce projet s'inscrit dans la collaboration déjà engagée depuis plusieurs années avec JB Moussy, du CEA Saclay. La croissance de couches de ferrites par MBE assistée par oxygène étant bien maîtrisée, l'étude de doubles filtres à spins est un complément naturel aux études antérieures. Les conditions de dépôt devront toutefois être adaptées pour obtenir une croissance épitaxiale des couches de ferrites sur des substrats de platine ou d'or. Les analyses quantitatives en MET en mode imagerie ou en spectroscopie EELS permettront de lier les conditions de dépôt à la qualité structurale et chimique des couches. Les interfaces et les défauts dans les empilements seront caractérisés pour comprendre les propriétés de filtrage au regard de la structure et de la chimie locales. En particulier, les parois d'antiphase, défauts très communs dans les ferrites, seront étudiées pour adapter les paramètres de croissance et réduire la densité de ces défauts qui a une grande influence sur les propriétés magnétiques et de transport [MAG08].

2) Intégration du CoFe_2O_4 sur silicium

[AC63, AC69]

Cette thématique correspond au sujet de thèse de Patricia de Coux, débutée en octobre 2009, sur un financement doctorant CNRS en collaboration avec l'ICMAB de Barcelone.

Le but de ce travail est de déposer une couche nanométrique de CoFe_2O_4 sur un substrat de silicium sans dégrader ses propriétés magnétiques. Le désaccord paramétrique et la structure cristallographique empêchent une croissance directe de l'oxyde sur le silicium. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des couches tampons.

Plusieurs solutions sont envisageables : utiliser de la zircone stabilisée yttrium (YSZ) ou de l'alumine gamma (de structure spinelle comme le CoFe_2O_4).

Les couches de YSZ sont utilisées fréquemment pour réduire la surface du substrat de silicium (élimination de l'oxyde natif SiO_x) et permettre une croissance épitaxiale des couches supérieures. En effet, dans ce cas, les ions Zr arrivant sur la couche de SiO_x rompent les liaisons de l'oxyde et forment du SiO volatile dans les conditions de dépôt utilisées. Une interface commensurable est créée entre ZrO_2 et le substrat de silicium et une croissance épitaxiale peut-être envisagée [WAN02].

La stabilisation d'une couche épitaxiale d'alumine gamma nécessite une croissance par MBE sur une surface de silicium nettoyée de son oxyde [MER06, MER07].

Les dépôts des différentes couches sont effectués à Barcelone par PLD (Pulsed Laser Deposition). L'optimisation de la croissance est en cours et les analyses par TEM et spectroscopie EELS permettent de comprendre l'influence des paramètres de dépôt sur la microstructure et la chimie locale.

Les premiers résultats concernent une couche de CoFe_2O_4 déposée sur un buffer de CeO_2/YSZ sur $\text{Si}(001)$. La cérine (CeO_2) permet de réduire le désaccord paramétrique entre la ferrite de cobalt et le YSZ. Les films sont épitaxiés selon un axe (111) avec 4 variants dans le plan et les interfaces de l'empilement sont planes. L'aimantation à saturation mesurée sur les couches est de 300emu/cm^3 , proche de la valeur du matériau massif. L'absence de la couche de cérine ne détériore que très peu la qualité cristalline de la couche et une étude est en cours sur la croissance de CoFe_2O_4 directement sur YSZ.

Dans ce cadre, les études à venir porteront sur une étude en épaisseur de la couche tampon YSZ puisque des observations préliminaires ont montré la présence d'oxyde de silicium à l'interface substrat/YSZ (figure 36). Le processus de réduction de l'interface décrit plus haut sera donc caractérisé en fonction de l'épaisseur de YSZ.

Les couches tampon de Al_2O_3 gamma seront également utilisées et les propriétés structurales et magnétiques de la ferrite seront corrélées pour cette croissance.

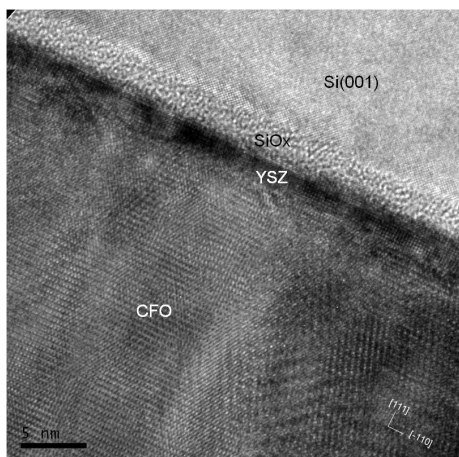


figure 36 : image TEM de l'empilement $\text{Si}(001)/\text{YSZ}(3\text{nm})/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Les axes cristallographiques sont ceux de la couche de CoFe_2O_4 .

C. Matériaux organiques

[P22, PrC29, AC59, AC60, AC61, AC66, AC67, AC72]

Les oxydes magnétiques ne sont pas la seule famille de matériaux innovants pour l'électronique de spin. Une nouvelle génération de systèmes hybrides organiques-inorganiques présentant de la magnétorésistance a été proposée [XIO04, DED02]. L'intérêt de ces dispositifs par rapport à ceux constitués de matériaux inorganiques réside dans la modification de leurs propriétés électroniques avec le choix de la molécule, la compatibilité avec des substrats flexibles et le faible coût de fabrication. Le principal avantage des semiconducteurs organiques sur leurs homologues inorganiques, les métaux non magnétiques ou les isolants généralement utilisés en spintronique comme couches séparatrices, est le très faible couplage spin-orbite entraînant une grande durée de vie du spin et par conséquent une grande longueur de diffusion du spin.

L'élaboration des jonctions ferromagnétique/semiconducteur organique/ferromagnétique est ainsi un enjeu à part entière. Les matériaux ferromagnétiques sont déposés par pulvérisation cathodique et le semiconducteur organique par sublimation. Le dépôt de la seconde électrode peut détériorer la couche organique à cause des espèces (atomes ou ions) fortement accélérés dans le procédé de pulvérisation cathodique. L'implantation d'espèces ferromagnétiques dans le matériau organique peut entraîner l'apparition de courts-circuits dégradant les propriétés magnétiques. Il est indispensable de contrôler la diffusion des espèces dans ces empilements pour adapter les conditions de dépôt.

Le projet de spintronique organique porté par Isabelle Séguy du LAAS implique plusieurs chercheurs du LAAS, du CEMES et du LPCNO (E.Bedel, J-F Bobo, C.Gatel, T.Blon). J'interviens dans ce projet pour les analyses structurales et chimiques locales utilisant la microscopie électronique en transmission et la spectroscopie EELS.

La première étape pour l'étude de ces matériaux par MET est la préparation de lames minces. Les matériaux organiques sont sensibles à la température et à l'utilisation de solvants, les conditions de préparation doivent donc être adaptées par rapport à une préparation de matériaux inorganiques pour conserver la couche organique. Plusieurs solutions ont été envisagées comme la préparation avec un système à faisceau d'ions focalisés (FIB) ou l'ultramicrotomie. Les meilleures préparations ont été obtenues, après de nombreux essais, par polissage mécanique (tripode) puis amincissement ionique à froid (4kV).

Cette méthode de préparation a été validée sur un échantillon NiFe/organique(PTCTE)/Co. Les études en microscopie électronique conventionnelle et en spectroscopie EELS montrent d'une part une croissance polycristalline des deux électrodes et d'autre part une diffusion du NiFe dans la couche organique jusqu'à l'électrode supérieure (figure 37). Cette diffusion n'était pas attendue alors qu'une diffusion du cobalt aurait été expliquée par le processus de dépôt.

Une prochaine étape de ce travail consistera à explorer les mécanismes de diffusion dans de telles jonctions en reliant les conditions de dépôt aux profils chimiques. Ces mesures permettront ensuite l'optimisation des propriétés de transport de la jonction. L'objectif est en effet ici de maîtriser le dépôt de l'électrode supérieure tout en préservant les propriétés physiques du semiconducteur organique et les propriétés physiques et magnétiques du Co. Dans un deuxième temps, la nature des électrodes pourra être modifiée ou une couche tampon (bathocuproïne ou fluorure de lithium) pourra être insérée entre le semiconducteur organique et l'électrode supérieure (pour limiter la diffusion des espèces dans la barrière).

Les études de spintronique organique ont fait l'objet du dépôt d'une ANR JCJC coordonnée par Isabelle Séguy dans laquelle je suis impliquée à 25%.

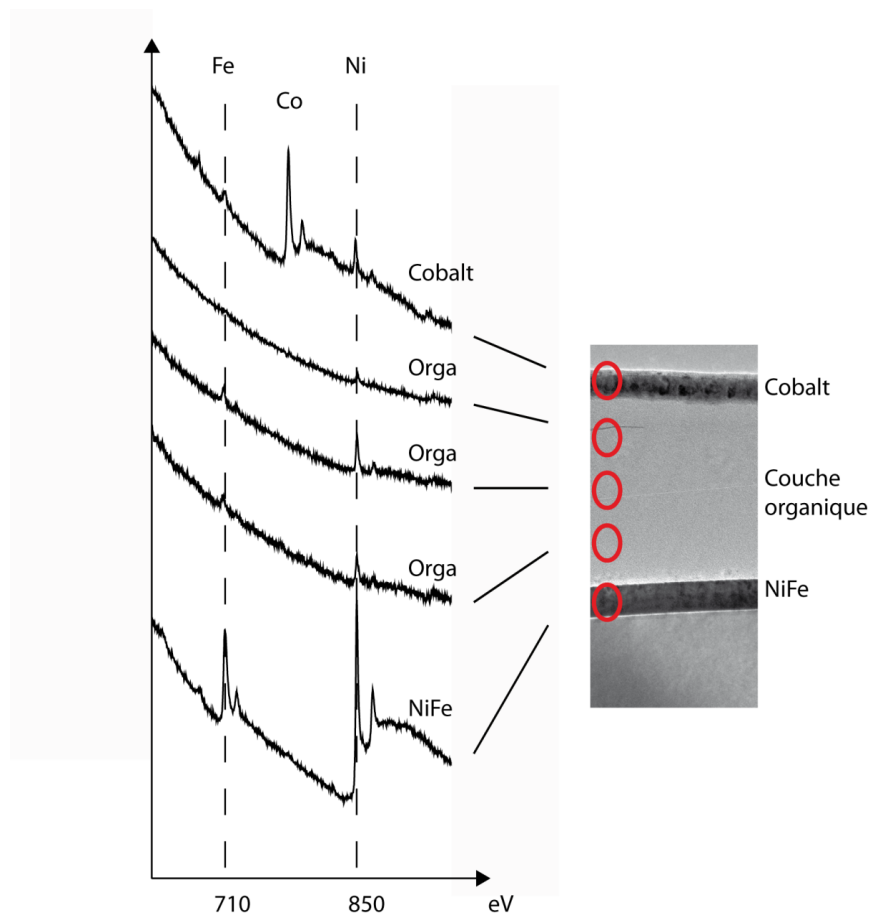


figure 37 : profils chimiques dans une jonction cobalt/PTCTE/permalloy. Les spectres sont obtenus pour différentes positions de la sonde électronique notées par des ellipses rouges sur l'image TEM à gauche.

II. Microscopies avancées pour les matériaux magnétiques

A. Expériences sous champ magnétique ou électrique

L'application d'un champ extérieur sur les échantillons observés en MET permet de connaître le comportement des matériaux dans leur domaine d'application. Elle rend possible la corrélation des mécanismes locaux aux mesures macroscopiques (magnétique, électrique, mécanique...) et permet d'améliorer les propriétés recherchées. Mon projet concerne l'application de champs magnétique et électrique dans le MET.

1) Application d'un champ magnétique

Mon stage post-doctoral m'a donné une première expérience dans l'observation d'échantillons sous champ appliqué. Au-delà des problèmes expérimentaux liés à l'application d'un champ magnétique dans un instrument formé de lentilles électromagnétiques, l'interprétation des données nécessite des modélisations ab-initio ou micromagnétiques adaptés.

Pour permettre le mouvement des parois de domaines dans un MET, un champ magnétique doit être appliqué, en utilisant une des méthodes suivantes :

- i. l'application d'un champ magnétique créé par la lentille objectif : l'inclinaison de l'objet dans le microscope permet de modifier la projection du champ appliqué dans le plan de l'objet. Il est à noter que la composante perpendiculaire à l'échantillon ne peut pas être éliminée même si l'anisotropie de forme permet en général de négliger sa contribution [SHI02]
- ii. l'utilisation d'un porte-objet doté d'un électroaimant proche de l'échantillon [INO05, UHL03]
- iii. le passage d'un courant près de l'échantillon pour utiliser l'induction électromagnétique sans bobines [YI04]
- iv. l'utilisation d'une pointe aimantée contrôlée par des capteurs piézoélectriques qui crée un champ près de l'échantillon [PAR05, TAK06]

Il est possible d'appliquer des champs magnétiques alternatifs pour observer les mouvements des parois de domaines. Des développements récents permettent de contrôler la trajectoire des électrons déviée par l'application de ce champ [AKA10].

La méthode (i) était utilisée dans le tecnai pour appliquer un champ magnétique dans le plan de l'échantillon et le correcteur était utilisé dans une configuration particulière pour agir comme une lentille de Lorentz (placée sous la lentille objectif et qui évite de placer l'échantillon dans le champ magnétique de la lentille objectif).

Le nouveau microscope, dont l'acquisition est prévue pour l'automne 2011, sera pourvu d'une lentille de Lorentz et l'utilisation de porte-objet magnétique sera rendu possible. Il sera alors possible d'observer le comportement d'objets magnétiques sous forme de couches minces ou de matériaux nanostructurés sous l'application d'un champ magnétique. Des expériences d'holographie électronique seront également possibles dans ce microscope et la comparaison des méthodes de mesure de propriétés magnétiques sera un axe de développement naturel.

2) Application d'un champ électrique

L'application d'un champ électrique dans un MET connaît des développements depuis plusieurs années pour les études sur les matériaux ferroélectriques. Plusieurs montages expérimentaux ont été proposés.

Le champ électrique peut être appliqué par l'intermédiaire de deux grilles de cuivre suivant la figure 38. Le champ électrique nominal est parallèle au faisceau d'électrons et ainsi les images sont peu affectées par l'application du champ. Un inconvénient majeur à cette méthode est que le champ électrique effectif appliqué à l'échantillon est très inférieur au champ nominal. La valeur réelle est difficile à établir à cause des zones de vide entre les électrodes (grilles de cuivre) et l'échantillon [SNO94].

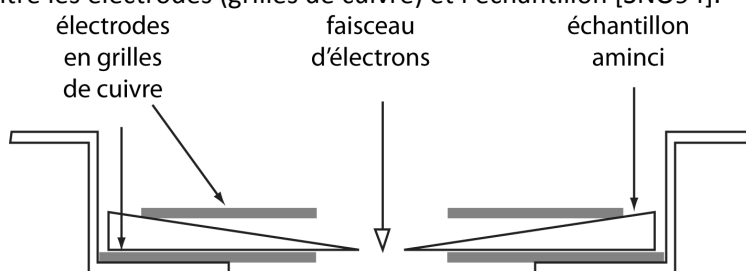


figure 38 : schéma du dispositif permettant d'appliquer un champ électrique sur un échantillon mince dans un porte-objet de MET (figure extraite de [TAN05]).

Une autre méthode consiste à déposer directement des films d'or sur l'échantillon pour mieux quantifier le champ appliqué (figure 39). Cela suppose qu'une pastille de 3mm de matériau peut-être synthétisée et amincie. La présence d'un trou au centre de l'échantillon perturbe le champ électrique, sa direction reste constante tandis que son intensité est multipliée par un facteur 2.

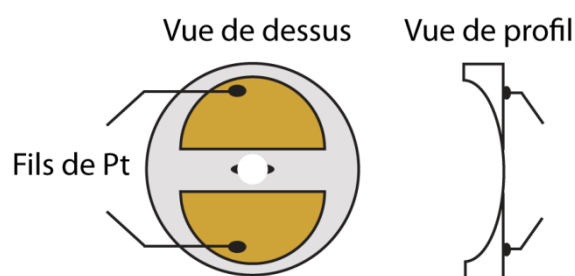


figure 39 : schéma de l'échantillon de 3mm de diamètre sur lequel ont été déposées des électrodes d'or. Le trou central est obtenu par faisceau d'ions après polissage mécanique (figure extraite de [HE05]).

Une nouvelle méthode a été proposée en utilisant une pointe d'or contrôlée par des capteurs piézoélectriques qui est amenée près de la surface de l'échantillon. Une tension est appliquée entre la pointe et le substrat maintenu à la masse permettant de connaître le champ appliqué à la couche.

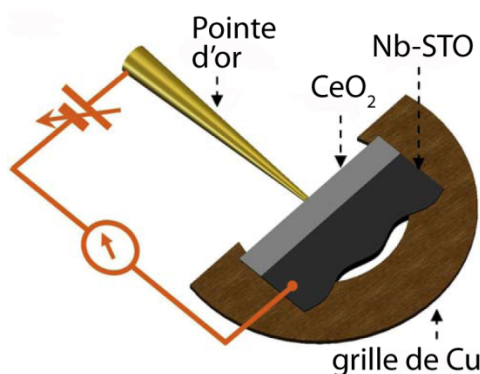


figure 40 : schéma de principe de l'utilisation d'une pointe pour appliquer un champ électrique (figure extraite de [GAO10]).

Cette étude a permis de montrer l'influence de la migration des lacunes d'oxygène sur les propriétés de résistance élevée ou faible mesurée sur les oxydes isolants.

Mon projet concerne l'utilisation de cette dernière technique pour appliquer un champ électrique à des matériaux ferroélectriques ou multiferroïques pour comprendre l'influence du champ électrique sur la

structure des couches. Le CEMES dispose d'un porte-objet pour la nanoindentation qui pourrait être utilisé pour réaliser de telles expériences. Plusieurs précautions devront être prises pour ces expériences pour connaître le champ réellement appliqué sur la couche et relier ces valeurs aux données macroscopiques.

B. Autour de l'EMCD

Les études sur l'EMCD ont porté sur l'optimisation de la configuration du microscope et du traitement des données en utilisant le fer sous différentes formes (massif, couche mince, oxyde, alliage métallique). Mon projet comporte un volet matériau où les modifications de moments magnétiques liées à des modifications structurales seront étudiées et un volet développement expérimental autour de la comparaison avec le XMCD et l'utilisation d'un faisceau d'électrons polarisés.

1) Modification de moments magnétiques liés à la structure

Dans les études à venir, je propose d'étendre les mesures à d'autres matériaux comme le cobalt. Ce matériau présente l'originalité de présenter les structures hexagonale compacte et cubique faces centrées, ce changement s'accompagnant d'une modification des moments magnétiques. L'importance de l'environnement sur les propriétés magnétiques a déjà été montrée dans la thématique nMatMag en utilisant la méthode du rapport L_3/L_2 [PrC19, PrC25].

Les changements de moments magnétiques liés à la structure cristallographique pourront aussi être suivis en réalisant des expériences in-situ sous température.

Les premiers résultats obtenus sur une couche cubique à faces centrées de 10nm de cobalt montrent une différence entre les spectres aux seuils L_3 et L_2 (figure 41). L'application des règles de somme donne un rapport L_z/S_z de 0.21, même ordre de grandeur que celle obtenue par XMCD sur des clusters de 11nm de cobalt (0.24) [WIE03].

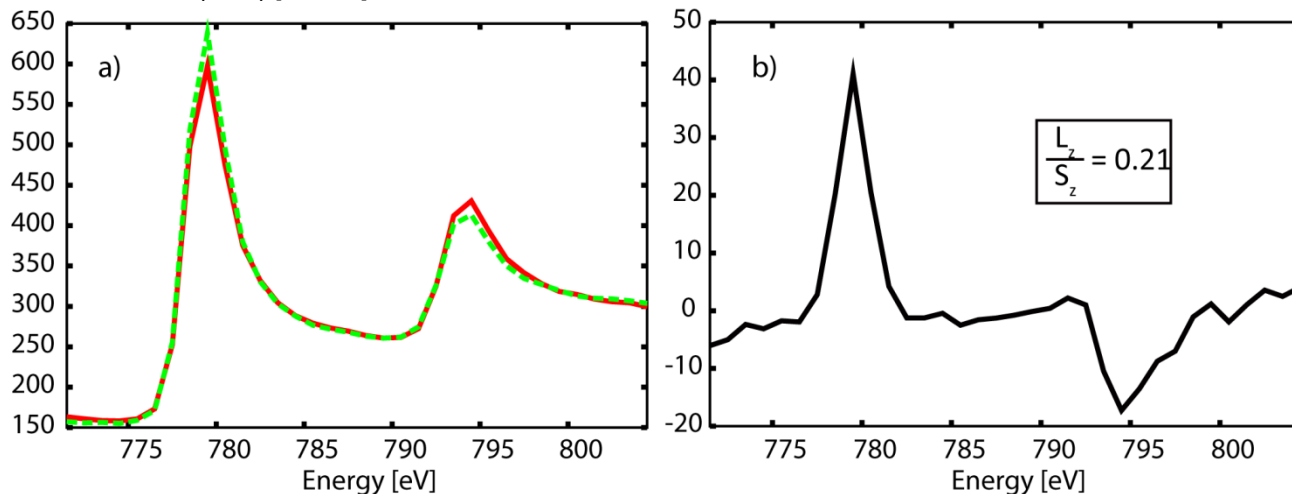


figure 41 : a) spectres obtenus sur une couche mince de cobalt (10nm) déposée sur NiO/MgO(001) pour les deux positions décrites sur la figure 19, b) différence entre les deux spectres.

Les expériences prévues sur le cobalt hexagonal compact de même épaisseur élaboré dans des conditions similaires permettront de comparer les valeurs quantitatives extraites des spectres.

2) Comparaison avec le XMCD

Le projet ANR JCJC Dichromet associait trois chercheurs du CEMES et une chercheuse de l'institut Néel (affectée à l'IPCMS, Strasbourg depuis 2009), Salia Cherifi. Cette association visait à la comparaison des

mesures réalisées par EMCD et par XMCD. Deux séries d'échantillons avaient été choisies : les alliages de FeCo à composition variable et les couches CoPt à aimantation perpendiculaire. Les analyses sont toujours en cours et la compréhension des phénomènes mis en jeu nécessitera des mesures complémentaires.

D'un point de vue expérimental, la comparaison des deux méthodes a nécessité l'adaptation du banc de mesure XMCD (figure 42) pour appliquer un champ de 0,7T pour s'approcher des conditions de champ dans le TEM utilisé jusqu'à présent (2T à cause de la lentille objectif) et la mise au point d'un porte-objet spécifique pour monter les grilles de microscopie sur les lignes du synchrotron.

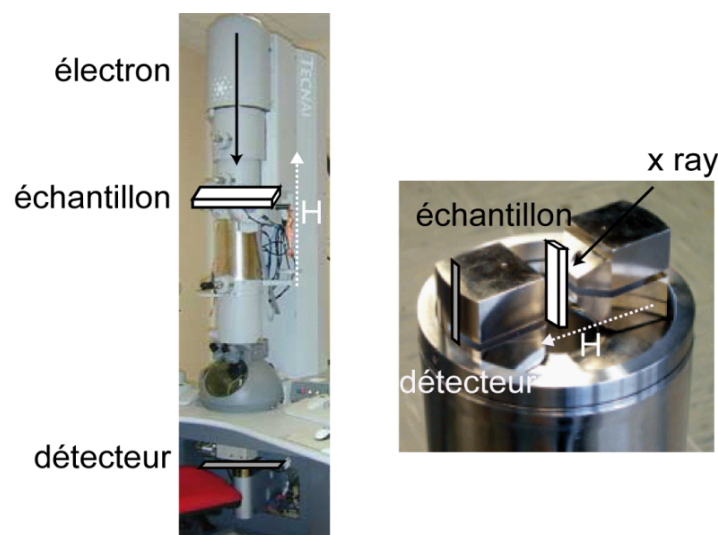


figure 42 : dispositifs expérimentaux comparés pour des expériences d'EMCD et de XMCD. Les sources (électrons et rayons X), les positions des échantillons et des détecteurs sont notées.

La comparaison s'est heurtée jusqu'à présent à des problèmes de mesure, en effet les mesures EMCD au seuil du cobalt n'ont pas donné de résultats exploitables. D'autre part, une grande différence dans l'acquisition des données dichroïques, hormis la résolution en énergie, est la statistique bien meilleure en XMCD grâce en particulier à des temps de mesure courts et de nombreuses acquisitions. Les mesures EMCD nécessitent environ vingt minutes de temps de pose mais la cartographie du signal dans le plan de diffraction permet d'envisager un autre mode de statistique qui consiste à comparer les signaux obtenus dans des positions symétriques du plan de diffraction. La figure 43 présente les combinaisons de positions utilisées pour mesurer le signal dichroïque. Les premiers résultats obtenus au seuil L du fer pour les alliages de FeCo permettent d'obtenir une statistique de mesure. L'analyse statistique nécessite encore des développements pour aboutir à une comparaison avec les mesures XMCD.

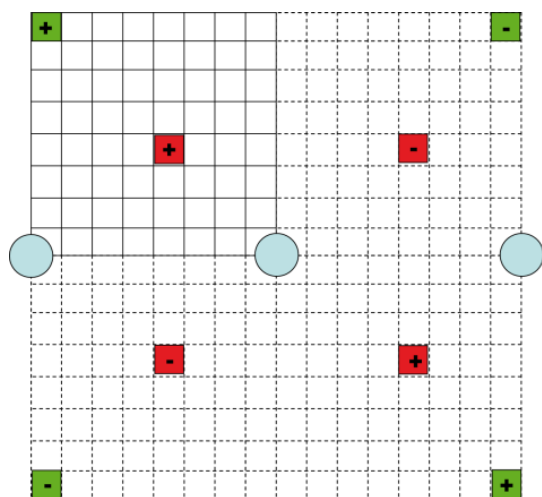


figure 43 : représentation des zones utilisées pour les analyses statistiques en EMCD

3) Mise en forme du faisceau électronique

Les expériences d'EMCD proposées jusqu'à présent sont basées sur un faisceau électronique non polarisé et une combinaison de photons virtuels permettant la mesure puis la comparaison de spectres acquis en équivalent polarisation gauche et droite. Avec un faisceau de rayons X, les polarisations circulaires droite et gauche correspondent aux deux valeurs indépendantes de moment angulaire de *spin*. Uchida et Tonomura [UCH10] ont proposé récemment la production d'un faisceau électronique portant un moment angulaire *orbital*. Verbeeck et al. ont repris et amélioré le dispositif expérimental permettant la production d'un faisceau d'électrons à vortex dans un TEM et l'ont appliqué à l'EMCD [VER10].

L'existence d'un moment orbital angulaire pour un faisceau de photons a été démontrée expérimentalement en 1992 [ALL92]. Le moment orbital angulaire (MOA) d'un faisceau de photons est décrit par Padgett et al. [PAD04]. Un faisceau de lumière présentant une dépendance azimuthale de la phase de la forme $\exp(-i\ell\phi)$ porte un MOA, ℓ , indépendant de l'état de polarisation. Le MOA est observé à chaque fois que les fronts de phase du faisceau ne sont pas perpendiculaires à la direction de propagation. Dans l'approximation de l'optique géométrique, cela correspond à des rayons lumineux obliques par rapport à l'axe du faisceau. La figure 44 représente le front de phase de faisceaux présentant différentes valeurs de ℓ .

Alors que le lien entre le moment angulaire de spin et la polarisation circulaire est clair (pour un photon, $m=+1$ dans le cas d'une polarisation circulaire droite et $m=-1$ dans le cas d'une polarisation circulaire gauche), le lien entre le moment orbital angulaire et la description du faisceau est moins direct. Le profil d'intensité de faisceaux avec des fronts d'onde hélicoïdaux a une forme annulaire (figure 44) et l'interférence avec une onde plane permet d'observer des spirales.

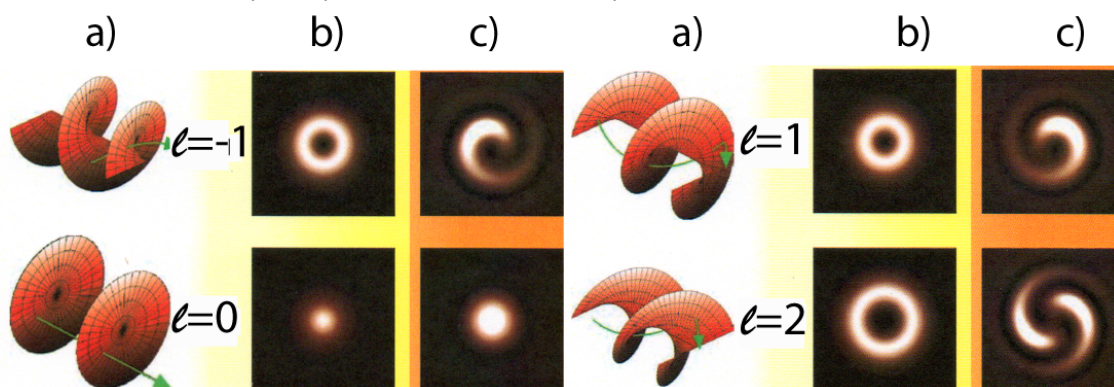


figure 44 : Le moment orbital angulaire d'un faisceau lumineux, contrairement au moment angulaire de spin, est indépendant de la polarisation du faisceau. a) Il provient de fronts de phase hélicoïdaux pour lesquels le vecteur de Poynting (en vert) n'est plus parallèle à l'axe du faisceau. b) Pour différentes valeurs de ℓ , les profils d'intensité annulaires sont représentés. c) Quand un tel faisceau interagit avec une onde plane, une figure en forme de spirale est observée. Le nombre de branche de chaque spirale est égal au nombre ℓ (figure extraite de [PAD04]).

Dans le cas d'un faisceau d'électrons, jusqu'aux travaux de Uchida et Tonomura, seuls des travaux théoriques prédisaient l'existence d'ondes électroniques portant des singularités de phases ou un moment orbital angulaire (MOA). Pour générer de tels faisceaux expérimentalement, différentes approches sont possibles.

- Il est possible de réaliser une interférence entre une phase-plate en spirale (figure 45a) et une onde plane. L'hologramme obtenu présente un défaut en Y où ℓ nouvelle(s) frange(s) apparaît (apparaissent) à l'emplacement de la singularité de phase (figure 45b). Dans le TEM, Uchida a observé ces défauts en Y (figure 46) en utilisant une feuille de graphite d'épaisseur variable

entre 10nm et 100nm sur laquelle des structures en spirale sont identifiées. Il a donc montré la faisabilité de la production d'un faisceau présentant un MOA. l frange(s) apparaît (apparaissent) à l'emplacement de la singularité de phase (figure 46b).

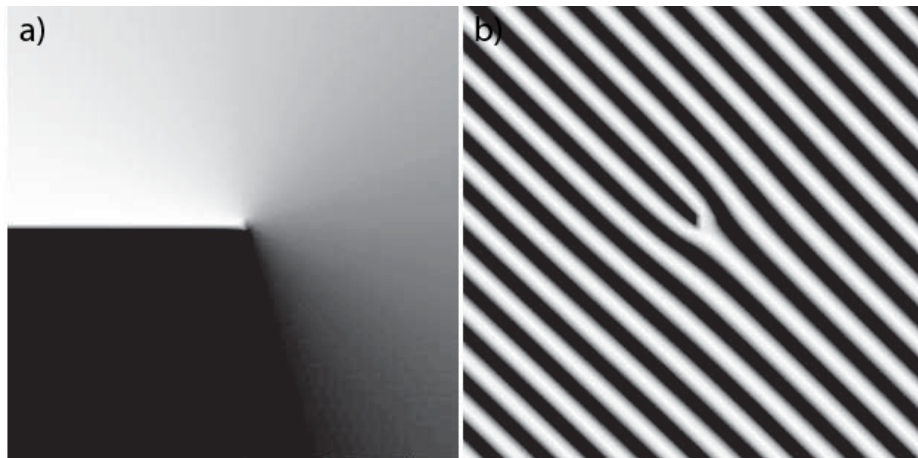


figure 45 : (a) distribution de phase d'une phase plate en spirale, avec un saut de phase de 2π produisant un faisceau avec une charge topologique de valeur $l=1$, le noir représente le 0 et le blanc 2π . La phase varie continument au centre, (b) figure d'interférence simulée entre une onde plane et une onde traversant la phase plate en spirale. La signature de la présence d'une singularité de phase est le défaut en Y dans le réseau de franges, où une nouvelle frange démarre à l'emplacement de la singularité de phase (figure extraite de [UCH10]).

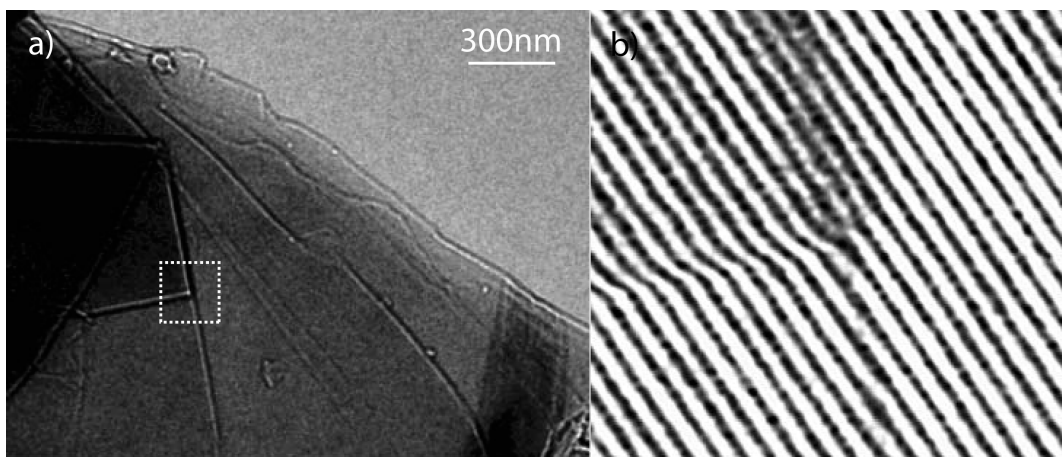


figure 46 : (a) image surfocalisée d'un empilement spontané de couches de graphite. La structure en spirale peut être observée dans le carré pointillé blanc, (b) hologramme expérimental correspondant à l'interférence entre la région du carré pointillé blanc et l'onde plane traversant le vide. Le défaut en Y est retrouvé, prouvant la singularité de phase avec $l=1$ (figure extraite de [UCH10]).

Cette solution est très dépendante de la qualité de l'échantillon de graphite et présente les inconvénients d'être peu reproductible et sensible aux dégâts d'irradiation.

- Une autre solution est de calculer la forme du phase-plate nécessaire à l'obtention des faisceaux portant un moment angulaire orbital lorsqu'une onde plane incidente le traverse. La forme du masque a été proposée par Verbeeck et al. [VER10]. Elle correspond à la structure en dislocation coin observée par Uchida. Un masque a été réalisé dans une feuille de platine de 100nm d'épaisseur pour valider la forme calculée. Un système de faisceaux d'ions focalisés a été utilisé pour la fabrication. Ce masque a été inséré dans le microscope et illuminé par un faisceau d'électrons à 300kV. Le cliché de diffraction obtenu est présenté sur la figure 47.

L'apport pour les expériences d'EMCD de cette nouvelle configuration expérimentale est de tout premier ordre. En XMCD, le moment angulaire de spin de ± 1 (correspondant aux polarisations circulaire droite et gauche) est équivalent au moment orbital ± 1 dans cette expérience sans faisceau d'électrons polarisés en spin.

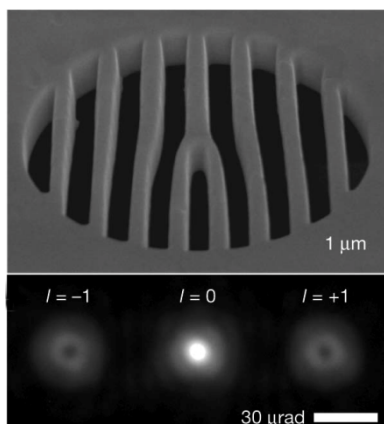


figure 47 : réalisation pratique de la technique de reconstruction holographique, a) image STEM du masque de platine en forme de dislocation coin, b) cliché de diffraction à l'infini obtenu quand on illumine le masque avec une onde plane. On peut noter la forme en « doughnut » du signal des side-bands, chacune portant un moment angulaire opposé.

Si le spectromètre mesure l'énergie des électrons dans la bande droite ou gauche, on obtient une discrimination entre les transitions de symétrie e^{im_φ} car les règles de sélection n'autorisent que des transitions $l+m=0$.

Le premier exemple étudié par J.Verbeeck a été celui du fer (50nm). Le rapport signal/bruit semble bien meilleur que pour les configurations classiques même si la zone analysée est beaucoup plus grande que celle étudiée classiquement (diamètre de 250nm contre 30-50nm). Un des gros attraits de cette technique est l'absence de contrainte liée à la cristallinité de l'échantillon et à son orientation en conditions 2 ou 3 ondes.

La modification de la configuration du microscope est une étape nécessaire réalisable au laboratoire par l'expertise en FIB. Une étude complète sur les mesures utilisant des faisceaux avec et sans moment atomique orbital sur un même échantillon permettrait d'élaborer une comparaison systématique. L'étude des seuils de différents matériaux 3d validerait également la méthode.

C. STEM-HAADF

1) TEM vs STEM

Un STEM est un microscope ou un mode de microscopie dans lequel une sonde est focalisée sur un échantillon et le balaye. Le signal est enregistré sur des détecteurs notés BF pour bright field, DF pour dark field et HAADF pour high-angle annular dark field (voir figure 48).

Le balayage permet l'analyse de l'échantillon par différentes techniques (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ou EELS) permettant la corrélation (plus ou moins) directe entre l'image et l'analyse quantitative. En utilisant un détecteur grand angle, il est possible de former des images avec une résolution atomique pour lesquelles le contraste est interprétable directement. Ceci est à opposer aux images obtenues par TEM en mode haute résolution qui sont des images de contraste de phase et qui nécessitent des simulations pour leur interprétation.

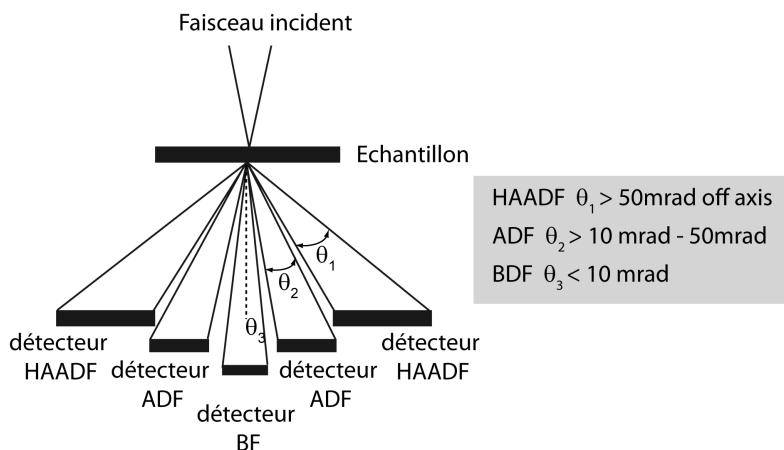


figure 48 : schéma montrant les différents modes de détection possibles en mode STEM. Les détecteurs bright field (BF), dark field (DF) et high-angle annular dark field (HAADF) sont indiqués sur la figure ainsi que les angles correspondants.

Cette différence est liée à la nature de la formation de l'image qui est :

- Cohérente dans le cas du TEM, signifiant qu'il existe une relation de phase fixe entre les rayons émergeant des différentes parties de l'objet d'étude. L'imagerie cohérente est linéaire en amplitude complexe. Les colonnes atomiques agissent comme des centres diffuseurs dépendants.
- Incohérente dans le cas du STEM-ADF (annular dark field), il n'existe dans ce cas pas de relation de phase fixe et l'imagerie incohérente est linéaire en intensité. Une image incohérente est la convolution entre l'intensité de la PSF (point spread function) du microscope (dans ce cas, la sonde) et la fonction objet localisée sur les colonnes atomiques.

Il est important de noter que l'image incohérente obtenue dans le STEM est liée à la taille du détecteur annulaire et qu'il est possible de réaliser une imagerie cohérente dans un STEM avec un détecteur ponctuel centré sur l'axe optique [MIS74].

2) Annular Dark Field (ADF) and High Angle ADF

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, l'imagerie ADF permet de rompre la cohérence transversale entre les colonnes atomiques, permettant l'interprétation des points blancs comme les colonnes atomiques de la structure cristalline. L'explication première pour cette rupture de cohérence est que la diffusion serait dominée par la TDS (Thermal Diffuse Scattering) à grand angle. Cette hypothèse a été explorée par Pennycook avec plusieurs collaborateurs.

- Pennycook and Jesson [PEN90] ont quantifié cette approche en faisant l'hypothèse que la TDS provenait des sections efficaces incohérentes sur les sites atomiques. En considérant les effets dynamiques liés aux électrons diffusés élastiquement lors de la propagation dans le cristal, ils ont intégré l'intensité sur les sections efficaces inélastiques. Cependant, expérimentalement, il a été montré que l'on pouvait obtenir des images incohérentes en collectant le signal de la ZOLZ (zero order Laue zone), indiquant que la TDS n'est pas suffisante pour expliquer la formation des images incohérentes.
- Un modèle plus réaliste de diffusion de phonon a montré qu'il existe des corrélations entre les vibrations thermiques d'atomes voisins. Une enveloppe cohérente provenant de la TDS peut s'étendre sur plusieurs atomes et la TDS n'est pas suffisante pour rompre la cohérence entre les atomes voisins [JES93].
- Nellist et al. [NEL99] ont montré que le détecteur ADF agit comme un filtre qui sélectionne des états de Bloch très localisés dans le processus de formation de l'image. Les états 1s dominant le contraste. Leur dispersion étant très faible, l'intensité diffusée en fonction de la position de la sonde varie seulement selon l'intensité de la sonde sur la colonne atomique.

La faible dispersivité de ces états réduit également la probabilité de « cross talk » (étalement de l'intensité de la sonde dans les colonnes adjacentes à celle sondée) entre colonnes.

Les traitements théoriques ont permis de comprendre l'origine des images incohérentes et d'isoler les paramètres pertinents pour la simulation des images.

Pour les images HAADF, plusieurs méthodes ont été proposées pour la simulation des images basées sur l'approche multislice ou sur celle des ondes de Bloch. La méthode des ondes de Bloch peut calculer une image STEM HAADF pour n'importe quelle épaisseur après la résolution d'un système matriciel. L'approche multislice nécessite une évaluation tranche par tranche de la diffusion jusqu'à l'épaisseur voulue (figure 49). Par conséquent, le formalisme des ondes de Bloch est adapté pour les échantillons exceptés les plus épais. En utilisant la méthode multislice, l'information est disponible pour toutes les épaisseurs jusqu'à l'épaisseur finale. De plus, il est possible de calculer les images cohérentes BF et DF pour un faible temps de calcul supplémentaire.

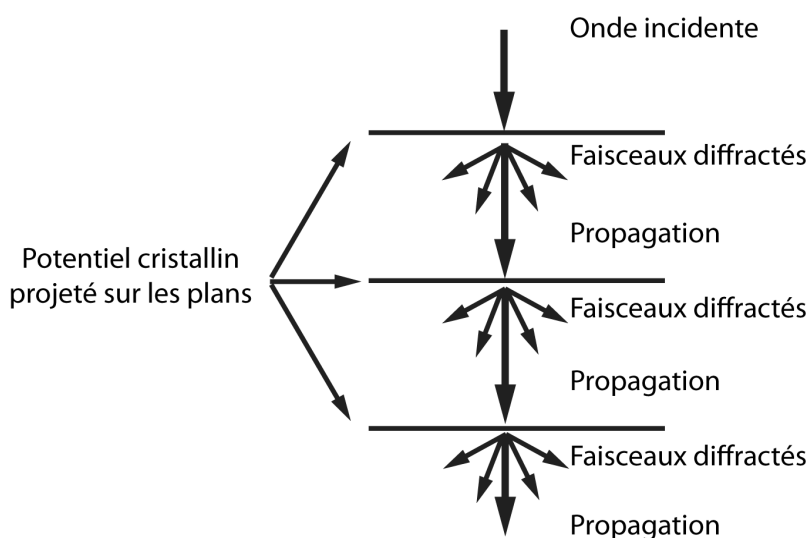


figure 49 : schéma de principe de la méthode multislice basée sur le découpage du cristal en plans contenant le potentiel cristallin avec lesquels l'onde interagit avant de se propager jusqu'au plan suivant.

Méthode multislice

Dans le formalisme multislice, l'onde incidente est modifiée à la traversée d'une « tranche » de cristal puis se propage jusqu'à la tranche suivante. La modification correspond à l'interaction avec un potentiel complexe : la partie réelle est évaluée en utilisant les facteurs de diffusion atomique élastique et la partie imaginaire correspond à l'absorption. Dans le cas de la simulation des images HAADF, une partie de l'absorption correspond à la TDS à grand angle. Il est pratiquement impossible de traiter la TDS sans approximation car il s'agit d'un processus incohérent dépendant du temps. Une des approches est d'ajouter une contribution à l'absorption dans le potentiel d'interaction [ISH02].

Méthode des ondes de Bloch

Comme décrit plus haut, la méthode de simulation des images basée sur la TDS a été initiée par Pennycook et Jesson [PEN90] et celle tenant compte des réflexions cohérentes de Bragg par Nellist et Pennycook [NEL99]. La TDS ne sera pas dominante dans une image STEM-HAADF pour un cristal présentant un faible facteur Debye-Waller ou une faible épaisseur même si le détecteur ADF utilisé a un grand angle interne. Les contributions de la TDS (incohérente) et des réflexions de Bragg (cohérentes) doivent être combinées pour calculer les images de tels cristaux. De plus, quand l'angle interne du détecteur ADF est

réduit, la contribution des réflexions de Bragg augmente. Une méthode a donc été développée pour tenir compte simultanément des deux effets et calculer les images rapidement [WAT01]. Dans celle-ci, deux sortes de potentiels optiques sont utilisés :

- Le premier potentiel quantifie l'absorption liée à la TDS pour tous les angles de diffusion
- Le second potentiel optique représente l'absorption liée à la TDS hors du détecteur annulaire (potentiel virtuel).

Les fonctions d'onde de Bloch calculées en utilisant ce potentiel virtuel conduisent à des erreurs sur le calcul des images contenant des éléments lourds ou des échantillons très épais. Des raffinements à la méthode originale permettent de palier ces problèmes [MIT03, YAM06].

Ce résumé bibliographique sur la simulation d'images HAADF montre la diversité des méthodes envisageables et la nécessité de comprendre le fonctionnement des logiciels proposés pour exploiter les images. L'acquisition imminente d'un dispositif HAADF par le laboratoire me permettra de développer cette technique sur des matériaux tels que les semi-conducteurs à base d'antimoine (figure 50 - expériences préliminaires réalisées par Cesar Magen à Saragosse dans le cadre du laboratoire européen Talem).

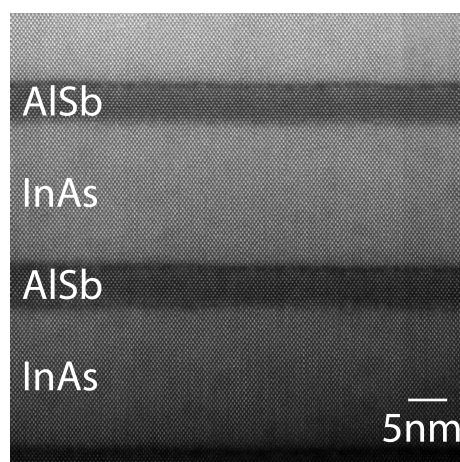


figure 50 : image HAADF d'un superréseau de AlSb (5nm) /InAs 15(nm) obtenue par Cesar Magen sur le microscope Tecnai low dose de l'INA à Saragosse

Les calculs d'image seront réalisés grâce au module de calcul d'images STEM de HremResearch (<http://www.hremresearch.com/>) qui utilise la méthode multislice mais également avec un logiciel développé par Axel Lubk (en stage post-doctoral au laboratoire), basé sur la méthode du peak finding (analyse pixel par pixel de l'intensité de l'image pour en extraire les maxima). Ce traitement d'images permet de mesurer les déformations dans les couches et a montré son efficacité dans l'analyse de parois à 71° dans des oxydes multiferroïques de type BiFeO₃ [LUB10].

L'acquisition des images HAADF est associée à l'acquisition de spectres EELS pour contrôler la chimie locale des matériaux. Les premiers essais d'acquisition simultanée concernent les semi-conducteurs à base d'antimoine pour lesquelles la symétrie des interfaces est étudiée [AC71]. Pour tous les matériaux envisagés dans la première partie de ce projet, le STEM-HAADF couplé à la spectroscopie EELS permettra d'apporter des éléments de compréhension à la relation propriété structurale / propriété physique.

Mon projet de recherches pour les années à venir comprend une partie matériaux avec des études à poursuivre sur les oxydes ferrimagnétiques et des sujets à découvrir et approfondir comme les alliages Heusler ou les matériaux organiques.

D'un point de vue expérimental, les développements possibles en EMCD sont variés et complémentaires tandis que le STEM-HAADF m'ouvre de nouvelles perspectives dans la compréhension de la structure des matériaux pour comprendre leur comportement physique.

Les collaborations établies depuis plusieurs années ou plus récentes seront autant d'opportunités pour continuer à allier les études matériaux aux développements des méthodes expérimentales.

Bibliographie

- [AKA10] Z. Akase and D. Shindo, *Journal of Electron Microscopy* 59 (2010) 207
- [ALL92] L.Allen, M.W.Beijersbergen, R.J.C.Spreew, J.P.Woerdman, *Phys. Rev. A*, 45 (1992) 8185
- [BUT01] W. H. Butler, X. G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. Mac Laren, *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 054416
- [DED02] V. Dediu et al., *Sol. St. Comm.* 122 (2002) 181
- [GAO10] P. Gao, Z. Wang, W. Fu, Z. Liao, K. Liu, W. Wang, X. Bai, E. Wang, *Micron* 41 (2010) 301
- [GRE08] F. Greullet, E. Snoeck, C. Tiusan, M. Hehn, D. Lacour, O. Lenoble, C. Magen, and L. Calmels, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 053508
- [HE05] H. He and X. Tan, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 024102
- [INO05] M. Inoue, T. Tomita, M. Naruse, Z. Akase, Y. Murakami and D. Shindo, *J. Electron Microsc.* 54 (2005): 509
- [ISH02] K. Ishizuka, *Ultramicroscopy*, 90 (2002) 71–83
- [JES93] D.E.Jesson, S.J.Pennycook, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 449 (1993) 273
- [LUB10] Quantitative off-axis Electron Holography and (multi-)ferroic interfaces
Dissertation, Technische Universität Dresden, 2010
- [LUD06] U. Lüders, M. Bibes, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J.-P. Contour, S. Fusil, J.F. Bobo, J. [MER06]
C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Delhay, M. Gendry, G. Saint-Girons, G. Hollinger, L. Largeau, G.
Fontcuberta, A. Barthélémy and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 082505
- [MAG08] C. Magen, E. Snoeck, U. Lüders, and J.F. Bobo, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 013913
- [MER07] C. Merckling , M. El-Kazzi , V. Favre-Nicolin , M. Gendry, Y. Robach , G. Grenet, G. Hollinger,
Thin Solid Films 515 (2007) 6479
- [MIS74] D L Misell, G W Stroke and M Halioual, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 7, (1974) L113
- [MIT03] K. Mitsuishi, M. Takeguchi, Y. Toda, K. Furuya, *Ultramicroscopy*, 96 (2003) 323
- [NEL99] P.D. Nellist, S.J. Pennycook, *Ultramicroscopy*, 78 (1999) 111
- [PAD04] M.Padgett, J.Courtial, L.Allen, *Physics Today*, 57(5) (2004) 35
- [PAR04] S. S. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S. H. Yang, *Nat. Mater.*, 3 (2004) v845.
- [PAR05] H-S. Park, Y-G. Park, Y. Gao, D. Shindo, and M. J. Inoue, *Appl Phys.* 97 (2005) 033908
- [PEN90] S.J.Pennycook, D.E.Jesson, *Phys. Rev. Lett.*, 64 (1990) 938
- [RAM07] A. V. Ramos, M.-J. Guittet, J.-B. Moussy, R. Mattana, C. Deranlot, F. Petroff and C. Gatel, *Appl. Phys. Lett.* 91, 122107 (2007)
- [SCH08] P.Schattschneider, *Ultramicroscopy* 109 (2008) 91–95
- [SHI02] D. Shindo, Y-G. Park, and Y. Yoshizawa, *J.Magn. Magn. Mater.* 238 (2002) 101
- [SNO94] E. Snoeck, L. Normand, A. Thorel, and C. Roucau, *Phase Trans.*, 46 (1994) 77
- [TAK06] M. Takeguchi, M. Shimojo, R. Che, K. Furuya, *J. Mater Sci* 41 (2006) 2627
- [TAN05] X. Tan, H. He, J-K Shang, *J. Mater. Res.*, 20(7) (2005) 1641
- [THO09] J. Thoene, S. Chadov, G. Fecher, C. Felser, a,d J. Kübler, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42 (2009) 084013.
- [UCH10] M.Uchida, A.Tonomura, *Nature*, 464 (2010) 737
- [UHL03] T. Uhlig, M. Heummann and J. Zweck, *Ultramicroscopy* 94 (2003) 193
- [VER10] J.Verbeeck, H.Tian, P.Schattschneider, *Nature*, 467 (2010) 301
- [WAN02] S. J. Wang, C. K. Onga, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 2451
- [WAT01] K. Watanabe, T. Yamazaki, I. Hashimoto, and M. Shiojiri, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 115432

- [WIE03] U. Wiedwald, M. Spasova, E. L. Salabas, M. Ulmeanu, M. Farle, Z. Frait, A. Fraile-Rodriguez, D. Arvanitis, N. S. Sobal, M. Hilgendorff, and M. Giersig, Phys. Rev. B, 68 (2003) 064424
- [WOR00] D. C. Worledge and T. H. Geballe, J. Appl. Phys. 88 (2000) 5277
- [XIO04] Z. H. Xiong et al., Nature, 427 (26) (2004) 821
- [YAM06] T. Yamazaki, K. Watanabe, K. Kuramochi, I. Hashimoto, Acta Cryst. A, 62 (2006), 233
Patriarche, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 232907
- [YI04] G. Yi, W.A.P. Nicholson, C.K. Lim, J.N. Chapman, S. McVitie, and C.D.W. Wilkinson, Ultramicroscopy 99 (2004) 65
- [YUA04] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, Nat. Mater., 3 (2004) 868.

LISTE DE LA PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Publications avec comité de lecture

P1 - Exchange anisotropy in epitaxial NiO (001) / fcc Co bilayers

J.F. Bobo, S. Dubourg, E. Snoeck, B. Warot, P. Baulès, J.C. Ousset

J. Magn. Magn. Mater., 206 118-126 (1999)

P2 - Growth and stress relaxation of Co/NiO bilayers on MgO (001)

B. Warot, E. Snoeck, P. Baulès, J.C. Ousset, M.J. Casanove, S. Dubourg, J.F. Bobo

J. Appl. Phys., 89 (10) 5414-5420 (2001)

P3- Original surface morphology of epitaxial NiO layers grown on MgO(110)

B. Warot, E. Snoeck, P. Baulès, J.C. Ousset, M.J. Casanove, S. Dubourg, J.F. Bobo

J. Crystal Growth, 224 309-315 (2001)

P4 - Exchange-biased NiO-Co faceted bilayers epitaxially deposited on MgO(110) single crystals

S. Dubourg, J.F. Bobo, B. Warot, E. Snoeck et J.C. Ousset

Phys. Rev. B, 64(5) 054416-054420 (2001)

P5 - Formation of tetrahedral islands in epitaxial NiO layers deposited on MgO(111)

B. Warot, E. Snoeck, P. Baulès, J.C. Ousset, M.J. Casanove, S. Dubourg, J.F. Bobo

J. Crystal Growth, 234 704-710 (2002)

P6 - Influence of seed layers on the microstructure of NiFe layers

B. Warot, J. Imrie, A.K. Petford-Long, M. Sharma, T.C. Anthony

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276 e1495-e1496 (2004)

P7 - Oscillatory angular dependence of exchange bias on (001) epitaxial NiO - Co bilayers

S. Dubourg, J.F. Bobo, B. Warot, E. Snoeck, J.C. Ousset

Eur. Phys. J. B, 45 175-179 (2005)

P8 - Tunnel magnetoresistance and exchange bias with multiferroic epitaxial BiFeO₃ thin films

H. Béa, M. Bibes, S. Cherifi, F. Nolting, B. Warot-Fonrose, S. Fusil, G. Herranz, C. Deranlot, E. Jacquet, K. Bouzehouane, A. Barthélémy

Applied Physics Letters, 89 242114 (2006)

P9 - Influence of a metallic or oxide top layer in epitaxial magnetic bilayers containing CoFe₂O₄(111) tunnel barriers

A. V. Ramos, J.-B. Moussy, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer, C. Gatel, P. Bayle-Guillemaud, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck

Phys. Rev. B, 75 224421 (2007)

P10 - Experimental application of sum rules for electron energy loss magnetic chiral dichroism

L. Calmels, F. Houdellier, B. Warot-Fonrose, C. Gatel, M. J. Hÿtch, V. Serin, E. Snoeck, P. Schattschneider
Phys. Rev. B, 76 060409 (2007)

P11 - Electrochemical Synthesis of Cobalt Nickel Nanowires in an Ethanol-Water Bath

C. Garcia, P. Lecante, B. Warot-Fonrose, D. Neumeyer, M. Verelst
Materials letters, 62 2106-2109 (2008)

P12 - Mapping inelastic intensities in diffraction patterns of magnetic samples using the energy spectrum imaging technique

B. Warot-Fonrose, F. Houdellier, M.J. Hÿtch, L. Calmels, V. Serin, E. Snoeck
Ultramicroscopy, 108 393-398 (2008)

P13 - Systematic investigation of the growth and structural properties of FeTiO_3 epitaxial thin films

E. Popova B. Warot-Fonrose, H. Ndilimabaka, M. Bibes, N. Keller, B. Berini, K. Bouzehouane, and Y. Dumont
J. Appl. Phys., 103 093909 (2008)

P14 - EMCD: Magnetic Chiral Dichroism in the Electron Microscope

S. Rubino, P. Schattschneider, M. Stoeger-Pollach, C. Hébert, J. Rusz, L. Calmels, B. Warot-Fonrose, F. Houdellier, V. Serin, P. Novak
Journal of Material Research, 23 2582-2590 (2008)

P15 - Growth of the magnetic semiconductor $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ thin films by pulsed laser deposition

E. Popova, H. Ndilimabaka, B. Warot-Fonrose, M. Bibes, N. Keller, B. Berini, F. Jomard, K. Bouzehouane, Y. Dumont
Appl. Phys. A, 93 669-674 (2008)

P16 - Critical limitations in the fabrication of biferroic $\text{BiFeO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ columnar nanocomposites due to bismuth loss

N. Dix, R. Muralidharan, B. Warot-Fonrose, M. Varela, F. Sanchez, J. Fontcuberta
Chem. Mater., 21 1375 (2009)

P17 - Evidence for room temperature multiferroicity in a compound with a giant axial ratio

H. Béa, B. Dupé, S. Fusil, R. Mattana, E. Jacquet, B. Warot-Fonrose, F. Wilhelm, A. Rogalev, S. Petit, V. Cros, A. Anane, F. Petroff, K. Bouzehouane, G. Geneste, B. Dkhil, S. Lisenkov, I. Ponomareva, L. Bellaiche, M. Bibes, A. Barthélémy
Phys. Rev. Letters, 102 217603 (2009)

P18 - On the strain coupling across vertical interfaces of switchable BiFeO_3 - CoFe_2O_4 multiferroic nanostructures

N. Dix, R. Muralidharan, J. Guyonnet, B. Warot-Fonrose, M. Varela, P. Paruch, F. Sanchez, and J. Fontcuberta
Appl. Phys. Lett., 95 062907 (2009)

P19 - Distortion corrections of ESI data cubes for magnetic studies

C. Gatel, B. Warot-Fonrose, P. Schattschneider

Ultramicroscopy, 109 1465-1471 (2009)

P20 - Electronic structure near an antiphase boundary in magnetite

R. Arras, L. Calmels, and B. Warot-Fonrose

Phys. Rev. B, 81(10) 104422 (2010)

P21 - Silicon Nanoparticles Produced by Femtosecond Laser Ablation in Ethanol: Size Control, Structural Characterization and Optical Properties

P. Kuzmin, G. Shafeev, V. Bukin, S. Garnov, C. Farcau, R. Carles, B. Warot-Fonrose, V. Guieu, G. Viau

The journal of physical chemistry C, (2010), accepté

P22 - Structural, Magnetic and Magnetoresistive Properties of PTCTE Based Organic Spin Valves

J.F. Bobo, B. Warot-Fonrose, C. Villeneuve, E. Bedel, I. Séguy

IEEE Trans. Mag., 46(6) 2090 (2010)

P23 - Interface States in the Full-Oxide Fe₃O₄-MgO-Fe₃O₄ Magnetic Tunnel Junction

R. Arras, L. Calmels, B. Warot-Fonrose

IEEE Trans. Mag., 46(6) 1730 (2010)

Proceedings avec comité de lecture

PrC1 - Quantitative analysis of strain fields in thin films from HRTEM micrographs

E. Snoeck, B. Warot, H. Ardhuin, A. Rocher, M.-J. Casanove, R. Kilaas, M.J. Hÿtch

Thin Solid Films, 319 157-162 (1998)

PrC2 - Exchange anisotropy in epitaxial NiO(001)-fcc Co bilayers

S. Dubourg, N. Nègre, B. Warot, E. Snoeck, M. Goiran, J.C. Ousset, J.F. Bobo

J. Appl. Phys., 87 4936-4938 (2000)

PrC3 - Epitaxial growth of NiO layers on MgO(001) and MgO(110)

B. Warot, E. Snoeck, P. Baulès, J.C. Ousset, M.J. Casanove, S. Dubourg, J.F. Bobo

Applied Surface Science, 177 (4) 287-291 (2001)

PrC4 - Epitaxial NiO-Co exchange-biased bilayers grown on MgO single crystals

Influence of the substrate orientation on the film morphology, the Co structure and the magnetic behavior

B. Warot, E. Snoeck, J.C. Ousset, M.J. Casanove, S. Dubourg, A.R. Fert, J.F. Bobo

Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 674 O4.2 (2001)

PrC5 - Exchange-biased NiO-Co nanofaceted bilayers grown on MgO(110)

S. Dubourg, J.F. Bobo, B. Warot, E. Snoeck, J.C. Ousset

Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 674 T1.8.1(2001)

PrC6 - Oscillatory angular dependence of exchange bias for epitaxial NiO-Co bilayers

S. Dubourg, J-F Bobo, B. Warot, E. Snoeck, J.C. Ousset

Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 674 T1.6.1 (2001)

PrC7 - Correlations between coercivity and exchange-bias in epitaxial NiO-Co(110) bilayers

S. Dubourg, J.F. Bobo, J.C. Ousset, B. Warot, E. Snoeck

J. Appl. Phys., 91 7757-7759 (2002)

PrC8 - Surface morphology of NiO layers on MgO(001), MgO(110) and MgO(111)

B. Warot, E. Snoeck, M.-J. Casanove, S. Dubourg, J.F. Bobo

Applied Surface Science, 188 151 (2002)

PrC9 - Applications of microscopy to advanced magnetic storage materials

A.K. Petford-Long, B. Warot, A. Cerezo, Y-G. Wang, D.J. Larson, Y.Q. Ma, M.T. Kief, J. Nickel

Microscopy and Microanalysis, 9 24 (2003)

PrC10 - Magnetic properties of patterned tunnel junctions

B. Warot, A.K. Petford-Long, T.C. Anthony

J. Appl. Phys., 93 7287-7289 (2003)

PrC11 - Amorphous ferromagnetic layers for magnetic tunnel junctions

B. Warot, J.Imrie, A.K. Petford-Long, M. Sharma, T.C. Anthony

Inst. Phys. Conf. Ser., 179 49-52 (2004)

PrC12 - TEM analysis and fabrication of magnetic nanoparticles

T J Bromwich, D G Bucknall, B Warot, A K Petford-Long, C A Ross

Inst. Phys. Conf. Ser., 179 95-98 (2004)

PrC13 - Magnetic imaging of information storage materials

A.K. Petford-Long, H.L. Brown, G . Hodge, B. Warot, M.T. Kief, J. Nickel

Microscopy and Microanalysis, 10 16-17 (2004).

PrC14 - Structural and magnetic studies of Co thin films

B. Warot-Fonrose, A. Traverse, L. Calmels, V. Serin, E. Snoeck

Micron, 37 (5) 478-485 (2006)

PrC15 - Accurate angular resolved EELS using the energy spectrum imaging technique

B. Warot-Fonrose, L. Calmels, V. Serin, M.J. Hÿtch, E. Snoeck

DFTEM 2006, Joachim Luitz et al. (Eds.), Vienna, p.73 (2006)

PrC16 - Nanoparticle electrochemical synthesis

C. Garcia, R. F. C. Marques, M. Verelst, P. Lecante, B. Warot-Fonrose

Volume spécial : "EMRS Nice 2006: symposium A" Materials Science and Engineering C

PrC17 - State of the art in energy loss magnetic chiral dichroism (EMCD)

V. Serin, F. Houdellier, B. Warot-Fonrose, L. Calmels, M. Stöger-Pollach, C. Hébert, St. Rubino, P. Schattschneider, J. Rusz, P. Novak, M.J. Hÿtch, E. Snoeck
Microscopy & Microanalysis, 13 1286- 1287 (2007),

PrC18 - New Electron Energy Loss Magnetic Chiral Dichroism (EMCD) configuration using an aberration-corrected transmission electron microscope

F. Houdellier, B. Warot-Fonrose, M.J. Hÿtch, E. Snoeck, L. Calmels, V. Serin, P. Schattschneider
Microscopy and Microanalysis, 13(S03) 48-49 (2007)

PrC19 - EELS and ab-initio Simulations to study magnetic devices

V. Serin, L. Calmels, R. Serra, B. Warot-Fonrose, F. Houdellier, E. Snoeck, Ch. Colliex, M. Varela
Microscopy and Microanalysis, 13(S03) 52-53 (2007)

PrC20 - Magnetic Chiral Dichroism Studies using Energy Filtered Images

B. Warot-Fonrose, C. Gatel, F. Houdellier, P. Schattschneider
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1026E C13-06 (2007)

PrC21 - EMCD: Magnetic Chiral Dichroism in the Electron Microscope

S. Rubino, P. Schattschneider, M. Stöger-Pollach, C. Hébert, J. Rusz, L.Calmels, B. Warot-Fonrose, F. Houdellier, V. Serin, P.Novàk
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1026E C13-05 (2007)

PrC22 - Orbital and spin sum rules for electron energy loss magnetic chiral dichroism : application to metals and oxides

L. Calmels, B. Warot, F. Houdellier, P. Schattschneider, C. Gatel, V. Serin, E. Snoeck
Proceedings of the 14th European Microscopy Congress, Aachen, Germany 1 359(2008)

PrC23 - Energy Loss Magnetic Chiral Dichroism (EMCD) for magnetic material

B. Warot-Fonrose, L. Calmels, C. Gatel, F. Houdellier, V. Serin, E. Snoeck
Proceedings of the 14th European Microscopy Congress, Aachen, Germany 2 631(2008)

PrC24 - Distortion corrections of ESI data cubes for magnetic studies

C. Gatel, B. Warot-Fonrose, F. Houdellier, P. Schattschneider
Proceedings of the 14th European Microscopy Congress, Aachen, Germany 1 377 (2008)

PrC25 - STEM-EELS analysis of interface magnetic moments in Fe(100)/Co(bcc) superlattices

R. Serra, L. Calmels, V. Serin, B. Warot-Fonrose, S. Andrieu
Proceedings of the 14th European Microscopy Congress, Aachen, Germany 1 441 (2008)

PrC26 - Effect of spatial and energy distortions on energy-loss magnetic chiral dichroism measurements: application to an iron thin film

B. Warot-Fonrose, C. Gatel, L. Calmels, V. Serin, P. Schattschneider
Ultramicroscopy, 110 1033-1037 (2010)

PrC27 - Electronic structure and interface states at the Fe₃O₄/MgO(100) interface

R. Arras, L. Calmels, B. Warot-Fonrose

Journal of Physics: Conference Series 200 072008 (2010)

PrC28 - Electronic structure near antiphase boundaries in magnetite

R. Arras, L. Calmels, B. Warot-Fonrose

Journal of Physics: Conference Series 200 032004 (2010)

PrC29 - Perylene-based organic spin valves: influence of the Co deposition process on transport properties

J.F. Bobo, B. Warot-Fonrose, C. Villeneuve, E. Bedel, I. Séguy

Journal of science and engineering, proceedings Fall Meeting EMRS

PrC30 - Magnetic properties of FeCo alloys measured by energy loss magnetic chiral dichroism

B. Warot-Fonrose, C. Gatel, L. Calmels, V. Serin, E. Snoeck, S. Cherifi

J. Appl. Phys., 107 09D301 (2010)

PrC31 - Effects of C addition in Fe₆₅Co₃₅ and Fe_{9.5}Co_{90.5} soft magnetic films

V. Edon, S. Dubourg, J. Vernières, B. Warot-Fonrose, J-F Bobo

J. Appl. Phys., 107 09A321 (2010)

Séminaires, Cours et Conférences invitées

S1 - Epitaxial exchange-biased Co/NiO bilayers deposited on MgO(001), MgO(110) and MgO(111)

IBM - 16 Avril 2001, Almaden (USA) - Séminaire invité

S2 - Croissance et caractérisation structurale de bicouches Co/NiO sur un substrat MgO

CEA - 25 Avril 2001, Saclay - Séminaire invité

S3 - Structure, morphologie et magnétisme de bicouches ferromagnétique - antiferromagnétique et de jonctions tunnel

Laboratoire de Physique des Matériaux - 14 Février 2002, Nancy - Séminaire invité

S4 - Propriétés structurales et magnétiques de jonctions tunnel nanostructures

Journées de la Matière Condensée 8 - 25-28 Août 2002, Marseille - Oral invité

S5 - Electron microscopies for magnetism

Ecole franco-roumaine de magnétisme - 2005, Constanta, Roumanie - Cours

S6 - Microscopies pour le magnétisme

Colloque Louis Néel - Septembre 2005, Dourdan - Oral invité

S7 - Dichroïsme magnétique chiral dans un TEM

Journées EELS - Mai 2008, Poitiers - Oral invité

S8 - Energy filtered TEM

Formation Marie Curie réseau NETSA (Nanoengineered Superconductors for power applications) - Mai 2008, Barcelone - Cours

S9 - Energy filtered TEM

Formation Marie Curie réseau NETSA (Nanoengineered Superconductors for power applications) - Mai 2009, Barcelone - Cours

S10 - Electron energy loss spectroscopy

Formation permanente CNRS - Avril 2009, Toulouse - Cours et TP

S11 - Energy loss magnetic chiral dichroism : expérience

Séminaire invité à l'IPCMS (Strasbourg) - 10 Novembre 2010

Communications dans des congrès - colloques - workshops

C1 - Croissance et caractérisation structurale de couches Co/NiO sur un substrat MgO

B. Warot, E. Snoeck, P. Baulès, J.F. Bobo, M.J. Casanove

Colloque RELAX - Relaxation des contraintes dans les couches nanométriques épitaxiées - 16-19 mars 1999, Autrans - Poster

C2 - Croissance et caractérisation structurale de couches Co/NiO sur un substrat MgO

B. Warot, E. Snoeck, P. Baulès, S. Dubourg, J.F. Bobo, M.J. Casanove

6° Colloque Louis. Néel, CMNM - 3-5 juin 1999, Dieppe - Poster

C3 - Croissance et caractérisation structurale de couches Co/NiO sur un substrat MgO(001)

B. Warot, P. Baulès, E. Snoeck, S. Dubourg, J.F. Bobo, M.J. Casanove

Journées d'Automne 1999 SF2M - 02-05 Novembre 1999, Paris - Poster

C4 - Elaboration, croissance et caractérisation structurale de couches épitaxiales NiO sur un substrat MgO

B. Warot, E. Snoeck, S. Dubourg, J.F. Bobo, M.J. Casanove

Ecole rayonnement synchrotron et magnétisme - 09-14 Avril 2000, Mittelwihr - Poster

C5 - Croissance et caractérisation structurale de couches épitaxiales NiO sur un substrat MgO

B. Warot, E. Snoeck, S. Dubourg, J.F. Bobo, M.J. Casanove

GdR Relax - 05-08 Juin 2000, St Aygulf - Oral

C6 - Croissance et caractérisation structurale de couches épitaxiales NiO sur un substrat MgO

B. Warot, P. Baulès, E. Snoeck, S. Dubourg, J.F. Bobo, M.J. Casanove

JMC7 - 29 Août-1er Septembre 2000, Poitiers - Poster

C7 - Croissance et caractérisation structurale de couches NiO sur un substrat MgO(001) et MgO(110)

B. Warot, P. Baulès, E. Snoeck, M.J. Casanove, J.C. Ousset, S. Dubourg, J.F. Bobo,

Ecole SIR - 01-07 Octobre 2000, Porquerolles - Poster

C8 - Epitaxial NiO-Co exchange-biased bilayers grown on MgO single crystals

B. Warot, P. Baulès, E. Snoeck, M.J. Casanove, J.C. Ousset, S. Dubourg, J.F. Bobo

MRS Spring Meeting - 16-20 Avril 2001, San Francisco (USA) - Oral

C9 - Surface study of epitaxial NiO layers grown on MgO(001), MgO(110) and MgO(111)

B. Warot, P. Baulès, E. Snoeck, M.J. Casanove, J.C. Ousset, S. Dubourg, J.F. Bobo

EMRS Meeting - 5-8 Juin 2001, Strasbourg - Oral

C10 - Propriétés structurales et magnétiques de jonctions tunnel nanostructurées

B. Warot, A.K. Petford-Long, T.C. Anthony

Colloque Louis Néel - 24-26 Septembre 2002, Gérardmer - Poster

C11 - Magnetic properties of patterned tunnel junctions

B. Warot, A.K. Petford-Long, T.C. Anthony

MMM Conference - 12-15 Novembre 2002, Tampa (USA) - Oral

C12 - Influence of seed layers on the microstructure of NiFe layers

B. Warot, J. Imrie, A.K. Petford-Long, J. Nickel, T.C. Anthony

ICM conference - 28-31 Juillet 2003, Rome (Italie) - Poster

C13 - Amorphous ferromagnetic layers for magnetic tunnel junctions

B. Warot, J. Imrie, A.K. Petford-Long, M. Sharma, T.C. Anthony

EMAG conference - 3-5 Septembre 2003, Oxford (Grande-Bretagne) - Oral

C14 - Structure électronique et magnétique au voisinage des interfaces dans les couches minces Fe/Co et Cr/Co

B. Warot-Fonrose, L. Calmels

Colloque Louis Néel -17-19 Mars 2004, Autrans - Poster

C15 - White line ratio for magnetic property studies

B. Warot-Fonrose, A. Traverse, V. Serin, L. Calmels, E. Snoeck

Colloque EDGE - 1-5 Mai 2005, Grundlsee (Autriche) - Poster

C16 - Accurate angular resolved EELS using the energy spectrum imaging technique

B. Warot-Fonrose, L. Calmels, V. Serin, M.J. Hÿtch, E. Snoeck

DFTEM 2006 - 21 - 23 Avril 2006, Vienne (Autriche) - Poster

C17 - EELS résolu angulairement : apport de l'EFTEM

B. Warot-Fonrose, L. Calmels, V. Serin, M.J. Hÿtch, E. Snoeck

JEELS 2006 - 15 - 17 Mai 2006, Blois - Poster

C18 - Thickness Measurements in a Cs Corrected Microscope Using EELS and CBED

B. Warot-Fonrose, F. Houdellier

IMC 16 - 3-8 Septembre 2006, Sapporo (Japon) - Oral

C19 - New Electron Energy Loss Magnetic Chiral Dichroism (EMCD) configuration using an aberration-corrected transmission electron microscope

B. Warot-Fonrose, F. Houdellier, C. Gatel, L. Calmels, V. Serin, P. Schattschneider, M.J. Hÿtch, E. Snoeck

MRS conference - 26 - 30 Novembre 2007, Boston (USA) - Oral

C20 - Energy loss magnetic chiral dichroism for magnetic materials

B. Warot-Fonrose, L. Calmels, C. Gatel, F. Houdellier, V. Serin, E. Snoeck

EMC 2008 - 1-5 Septembre 2008, Aachen (Allemagne) - Poster

C21 - Corrections on ESI data cube for energy-loss magnetic chiral dichroism : theoretical and experimental examples

B. Warot-Fonrose, C. Gatel, V. Serin, L. Calmels, P. Schattschneider

Edge 2009 - 18-22 Mai 2009, Banff (Canada) - Oral

C22 - EMCD measurements : application to iron and iron-cobalt films and comparison with XMCD experiments

B. Warot-Fonrose, C. Gatel, L. Calmels, V. Serin, E. Snoeck, S. Cherifi

Intermag 2010 - 18-23 Janvier 2010, Wahington DC (USA) - Oral

C23 - EMCD measurements : application to iron and iron-cobalt films and comparison with XMCD experiments

B. Warot-Fonrose, C. Gatel, L. Calmels, V. Serin, E. Snoeck, S. Cherifi

Past, present and future of (S)TEM and its applications - 9-11 Juin 2010, Paris - Poster

C24 - Perpendicular magnetic anisotropy materials studied by energy-loss magnetic chiral dichroism (EMCD) and x-ray magnetic circular dichroism (XMCD)

B. Warot-Fonrose, C. Gatel, L. Calmels, V. Serin, S. Cherifi, E. Snoeck

IMC 2010 - 20-25 Septembre 2010 - Rio de Janeiro, Brésil - Oral

Autres communications à des congrès - colloques - workshops

AC1 - New method for quantitative analyse of strain field in thin films from HRTEM micrographs

E. Snoeck, B. Warot, H. Ardhuin, M.J. Casanove, A. Rocher, C. Roucau, R. Kilaas, M.J. Hÿtch

EMRS, Spring meeting - 16-20 Juin 1997, Strasbourg (France) - Oral

AC2 - Déformations dans un îlot d'InAs sur InP(001) : Mesures à partir d'images MEHR et simulation par la méthode des éléments finis

E. Snoeck, B. Warot, A. Ponchet, D. Thieffenat, L. Durand, M.J. Hÿtch

Trinocular 98 of Microscopies - 29 juin - 3 Juillet, 1998, Strasbourg - Poster

AC3 - Bicouches NiO-X (X=Co, Fe, CoPt...) : un système modèle pour l'étude de l'anisotropie d'échange

E. Snoeck, S. Dubourg, J.F. Bobo, J.C. Ousset, B. Warot, P. Baulès

6° Colloque L. Néel, CMNM - 3-5 juin 99, Dieppe - Poster

AC4 - Growth of Ni clusters in a NiO matrix epitaxially deposited on MgO

E. Snoeck, B. Warot, S. Dubourg, M.J. Casanove, J.F. Bobo, J.C. Ousset,

NANOS 2000 - 25-27 janvier 2000, Odeillo/Font-Romeu - Oral

AC5 - Sputter growth, structural, magnetic, magneto-optic and transport properties of epitaxial oxide thin films and heterostructures for spin electronics.

J.F. Bobo, Ch. Fery, S. Dubourg, B. Warot, D. Basso, C. Soare, B. Diouf, A.R. Fert, J.C. Ousset, E. Snoeck, Ch. Roucau

OXSEN 2000 - 24-26 mai 2000, Royaumont - Oral

AC6 - Influence of the substrate orientation on the exchange bias and self-organized nanostructure growth of NiO-Co bilayers

J.F. Bobo, S. Dubourg, B. Warot, E. Snoeck, J.C. Ousset

EPS NANOMAG - 14-16 Septembre 2000, Uppsala (Suède) - Oral Invité

AC7 - Etude du couplage d'échange dans des bicouches (FM=Co ou Fe)

S. Dubourg, J.F. Bobo, L. Casonato, C. Fery, J.C. Ousset, B. Warot, E. Snoeck, P. Baulès

JMC7 - 29 Août - 1er Septembre 2000, Poitiers - Poster

AC8 - Elaboration, structure et propriétés magnétiques de couches minces épitaxiales d'oxydes

A.R. Fert, B. Warot, P. Baulès, E. Snoeck, M.J. Casanove, J.C. Ousset, S. Dubourg, J.F. Bobo

J. Ox. Mag. - 17-18 novembre 2000, Dijon - Oral

AC9 - Croissance, caractérisation structurale et propriétés magnétiques de bicouches Co/NiO sur substrats MgO(001) et MgO(110)

E. Snoeck, B. Warot, P. Baulès, M.J. Casanove, J.C. Ousset, S. Dubourg, J.F. Bobo,

GDR POMMES - 4-5 décembre 2000, Nancy - Oral

AC10 - Etude du couplage d'échange de bicouches NiO-Co épitaxiées sur des substrats MgO(001) ou MgO(011)

S. Dubourg, J.F. Bobo, D. Hrabovsky, B. Warot, E. Snoeck, J.C. Ousset

Colloque Louis Néel - Mars 2001, Dourdan - Oral

AC11 - Oscillatory angular dependence of exchange bias for epitaxial NiO-Co (001) bilayers

S. Dubourg, J.F. Bobo, J.C. Ousset, B. Warot, E. Snoeck

MRS Spring Meeting - Avril 2001, San Francisco - Oral

AC12 - Exchange Biased NiO-Co nanofaceted bilayers grown on MgO(110)

S. Dubourg, J.F. Bobo, J.C. Ousset, B. Warot, E. Snoeck

MRS Spring Meeting - Avril 2001, San Francisco - Oral

AC13 - Correlation between coercivity and exchange bias in epitaxial NiO-Co(110) bilayers

S. Dubourg, J.F. Bobo, J.C. Ousset, B. Warot, E. Snoeck
MML '01 - 25-29 juin 2001, Aachen (Allemagne) - Oral

AC14 - Growth study of Co/NiO bilayers deposited on MgO - Influence of the substrate orientation on the film morphology, the cobalt structure and the magnetic behavior

E. Snoeck, B. Warot, S. Dubourg, M.J. Casanove, J.F. Bobo
Joint Microscopy Meeting - 24-28 Juin 2002, Lille - Oral

AC15 - Applications of Microscopy to Advanced Magnetic Data Storage Materials

A.K. Petford-Long, B. Warot, A. Cerezo, Y. Wang, D. J. Larson, Y.Q. Ma, M. T. Kief, J. H. Nickel
Microscopy and Microanalysis - 3-7 Août 2003 - San Antonio, USA - Oral invité

AC16 - Combining half-metals and multiferroics for spintronics

H. Béa, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, K. Bouzehouane, S. Fusil, B. Warot-Fonrose, E. Jacquet, J.-P. Contour and A. Barthélémy
European Physics Conference: Condensed Matter Division - 27-31 mars 2006, Dresden (Germany) - Oral

AC17 - Probing local magnetic properties of nanostructures using EELS

V. Serin, L. Calmels, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck
DFTEM 2006 - 21 - 23 Avril 2006, Vienne (Autriche) - Oral invité

AC18 - Magnetic and electrical properties of BiFeO₃ thin films

M. Bibes, H. Béa, M. Gajek, S. Fusil, K. Bouzehouane, M. Sirena, G. Herranz, B. Warot-Fonrose, P. Bencok, E. Jacquet, J.-P. Contour, A. Barthélémy and A. Fert
International Symposium on Integrated Ferroelectrics - 23-27 avril 2006, Honolulu (USA) - Oral invité

AC19 - Nanostructures magnétiques pour l'électronique de spin: Propriétés magnétiques locales et structures électronique au voisinage des interfaces

R. Serra, V. Serin, L. Calmels, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck
JEELS - 15 - 17 Mai 2006, Blois, France - Oral

AC20 - Modification de la structure électronique aux interfaces et près des défauts cristallins : mise en évidence dans les spectres ELNES

L. Calmels, G. Bertoni, C. Mirguet, B. Warot-Fonrose, Y. Kihn, V. Serin
JEELS - 15 - 17 Mai 2006, Blois, France - Oral invité

AC21 - Nanoparticle electrochemical synthesis.

C. Garcia, R. Marques, M. Verelst, P. Lecante, B. Warot-Fonrose
EMRS 2006 - 29 mai - 2 Juin 2006, Nice, France - Oral

AC22 - Propriétés magnétiques locales et structure électronique au voisinage des interfaces

R. Serra, L. Calmels, V. Serin, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck
JMC 10 - 28 août - 1^{er} septembre 2006, Toulouse- oral

- AC23 - Tunnel magnetoresistance and exchange-bias with multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films
M. Bibes, H. Béa, S. Fusil, S. Cherifi, A. Locatelli, B. Warot-Fonrose, G. Herranz, C. Deranlot, E. Jacquet, K. Bouzehouane, A. Barthélémy
 Gordon Research Conference on Magnetic Nanostructures - 4-8 sept 2006 , Oxford (UK) - Poster
- AC24 - Croissance épitaxiale de couches minces de CoFe₂O₄ (111) en vue de leur utilisation comme filtre à spin
 A.Ramos, J.-B. Moussy, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer, F. Ott, C. Gatel, P. Bayle-Guillemaud, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck
 JMC 10 - 28 août - 1^{er} septembre 2006, Toulouse- Oral
- AC25 - Aberration-corrected Convergent-beam Energy-filtered Electron Holography (CHEF)
F. Houdellier, B. Warot-Fonrose and M.J. Hÿtch
 IMC 16 - 3-8 Septembre 2006, Sapporo (Japon) - Oral
- AC26 - Magneto-transport in single crystal Fe₃O₄/MgO/Co magnetic tunnel junctions.
 F. Greullet, E. Snoeck, C.V. Tiusan, F. Montaigne, G. Lengaigne, L. Calmels, B. Warot, M. Hehn
 Intermag 2007 - 7-11 Janvier 2007, Baltimore (USA) - Oral
- AC27 - Tunnel magnetoreistance and exchange bias with multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films
H. Béa, S. Fusil, M. Bibes, S. Cherifi, A. Locatelli, B. Warot-Fonrose, G. Herranz, C. Deranlot, E. Jacquet, K. Bouzehouane, A. Barthélémy
 Intermag 2007 - 7-11 Janvier, Baltimore (USA) - Oral
- AC28 - Spintronics with multiferroics.
A. Barthélémy, H. Béa, M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, B. Warot-Fonrose, S. Chérifi, G. Herranz, E. Jacquet, C. Deranlot, J. Fontcuberta, A. Fert
 Intermag 2007 - 7-11 Janvier, Baltimore (USA) - Oral invité
- AC29 - Electron Energy Loss Magnetic Chiral Dichroïsm (EMCD) : vers la mesure du moment magnétique à l'échelle subnanométrique
F. Houdellier, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck, M.J. Hÿtch, V. Serin, L. Calmels, P. Schattschneider
 Colloque Louis Néel - 14-16 Mars 2007, Ecully - Oral
- AC30 - Croissance épitaxiale de couches minces et de multicouches à base de CoFe₂O₄(111) en vue de leur utilisation comme filtre à spin
A.V. Ramos, J.B. Moussy, M.J. Guittet, M. Gautier-Soyer, F. Ott, M. Viret, C. Gatel, P. Bayle-Guillemaud, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck
 Colloque Louis Néel - 14-16 Mars 2007, Ecully - Oral
- AC31 - Tunnel magnetoresistance and robust room temperature exchange bias with multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films
H. Béa, M. Bibes, S. Cherifi, F. Nolting, B. Warot-Fonrose, S. Petit, J. Kreisel, S. Fusil, G. Herranz, C. Deranlot, E. Jacquet, K. Bouzehouane, A. Barthélémy

Colloque Louis Néel -14-16 Mars 2007, Ecully - Oral

AC32 - Structure magnétique près des interfaces dans les nanostructures magnétiques

R. Serra, L. Calmels, V. Serin, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck, S. Andrieu

Colloque Louis Néel - 14-16 Mars 2007, Ecully - Poster

AC33 - Etats électroniques de surface et relaxations atomiques des systèmes Co/Fe(100)

L. Calmels, B. Warot-Fonrose

Colloque Louis Néel - 14-16 Mars 2007, Ecully - Poster

AC34 - Etats électroniques de surface et relaxations atomiques des systèmes Co/Fe(100)

L. Calmels, B. Warot-Fonrose

GdR-DFT - 27-30 Mars 2007, Autrans - Poster

AC35 - Echange bias with multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films

H. Béa, X. Zhu, M. Basletic, M. Bibes, S. Petit, F. Ott, F. Nolting, B. Warot-Fonrose, J.Kreisel, S. Fusil, G. Herranz, C. Deranlot, E. Jacquet, K. Bouzehouane, A. Barthélémy

EMRS - Juin 2007, Strasbourg - Oral

AC36 - Dichroïsme circulaire magnétique EMCD (Electron Energy Loss Magnetic Chiral Dichroism) dans un microscope électronique en transmission équipé d'un correcteur d'aberration sphérique

F. Houdellier, B. Warot-Fonrose, M.J. Hÿtch, E. Snoeck, L. Calmels, V. Serin, P. Schattschneider

Colloque de la société française de microscopie - 5-8 Juin 2007, Grenoble - Oral

AC37 - State of the art in Energy Loss magnetic chiral dichroism (EMCD)

V. Serin, F. Houdellier, B. Warot-Fonrose, L. Calmels, M. Stoeger-Pollach, C. Hébert, S. Rubino, P. Schattschneider, J. Rusz, P. Novak, M.J. Hÿtch, E. Snoeck

Microscopy and microanalysis - 6-9 Août 2007, Fort Lauderdale, Florida, (USA) - Oral

AC38 - New Electron Energy loss magnetic chiral dichroism (EMCD) configuration using an aberration - corrected transmission electron microscope

F. Houdellier, B. Warot-Fonrose, M.J. Hÿtch, E. Snoeck, L. Calmels, V. Serin, P. Schattschneider

Microscopy Conference MC2007 - 2-7 Septembre 2007, Saarbrücken - Oral

AC39 - EELS and ab-initio simulations to study magnetic devices

V. Serin, L. Calmels, R. Serra, B. Warot-Fonrose, F. Houdellier, Ch. Colliex, M. Varela, E. Snoeck

Microscopy Conference MC2007 - 2-7 Septembre 2007, Saarbrücken - Oral invité

AC40 - Growth of the magnetic semiconductor Fe_(2-x)Ti_(x)O_(3±) thin films by PLD

E. Popova, H. Ndilimabaka, Y. Dumont, N. Keller, B. Berini; M. Bibes B. Warot; K. Bouzehouane

International conference on laser ablation - 24-28 Septembre 2007, Tenerife, Espagne - Oral

AC41 - Spintronics with multiferroics

A. Barthelemy, H. Béa, M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, B. Warot Fonrose, R. Mattana, E. Jacquet, C. Deranlot, J. Fontcuberta, A. Fert

MRS conference - 26 - 30 Novembre 2007, Boston - Oral invité

AC42 - EMCD: Magnetic Chiral Dichroism in the Electron Microscope

P. Schattschneider, S. Rubino, M. Stoeger-Pollach, C. Hébert, J. Ruzs, L. Calmels, B. Warot-Fonrose, F. Houdellier, V. Serin, P. Novak

MRS conference - 26 - 30 Novembre 2007, Boston - Oral invité

AC43 - La base de données EELS

T. Sikora, B. Warot, Y. Kihn, V. Serin

JEELS - 14-16 Mai 2008, Poitiers, France - Poster

AC44 - Local Magnetic measurements in a TEM

E. Snoeck, B. Warot-Fonrose, Ch. Gatel, L. Calmels, V. Serin, F. Houdellier, M.J. Hÿtch

EM 2008 - 8-11 Juin 2008 , Zakopane (Pologne) - Oral invité

AC45 - The EELS spectrum database

T. Sikora, V. Serin, B. Warot-Fonrose, Y. Kihn

EMC 2008 - 1-5 Septembre 2008, Aachen (Allemagne) - Poster

AC46 - STEM-EELS analysis of interface magnetic moments in Fe(100)/Co(bcc) superlattices

R. Serra, L. Calmels, V. Serin, B. Warot-Fonrose, S. Andrieu

EMC 2008 - 1-5 Septembre 2008, Aachen (Allemagne) - Poster

AC47 - Orbital and spin sum rules for electron energy loss magnetic chiral dichroism : application to metals and oxides

L. Calmels, B. Warot-Fonrose, F. Houdellier, P. Schattschneider, C. Gatel, V. Serin, E. Snoeck

EMC 2008 - 1-5 Septembre 2008, Aachen (Allemagne) - Poster

AC48 - Distorsion corrections of ESI data cubes for magnetic studies

C. Gatel, B. Warot-Fonrose, F. Houdellier, P. Schattschneider

EMC 2008 - 1-5 Septembre 2008, Aachen (Allemagne) - Oral

AC49 - Etude des moments magnétiques à l'interface Fe(100)/Co(bcc) par analyse STEM-EELS et calcul ab-initio

R. Serra, L. Calmels, V. Serin, B. Warot-Fonrose, S. Andrieu

Colloque Néel - 1-3 octobre 2008, La Grande Motte - Oral

AC50 - Influence de la stoechiométrie en oxygène sur les propriétés magnétiques et de transport de l'oxyde ferrimagnétique et semi-conducteur $\text{Fe}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$

H. Ndilimabake, Y. Dumont, E. Popova, M. Bibes, M. Basletic, K. Bouzehouane, M. Godlewski, B. Warot-Fonrose, J. Siejka, N. Keller

Colloque Néel - 1-3 octobre 2008, La Grande Motte - Oral

AC51 - Magnétisme des bicouches épitaxiées $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)/\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ en vue de leur utilisation comme filtre à spin

S. Matzen, A.V. Ramos, J.-B. Moussy, M.-J. Guittet, F. Ott, P. Bonville, M. Viret, P. Bayle-Guillemaud, C. Gatel, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck

Colloque Néel - 1-3 octobre 2008, La Grande Motte - Poster

AC52 - Structure électronique au voisinage de défauts dans des couches minces d'oxydes magnétiques

R. Arras, L. Calmels, B. Warot-Fonrose

Réunion du GdR DFT nano - 16-18 Décembre 2008 - Poster

AC53 - Structure électronique d'oxydes magnétiques

R. Arras, L. Calmels, B. Warot-Fonrose

Réunion du GdR DFT++ - 3-6 Février 2009 - Poster

AC54 - The EELS spectrum database

T. Sikora, B. Warot, V. Serin

Edge 2009 - 18-22 Mai 2009, Banff (Canada) - Poster

AC55 - Lattice strain at interfaces in $\text{BiFeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ epitaxial nanostructures

N. Dix, R. Muralidharan, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck, M. Varela, F. Sanchez, J. Fontcuberta

Conférence EMRS - 8-12 juin 2009, Strasbourg - Oral

AC56 - Electronic structure and interface states at the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(100)$ interface

R. Arras, L. Calmels, B. Warot-Fonrose

ICM Conference - 26-31 juillet 2009, Karlsruhe - Poster

AC57 - Electronic structure near antiphase boundaries in magnetite

R. Arras, L. Calmels, B. Warot-Fonrose

ICM Conference - 26-31 juillet 2009, Karlsruhe - Poster

AC58 - Surface and quantum well states at the $\text{Co}(\text{bcc})/\text{Fe}(100)$ surfaces

L. Calmels, B. Warot-Fonrose

ICM Conference - 26-31 juillet 2009, Karlsruhe - Poster

AC59 - Magnetic, structural and transport properties of perylene-based spin valves poster

J.F. Bobo, I. Séguy, E. Bedel, B. Warot-Fonrose, C. Villeneuve

Conférence EMRS - 14-18 septembre 2009, Varsovie (Pologne) - Oral

AC60 - Structural, magnetic and magnetoresistive properties of PTCTE based organic spin valves

J.F. Bobo, B. Warot-Fonrose, I. Séguy, E. Bedel, C. Villeneuve

Intermag 2010 - 18-23 Janvier 2010, Washington DC (USA) - Oral

A61 - Effects of C addition in $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ and $\text{Fe}_{9.5}\text{Co}_{90.5}$ soft magnetic films

V. Edon, S. Dubourg, J. Vernières, B. Warot-Fonrose, J-F Bobo
Intermag 2010 - 18-23 Janvier 2010, Wahington DC (USA) - Oral

AC62 - Etats d'interface dans les jonctions tunnel magnétiques « tout-oxyde » $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{MgO} / \text{Fe}_3\text{O}_4$

R. Arras, L. Calmels, B. Warot-Fonrose

Colloque Néel - 31 Mars - 2 Avril 2010, Albé - Poster

AC63 - Microstructural characterization of epitaxial ferromagnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ films on $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Si}(001)$

P. de Coux, B. Warot-Fonrose, R. Bachelet, V. Skumryev, F. Sánchez, J. Fontcuberta

Colloque Néel - 31 Mars - 2 Avril 2010, Albé - Poster

AC64 - Propriétés magnétiques de films minces de $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ et $\text{Fe}_{9.5}\text{Co}_{90.5}$ enrichis en carbone

V. Edon, S. Dubourg, J. Vernières, B. Warot-Fonrose, J-F Bobo

Colloque Néel - 31 Mars - 2 Avril 2010, Albé - Poster

AC65 - Giant axial ratio multiferroic BiFeO_3 phase

H. Béa, B. Dupé, S. Fusil, J. Allibe, I. Canero-Infante, R. Mattana, E. Jacquet, B. Warot-Fonrose, F. Wilhelm, A. Rogalev, S. Petit, K. Bouzehouane, G. Geneste, B. Dkhil, S. Lisenkov, I. Ponomareva, L. Bellaiche, M. Bibes, P. Paruch, A. Barthélémy

Colloque Néel - 31 Mars - 2 Avril 2010, Albé - Poster

AC66 - Transport polarisé en spin dans un dérivé de pérylène

I. Séguy, B. Warot-Fonrose, C. Villeneuve, E. Bedel, J.F. Bobo

Colloque Néel - 31 Mars - 2 Avril 2010, Albé - Poster

AC67 - Structural, Magnetic and Magnetoresistive Properties of Organic Spin Valves With Tetraethyl Perylene Tetracarboxylate Spacer Layers

J.F. Bobo, B. Warot-Fonrose, C. Villeneuve, E. Bedel, I. Séguy

MRS Spring Meeting - 5 - 9 avril 2010, San Francisco, USA - Oral

AC68 - STRAIN TUNING MULTIFERROIC BiFeO_3 FILM PHASES AND TRANSITIONS

I. C. Infante, B. Dupé, S. Lisenkov, I. Ponomareva, L. Bellaiche, G. Geneste, P.-E. Janolin, S. Ravy, S. Petit, H. Béa, B. Warot-Fonrose, K. Bouzehouane, S. Fusil, E. Jacquet, M. Bibes, B. Dkhil, A. Barthélémy

International symposium on integrated functionalities - Juin 2010, Porto Rico, Oral invité

AC69 - Epitaxial ferromagnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ films on buffered $\text{Si}(001)$

P. de Coux, B. Warot-Fonrose, R. Bachelet, V. Skumryev, J. Fontcuberta, and F. Sanchez

EMRS 2010 - 7- 10 Juin 2010, Strasbourg, France - Oral

AC70 - Magnetic behaviour of double spin-filter structures - towards higher spin-filtering efficiencies

S. Matzen, J.-B. Moussy, F. Ott, C. Gatel, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck

EMRS 2010 - 7- 10 Juin 2010, Strasbourg, France - Oral

AC71 - Strain state and chemical arrangement at interfaces of InAs/AlSb quantum wells

C. Gatel, B. Warot-Fonrose, C. Magen, R. Ibarra, R. Teissier, A. Baranov et A. Ponchet
IMC 2010 - 20-25 Septembre 2010 - Rio de Janeiro, Brésil - Oral

AC72 - Diffusion de porteurs polarisés en spin dans un semiconducteur organique

I. Séguy, C. Villeneuve, E. Bedel, M. Palosse, J.F. Bobo, B. Warot-Fonrose
Dielor 2010 - 11-13 Octobre 2010, Presqu'île de Giens, France - Oral

ARTICLES

J'ai sélectionné cinq articles qui caractérisent mon travail de ces six dernières années. Un concerne l'utilisation de la microscopie de Lorentz, deux les développements expérimentaux autour de l'EMCD et deux sont le fruit de collaborations avec l'extérieur (dans le cadre d'un multipartenariat). Dans ce dernier cas, les publications sont l'aboutissement de l'étude par TEM en imagerie et en EELS de nombreux échantillons dans le cadre d'études de croissance nécessitant l'ajustement de nombreux paramètres et donc l'observation d'un grand nombre de lames minces.

Magnetic properties of patterned tunnel junctions

B. Warot, A.K. Petford-Long, T.C. Anthony

J. Appl. Phys., 93 7287-7289 (2003)

Influence of a metallic or oxide top layer in epitaxial magnetic bilayers containing $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ tunnel barriers

A. V. Ramos, J.-B. Moussy, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer, C. Gatel, P. Bayle-Guillevaud, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck

Phys. Rev. B, 75 224421 (2007)

Mapping inelastic intensities in diffraction patterns of magnetic samples using the energy spectrum imaging technique

B. Warot-Fonrose, F. Houdellier, M.J. Hÿtch, L. Calmels, V. Serin and E. Snoeck

Ultramicroscopy, 108 393-398 (2008)

Evidence for room temperature multiferroicity in a compound with a giant axial ratio

H. Béa, B. Dupé, S. Fusil, R. Mattana, E. Jacquet, B. Warot-Fonrose, F. Wilhelm, A. Rogalev, S. Petit, V. Cros, A. Anane, F. Petroff, K. Bouzehouane, G. Geneste, B. Dkhil, S. Lisenkov, I. Ponomareva, L. Bellaïche, M. Bibes, A. Barthélémy

Phys. Rev. Letters, 102 217603 (2009)

Distorsion corrections of ESI data cubes for magnetic studies

C. Gatel, B. Warot-Fonrose, P. Schattschneider

Ultramicroscopy, 109 1465 (2009)

Magnetic properties of patterned tunnel junctions

Benedicte Warot and Amanda K. Petford-Long

Department of Materials, University of Oxford, Oxford OX13PH, United Kingdom

Thomas C. Anthony

Hewlett-Packard Laboratories, Palo Alto, California 94304

(Presented on 13 November 2002)

Patterned magnetic tunnel junctions are being actively studied for their application in magnetic random access memory (MRAM) and read-heads. For MRAM application purposes, a clean magnetization reversal is one of the required properties. Various parameters such as junction size, shape or layer sequence are being investigated to optimize element properties. In this article, we report the results of Lorentz transmission electron microscopy used to study the magnetization reversal mechanism of (Ta/NiFe/MnFe/NiFe/Al₂O₃/NiFeCo) tunnel junction elements. Single layer NiFeCo element properties have also been investigated for comparison with the tunnel junctions. The results on tunnel junctions show the influence of size and aspect ratio of the patterned elements on magnetic properties. For the wider elements, domain formation and propagation is the dominant reversal mechanism and no asymmetry is observed between the antiparallel (AP) to parallel (P) and P–AP reversal measured as a function of aspect ratio. Single-domain reversal is the main process for narrower elements and there is an asymmetry in reversal field between the AP–P and P–AP reversals as a function of aspect ratio. Many energy terms (such as Néel coupling, stray field coupling, and the internal demagnetizing field) need to be taken into account to explain this behavior. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1557391]

INTRODUCTION

Magnetic tunnel junctions are being studied for their spin-dependent transport properties—the tunnel magnetoresistance (TMR) effect. In a TMR device, an insulating barrier separates two ferromagnetic layers. The change in relative orientation of their magnetizations induces changes in magnetoresistance arising from the spin-polarized electrons tunneling across the barrier. TMR junctions can be used as the cells in magnetic random access memory as the two resistance states can stand for the “1” and the “0” in a bit.¹

In order to achieve suitable densities, TMR junctions need to be patterned at the submicron scale. At these length scales, patterned magnetic structures exhibit original micro-magnetic properties. As a result of competition between many energy contributions (Néel and stray field coupling, etc.), the magnetization depends on geometry (element length, width, shape) and material properties. Experiments therefore need to be carried out at a local scale to study these effects. Several studies report on the influence of shape and size on the reversal process in patterned ferromagnetic films² and spin-valves^{3,4} but there have been fewer reports on patterned tunnel junctions.^{5,6} In this article, Lorentz transmission electron microscopy (TEM) is used to investigate the magnetization reversal characteristics of patterned tunnel junctions with a Ni_{0.56}Fe_{0.14}Co_{0.30} free layer. Results on the

reversal of single Ni_{0.56}Fe_{0.14}Co_{0.30} layer elements are also reported to help interpret the observations on tunnel junctions.

EXPERIMENT

NiFeCo single layers (7 nm thick) and Ta/NiFe/MnFe/NiFe/Al₂O₃/NiFeCo (5/6/10/4/2.5/7 nm) tunnel junctions were deposited by dc magnetron sputtering on alumina membranes covering windows in Si wafer substrates. Patterning was performed using electron-beam lithography and ion etching to obtain elements of various sizes (areas ranging from 0.04 to 12 μm^2) and shapes. During the patterning process of the tunnel elements, the capping layer, the top electrode, the barrier and the bottom electrode are completely cleared. The seed Ta/NiFe and the bottom part of the antiferromagnetic MnFe layers remain surrounding the bits. A unidirectional easy axis along the long element axis was imposed using a magnetic field of several tens of Oe during deposition and by annealing in vacuum at 200 °C for 20 min in a 1 kOe field. The Lorentz TEM studies were carried out in a JEOL 4000EX operated at 400 kV and equipped with an AMG40 low field objective pole piece. The residual field at the sample is perpendicular to the sample plane with a value of less than 1 Oe. Two observation modes are used: either the Foucault mode to observe domains or the Fresnel mode, in which the domain wall positions are indicated by bright or

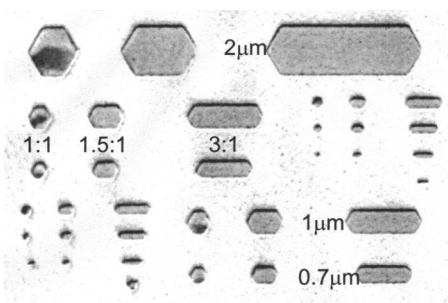


FIG. 1. Foucault image of a hexagon-shape array of patterned tunnel junctions, $H_{app}=12$ Oe.

dark lines.⁷ A variable *in situ* magnetic field up to ± 400 Oe could be applied in the film plane to study the reversal process.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows an example of a Foucault mode image of an hexagonal-shape array of patterned magnetic tunnel junctions. The width of the studied elements is indicated as well as the aspect ratios. When the free layer changes its magnetization direction, the contrast changes from dark to light. In this particular figure, two levels of magnetic domain contrast are observed in the elements: light corresponds to antiparallel alignment (AP) of the magnetization in the two ferromagnetic layers and dark to the parallel configuration (P). The parallel configuration is observed when the applied field is in the same direction as the easy axis. The reversal being followed in the image is from AP to P. Several elements have already begun their reversal, for example the 1:1 aspect ratio $2\ \mu\text{m}$ wide element at the top left.

An array of elements composed of just the NiFeCo free layer was studied in order to provide a reference before analysing a complete magnetic tunnel junction. Figure 2 plots the reversal field values for the single layer films measured as a function of aspect ratio for three sample widths. For a fixed aspect ratio, the reversal field decreases as the width increases, which is in agreement with other studies.^{2,8} For $0.7\ \mu\text{m}$ and $1\ \mu\text{m}$ wide elements, the reversal field increases as the aspect ratio increases, which can be explained by the greater contribution of the shape anisotropy in large aspect

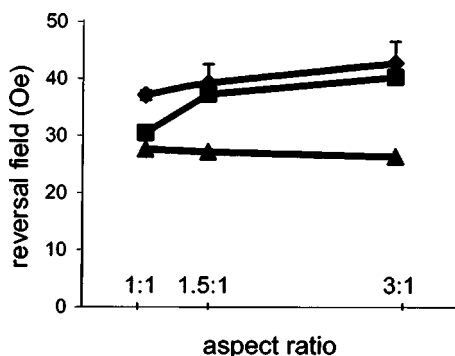


FIG. 2. Reversal field as a function of aspect ratio for NiFeCo single layer elements for three different sample widths: (♦), $0.7\ \mu\text{m}$; (■), $1\ \mu\text{m}$; (▲), $2\ \mu\text{m}$.

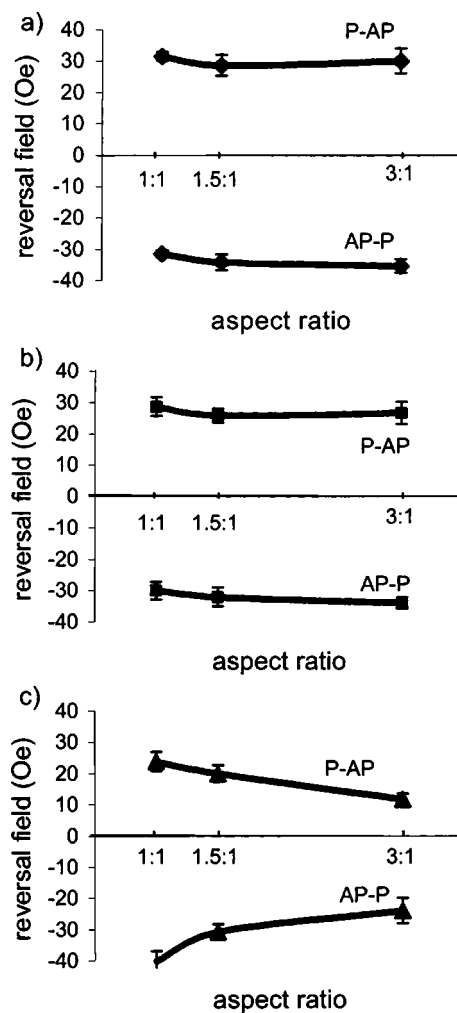


FIG. 3. Reversal field as a function of aspect ratio for tunnel junction samples for three different sample widths: (a) $0.7\ \mu\text{m}$, (b) $1\ \mu\text{m}$, (c) $2\ \mu\text{m}$.

ratio elements. This field favors the alignment of the magnetization with the long axis of the element and can prevent domain formation where the magnetization is angled away from the long axis. It therefore acts against reversal for large aspect ratio elements. For the $2\ \mu\text{m}$ wide elements there is no clear dependence of reversal field on aspect ratio.

The magnetization reversal fields for patterned magnetic tunnel junctions with NiFeCo free layers are shown in Fig. 3, as a function of aspect ratio for three element widths. These results correspond to measurements on a total of 600 elements of various shapes (circular/elliptical, triangular/trapezoidal, square/rectangular, and hexagonal). No influence of shape has been noted, however, this is not too surprising as the tip shape ratio (length on the tip/element width) for the ellipses, hexagons, and trapezoids is small (0.25). The curves reveal two different behaviors depending on element width. For the $2\ \mu\text{m}$ wide elements, the largest reversal fields are observed for small aspect ratio, for which the reversal fields are similar to those for the single layer elements. The reversal mechanism for both the AP-P and the P-AP reversals is mainly domain nucleation and propagation, although some vortex formation is seen and 360° domain walls are also observed. The AP-P reversal field is higher than the P-AP reversal field.

For the 0.7 μm and 1 μm wide elements, we observe different trends for the AP–P and P–AP reversals. For the AP–P reversal, the reversal field increases as the aspect ratio increases. For the P–AP reversal, the 0.7 μm and 1 μm elements do not show any strong variation in reversal field as a function of aspect ratio. The reversal in the 0.7 μm wide element occurs mainly through single domain reversal whereas the 1 μm wide elements show a mixed behavior with single domain reversal as well as domain nucleation and propagation. This single domain behavior is observed in the limit of the experiment time scale (video frames recorded 40 ms apart).

Since the 2 μm wide element reversal is governed by domain nucleation and propagation, with the reversal mechanism in the two directions being the same, the reversal fields will depend on the ease of domain formation, which is not dependent on whether the direction of the reversal is from AP to P or from P to AP. The reversal fields in both directions are lowest for the larger aspect ratio elements. In the 0.7 μm and 1 μm wide elements, single domain reversal occurs and various energy contributions have to be considered to understand the evolution of the reversal fields as a function of the aspect ratio.

We will now discuss the influence of various energy terms that contribute to the reversal mechanism, such as the Néel coupling, the stray field coupling and the self-demagnetizing energy, which includes the shape anisotropy and the magnetization.

The stray field coupling favors the AP state and its relative importance decreases as the aspect ratio increases.⁹ The self-demagnetizing energy however is dependent on the material of the layer and on the aspect ratio but does not favor either state (P or AP).¹⁰ This energy tends to stabilize large aspect ratio elements as already discussed for NiFeCo thin layers. Since the Néel coupling favors the AP–P reversal of the magnetization for all aspect ratios,¹¹ the variation in AP–P reversal field with aspect ratio may be explained by a balance between stray field coupling and self-demagnetizing energy. We observe higher reversal fields for larger aspect ratio elements, which can be explained by a higher relative contribution of the self-demagnetizing energy than the stray field coupling.

We have calculated the different energy contributions to get quantitative values. For all three element widths the P–AP reversal field is lower than the AP–P field and there is little variation in the P–AP field with aspect ratio. The net coupling between the layers can be calculated by subtracting the P–AP and AP–P reversal fields. Such a calculation always gives a negative value, indicating that the net coupling between the layers is AF, which can be explained by a greater contribution from the stray-field coupling than from the Néel coupling. Calculations have shown that the Néel coupling in our layers is around 10 Oe.¹² The calculated stray field value is of the same order of magnitude but larger than the Néel coupling and its importance decreases as the aspect ratio increases. Calculations of the demagnetising coefficients have been performed on elliptical and rectangular elements using formulas from Refs. 13 and 14. The demagnetizing fields are 2 or 3 orders of magnitude lower for

elliptical elements than for rectangular elements. However, for both shapes, large aspect ratio elements are stabilized and small demagnetizing fields are obtained (of the order of 10 Oe), which do not favor the reversal of large aspect ratio elements. It would therefore appear that for these materials the most important energy term to consider is the self-demagnetizing energy, with the stray field coupling being next in importance and the Néel coupling term being smallest. A comparison of these results with those obtained for similar elements in which the magnetic material was NiFe (Ref. 9) shows a different behavior, which can be explained by that the higher saturation of the NiFeCo material responsible for a higher demagnetizing field.

CONCLUSION

Magnetization reversal in magnetic tunnel junctions with NiFeCo free layers has been studied using Lorentz TEM experiments. Many energy terms (such as Néel coupling, stray field coupling, and the internal demagnetizing field, including the shape anisotropy, and the magnetization) need to be taken into account to explain this reversal behavior. The most important energy term to consider is the self-demagnetizing energy with the stray field coupling being next in importance and the Néel coupling term being the smallest. The high saturation magnetization of the NiFeCo material is responsible for the difference in behavior observed when compared to otherwise identical NiFe free layer elements.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was performed through collaboration between the Department of Materials, University of Oxford, UK, and Hewlett-Packard Laboratories, Palo Alto, CA. The authors would like to thank Bob Garcia for his help in fabricating the elements.

- ¹S. S. P. Parkin, K. P. Roche, M. G. Samant, P. M. Rice, R. B. Beyers, R. E. Scheuerlein, E. J. O'Sullivan, S. L. Brown, J. Bucchigano, D. W. Abraham, Yu Lu, M. Rooks, P. L. Trouilloud, R. A. Wanner, and W. J. Gallagher, *J. Appl. Phys.* **85**, 5828 (1999).
- ²K. J. Kirk, J. N. Chapman, and C. D. W. Wilkinson, *J. Appl. Phys.* **85**, 5237 (1999).
- ³S. Mao, J. Giusti, N. Amin, J. Vanek, and E. Murdock, *J. Appl. Phys.* **85**, 6112 (1999).
- ⁴H. Asada, K. Matsuyama, Y. Hosokawa, and K. Taniguchi, *IEEE Trans. Magn.* **34**, 1102 (1998).
- ⁵A. C. C. Yu, X. F. Han, J. Murai, Y. Ando, T. Miyazaki, and K. Hiraga, *J. Magn. Magn. Mater.* **240**, 130 (2002).
- ⁶P. Shang, A. K. Petford-Long, and T. C. Anthony, *J. Appl. Phys.* **91**, 7703 (2002).
- ⁷A. K. Petford-Long, in *Spin Electronics* (Springer, Berlin, 2001), pp. 316–331.
- ⁸K. J. Kirk, J. N. Chapman, S. McVitie, P. R. Aitchison, and C. D. W. Wilkinson, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3683 (1999).
- ⁹A. K. Petford-Long and P. Shang, *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245**, 53 (2002).
- ¹⁰R. W. Cross, Y. K. Kim, J. O. Oti, and S. E. Russek, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3935 (1996).
- ¹¹B. D. Schrag, A. Anguelouch, S. Ingvarsson, G. Xiao, Y. Lu, P. L. Trouilloud, A. Gupta, R. A. Wanner, W. J. Gallagher, P. M. Rice, and S. S. P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2373 (2000).
- ¹²X. Portier, A. K. Petford-Long, P. Bayle-Guillemaud, T. C. Anthony, and J. A. Brug, *J. Magn. Magn. Mater.* **198–199**, 110 (1999).
- ¹³D. Cronmeyer, *J. Appl. Phys.* **70**, 2911 (1991).
- ¹⁴A. Aharoni, *J. Appl. Phys.* **83**, 3432 (1998).

Influence of a metallic or oxide top layer in epitaxial magnetic bilayers containing $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ tunnel barriers

A. V. Ramos,¹ J.-B. Moussy,¹ M.-J. Guittet,¹ M. Gautier-Soyer,¹ C. Gatel,² P. Bayle-Guillemaud,² B. Warot-Fonrose,³ and E. Snoeck³

¹*DSM/DRECAM/SPCSI, CEA-Saclay, 91191 Gif-Sur-Yvette, France*

²*DSM/DRFMC/SP2M, CEA Grenoble, 38054 Grenoble Cedex 9, France*

³*CEMES/CNRS, 31055 Toulouse, France*

(Received 9 November 2006; revised manuscript received 28 February 2007; published 18 June 2007)

We investigate the interaction of $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ tunnel barriers with Co and Fe_3O_4 electrodes in light of their potential as room temperature spin filters. The question of the exchange coupling that often prohibits the independent switching between a magnetic tunnel barrier and its magnetic electrode is addressed, as is the difference between an oxide/metal and oxide/oxide system. Our study of the magnetic reversal in the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ bilayers, supported by a detailed structural and chemical analysis of the samples and their interfaces, clearly evidences the effect of a metallic or an oxide interface. An unusual exchange spring magnet behavior arises in the case of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ samples due to the superexchange interactions found in these ferrimagnetic oxides. This unique exchange phenomenon at the oxide-oxide interface ultimately leads to a bilayer system displaying a two-phase magnetization loop without the insertion of a nonmagnetic spacer.

DOI: [10.1103/PhysRevB.75.224421](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.224421)

PACS number(s): 75.47.Pq, 75.70.-i, 85.75.-d, 75.30.Et

I. INTRODUCTION

Currently promising in the field of spintronics is the spin filter effect, which generates a highly polarized current from a nonmagnetic source via transport across a magnetic tunnel barrier. Spin filtering was first discovered in EuS tunnel barriers,^{1,2} where it was shown that the exchange splitting of the energy levels in the conduction band of the magnetic insulator creates two distinct tunnel barrier heights for the spin up and spin down electrons that leads to the selective tunneling of one of the two spin orientations. For a given barrier of thickness t and a spin-dependent barrier height $\Phi_{\uparrow(\downarrow)}$, the tunneling current density J depends exponentially on the tunneling barrier height: $J_{\uparrow(\downarrow)} \propto \exp(-\Phi_{\uparrow(\downarrow)}^{1/2} t)$. It was therefore demonstrated that with even a relatively small barrier height difference, the tunneling current is efficiently polarized. The net spin polarization P is defined as $P = (J_{\uparrow} - J_{\downarrow}) / (J_{\uparrow} + J_{\downarrow})$ and depends directly on the magnitude of the exchange splitting in the barrier.

Since the discovery of the spin filtering, studies have demonstrated this effect in a number of oxide barriers using one of the two main experimental techniques: either by spin polarized tunneling (SPT) using a superconducting aluminum electrode as a spin analyzer³ or by tunneling magnetoresistance (TMR) measurements in magnetic tunnel junctions (MTJs).⁴ These oxide barriers include EuO ,⁵ BiMnO_3 ,⁶ and NiFe_2O_4 .⁷ However, none of the above mentioned materials have shown spin-polarized transport at room temperature either because their Curie temperature (T_C) is too low or, in the case of NiFe_2O_4 , because the magnetic properties of MTJ system used to study this material are not suitable above 150 K. Following these studies, the ultimate goal is to clearly demonstrate that spin filtering is possible at room temperature with the right choice of magnetic tunnel barrier. A candidate that we have chosen to study in the present work is cobalt ferrite (CoFe_2O_4). Epitaxial CoFe_2O_4 thin films have recently sparked a considerable amount of interest due

to their strong magnetic anisotropy and magnetostriction^{8–11} and high coercivity at room temperature.^{12,13} Regarding its properties for room temperature spin filtering, CoFe_2O_4 is a very good insulator and its T_C of 793 K largely transcends room temperature.

A recent study has revealed optimistic results for the spin filtering efficiency in CoFe_2O_4 -based tunneling junctions,¹⁴ but the decisive magnetotransport studies of TMR and SPT measurements have yet to be performed. Furthermore, past studies on other oxide spin filter systems⁵ have clearly pointed out the necessity of carefully controlling the chemical and structural properties of the magnetic barriers and their interfaces with electrodes, as they play a determinant role in their performance as spin filters. No such study has been reported for CoFe_2O_4 tunnel barriers. With this in mind, we maintain that no spin-polarized transport measurement may be properly understood without having beforehand understood the structural, chemical, and physical properties of these films. Our intention in the present work is therefore to study the magnetic reversal in $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ single layers as well as $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)/\text{ferromagnetic (FM)}$ bilayer systems that may potentially be integrated into fully epitaxial spin filter MTJs. Special attention will be given to their interfaces, as these are known to be of critical importance in this process as well as in the spin-polarized transport behavior. We will also specifically address the issue of the independent switching between the magnetic barrier and magnetic electrode, as this is one of the main problems encountered in spin filter MTJs.

We have chosen to study Co and Fe_3O_4 as two possible ferromagnetic electrodes in the $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)/\text{FM}$ bilayers as one represents an epitaxial oxide/metal system while the other is fully oxide. Cobalt has the advantage of being one of the most widely studied electrode materials in MTJs. Its magnetic properties and spin polarization are well established, thus significantly limiting the unknown parameters in the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}$ spin filter system. Furthermore, the struc-

ture and magnetic properties of the Co layer differ significantly from those of CoFe_2O_4 , making this a system in which the two layers are readily distinguishable. The originality in this work is that we present Co films that are not polycrystalline, but fully epitaxial. In such an epitaxial system, interface effects may once again significantly influence the magnetotransport properties of the spin filter. The interest of the CoFe_2O_4 barrier/ Fe_3O_4 electrode combination lies in several unique properties of the two spinel ferrites. The predicted half-metallic behavior of Fe_3O_4 (Ref. 15) makes it a very good candidate for an electrode material with high spin polarization at room temperature. Furthermore, the nearly identical structure of these two materials is expected to lead to an epitaxial system with a near-perfect interface, minimizing detrimental effects of interface anomalies on the polarization of one or both of the ferromagnetic layers. The correlation between the structural and chemical properties and the magnetic behavior will thus be critical in the understanding future magnetotransport measurements on this system. Finally, in comparing the magnetic reversal of the more standard $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}$ system with that of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, our goal is to bring light into the phenomenological differences that arise when a magnetic oxide tunnel barrier is made to interact with a metallic or an oxide magnetic electrode.

II. EXPERIMENT

The growth of our $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)$ thin films by oxygen-assisted molecular beam epitaxy (MBE) was inspired by the previously optimized growth of $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ substrates.^{16,17} The MBE system was equipped with a radio frequency oxygen plasma source operated during the metal (Fe and Co) evaporation, leading to the formation of the desired oxide phases. The system further allowed for the real-time observation of the structural evolution by *in situ* reflection high-energy electron diffraction (RHEED), as well as postdeposition verification of the iron and cobalt oxidation states in the different ferrite films by *in situ* x-ray photoemission spectroscopy (XPS). All oxide films were thus deposited at 450 °C in an ultrahigh vacuum (UHV) chamber with a oxygen partial pressure of 10^{-8} mbr during deposition (base pressure of 10^{-11} mbr). Two types of bilayer samples have also been fabricated both containing a CoFe_2O_4 bottom layer and a FM conducting top layer of either Fe_3O_4 or Co. The $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ bilayers were grown under the same temperature and oxygen partial pressure conditions as the single layers. On the other hand, the deposition of the Co FM layer was performed at room temperature.

The bulk structure of thin films was characterized *ex situ* by x-ray diffraction (XRD) using the $\text{Cu K}\alpha 1$ radiation in the 2θ range from 5° to 85°. We have also performed a study by transmission electron microscopy (TEM) allowing us to visualize the structure of the films in both conventional and high resolution [high resolution transmission electron microscopy (HRTEM)] modes using a JEOL 4000EX whose point resolution was 0.17 nm. The cross-sectional specimens for TEM studies were cut along the $(11\bar{2})$ spinel planes before thinning by mechanical grinding and ion milling (using

a PIPS system) to achieve the electron transparency. The samples containing a Co top layer were also examined along $(\bar{1}10)$ planes. Electron energy-loss spectroscopy (EELS) experiments were carried out on a Cs corrected Tecnai F20 microscope fitted with a GIF Tridem spectrometer. The energy-filtered TEM mode was used to obtain chemical maps. This was done by acquiring images of the entire sample using a large (15–20 eV) energy slit before and after the iron and the cobalt $L_{2,3}$ edges in order to extract the signal.

The magnetic behavior of thin films has been investigated using a vibrating sample magnetometer (VSM) with a magnetic field applied up to 2 T. The majority of the measurements were performed at room temperature with the magnetic field aligned parallel to the film surface. However, perpendicular geometry measurements were also taken to verify the anisotropy in the films. In all cases, the diamagnetic contribution from the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate was subtracted. For certain samples, further magnetic studies were performed at low temperature in order to better understand the magnetic reversal of each of the films. The in-plane electrical properties of the CoFe_2O_4 single layers were measured using a Quantum Design physical properties measurement system in the standard four-probe setup.

III. RESULTS

A. Film growth and characterization

The magnetism in CoFe_2O_4 thin films has been shown to be very sensitive to effects such as strain^{8,13,18} and stoichiometry, while the structure and chemistry of the barrier/electrode interface in spin filter systems is also known to play a crucial role in the determination of their spin-polarized transport. Our structural study therefore began with *in situ* RHEED performed in real time throughout the entire deposition process. The RHEED patterns were studied along the $[10\bar{1}0]$ and $[1\bar{1}00]$ directions based in the hexagonal real space of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate. Figure 1 shows the RHEED patterns along $[1\bar{1}00]$ of (a) a CoFe_2O_4 (5 nm) film as well as (b) the subsequently deposited Fe_3O_4 (15 nm) top layer in a $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sample. The intermediate $(1/2, 1/2)$ streaks observed are characteristic of the spinel structure and appear within the first 10 min (~ 0.5 nm) of deposition on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$. In comparing the relative spacing between the primary streaks in the substrate and film RHEED patterns, we calculate a lattice mismatch of $8.25\% \pm 0.75\%$ as soon as the intermediate spinel streaks appear, suggesting that the films are fully relaxed as of the beginning stages of growth. This mismatch remains constant throughout the growth of the Fe_3O_4 top layer.

The MBE growth of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}$ bilayers was very similar to that of the fully spinel systems discussed previously, with the exception that the evaporation of the Co electrode was performed at room temperature. The result for this system, as seen from the RHEED pattern in Fig. 1(c), is a high quality, single crystalline epitaxial film. In addition to the simple $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}$ bilayers, we have also grown a sample containing a thin single crystalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1.5 \text{ nm})$

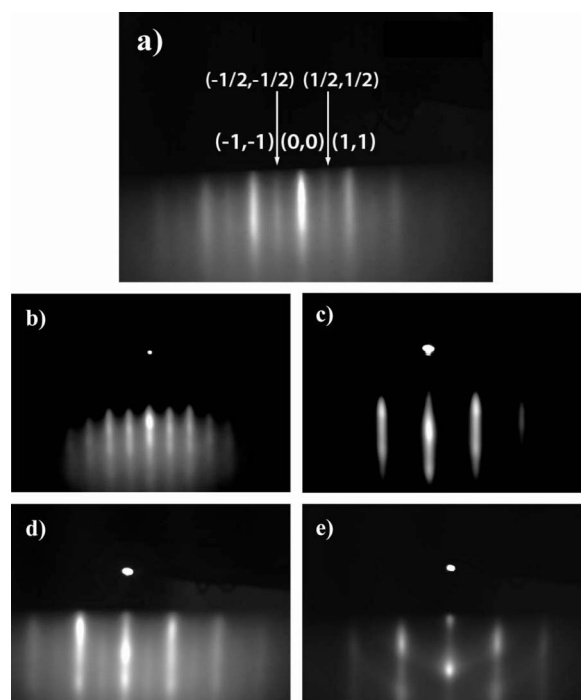


FIG. 1. RHEED patterns along the $[1\bar{1}00]$ direction showing (a) a $\text{CoFe}_2\text{O}_4(111)(5 \text{ nm})$ single layer on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$, as well as [(b–e)] different CoFe_2O_4 -based multilayers. The second row of images corresponds to the (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(15 \text{ nm})$ and (c) $\text{Co}(15 \text{ nm})$ top layers in the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{FM}$ bilayer samples, respectively. Images in the third row show the (d) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(1.5 \text{ nm})$ and then (e) $\text{Co}(15 \text{ nm})$ layers in a $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ sample.

layer in between the two ferromagnetic layers in order to aid the magnetic decoupling (see Sec. III C). This $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ spacer was grown following the procedure developed previously for the growth of crystalline aluminum oxide tunnel barriers on magnetite.¹⁹ The RHEED patterns for the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ spacer and subsequent Co layer are shown in Figs. 1(d) and 1(e).

The primary control of the composition of our CoFe_2O_4 was performed during the course of film growth using *in situ* XPS, with a $\text{Mg } K\alpha$ source in order to avoid overlap with Auger peaks in the Co $2p$ binding energy range. We have focused our attention to the Fe $2p$ and Co $2p$ peaks in the XPS spectra, as is shown in Fig. 2 for a CoFe_2O_4 single layer and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ bilayer sample. In the case of the Fe $2p$ spectrum of CoFe_2O_4 , the exclusive presence of Fe^{3+} cations yields a well-defined structure 8 eV after the $\text{Fe } 2p_{3/2}$ peak (711 eV), whereas in Fe_3O_4 , this peak is smeared out due to the presence of both Fe^{2+} and Fe^{3+} in equal proportion.²⁰ The shape of the Co $2p$ also signals the presence of Co^{2+} rather than another oxidation state.¹² By comparing the Fe $2p$ and Co $2p$ peak intensity ratios, we were also able to quantify the Co/Fe/O ratio in our films. The experimental peaks were fitted after background removal using a standard Shirley function, accounting for the Scofield coefficients for peak intensity and a 0.3 Gaussian/Lorentzian ratio representative of the transmission function of the analyzer. In all cases, we obtained the correct stoichiometry within the accuracy limit of the XPS method, that is, within 10% of the expected 14%/

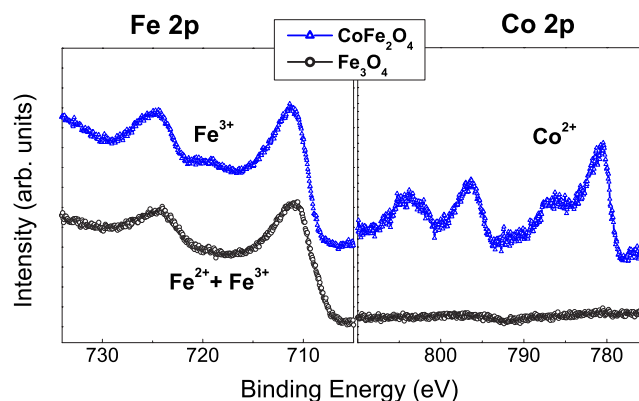


FIG. 2. (Color online) Fe $2p$ and Co $2p$ XPS peaks in a $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})/\text{Fe}_3\text{O}_4(15 \text{ nm})$ bilayer sample. The XPS spectra for the CoFe_2O_4 bottom layer alone (triangles) were obtained before subsequent deposition of the Fe_3O_4 top layer (circles).

28%/58% ratio. XPS was also used in the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}$ system to verify the composition of the CoFe_2O_4 as well as the metallic state of the Co. In addition, Auger electron spectroscopy was used in the case of the samples containing the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ spacer in order to verify that there was no trace of metallic aluminum in this layer.

Ex situ characterization of the CoFe_2O_4 single layers began with XRD. Only 111-type reflections are observed confirming the unidirectional growth by MBE and excluding the possible existence of parasitic phases. X-ray reflectivity measurements additionally allowed us to verify the film thicknesses predicted from the calibration of the atomic fluxes in our MBE setup. In all cases, we successfully fitted the periodicity of the reflectivity oscillations to find thicknesses that agree with the expected values and with a roughness of $\sigma_{\text{rms}} = 0.35 \text{ nm}$ for a 15 nm single layer. This remarkably low value lends itself very well to the growth of more complex epitaxial heterostructures.

The cross section of each of the bilayer systems was studied by HRTEM over a significant portion of each of the films allowing for a detailed analysis representing the entirety of these samples. In the $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})/\text{Co}(15 \text{ nm})$ system, the separate layers were easily distinguished by imaging the sample along two different zone axes, each of which selectively resolved one of the two layers. Along the $[11\bar{2}]$ zone axis, we clearly identify the CoFe_2O_4 film sandwiched between the sapphire substrate and the Co layer as is shown in Fig. 3(a). In this image, the (111) planes of Co and Fe cations are oriented parallel to the substrate surface. The homogeneity and high structural quality of the epitaxial sample is also evident. We observe $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}$ interfaces that are abrupt and exhibit no trace of additional phases other than the expected hcp and spinel. The CoFe_2O_4 and Co films also appear fully relaxed, in good agreement with our previous RHEED characterization. The inset in Fig. 3(a) shows a zoom of the (0002) planes in the Co top layer viewed along the $[\bar{1}10]$ zone axis (with respect to the cubic CoFe_2O_4). Careful examination of these planes reveals a clear ABAB stacking sequence indicative of an hcp structure, unlike that of the CoFe_2O_4 sublayer which is an fcc-based spinel.

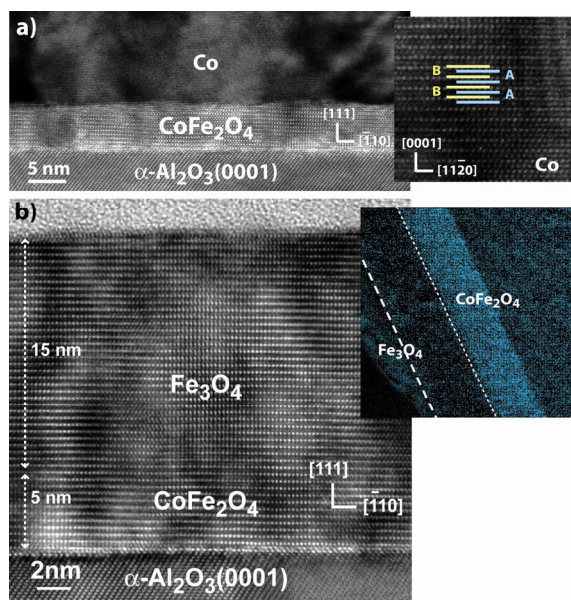


FIG. 3. (Color online) Cross-sectional HRTEM images of (a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})/\text{Co}(15 \text{ nm})$ and (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})/\text{Fe}_3\text{O}_4(15 \text{ nm})$ bilayers viewed along the $[11\bar{2}]$ zone axis. The right inset of (a) represents a zoom of the $\text{Co}(0002)$ planes viewed along $[\bar{1}10]$. The EELS chemical map of the Co concentration in another $\text{CoFe}_2\text{O}_4(15 \text{ nm})/\text{Fe}_3\text{O}_4(15 \text{ nm})$ bilayer is shown in the inset of (b).

The $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ samples were prepared along the $[11\bar{2}]$ zone axis. Figure 3(b) shows a typical HRTEM micrograph of a $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})/\text{Fe}_3\text{O}_4(15 \text{ nm})$ bilayer on its $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate. In this figure, the white arrows indicate the thickness of the CoFe_2O_4 and Fe_3O_4 layers, but there is no visible delimitation of the two films, as these two ferrites are nearly identical in structure and chemistry. Because the substitution of one Fe^{2+} cation in Fe_3O_4 by a Co^{2+} in CoFe_2O_4 hardly affects the lattice parameter of the system (0.8397 nm for Fe_3O_4 compared to 0.8392 nm for CoFe_2O_4), no strain or defects are expected when epitaxially growing one film on the other. The perfect structural continuity at the interface thus proves the high epitaxial quality of our bilayer systems. Our HRTEM study lacks only information on the chemical quality of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ interfaces. Due to the proximity in the atomic masses of Co and Fe, no Z contrast may be distinguished, and the possibility of Co interdiffusion may not be ruled out on the basis of this technique.

To complement the HRTEM investigation of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ bilayers, we have performed a chemical analysis in order to prove the bilayer structure of the samples. While *in situ* XPS allowed us to control the composition of our films during film deposition (Fig. 2), it did not guarantee that the films did not evolve over time once removed from the UHV growth chamber. We have thus relied on *ex situ* characterization by EELS in order to check for Co interdiffusion in our $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ system. The inset of Fig. 3(b) shows cross-sectional chemical map of the Co concentration in another $\text{CoFe}_2\text{O}_4(15 \text{ nm})/\text{Fe}_3\text{O}_4(15 \text{ nm})$ bilayer sample. All of the Co intensity is clearly contained within the CoFe_2O_4 layer, suggesting that there is no signifi-

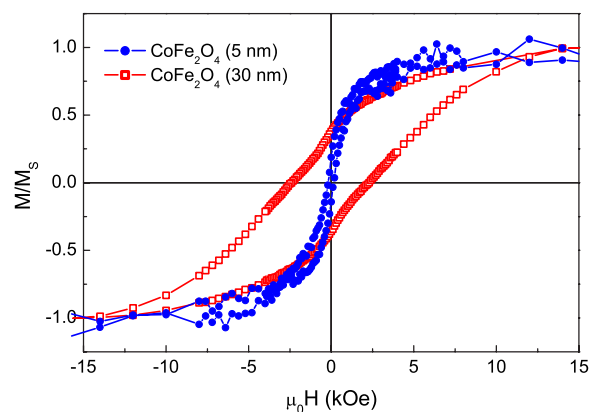


FIG. 4. (Color online) Normalized in-plane magnetization curves for CoFe_2O_4 single layers (5 and 30 nm) measured at room temperature.

cant diffusion of Co into the Fe_3O_4 . It is clear from the EELS analysis that the bilayer nature in this system is preserved.

B. Magnetism and transport: CoFe_2O_4 single layers

The magnetism in CoFe_2O_4 films with thickness appropriate for tunnel barriers was studied by VSM. Both in-plane and out-of-plane measurements were performed confirming a magnetic easy axis in the plane of the films, as expected due to shape anisotropy. Within the in-plane measurements, we also checked for any planar angular anisotropy, which proved to be insignificant. This agrees with the lack of angular dependence found in Fe_3O_4 epitaxial films with a $[111]$ orientation.¹⁷ The in-plane hysteresis loops of typical 5 and 30 nm CoFe_2O_4 layers obtained at room temperature are shown in Fig. 4. The 5 nm film clearly shows ferromagnetic behavior with a net magnetic moment of $2.3\mu_B$ at saturation. The coercivity $H_c=170 \text{ Oe}$ is rather small compared to the large coercivity observed in the 30 nm layer ($H_c \sim 2500 \text{ Oe}$). This observation is consistent with the increased presence of antiphase boundaries in the thinner films (which have been observed in our CoFe_2O_4 films by TEM), as these structural defects are known to be in part responsible for the decreased coercivity in ferrite thin films.^{17,21}

The CoFe_2O_4 thin films were also grown by introducing a Pt(111) buffer layer in between the substrate and the film. In this case, the thickness of the films could be reduced to 3 nm, with a coercive field ($H_c=220 \text{ Oe}$) and magnetic moment ($\mu=2.7\mu_B$) slightly greater than that of equivalent films grown without a Pt buffer (the H_c of the latter being comparable to that shown in Fig. 4). We note that all of the Pt/ CoFe_2O_4 and CoFe_2O_4 samples that we compared were aligned identically with respect to the applied magnetic field in order to exclude deceiving geometry effects on the measured magnetic signal. The effect of the Pt buffer has been observed repeatedly and is likely tied to the narrower XRD peaks and higher intensity RHEED patterns observed during the structural characterization of these films. The reduction of certain defects such as misfit dislocations and antiphase boundaries in the Pt-based layers (which typically show up in XRD and RHEED) may very well improve the magnetic

order in the CoFe_2O_4 films, leading to the improved coercivity and magnetic moment.

Finally, with regards to the CoFe_2O_4 single layers and their tunneling barrier characteristics, all films ranging from 3 to 30 nm in thickness resulted in a room temperature resistivity around $100 \pm 20 \text{ } \Omega \text{ cm}$. Resistivity curves as a function of temperature also demonstrated typical insulating behavior, following an Arrhenius law down to 150 K. In the case of the 5 and 3 nm films, the room temperature resistivity was equivalent to that of the thicker films, confirming that the insulating behavior of the ultrathin films is unaffected by the decrease in film thickness.

C. Magnetism: CoFe_2O_4 /FM bilayers

The central issue that must be carefully considered in spin filter tunnel junctions is that the magnetic barrier and electrode are in contact with each other, thus increasing the probability that the two layers do not switch independently. The existence of an antiparallel magnetic state between the CoFe_2O_4 barrier and the ferromagnetic electrodes at low applied fields must therefore be addressed before any transport measurements. Because the physics of magnetic interfaces changes drastically from one material to another, each electrode in contact with the CoFe_2O_4 barrier introduces a whole new set of interface phenomena specific to that system. The following section will present the results obtained for the CoFe_2O_4 /Co and CoFe_2O_4 /Fe $_3\text{O}_4$ systems, with the discussion to follow in Sec. IV.

Magnetic hysteresis loops for the CoFe_2O_4 (5 nm)/Co(15 nm) bilayer samples were measured at room temperature by VSM. The samples consistently showed a magnetic easy axis in the plane of the film, indicating that shape anisotropy effects dominated over the crystalline anisotropy of the Co and CoFe_2O_4 (out of plane for both Co and CoFe_2O_4 in the bulk state). This result was expected considering the thickness of these films. As is often the case when a hard ferromagnetic oxide is coupled with a soft metallic electrode, the magnetization curve for this system did not exhibit independent switching, but rather resulted in one single hysteresis loop with a coercive field (H_c) of 200 Oe [Fig. 5(a)]. This coercivity is ten times that of a 15-nm-thick Co single layer, indicating that the Co electrode has been blocked by the CoFe_2O_4 via an exchange coupling at the interface. The result is a system in which the two magnetic layers are aligned parallel regardless of the applied field.

In an attempt to eliminate the coupling between the two layers and attain an antiparallel magnetic state, we next inserted a crystalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ layer in between the CoFe_2O_4 and Co layers. This insulating spacer must be continuous but sufficiently thin to allow for tunneling when combined with the CoFe_2O_4 barrier. The impact of such a 1.5 nm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ spacer is clearly demonstrated in Fig. 5(a): the H_c of the Co(15 nm) electrode is reduced to its usual value and the magnetic coupling with the CoFe_2O_4 is indeed destroyed. However, the magnetic contribution of the CoFe_2O_4 layer in the CoFe_2O_4 (5 nm)/ Al_2O_3 (1.5 nm)/Co(15 nm) system is nearly invisible. This may be explained by considering the magnetization height ratio expected from the thickness t and

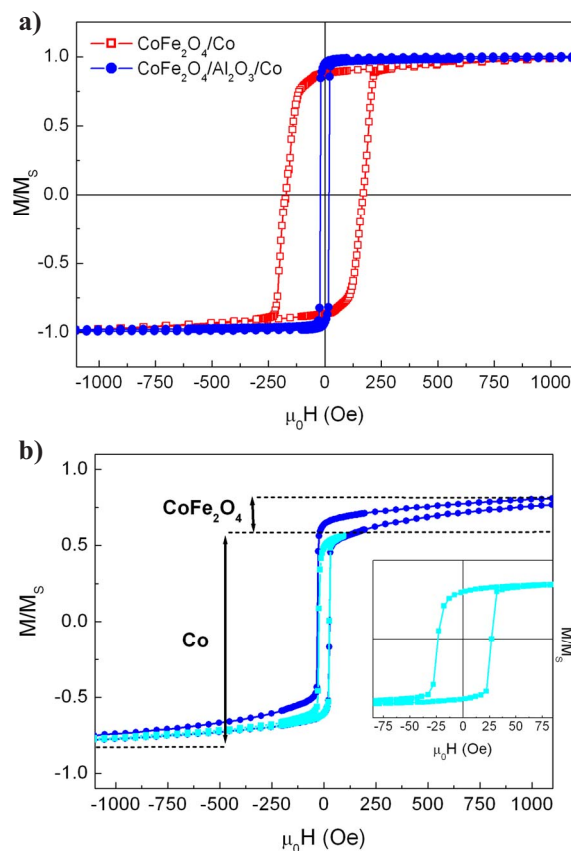


FIG. 5. (Color online) (a) Normalized room temperature magnetization curves of a CoFe_2O_4 (5 nm)/Co(15 nm) bilayer (squares) and CoFe_2O_4 (5 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1.5 nm)/Co(15 nm) trilayer (circles). (b) The individual magnetic contributions of Co and CoFe_2O_4 may be seen when the thickness of the Co layer is reduced to 3 nm. The inset of (b) contains the minor loop of the Co(3 nm) layer.

saturation magnetization M of the two layers. In order to confirm that the CoFe_2O_4 contribution was present, we elaborated a second sample in which the thickness of the overpowering Co layer was reduced to 3 nm. Doing so indeed yields a magnetization loop that may be decomposed into two independent contributions corresponding to the CoFe_2O_4 and Co layers [Fig. 5(b)]. Furthermore, the resultant magnetization height ratio is in very good agreement with the calculated value, demonstrating that the magnetic properties of each individual film are recovered.

The magnetic switching behavior of the CoFe_2O_4 (5 nm)/Fe $_3\text{O}_4$ (15 nm) bilayers was once again studied by VSM at room temperature. As was the case with the CoFe_2O_4 single layers, the bilayer samples showed a ferromagnetic easy axis in the plane of the films, with no in-plane angular anisotropy. Figure 6 shows a hysteresis loop that is representative of the numerous bilayer samples that were measured. The $M(H)$ loop contains two inflection points around 100–200 and 3000 Oe, hereafter called H_{s1} and H_{s2} , respectively, which correspond to two independent switching events. The expected magnetization height ratio we obtain using $M_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}(5 \text{ nm}) = 300 \text{ kA/m}$ and $M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}(15 \text{ nm}) = 370 \text{ kA/m}$ (Ref. 17) is 0.27 and corre-

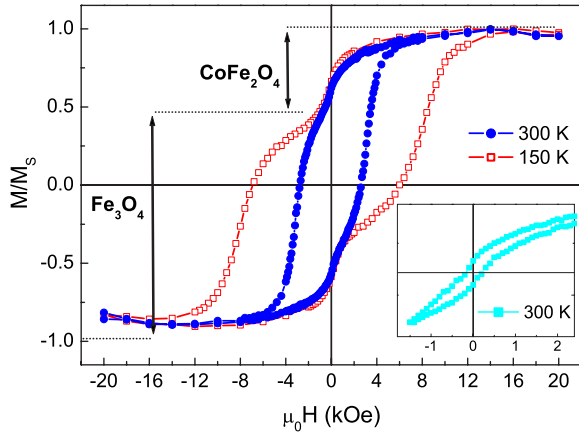


FIG. 6. (Color online) Normalized magnetization curves of a $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})/\text{Fe}_3\text{O}_4(15 \text{ nm})$ bilayer measured at room temperature (circles) and 150 K (squares). The room temperature minor loop corresponding to $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})$ is shown in the inset.

sponds very well to the ratio observed experimentally in Fig. 6. This result strongly suggests that the CoFe_2O_4 layer switches first (H_{s1}). One may recall that the $M(H)$ loop of the 5 nm CoFe_2O_4 single layer (Fig. 4) shows an H_c of 170 Oe, while that of a 15 nm Fe_3O_4 single layer is ~ 300 Oe.¹⁷ Having considered the magnetic properties of ultrathin CoFe_2O_4 films, it becomes evident that the CoFe_2O_4 may, in fact, switch first, as seems to be the case in the present system. The second switching field therefore corresponds to the Fe_3O_4 . Surprisingly, H_{s2} is around 3000 Oe, which is ten times greater than the coercivity of a single Fe_3O_4 layer. This result may only be explained by the presence of an exchange coupling at the interface between the two films causing the Fe_3O_4 coercivity to explode.

In order to better examine the switching behavior between the CoFe_2O_4 and Fe_3O_4 layers, we measured the in-plane magnetization at various temperatures down to 150 K. The result is a dramatic accentuation of the two-phase hysteresis loop with decreasing T , as may be seen by the measurement at 150 K in Fig. 6. H_{s2} increases to 8000 Oe, which is a trademark sign that a powerful exchange coupling is present. Furthermore, H_{s1} remains nearly unchanged indicating that even at low temperature, the coupling interaction favors the immediate switching of CoFe_2O_4 . This low temperature VSM measurement reinforces the notion that an antiparallel magnetic state is present and stable, thanks to the strong exchange coupling between the two layers at their interface.

Finally, the origin of the enlarged coercivity in the $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})/\text{Fe}_3\text{O}_4(15 \text{ nm})$ bilayer samples was further analyzed by preparing a similar bilayer sample in which the CoFe_2O_4 and Fe_3O_4 layers were separated by a 3 nm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ spacer (Fig. 7). In this case, the enlarged portion of the magnetic hysteresis loop shown in Fig. 6 is reduced to a coercivity of 400 Oe, which is much closer to the usual H_c of a Fe_3O_4 (15 nm) single layer. The switching of the CoFe_2O_4 (5 nm) may not be distinguished as it is too close to that of the Fe_3O_4 . This measurement proves that the enhanced coercivity observed in the $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})/\text{Fe}_3\text{O}_4(15 \text{ nm})$ samples results exclusively from a magnetic interaction at

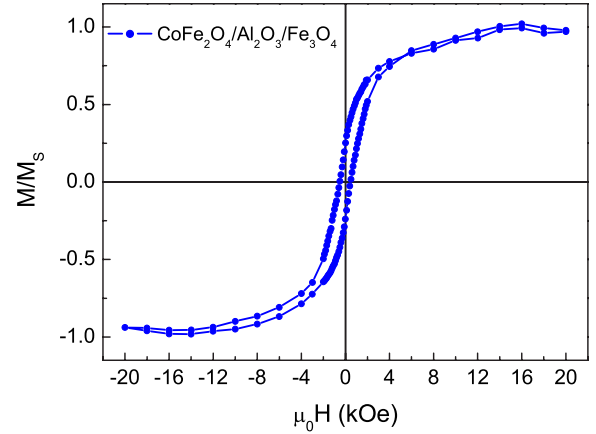


FIG. 7. (Color online) Normalized magnetization curve of a $\text{CoFe}_2\text{O}_4(5 \text{ nm})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(3 \text{ nm})/\text{Fe}_3\text{O}_4(15 \text{ nm})$ trilayer demonstrating the effect of a nonmagnetic spacer on the magnetic properties of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ bilayer system.

the bilayer interface, and not from the intrinsic properties of either of the individual layers.

IV. DISCUSSION

The present study illustrates the physical consequences of using an insulating barrier which is both an oxide and magnetic in epitaxial tunnel junction heterostructures. Due to the wide range of complex interface phenomena that such materials may potentially produce, their magnetic (and consequently magnetotransport) properties vary considerably from one magnetic counterelectrode to another. In this work, we have studied two CoFe_2O_4 /Ferromagnet systems whose magnetization behavior differs due to the nature of the exchange coupling at their interfaces. The first system, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}$, represents a classically coupled system in which a hard ferromagnetic oxide pins a soft ferromagnetic metal. The coercive fields of the two magnetic layers are radically different, as are their chemical and structural properties. In our second system, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, not only are the structure and chemistry of the two films nearly identical, but their coercive fields as well. This latter system presents a physical scenario that has never been analyzed before: a so-called exchange spring magnet in which both the distinction between the “hard” and “soft” layers may not be made based on the intrinsic properties of the individual films. This is in contrast to the well studied exchange spring magnet systems containing one distinctly soft and one hard layer.^{22,23} In the present case, it is not until the CoFe_2O_4 and Fe_3O_4 layers are coupled in a bilayer structure that the role of each material becomes evident.

The primary difference between the oxide/metal and the oxide/oxide bilayer systems, from a magnetic point of view, lies in the mechanism governing the exchange coupling. In the case of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}$ samples, the coupling of the Co layer to CoFe_2O_4 has been previously observed in spin valve systems where CoFe_2O_4 is used as a pinning layer to harden Co.^{24–26} The exchange interaction in this prototypical oxide/metal system is difficult to interpret as the metallic Co atoms

have no localized orbital states to interact with the $3d$ orbitals of the Co^{2+} and Fe^{3+} in CoFe_2O_4 . From the magnetization curve [Fig. 5(a)], one immediately concludes that an exchange coupling is present due to its single-phase nature and increased coercivity of the Co film, but one may not determine whether this interaction is FM or antiferromagnetic (AF). In the present study, the insertion of a thin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ spacer in between the two layers proves that the coupling between CoFe_2O_4 and Co is completely localized at the interface, regardless of the nature of the interaction. The possibility of maintaining an exchange at the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}$ interface is immediately prohibited, and each film recovers its independent magnetic characteristics. Because it does not take much spacer to prevent the interaction from occurring, it becomes evident that the exchange interaction is restricted to the final planes of the spinel ferrite and the bottommost atoms of cobalt.

Unlike the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}$ system, the oxide/oxide exchange mechanism at the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ interface may be analyzed in greater detail as the dominant magnetic interactions in these ferrimagnetic oxides are superexchange interactions involving distinct $3d$ and $2p$ states in the cations and oxygen anions, respectively. However, the existence of both ferromagnetic- (F) and AF superexchange interactions in both layers makes the analysis of the exchange coupling at the interface somewhat more complex. The most straightforward approach would be to look for a shift in the minor loop of the magnetization curve in Fig. 6. However, this analysis is not valid in the present case because the exchange coupling manifests itself via a change in coercivity and not via a shift in the minor loops of the two layers. The value of H_{s1} around 100–200 Oe suggests that the interface coupling encourages the early switching of the CoFe_2O_4 layer. Such a *facilitation* of the first reversal when starting from a *parallel* magnetic state is a sign of antiferromagnetic coupling. Similarly, the *enhanced* H_{s2} of Fe_3O_4 in the *antiparallel* state is also an indication that the coupling is AF.

In addition to the qualitative consideration of the magnetization curves which favors an AF exchange between CoFe_2O_4 and Fe_3O_4 , this interpretation is strengthened by evaluating the different superexchange interactions present in the two spinel ferrites. Assuming that the interface between CoFe_2O_4 and Fe_3O_4 is structurally coherent with the bulk of the films, which was indeed confirmed by our TEM investigation (Fig. 3), energy considerations may be used to predict which of the bulk interactions is the most probable at the interface. In both CoFe_2O_4 and Fe_3O_4 , the magnetic character of these ferrimagnets is dominated by the AF exchange interactions involving tetrahedral (A) and octahedral (B) cations. Not surprisingly, the AF(A - B and A - A) exchange stiffness constants are significantly greater than the FM(B - B) constants. In CoFe_2O_4 , for example, $A_{AF} = -25k_B(A-B)$, $-19k_B(A-A)$, and $A_F = 4k_B$.²⁷ Similar values are found for Fe_3O_4 .²¹ The $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ interface—although structurally coherent—presents a magnetic defect, as the presence of Co^{2+} cations is foreign to the Fe_3O_4 layer (and the presence of Fe^{2+} to the CoFe_2O_4). New exchange interactions that do not exist in either of the two ferrite films must therefore form. Based on the notably large difference between A_{AF} and

A_F in both materials, it is probable that the new couplings prefer to be antiferromagnetic.

Regardless of the nature of the exchange interaction at the interface, the originality in this exchange-coupled system containing two ferrimagnets of comparable coercivity lies in the fact that the exchange spring effect most dramatically affects the second layer to switch. This is contrary to what is generally reported in traditional exchange spring magnets containing one hard and one soft layer. Judging from the magnetization curves (Fig. 6), the CoFe_2O_4 layer switches readily while the Fe_3O_4 layer follows at an unusually large switching field of 3000 Oe. As far as we know, all previous publications regarding $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ exchange-coupled systems agree upon the opposite switching order. This is by all means a correct assumption in systems where the CoFe_2O_4 is significantly thicker, consequently exhibiting a large anisotropy field and thus high coercivity.^{28,29} In the typical scenario of a CoFe_2O_4 film over 20 nm thick, the distinction between the hard (CoFe_2O_4) and soft (Fe_3O_4) layers is unmistakable.³⁰ However, when the CoFe_2O_4 thickness is reduced to a few nanometers, its coercivity dramatically decreases such that it can no longer be considered a hard ferrimagnet with respect to Fe_3O_4 . In this situation, which corresponds to that in our samples, the distinction between the two layers is no longer obvious. While in a previous study of a similar system the CoFe_2O_4 layer was intuitively assumed to switch last,³¹ our results suggest that this assumption is incorrect.

This exchange spring magnet system may be understood by considering the exchange mechanism at the interface. An AF coupling that favors the antiparallel configuration pushes the CoFe_2O_4 to switch readily. Once the CoFe_2O_4 has switched, the exchange field dominates the Fe_3O_4 layer and stabilizes it in the antiparallel state with respect to the applied field. The strength of the exchange field prohibits the Fe_3O_4 from continuing to switch and leads to the enlarged H_{s2} . While further studies must be done in order to identify that local magnetic configuration at the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ interface, the positive slope with respect to the applied field observed in Fig. 6 in the range between H_{s1} and H_{s2} at both room temperature and 150 K leads us to believe that a domain wall is present at the interface for this field range. This slope is also visible in the tail of CoFe_2O_4 minor loop (Fig. 6, inset). Such a slope has been previously observed by Canet *et al.* in $\text{Fe}_{30}\text{Au}_{70}/\text{Fe}_{35}\text{Au}_{65}$ exchange-coupled bilayers³² and has been attributed to the compression of the interfacial domain wall as the magnitude of the magnetic field increases. Most notably, polarized neutron reflectivity measurements should aid confirming the type of exchange coupling and the existence of a domain wall.

The local configuration of the spins on either side of the barrier/electrode interface therefore plays a dominant role in determining the magnetic behavior of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ system. In the present work, we have shown that by directly growing Fe_3O_4 on CoFe_2O_4 , a two-phase magnetization loop may be obtained *without the insertion of a nonmagnetic spacer*. This is not the case in oxide/metal systems such as $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}$, where the two magnetic layers must be physically separated in order to obtain the desired decoupled switching. The two-phase switching observed in the

CoFe₂O₄/Fe₃O₄ bilayers is possible, thanks to the nature of the exchange interactions that occur exclusively in ferrimagnetic oxides. In the case of our structurally homogeneous bilayers, these unique interactions extend to the interface and give rise to unique spin configurations that surprisingly modify the switching behavior of the fully oxide barrier/electrode system.

V. CONCLUSION

In summary, we have presented an in-depth study of two potential room temperature spin filter systems containing CoFe₂O₄(111) barriers and Co(111) or Fe₃O₄(111) top electrodes. These systems have the advantage of being fully epitaxial and containing near-perfect interfaces. The structural and chemical characteristics of CoFe₂O₄(111)-based epitaxial heterostructures have been rigorously analyzed by a wide range of techniques and have proven to be crucial in the interpretation of their magnetic properties. Our magnetic study unveiled important differences in the magnetization behavior of the oxide/metal and oxide/oxide systems produced by the distinct exchange interactions at their interfaces. In particular, unique phenomena were found in the

case of the CoFe₂O₄/Fe₃O₄ bilayers due to the interactions found exclusively in ferrimagnetic oxides. This exceptional system revealed an exchange spring magnet effect that most dramatically affects the second layer to switch, resulting in a system that is blocked in the antiparallel state with respect to the applied magnetic field. Finally, we have discussed the physical differences that arise when a magnetic oxide tunnel barrier is paired with either a metallic or an oxide magnetic electrode, with special attention given to the origin of the unique phenomena observed in the fully oxide scenario. Having proved to play a determinant role in the magnetic behavior of our two systems, the local spin configuration on either side of the barrier/electrode interfaces may ultimately affect their spin-polarized transport as well. Studies on the magnetotransport properties, especially in the CoFe₂O₄/Fe₃O₄ system, are therefore of incontestable interest as they have the potential of revealing novel TMR effects not yet observed in spin filter MTJs.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank M. Viret and F. Ott for valuable discussions.

- ¹J. S. Moodera, X. Hao, G. A. Gibson, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 637 (1988).
- ²X. Hao, J. S. Moodera, and R. Meservey, *Phys. Rev. B* **42**, 8235 (1990).
- ³P. M. Tedrow and R. Meservey, *Phys. Rev. B* **7**, 318 (1973).
- ⁴P. LeClair, J. K. Ha, J. M. Swagten, J. T. Kohlhepp, C. H. van de Vin, and W. J. M. de Jonge, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 625 (2002).
- ⁵T. S. Santos and J. S. Moodera, *Phys. Rev. B* **69**, 241203(R) (2004).
- ⁶M. Gajek, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, S. Fusil, M. Varela, J. Fontcuberta, and A. Fert, *Phys. Rev. B* **72**, 020406(R) (2005).
- ⁷U. Luders, M. Bibes, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J.-P. Contour, S. Fusil, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 082505 (2006).
- ⁸Y. Suzuki, R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, J. M. Phillips, V. Korenivski, D. J. Werder, C. H. Chen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 714 (1996).
- ⁹Y. Suzuki, G. Hu, R. B. van Dover, and R. J. Cava, *J. Magn. Magn. Mater.* **191**, 1 (1999).
- ¹⁰A. Lisfi and C. M. Williams, *J. Appl. Phys.* **93**, 8143 (2003).
- ¹¹L. Horng, G. Chern, M. C. Chen, P. C. Kang, and D. S. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* **270**, 389 (2004).
- ¹²S. A. Chambers, R. F. C. Farrow, S. Maat, M. F. Toney, L. Folks, J. G. Catalano, T. P. Trainor, and G. E. Brown, Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* **246**, 124 (2002).
- ¹³Y. C. Wang, J. Ding, J. B. Yi, B. H. Liu, T. Yu, and Z. X. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2596 (2004).
- ¹⁴M. G. Chapline and S. X. Wang, *Phys. Rev. B* **74**, 014418 (2006).
- ¹⁵A. Yanase and K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 312 (1984).
- ¹⁶S. Gota, J.-B. Moussy, M. Henriot, M.-J. Guittet, and M. Gautier-Soyer, *Surf. Sci.* **482-485**, 809 (2001).
- ¹⁷J.-B. Moussy, S. Gota, A. Bataille, M.-J. Guittet, M. G. Soyer, F. Delille, B. Dieny, F. Ott, T. D. Doan, P. Warin, P. Bayle-Guillemaud, C. Gatel, and E. Snoeck, *Phys. Rev. B* **70**, 174448 (2004).
- ¹⁸B. H. Liu and J. Ding, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 042506 (2006).
- ¹⁹A. M. Bataille *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012509 (2005).
- ²⁰S. Gota, E. Guiot, M. Henriot, and M. Gautier-Soyer, *Phys. Rev. B* **60**, 14387 (1999).
- ²¹D. T. Margulies, F. T. Parker, M. L. Rudee, F. E. Spada, J. N. Chapman, P. R. Aitchison, and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5162 (1997).
- ²²E. Goto, N. Hayashi, T. Miyashita, and K. Nakagawa, *J. Appl. Phys.* **36**, 2951 (1965).
- ²³E. E. Fullerton, J. S. Jiang, M. Grimsditch, C. H. Sowers, and S. D. Bader, *Phys. Rev. B* **58**, 12193 (1998).
- ²⁴S. Maat, M. J. Carey, E. E. Fullerton, T. X. Le, P. M. Rice, and B. A. Gurney, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 520 (2002).
- ²⁵M. J. Carey, S. Maat, P. M. Rice, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, A. Kellock, P. Nguyen, and B. A. Gurney, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1044 (2002).
- ²⁶K. V. O'Donovan, J. A. Borchers, S. Maat, M. J. Carey, and B. A. Gurney, *J. Appl. Phys.* **95**, 7507 (2004).
- ²⁷S. J. Kim, S. W. Lee, and C. S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **40**, 4897 (2001).
- ²⁸M. Ziese, R. Hohne, A. Bollero, H. C. Semmelhack, P. Esquinazi, and K. Zimmer, *Eur. Phys. J. B* **45**, 38054 (2005).
- ²⁹Y. Suzuki, R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, J. M. Phillips, and R. J. Felder, *Phys. Rev. B* **53**, 14016 (1996).
- ³⁰E. Snoeck, C. Gatel, R. Serra, G. BenAssayag, J.-B. Moussy, A. M. Bataille, M. Pannetier, and M. Gautier-Soyer, *Phys. Rev. B* **73**, 104434 (2006).
- ³¹M. G. Chapline and S. X. Wang, *J. Appl. Phys.* **97**, 10C915 (2005).
- ³²F. Canet, C. Bellouard, L. Joly, and S. Mangin, *Phys. Rev. B* **69**, 094402 (2004).

Mapping inelastic intensities in diffraction patterns of magnetic samples using the energy spectrum imaging technique

B. Warot-Fonrose*, F. Houdellier, M.J. Hytch, L. Calmels, V. Serin, E. Snoeck

CEMES-CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse Cedex 4, France

Received 29 November 2006; received in revised form 7 March 2007; accepted 25 May 2007

Abstract

We present the quantitative measurement of inelastic intensity distributions in diffraction patterns with the aim of studying magnetic materials. The relevant theory based on the mixed dynamic form factor (MDFF) is outlined. Experimentally, the challenge is to obtain sufficient signal for core losses of 3d magnetic materials (in the 700–900 eV energy-loss range). We compare two experimental settings in diffraction mode, i.e. the parallel diffraction and the large-angle convergent-beam electron diffraction configurations, and demonstrate the interest of using a spherical aberration corrector. We show how the energy spectrum imaging (ESI) technique can be used to map the inelastic signal in a data cube of scattering angle and energy loss. The magnetic chiral dichroic signal is measured for a magnetite sample and compared with theory.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 79.20.Uv; 75.50.Cc; 61.14.Lj

Keywords: Electron diffraction; EELS; MDFF; Magnetic materials

1. Introduction

Quantitative electron diffraction, i.e. the study of absolute intensities of elastically scattered electrons, is now an established technique in electron microscopy [1]. Intensities in parallel-beam and convergent-beam diffraction patterns can be measured accurately using energy filtering (in-column or post-column image filters) and modern detectors (charge coupled detectors or imaging plates) [2]. The success of dynamical theory allows accurate information to be obtained such as crystalline structure factors and Debye–Waller factors [3,4]. On the other hand, the study of the inelastic signal in diffraction patterns has been much less exploited but can, similarly to the elastic signal, give access to physical properties. It has been shown that information about anisotropic chemical bonding in carbon compounds can be obtained by interpreting the scattering distribution of the inelastic signal [5]. The momentum transfer dependant structure factor of an

SiC/BN composite sample has been measured by filtering the signal around the zero loss peak in the vicinity of the transmitted beam [6]. Here, we are particularly interested in magnetic properties.

Traditionally in electron energy-loss spectroscopy (EELS) the inelastic signal is collected at particular scattering angles using an aperture and several methods have been proposed to obtain information on magnetic structures. The local electronic structure elucidated by EELS can be used to explain how magnetic properties are modified near surfaces, interfaces or defects in multilayer stacks [7,8]. The magnetic moment of transition metal atoms can be extracted from the branching ratio $I(L_3)/I(L_2)$ [9–12]. A method has also been developed for measuring magnetic linear dichroism. The linear dichroic signal originates from the difference between the intensities measured with a transfer momentum parallel and perpendicular to the incident beam, this difference being evaluated by subtracting the spectra collected for two different convergence angles [13]. Recently, a technique has been proposed for measuring circular dichroism which is suitable for the study of ferromagnetic materials [14,15].

*Corresponding author.

E-mail address: warot@cemes.fr (B. Warot-Fonrose).

This technique would give access, in a TEM, to the energy-loss magnetic circular dichroism (EMCD) spectrum analogous of the X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) signal. The dichroic signal is measured at two precise positions located between the transmitted and diffracted spots.

In general, these techniques require the measurement of angularly resolved inelastic intensities. Experimental procedures involving the recording of spectra successively at different positions of the spectrometer entrance aperture in the diffraction plane require a very accurate positioning system [14,15]. Here, we present a different experimental method based on the energy spectrum imaging (ESI) technique to map the inelastic signal in the diffraction pattern creating a data cube of energy loss and scattering angle. Moreover, we use large-angle convergent-beam diffraction combined with aberration correction to improve significantly the signal-to-noise ratio. We will give a summary of the relevant theory, experimental set-up and procedures, followed by results pertaining to magnetite. While the experiment presented is geared for magnetic materials, the technique presented is a general method for carrying out quantitative inelastic electron diffraction.

2. Theory

The exploitation of the distribution of inelastically scattered electrons in diffraction patterns requires a dedicated theory based on the combination of dynamical theory and mixed dynamical form factor (MDFF) as electrons are both inelastically and elastically scattered [16]. For clarity, the theory has been developed for the case of two plane waves which are constant within the sample (kinematical two-beam approach). In this approximation,

the signal in the diffraction pattern can be expressed as follows [17]:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \frac{4\gamma^2 k_f}{a_0^2 k_i} \left(|\psi_1|^2 \frac{S(\vec{q}, \vec{q}, E)}{\vec{q}^4} + |\psi_2|^2 \frac{S(\vec{q}', \vec{q}', E)}{\vec{q}'^4} + 2 \Re \left(\psi_1 \psi_2^* \frac{S(\vec{q}, \vec{q}', E)}{\vec{q}^2 \vec{q}'^2} \right) \right), \quad (1)$$

where $\partial^2 \sigma / \partial \Omega \partial E$ is the double differential cross-section, characteristic of the angular and energetic distribution of the inelastic signal. The coordinates $\vec{q}, \vec{q}'$ correspond to the selected momentum transfer in the diffraction pattern where $\vec{q}' = \vec{q} - \vec{g}$ (see Fig. 1). The terms $S(\vec{q}, \vec{q}, E)$ and $S(\vec{q}', \vec{q}', E)$ are the dynamic form factors (DFF) responsible for the Lorentzian-shaped intensity distribution centred on the transmitted beam and Bragg spot, respectively. The $S(\vec{q}, \vec{q}', E)$ term is the MDFF and its real part represents the interference term, responsible for the intensity distribution known as the Kikuchi band. ψ_1 and ψ_2 correspond to the complex amplitudes of the two plane waves.

It has been shown that for non-magnetic materials the MDFF is a real number [18]. For magnetic materials, the MDFF is a complex number and can thus be separated into a real and an imaginary part. The terms $\psi_1 \psi_2^*$ can be written $a_1 a_2 e^{-i\phi}$ where a_1, a_2 are the wave amplitudes and ϕ is the phase shift between the two incident plane waves. If $\phi \neq n\pi$ the imaginary part of the MDFF appears in the double differential cross-section:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \frac{4\gamma^2 k_f}{a_0^2 k_i} \left[a_1^2 \frac{S(\vec{q}, \vec{q}, E)}{\vec{q}^4} + a_2^2 \frac{S(\vec{q}', \vec{q}', E)}{\vec{q}'^4} + 2 \Re \left(a_1 a_2 (\cos \phi - i \sin \phi) \left(\Re \left(\frac{S(\vec{q}, \vec{q}', E)}{\vec{q}^2 \vec{q}'^2} \right) + i \Im \left(\frac{S(\vec{q}, \vec{q}', E)}{\vec{q}^2 \vec{q}'^2} \right) \right) \right) \right]. \quad (2)$$

$$\sigma_+(E) = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \frac{4\gamma^2 k_f}{a_0^2 k_i} \left(a_1^2 \frac{S(\vec{q}, \vec{q}, E)}{\vec{q}^4} + a_2^2 \frac{S(\vec{q}', \vec{q}', E)}{\vec{q}'^4} + \alpha \Re \left(\frac{S(\vec{q}, \vec{q}', E)}{\vec{q}^2 \vec{q}'^2} \right) + \beta \Im \left(\frac{S(\vec{q}, \vec{q}', E)}{\vec{q}^2 \vec{q}'^2} \right) \right)$$

$$\sigma_-(E) = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \frac{4\gamma^2 k_f}{a_0^2 k_i} \left(a_1^2 \frac{S(\vec{q}, \vec{q}, E)}{\vec{q}^4} + a_2^2 \frac{S(\vec{q}', \vec{q}', E)}{\vec{q}'^4} + \alpha \Re \left(\frac{S(\vec{q}, \vec{q}', E)}{\vec{q}^2 \vec{q}'^2} \right) - \beta \Im \left(\frac{S(\vec{q}, \vec{q}', E)}{\vec{q}^2 \vec{q}'^2} \right) \right)$$

Fig. 1. Schematic diagram showing configuration for inelastic momentum transfer vectors in two-beam diffraction pattern. SEA is the selected entrance aperture of the spectrometer where the inelastic signal is detected.

The double differential cross-section in the top half of the diffraction pattern in Fig. 1 (defined by the line $0\vec{q}$) can be expressed as

$$\begin{aligned}\sigma_+(E) &= \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \\ &= \frac{4\gamma^2 k_f}{a_0^2 k_i} \left(a_1^2 \frac{S(\vec{q}, \vec{q}, E)}{\vec{q}^4} + a_2^2 \frac{S(\vec{q}', \vec{q}', E)}{\vec{q}'^4} \right. \\ &\quad \left. + \alpha \Re \left(\frac{S(\vec{q}, \vec{q}', E)}{\vec{q}^2 \vec{q}'^2} \right) + \beta \Im \left(\frac{S(\vec{q}, \vec{q}', E)}{\vec{q}^2 \vec{q}'^2} \right) \right), \quad (3)\end{aligned}$$

where the real and imaginary parts of the MDF are written explicitly (α , β are, respectively, $2a_1 a_2 \cos \phi$ and $2a_1 a_2 \sin \phi$).

In the electric dipolar approximation, the real part of the MDF is proportional to $\vec{q} \cdot \vec{q}'$ and the imaginary part is proportional to $\vec{q} \times \vec{q}'$ [19]. If we consider the symmetrical position in the bottom half of the diffraction pattern, the real part of the MDF remains constant whereas the imaginary part is the opposite. The double differential cross-section σ_- in the bottom part is therefore

$$\begin{aligned}\sigma_-(E) &= \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \\ &= \frac{4\gamma^2 k_f}{a_0^2 k_i} \left(a_1^2 \frac{S(\vec{q}, \vec{q}, E)}{\vec{q}^4} + a_2^2 \frac{S(\vec{q}', \vec{q}', E)}{\vec{q}'^4} \right. \\ &\quad \left. + \alpha \Re \left(\frac{S(\vec{q}, \vec{q}', E)}{\vec{q}^2 \vec{q}'^2} \right) - \beta \Im \left(\frac{S(\vec{q}, \vec{q}', E)}{\vec{q}^2 \vec{q}'^2} \right) \right). \quad (4)\end{aligned}$$

Thus, using the simple model described in Eqs. (3) and (4), the imaginary part of the MDF is directed related to $\Delta\sigma = \sigma_+ - \sigma_-$. The EMCD signal is expressed as $2\Delta\sigma/(\sigma_+ + \sigma_-)$ like in the XMCD theory.

3. Experimental details

A thin layer of magnetite (Fe_3O_4) of a nominal thickness of 40 nm was epitaxially grown on an $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ substrate in an ultrahigh-vacuum sputtering chamber. In this way, chemically pure samples with few crystal defects and good magnetic properties can be grown [20,21]. Magnetite has a spinel structure and a ferrimagnetic arrangement with Fe ions organised in octahedric and tetrahedric sites surrounded by O ions. The Fe-L edges contain information on the 3d unfilled band responsible for the magnetic properties. Plan-view TEM specimens were obtained by mechanical polishing from the substrate side of the sample and ion-beam milling (PIPS-Gatan).

Microscopy experiments were performed on the SAC-TEM-Toulouse, a Tecnai F20 microscope (FEI) operating at 200 kV, fitted with an objective lens aberration corrector (CEOS) and imaging filter (Gatan Tridiem). Diffraction patterns were obtained in two configurations: parallel-beam and large-angle convergent-beam electron diffraction (LACBED) geometry (see Fig. 2) [22]. For the latter, the sample is illuminated using a convergent beam focused in the object plane and the sample height is changed so that

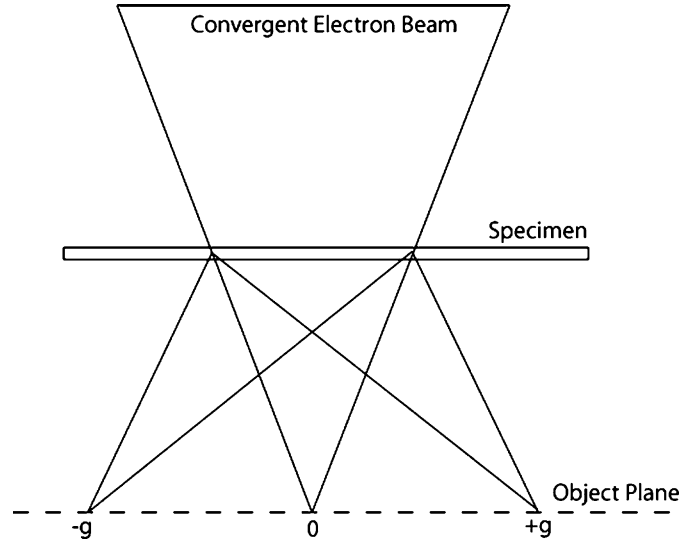


Fig. 2. Point diffraction pattern observed in the object plane of the objective lens using a large-angle convergent electron beam.

the sample is out of focus. Sharp Bragg spots are observed in the object plane of the objective lens used in the nanoprobe mode [23,24]. Use of the Cs-corrector eliminates the disk of confusion which is the major disadvantage of LACBED diffraction. The aberration corrector was operated to limit the spherical aberration to a few microns. The sample was oriented in a two-beam configuration for the (440) reflection in order to minimise n -beam dynamical effects.

Whole diffraction patterns were recorded using electrons within a 1 eV energy slit. This operation is successively repeated, shifting the energy slit over the whole range as in the ESI mode. A data cube of the diffraction pattern intensity $I(x, y, z)$ is recorded, with the coordinates in the diffraction pattern ($\mathbf{q}_x$ and $\mathbf{q}_y$) as the x - and y -axis, and the energy loss (ΔE) as the z -axis. For the magnetite sample, ESI diffraction patterns were recorded around the L_{23} iron edge from 680 to 740 eV with an exposure time of 20 s per energy slit, giving a total acquisition time of about 20 min. Data were acquired and processed using DigitalMicrograph image processing package (Gatan).

4. Method and results

Fig. 3 shows the results on Fe_3O_4 for the ESI diffraction patterns obtained in the two-beam (440) configuration for parallel beam and LACBED illumination, respectively. The integrated signal over the whole energy range is shown along with two spectra extracted from the data cube. An advantage of the plan-view sample geometry is that the thickness of the magnetic layer (nominally 40 nm) is uniform over the probed area. We made sure that the Fe_3O_4 thickness was 40 nm by checking the presence of Al_2O_3 in the area illuminated by the beam. We verified that the sample did not significantly drift during the experiment, as the acquisition time is relatively long for the ESI data

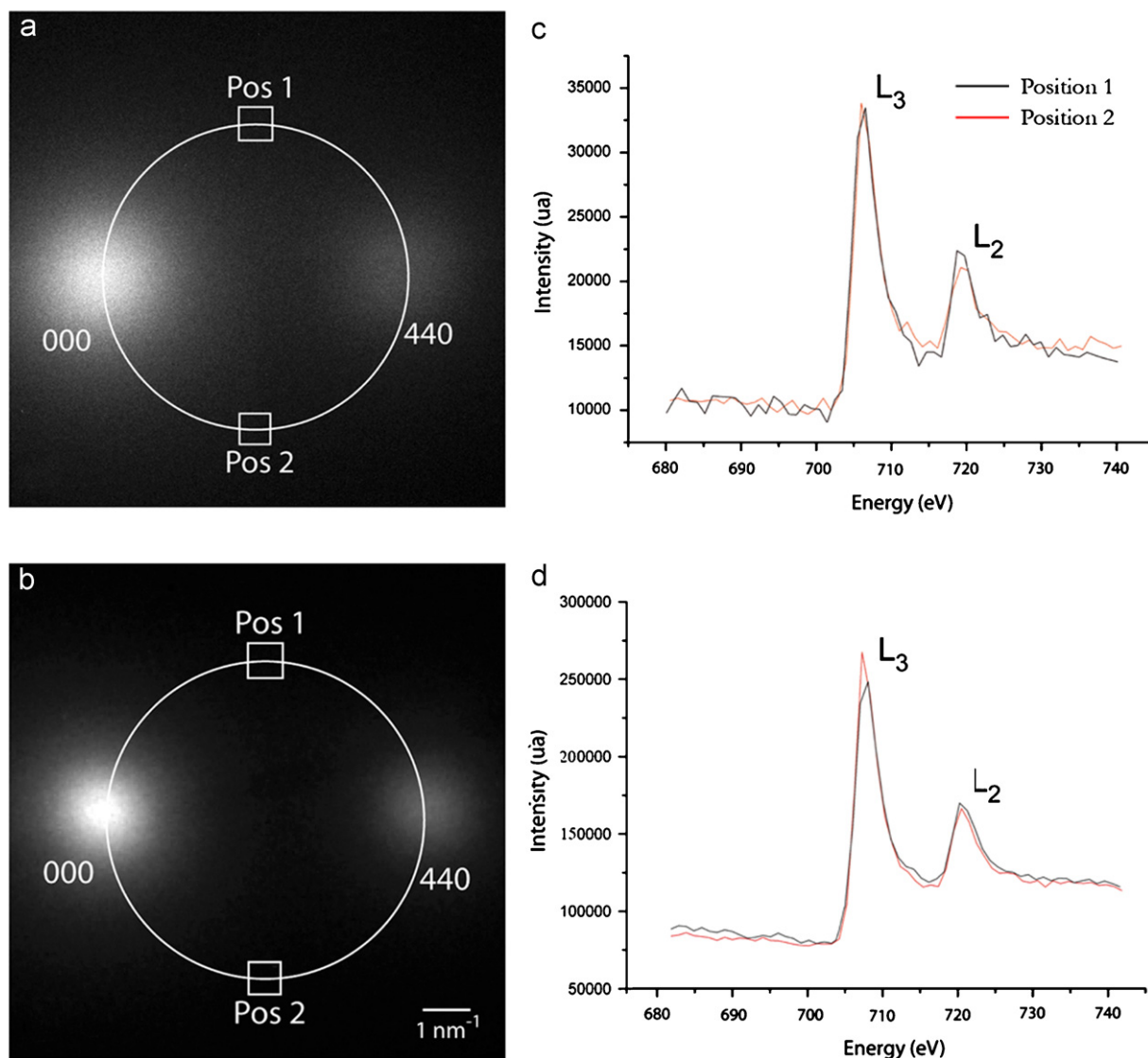


Fig. 3. (a) Image of the ESI acquisition of the diffraction pattern on the Fe-L edge of Fe_3O_4 obtained in the parallel diffraction configuration. (b) Image of the ESI acquisition of the diffraction pattern on the Fe-L edge of Fe_3O_4 obtained in the LACBED configuration. (c) EELS spectra extracted from positions 1 and 2 indicated in (a) using a squared numerical mask of 1 mrad (optimised size to get reliable information). (d) EELS spectra extracted from positions 1 and 2 indicated in (b).

cube. This problem is not so crucial in diffraction mode compared to image mode. The signal is optimised adjusting the gun conditions i.e. gun lens and extraction as well as spectrometer parameters (spectrometer entrance aperture of 5 mm). The binning by 8 of the data is also used to minimise the exposition time.

We found that the diffracted signal is optimised for the LACBED configuration, as can be seen by comparing Figs. 3a and b acquired with the same total exposure time. As discussed previously, in the LACBED method a large disk of confusion appears around all the spots leading to a diffraction pattern of bad quality. However, the spherical aberration corrector almost completely eliminates this effect and gives sharp Bragg spots, even in LACBED configuration [23]. The elastic intensity of such patterns is much higher than the one obtained in the parallel configuration. This effect is even more important

for the inelastic signal, and especially for the signal/noise ratio.

The ESI data cube can be analysed in two ways. We can either set $\mathbf{q}_x$ and $\mathbf{q}_y$ coordinates and plot the corresponding energy spectrum or set the energy range and plot the inelastic signal as a function of $\mathbf{q}_x$ and $\mathbf{q}_y$. The dichroic signal can be extracted from the difference between two spectra acquired in positions 1 and 2 (indicated in Fig. 3) on the Thales circle defined by the transmitted and the 440 Bragg spots [15]. In these positions the phase shift $\phi = (\pi/2)$ and the contribution of the imaginary part of the MDF, which introduces the dichroic effect, is then maximum.

Fig. 3c presents the two spectra taken in positions 1 and 2 in the parallel configuration. The suitable momentum transfers $\mathbf{q}_1$ (position 1) and $\mathbf{q}_2$ (position 2) have been selected in the diffraction pattern using a numerical mask,

whose size and shape can be adjusted. The energy-loss spectrum corresponding to the chosen momentum transfer has finally been rebuilt. It should be noted that we have chosen not to remove the background in each spectrum since the spectra background, linked to the thickness, should be constant all over the ESI data cube. Therefore, we will compare raw data to minimise the mathematical treatments that could lead to artefacts and hide or enhance any physical effect. We check that no difference in the background signal is noticeable. We have also checked that no dichroic signal is present when we select energy ranges out of the L_3 and the L_2 edges. We observe a difference in the edge intensity, especially at the L_2 edge but a low signal/noise ratio makes difficult to get reliable results.

Fig. 3d presents the two spectra obtained in the LACBED geometry in a slightly different specimen area. The background is the same for the two positions, as already observed in the parallel geometry. The main advantage of this configuration is the huge improvement of the signal intensity by a factor of 10 compared to what is obtained in parallel geometry while the noise remains constant. The signal/noise ratio is also improved (cf. Figs. 3c and d) and a dichroic signal is observed for both L_3 and L_2 edges.

In order to map $\Delta\sigma$ and $2\Delta\sigma/(\sigma_+ + \sigma_-)$, we have calculated the difference between the top and bottom halves of the ESI image delimited by the axis passing through the transmitted and the 440 Bragg spots. Fig. 4 shows the results at the L_3 iron edge and the L_2 iron edge. As predicted by the EMCD theory we observe a clear difference between the positions 1 and 2. It is, however,

interesting to note that a signal is also present around the transmitted and diffracted spots.

5. Discussion and conclusions

The LACBED geometry provides a number of advantages with respect to the parallel illumination. Firstly, the intensities in the diffraction pattern are much higher, which in turn improves the signal-to-noise ratio. The signal is increased due to the presence of all the diffracted directions inside transmitted and diffracted cones, at the origin of the Bragg spots. LACBED configuration is also less sensitive to the exact crystal orientation, given that the incident cone averages over a wide distribution of incident directions. The transmitted and diffracted beams can have comparable intensities for particular thickness which is an advantage for studying interference effects such as the MDFF. Use of the Cs-corrector eliminates the disk of confusion which appears in LACBED diffraction in uncorrected TEM.

The ESI technique has been widely used in image space to obtain spatially resolved chemical maps. Its application to diffraction patterns seems particularly promising, especially for the study of magnetic materials. Good quality spectra can be obtained with high signal-to-noise ratio. Reasonable acquisition times are now possible due to the use of the aberration corrected LACBED configuration. Spectra are obtained postexperiment using numerical apertures. This allows precise positioning and investigations of the effect of aperture size. Compared to carrying out experiments with physical apertures, analysis is much more flexible. An additional feature is that by mapping out the whole of reciprocal space, it is much easier to

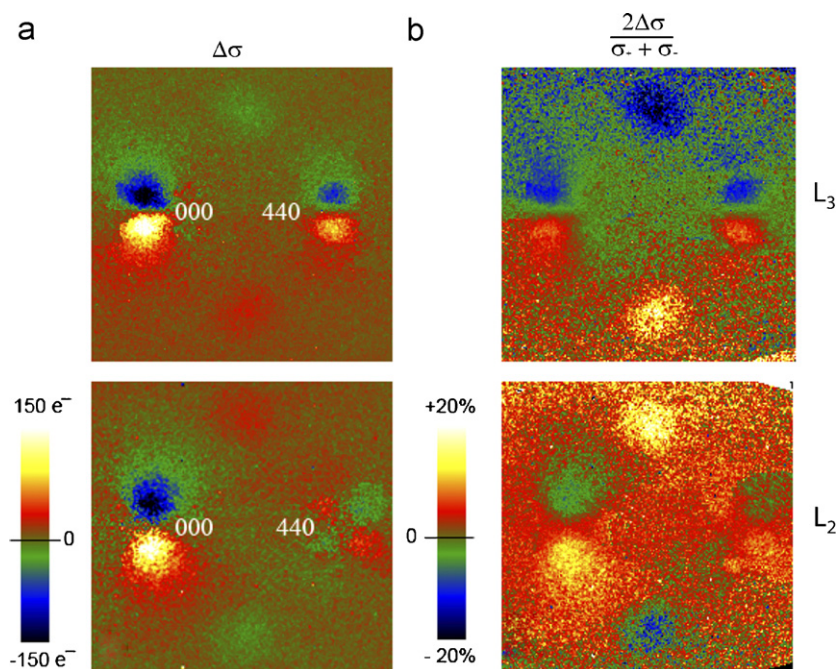


Fig. 4. Map of the asymmetry in the inelastic signal and calculated dichroic signal ($2\Delta\sigma/(\sigma_+ + \sigma_-)$) around positions 1 and 2 as defined in Fig. 3. The signal is recorded in LACBED configuration for iron L_3 edge (top figures) and L_2 edge (bottom figures).

distinguish systematic variations from random fluctuations. The localisation of the dichroic signal at the positions on the Thales circle predicted by theory can be clearly seen in Fig. 4b, for example.

The dichroic signals measured in parallel mode and LACBED configurations are not identical. We attribute this to a larger deviation from the mean thickness in the parallel configuration (probed area: 1–2 μm) compared to the LACBED configuration (probed area: 10–40 nm) and/or the poor signal-to-noise ratio in parallel configuration. The dichroic signal is very sensitive to thickness because of the Pendellösung effect [22], which describes the intensity variation of the diffracted beam as a function of thickness. Our preference for the LACBED configuration is reinforced as the spectra so obtained is comparable with XMCD spectra [25]. The dichroic signal is of the order of 15%.

The localisation of the dichroic signal agrees well with theoretical predictions [14]. In addition to the signal detected at these positions, the mapping of the L_{23} iron edge signal shows that nonzero $\Delta\sigma$ and $2\Delta\sigma/(\sigma_+ + \sigma_-)$ are also observed around the Bragg spots. This signal appears to be of the same intensity as that observed at positions 1 and 2. The results intend to show that the imaginary part of the MDF is not zero around Bragg spots. However, more experiments are needed to verify that this signal does not originate from asymmetry in the inelastic signal. Nevertheless, this asymmetry could not have been predicted by theory because the models based on Eq. (1) used plane waves to describe the transmitted and diffracted beams [15]. It then suggests that we have to consider as Bloch waves not only the transmitted and diffracted beams but also the inelastically scattered beam [16]. This important difference could explain our results. Future work will require the development of the theory including Bloch wave analysis as has already been proposed for non-magnetic materials. The dichroic signal contains highly localised information on the atomic magnetic moment but must be compared to inelastic dynamical simulations to give quantitative information.

We have shown that the ESI method can be used on core losses for iron on the diffraction pattern to obtain a mapping of the inelastic signal. We have demonstrated the efficiency of the Cs corrected LACBED configuration to increase the signal/noise ratio. Combining these techniques, we could map the EMCD signal on magnetic samples and verify the location of this information. We have observed signal at predicted positions but also unpredicted positions around the Bragg spots. Beyond the measurement of a dichroic signal, the technique presented should contribute to the general aim of developing quantitative inelastic diffraction.

Acknowledgements

F.H. would like to thank the IP3 project of the Sixth Framework Programme of the European Commission:

Enabling Science and Technology for European Electron Microscopy (ESTEEM)—Contract number 0260019 for funding. The authors are grateful to P. Schattschneider, L. Calmels and V. Serin for many fruitful discussions and C. Gatel for his kind help for the sample and the image processing.

References

- [1] J.C.H. Spence, J.M. Zuo, *Electron Microdiffraction*, Plenum Press, New York, 1992.
- [2] J.M. Zuo, *Microsc. Res. Tech.* 49 (2000) 245.
- [3] J.M. Zuo, M. Kim, M. O'Keeffe, J.C.H. Spence, *Nature* 401 (1999) 49.
- [4] R. Høier, L.N. Bakken, K. Marthinsen, R. Homelstad, *Ultramicroscopy* 49 (1993) 159.
- [5] G.A. Botton, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 143 (2005) 129.
- [6] W. Sigle, A. Zern, K. Hahn, U. Eigenhalter, M. Rühle, *J. Electron Microsc.* 50 (2001) 509.
- [7] H. Arduin, K. Suenaga, M.J. Casanove, E. Snoeck, C. Colliex, H. Fischer, S. Andrieu, M. Picuch, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 4138.
- [8] F. Pailloux, D. Imhoff, T. Sikora, A. Barthélémy, J.-L. Maurice, J.-P. Contour, C. Colliex, A. Fert, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 014417.
- [9] H. Kurata, N. Tanaka, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 2 (1991) 183.
- [10] D.M. Pease, A. Fasihuddin, M. Daniel, J.I. Budnick, *Ultramicroscopy* 88 (2001) 1.
- [11] A. Falqui, V. Serin, L. Calmels, E. Snoeck, A. Corrias, G. Ennas, *J. Microsc.* 210 (2003) 80.
- [12] B. Warot-Fonrose, A. Traverse, L. Calmels, V. Serin, E. Snoeck, *Micron* 37 (2006) 478.
- [13] J. Yuan, N.K. Menon, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 5087.
- [14] P. Schattschneider, S. Rubino, C. Hébert, J. Rusz, J. Kunes, P. Novak, E. Carlino, M. Fabrizioli, G. Panaccione, G. Rossi, *Nature* 441 (2006) 486.
- [15] C. Hébert, P. Schattschneider, *Ultramicroscopy* 96 (2003) 463.
- [16] P. Schattschneider, B. Jouffrey, M. Nelhiebel, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 3861.
- [17] P. Schattschneider, W.S.M. Werner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 143 (2005) 81.
- [18] P. Schattschneider, M. Nelhiebel, B. Jouffrey, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 10959.
- [19] S. Rubino, P. Schattschneider, C. Hébert, in: *Proceedings of the XIII European Congress on Microscopy*, MS05.P07, 2004.
- [20] E. Snoeck, Ch. Gatel, R. Serra, G. BenAssayag, J.-B. Moussy, A.M. Bataille, M. Pannetier, M. Gautier-Soyer, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 104434.
- [21] B. Warot-Fonrose, E. Snoeck, P. Baules, J.C. Ousset, M.J. Casanove, S. Dubourg, J.F. Bobo, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5414.
- [22] J.P. Morniroli, *Large Angle Convergent Beam Electron Diffraction: Applications to Crystal Defects*, Société Française des Microscopies (SF μ), Paris, 2002.
- [23] J.P. Morniroli, et al., *Ultramicroscopy* (2007), in press, doi:10.1016/j.ultramicro.2007.03.006.; J.P. Morniroli, F. Houdellier, C. Roucau, J. Puiggali, *Electron diffraction patterns from polymers using the LACBED technique and a microscope equipped with a Cs corrector*, in: *IMC16, Sapporo*, 3–8 September 2006.
- [24] C. Hébert, S. Rubino, P. Schattschneider, C. Hurm, J. Zweck, E. Carlino, M. Fabrizioli, G. Panaccione, G. Rossi, J. Rusz, P. Novak, P. Formanek, H. Lichte, *CHIRALTEM: circular dichroism in the transmission electron microscope*, in: *IMC16, Sapporo*, 3–8 September 2006.
- [25] F. Schedin, E.W. Hill, G. van der Laan, G. Thornton, *J. Appl. Phys.* 63 (2004) 1165.

Evidence for Room-Temperature Multiferroicity in a Compound with a Giant Axial Ratio

H. Béa,^{1,*} B. Dupé,^{2,3} S. Fusil,^{1,4} R. Mattana,¹ E. Jacquet,¹ B. Warot-Fonrose,⁵ F. Wilhelm,⁶ A. Rogalev,⁶ S. Petit,⁷ V. Cros,¹ A. Anane,¹ F. Petroff,¹ K. Bouzehouane,¹ G. Geneste,² B. Dkhil,² S. Lisenkov,³ I. Ponomareva,³ L. Bellaiche,³ M. Bibes,^{1,†} and A. Barthélémy¹

¹Unité Mixte de Physique CNRS/Thales, Campus de l'Ecole Polytechnique, 1 Av. A. Fresnel, 91767 Palaiseau, France
and Université Paris-Sud 11, 91405 Orsay, France

²Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides, Ecole Centrale Paris, CNRS-UMR8580,
Grande Voie des Vignes, 92295 Châtenay-Malabry, France

³Physics Department, University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas 72701, USA

⁴Université d'Evry Val d'Essonne, Bd. F. Mitterrand, 91025 Evry, France

⁵Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse, France

⁶European Synchrotron Radiation Facility, 38043 Grenoble cedex, France

⁷Laboratoire Léon Brillouin CEA/CNRS, UMR12, 91191 Gif-sur-Yvette, France

(Received 3 December 2008; published 27 May 2009)

In the search for multiferroic materials magnetic compounds with a strongly elongated unit-cell (large axial ratio c/a) have been scrutinized intensely. However, none was hitherto proven to have a switchable polarization, an essential feature of ferroelectrics. Here, we provide evidence for the epitaxial stabilization of a monoclinic phase of BiFeO_3 with a giant axial ratio ($c/a = 1.23$) that is both ferroelectric and magnetic at room temperature. Surprisingly, and in contrast with previous theoretical predictions, the polarization does not increase dramatically with c/a . We discuss our results in terms of the competition between polar and antiferrodistortive instabilities and give perspectives for engineering multiferroic phases.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.217603

PACS numbers: 77.84.Bw, 75.50.Ee, 77.80.Dj

The rich physics of ferroelectric materials arises from the interplay between their electronic and structural degrees of freedom [1]. A great research effort is currently made to take further advantage of this interplay and discover novel ferroelectrics with better or additional properties. First, in order to obtain ferroelectrics with larger polarizations, an active route focuses on perovskites with strongly elongated unit cells [2], i.e., a large axial ratio (ratio of the long to the short axis of the pseudocubic unit-cell c/a) [3]. Indeed, this structural property is expected to result in a polar charge distribution with a large dipolar moment. Systems with giant axial ratios have been sought after either in single-phase perovskites or in solid solutions, mostly by *ab initio* methods. Materials predicted to exhibit giant axial ratios include BiYO_3 ($c/a = 1.376$) [3], BiScO_3 ($c/a = 1.285$) [3] and $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$ ($c/a = 1.21$) [4], to be compared with $c/a = 1.059$ for the prototypical ferroelectric perovskite PbTiO_3 [5].

Another research route focuses on magnetic ferroelectrics (multiferroics [6]) that, because of the magnetoelectric cross-coupling between the magnetic and ferroelectric order parameters [7], open the door for novel spintronics devices [8–10]. More recently, the combination of these two approaches lead to the discovery of magnetic polar materials with giant axial ratio. Two known examples are PbVO_3 and BiCoO_3 . PbVO_3 [11] has a $c/a = 1.23$ and a large dipolar moment of $101 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ as inferred from the refined atomic positions using an ionic model. Antiferromagnetic or ferromagnetic ordering of V^{4+} ions was pre-

dicted [11,12] but unconfirmed by recent experiments [13]. PbVO_3 films have also been grown, with an even larger c/a of 1.32 [14] and indications of antiferromagnetism below ~ 100 K [15]. For BiCoO_3 , the reported c/a is 1.27 [16] and the material is antiferromagnetic below 470 K [16].

Despite this flurry of compounds with a giant axial ratio and their large predicted polarization [2], experimental evidence for a genuine ferroelectric behavior has not hitherto been provided. In fact, while a polar state can be inferred from structural data or optical techniques, additional experiments are required to demonstrate ferroelectricity, i.e., the presence of a switchable polarization. So far, ferroelectric polarization vs electric field $P(E)$ loop measurements in compounds with a giant axial ratio have proven unsuccessful. This may be because of strong leakage [11,16,17] due to extrinsic factors such as defects or to small band gaps [2,11,18]. Furthermore, in compounds with giant axial ratio not only P is expected to increase significantly but also the coercive field, that may then exceed the breakdown field. From the absence of a definitive proof of ferroelectricity, it is still unclear whether such compounds are promising as novel ferroelectrics with application potential.

In this Letter, we show that phases with a giant axial ratio can indeed be ferroelectric. Using both local and macroscopic techniques we report a clear ferroelectric behavior in epitaxial thin films of a monoclinic polymorph of BiFeO_3 (BFO) with a giant axial ratio (BFO is a well-

known multiferroic but with a rhombohedral R3c structure in the bulk [19]). This phase can be stabilized via epitaxial growth onto LaAlO_3 (LAO) and has a c/a ratio of 1.23. Furthermore, this phase is antiferromagnetic at 300 K and is thus the first example of a room-temperature multiferroic with a giant axial ratio. We discuss the key role played by the slight monoclinic distortion in making this phase switchable as opposed to previous purely tetragonal compounds.

BFO films were grown by pulsed laser deposition onto (001)-oriented LAO substrates at 580°C and 6×10^{-3} mbar [20]. For electrical measurements, a 11-nm-thick $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) buffer was intercalated between BFO and LAO [21]. On x-ray diffraction (XRD) θ - 2θ scans obtained on such BFO heterostructures [Fig. 1(a)] only (00 l) peaks from the substrate, the BFO and the LSMO layer are visible, indicative of textured growth. The positions of the (00 l) peaks yield an out-of-plane parameter for BFO of $c = 4.67 \pm 0.01$ Å for all three films, irrespective of the BFO thickness t . Strikingly, this c value is much larger than the pseudocubic cell parameter of bulk BFO ($a_{\text{bulk}} = 3.96$ Å [19]) and than typical out-of-plane spacings for fully strained BFO films grown on SrTiO_3 (STO) substrates ($c = 4.08$ – 4.10 Å) [22–24]. ϕ -scans [see Fig. 1(b)] reveal that the BFO films are epitaxial but that two variants are present and separated by $\sim 1.5^\circ$. This indicates that BFO does not crystallize in a

tetragonal space group but in a monoclinic one. In the reciprocal-space map shown in Fig. 1(c) the spots corresponding to BFO and LAO appear at virtually the same in-plane reciprocal-space parameter, indicating that the in-plane parameter of BFO is very close to that of LAO, i.e., $a \approx 3.79$ Å. This corresponds to $c/a = 1.23$ for BFO in these samples.

High-resolution transmission electron microscopy images collected for the 56 nm (not shown) and 7 nm-thick BFO layers confirm the epitaxial growth; see Fig. 2(a). Quantitative measurements of the deformation by the GPA method [25] were used to measure the deformation of the BFO film compared to the LAO reference. Figures 2(b) and 2(c) present images of the deformation perpendicular and parallel to the growth axis, respectively. For both samples, the deformation value is around 23% in the growth direction and nearly null in the perpendicular direction. This confirms that the c/a ratio is 1.23 at a local scale. This value was measured on several areas of the sample evidencing the homogeneity of the deformation.

The structural data indicate that the c/a ratio in these films is thus much larger than that reported for films grown on STO (up to $c/a \approx 1.04$ [22–24]). Although the lattice mismatch between BFO and LAO (4.8%) is enhanced compared to the one between BFO and STO (1.4%), simple elastic considerations alone cannot explain a strain-induced c/a ratio of 1.23. Indeed, within this simple

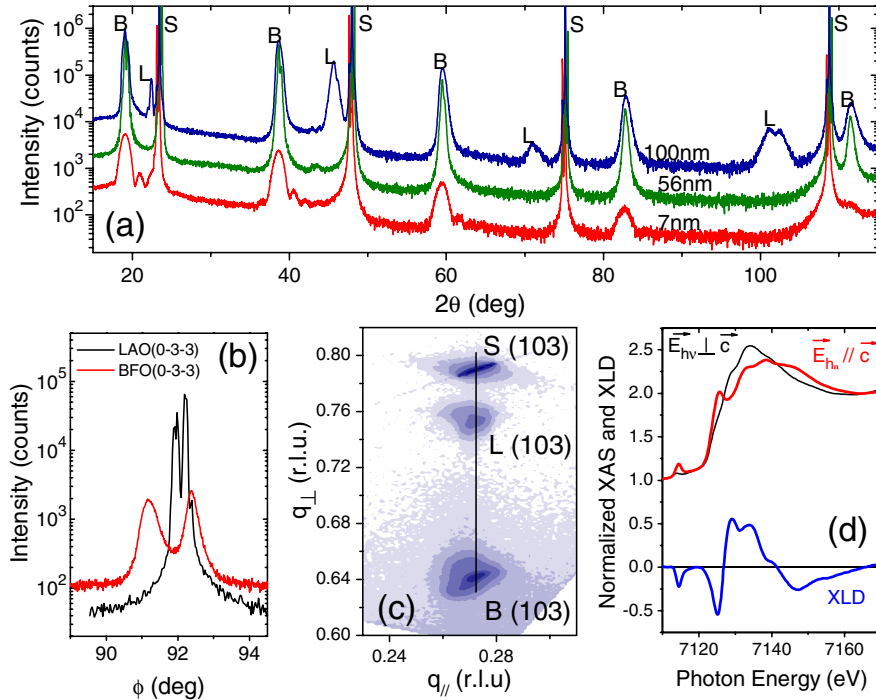


FIG. 1 (color online). (a) 2θ - ω scans for 7 and 56 nm single films and a 100 nm film grown on a LSMO buffer. (b) ϕ -scans of the (03 $\bar{3}$) reflections for a 56 nm film (the (30 $\bar{3}$) reflection is very similar). (c) reciprocal-space map for a BFO(100 nm)/LSMO || LAO sample. The line in (c) is a guide to the eye. S, B, and L are for LAO, BFO, and LSMO, respectively. (d) X-ray absorption spectra for two orthogonal direction of the incident linearly polarized beam and x-ray linear dichroism at the Fe K edge for a 56 nm BFO film.

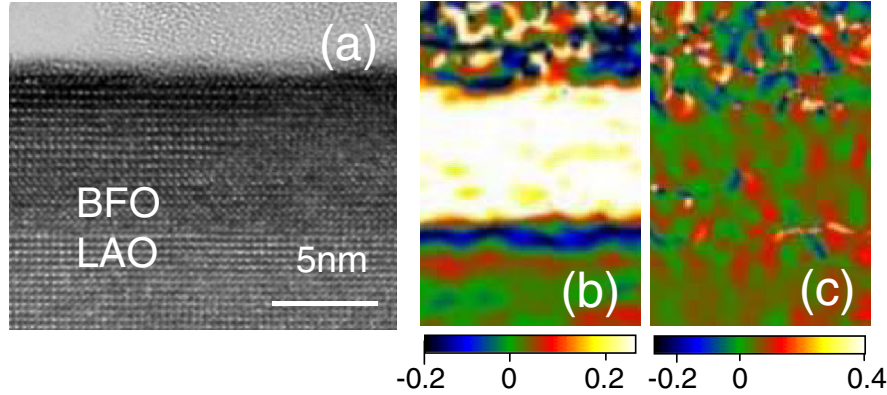


FIG. 2 (color online). (a) High-resolution transmission electron microscopy image in the $[100]$ zone axis of a 7 nm BFO film. (b) and (c) are images of the deformation perpendicular and parallel to the growth axis, respectively. Color scales in (b) and (c) correspond to a displacement relative to the LAO cell size.

picture a maximum c/a of only 1.16 (using $a = 3.79$ Å and a Poisson ratio $\nu = 0.39$ [22,23]) is in principle achievable for BFO films fully strained on LAO. Furthermore, the c/a ratio of 1.23 is retained for films as thick as 100 nm, while in BFO films grown on better matched STO the increase in elastic energy upon increasing film thickness triggers structural relaxation at $t = 40\text{--}70$ nm [22,23]. Therefore, the data either suggest that the BFO in our films corresponds to a different phase of BFO with an intrinsic in-plane parameter well matched to that of LAO, or that imposing such a large compressive strain strongly reduces another energy term that compensates for the huge increase in elastic energy. We will discuss this latter possibility later on.

Leaving aside for now the slight monoclinic distortion suggested by the ϕ -scans, the structure of the BFO in our films is in fact reminiscent of highly distorted metastable tetragonal ($P4mm$) BFO phases predicted by first-principles calculations by Ederer *et al.* [26] ($a = 3.665$ Å and $c = 4.655$ Å, $c/a = 1.27$), Ravindran *et al.* [27] ($a = 3.7859$ Å and $c = 4.8525$ Å, $c/a = 1.28$) and Ricinschi *et al.* [28] ($a = 3.67$ Å and $c = 4.64$ Å, $c/a = 1.26$). Importantly, all these phases have been predicted to exhibit a large polar moment, up to $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [26,28], which makes them very attractive for many applications. However, their energy is larger than that of the stable rhombohedral $R3c$ phase by some hundreds of meV per unit-cell [27], and they are thus unlikely to form in bulk. On the other hand, the smaller lattice mismatch between LAO and these phases may favor their stabilization through epitaxial growth.

To get more insight into the structure of this highly distorted BFO, we have performed room-temperature x-ray absorption spectroscopy (XAS) and x-ray linear dichroism (XLD) measurements at the Fe K edge ($1s \rightarrow 4p$ empty state transitions) at the ESRF ID 12 beamline, in grazing incidence and fluorescence yield detection mode. XLD is the difference between the XAS spectra recorded

for two orthogonal linear polarization vectors of the x-ray beam ($\vec{E}_{hv} \perp \vec{c}$ or $\vec{E}_{hv} \parallel \vec{c}$). XAS spectra for horizontal ($\vec{E}_{hv} \perp \vec{c}$) and vertical ($\vec{E}_{hv} \parallel \vec{c}$) polarizations and XLD spectra are plotted in Fig. 1(d). The main striking feature is a huge difference between the spectra for the two orthogonal beam polarizations. This difference directly reflects the anisotropy of the local coordination geometry of the Fe atoms. The preedge region is particularly interesting as in the case of noncentrosymmetric environment it is related to the $1s \rightarrow 3d$ quadrupole transitions and $1s \rightarrow 3d4p$ hybridized states dipole transitions. These transitions are allowed for a distorted octahedral system. Therefore the high amplitude of the XLD peak at the preedge reveals the strong distortion of the octahedral symmetry, as predicted for PbVO_3 [29]. The overall amplitude of the XLD and especially that of the preedge peak are much larger than those obtained for BFO films grown on STO [30], reflecting the large difference in the axial ratio.

Having established that BFO films epitaxially grown on LAO(001) have a strongly elongated unit-cell potentially translating in a highly polar charge distribution, we now turn to investigate whether this dipole can be switched by an electric field. To circumvent possible leakage problems, we have first addressed this issue by PFM experiments [Figs. 3(a) and 3(b)]. The out-of-plane (OP) and in-plane (IP) signals were measured simultaneously. While the OP signal was found homogeneous, domain contrast was observed in the IP one [see Fig. 3(a)], indicating that the material is polar with a polarization vector not oriented along the c axis but having a finite IP component. IP rotation PFM experiments (not shown) revealed that the polarization is contained in a (110) plane, at some angle from the film normal. This is at odds with the situation found in $P4mm$ systems (in which P is along the c axis) but consistent with the monoclinic symmetry inferred from XRD. To access the ferroelectric character of BFO in these films, we then poled a $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ square at a voltage of -8 V and then rewrote a $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ square in the same

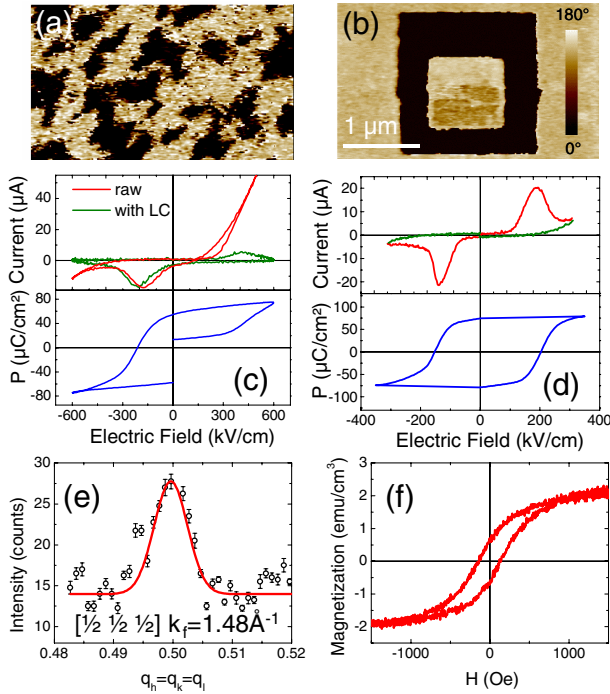


FIG. 3 (color online). (a) IP-PFM phase contrast of the as grown BFO (cantilever oriented along the [100] direction). The OP response is fully homogeneous. (b) OP-PFM phase after switching a $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ central square with $V = -8$ V applied to the scanning tip (the initial state of polarization was down), and switching back a $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ central square with $V = +8$ V. (c) and (d) Current and polarization versus electric field for BFO (c) and Mn-BFO (d) films. (e) Neutron diffraction spectrum and (f) field dependence of the magnetization at 300 K.

area at +8 V [Fig. 3(b)]. From this image it is clear that the OP piezoresponse phase can be reversibly switched from $\sim 0^\circ$ to $\sim 180^\circ$, which is a first qualitative demonstration of the ferroelectric character. More quantitative information on the ferroelectric character was obtained by performing standard $P(E)$ loop experiments with an aixACCT TF analyzer 2000. In the case of pure BFO, measurements were hampered by the high leakage level [see Fig. 3(c)]. Partial substitution with 5% of Mn allows to decrease the leakage [31] and to measure a $75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ polarization along the [001] direction for this 60 nm film [32]. These measurements clearly confirm the ferroelectric character of this phase. The values found for the polarization ($75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ along [001]) and the piezoelectric coefficient ($d_{\text{eff}} = 30 \text{ pm}/\text{V}$) are in the range of those reported for BFO films grown on STO [33]. Such relatively modest values are startling in view of the high axial ratio generally associated, at least theoretically, with an enhanced polarization (e.g., $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ for the $P4mm$ phase of BFO [26,28], i.e., a factor of 2 larger than what we measure).

Before discussing this apparent contradiction, we present the magnetic properties of a 56 nm film grown directly on LAO. Neutron diffraction measurements were performed at 300 K at the Laboratoire Léon Brillouin.

Figure 3(e) shows the $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ peak due to the presence of a G -type antiferromagnetic ordering, as in bulk BFO [34] or in BFO films grown on STO [22,35]. A weak ferromagnetic moment is also present, reflecting a slight spin canting; see the magnetization hysteresis loop of Fig. 3(f).

Along with the ferroelectric characterization, these magnetic data indicate that the BFO phase stabilized on LAO represents the first example of a multiferroic with giant axial ratio. However, there is a significant difference between this phase and other predicted ferroelectrics with a giant axial ratio: its crystal structure is not strictly tetragonal, but tetragonal with a slight monoclinic distortion. This provides further degrees of freedom for the polarization direction and amplitude related to the rotation of the oxygen octahedra. In perovskites, polar instabilities and antiferrodistortive rotations of the oxygen octahedra usually compete with each other to determine the ground state [36]. We propose that the coexistence of both instabilities in our monoclinic BFO films is the key to their ferroelectric nature as well as to their moderate polarization.

To confirm this hypothesis, we performed direct *ab initio* calculations (at 0 K) similar to those of Ederer *et al.* [26], as well as simulations using the effective Hamiltonian approach of Kornev *et al.* [37] at 300 K of a BFO film epitaxially grown on LAO and under short-circuit electrical boundary conditions. These computations both unambiguously show that monoclinic (ferroelectric and antiferrodistortive) Cc and Cm phases are energetically more favorable than the purely tetragonal $P4mm$ phase. This provides a successful explanation as to why the polarization is not strictly aligned along the [001] direction but contained in the (110) plane. This also allows to explain why largely compressed BFO films remain ferroelectric, that is, their polarization can still be switched in spite of their giant axial ratio. Indeed, in strictly tetragonal ferroelectrics, P is oriented along the c axis and increasing c/a increases not only P [2] but also the electric field E_c needed to switch P from $P \parallel [001]$ to $P \parallel [00\bar{1}]$. For very large c/a ratios, E_c may thus exceed the breakdown field, disqualifying the material as a genuine ferroelectric. However, in nontetragonal ferroelectrics more than two polarization directions are energetically stable [33], so that switching from one to the other may be achieved through intermediate states, decreasing E_c and potentially allowing to switch the polarization direction. We note that preliminary PFM experiments are consistent with only 109° switching.

An important pending question is how to control the competition between both instabilities to engineer ferroelectrics and multiferroics with enhanced properties. While our results validate the exploration route aiming at materials with a giant axial ratio, they also suggest that antiferrodistortive instabilities should be taken into account and that the search should not be only focused on $P4mm$ systems. In the precise case of BiFeO_3 , the possi-

bility to play with both handles jointly or separately (via, e.g., strain or superlattice engineering [38]) may allow us to tune finely the polarization, the magnetic properties, the ordering temperatures, and eventually the magnetoelectric coupling.

We acknowledge support by the E.U. STREP MACOMUFI (033221), the ANR-FEMMES and C-Nano Ile-de-France (Magellan). We thank Ph. Ghosez, P. Paruch, M. Dawber, and J.-M. Triscone for useful discussions.

*Present address: DPMC, Université de Genève, 24 Quai Ernest Ansermet, CH 1211 Genève 4, Switzerland.

†manuel.bibes@thalesgroup.com

- [1] M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [2] Y. Uratani *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7130 (2005).
- [3] J. Iñiguez, D. Vanderbilt, and L. Bellaiche, *Phys. Rev. B* **67**, 224107 (2003).
- [4] M. R. Suchomel *et al.*, *Chem. Mater.* **18**, 4987 (2006).
- [5] J. Joseph *et al.*, *J. Mater. Sci.* **35**, 1571 (2000).
- [6] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature (London)* **442**, 759 (2006).
- [7] M. Fiebig, *J. Phys. D* **38**, R123 (2005).
- [8] M. Bibes and A. Barthélémy, *IEEE Trans. Electron Devices* **54**, 1003 (2007).
- [9] Y.-H. Chu *et al.*, *Nature Mater.* **7**, 478 (2008).
- [10] M. Bibes and A. Barthélémy, *Nature Mater.* **7**, 425 (2008).
- [11] R. V. Shpanchenko *et al.*, *Chem. Mater.* **16**, 3267 (2004).
- [12] D. J. Singh *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 094102 (2006).
- [13] A. A. Tsirlin *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 092402 (2008).
- [14] L. W. Martin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 062903 (2007).
- [15] A. Kumar *et al.*, *Phys. Rev. B* **75**, 060101 (2007).
- [16] A. A. Belik *et al.*, *Chem. Mater.* **18**, 798 (2006).
- [17] A. A. Belik *et al.*, *Chem. Mater.* **17**, 269 (2005).
- [18] P. Ravindran *et al.*, *Adv. Mater.* **20**, 1353 (2008).
- [19] D. Lebeugle *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 022907 (2007).
- [20] H. Béa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 072508 (2005).
- [21] H. Béa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 062502 (2006).
- [22] H. Béa *et al.*, *Philos. Mag. Lett.* **87**, 165 (2007).
- [23] D. H. Kim *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 012911 (2008).
- [24] Y. H. Chu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 252906 (2007).
- [25] M. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas, *Ultramicroscopy* **74**, 131 (1998).
- [26] C. Ederer and N. A. Spaldin, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257601 (2005).
- [27] P. Ravindran *et al.*, *Phys. Rev. B* **74**, 224412 (2006).
- [28] D. Ricinchi, K.-Y. Yun, and M. A. Okuyama, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, L97 (2006).
- [29] S. Alam, A. A. Belik, and Y. Matsui, arXiv:condmat/0503737v1.
- [30] D. Lee *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 222903 (2005).
- [31] X. H. Zhu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 082902 (2008).
- [32] For BFO the polarization was calculated in the leakage compensation (LC) mode and for Mn-BFO by removing the base green curve on the current in order to avoid overestimating it.
- [33] F. Zavaliche *et al.*, *Phase Transit.* **79**, 991 (2006).
- [34] I. Sosnowksa, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
- [35] H. Béa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 017204 (2008).
- [36] W. Zhong and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2587 (1995).
- [37] I. Kornev *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 227602 (2007).
- [38] E. Bousquet *et al.*, *Nature (London)* **452**, 732 (2008).



Distortion corrections of ESI data cubes for magnetic studies

C. Gatel^a, B. Warot-Fonrose^{a,*}, P. Schattschneider^b

^a CEMES-CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse cedex, France

^b Institut f. Festkörperphysik, TU Wien, Wiedner Hauptstr. 8–10, 1040 Wien, Austria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 April 2009

Received in revised form

3 July 2009

Accepted 5 August 2009

Keywords:

Electron diffraction

EELS

Magnetic materials

Image analysis

ABSTRACT

Measuring magnetic properties at a nanometre scale could be achieved in a transmission electron microscope by using dedicated techniques. Among these, the energy-loss magnetic chiral dichroism has already proven its efficiency and needs improvements to be widely used. The energy spectrum imaging technique can be used to measure dichroism but some image treatments are necessary due to distortions. This paper deals with the corrections that need to be applied on the data to remove all distortions, especially drift and non-isochromaticity, and extract reliable information. The measure and correction procedures are developed on an artificial data cube containing the dichroic signal and some noise to prove the efficiency of the routines.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Electron energy loss spectroscopy (EELS) in the transmission electron microscope (TEM) is widely used to investigate chemical and electronic properties of materials with the main advantage of being a local technique. The probe size is determined mainly by the electron beam size, which can be sub-nanometric in a TEM. Most results are reported on chemical composition at a local scale but EELS can also be a powerful tool to investigate physical properties from the reciprocal space. More and more studies are indeed interested in scanning the diffraction pattern to obtain data, for example, on anisotropy [1] or chemical bonding [2]. Another property that can be obtained from diffraction patterns is the energy-loss magnetic chiral dichroism (EMCD) as described in Ref. [3]. This technique makes it possible to obtain magnetic information at the scale determined by the electron probe. The aim is to quantify the magnetic moments and to retrieve the orbital over spin contribution to magnetism. This is the analogue of the X-ray magnetic circular dichroism applied in a TEM. The knowledge of local magnetic properties is an exciting challenge to clear up issues arising from the miniaturisation of magnetic devices, for which interfaces and surfaces play a dominant role.

The measurement of this magnetic property needs the recording of electron energy loss spectra at precise locations in the diffraction pattern. Different experimental configurations are available to combine spatial resolution and energy data. We use the energy spectrum imaging (ESI) method, also known as energy

filtered TEM (EFTEM), applied in the diffraction plane i.e. the whole diffraction pattern is recorded for each energy slice and a three-dimensional data set (x , y as spatial dimensions and the energy as the third one), called data cube, is obtained [4]. There are other methods to measure the dichroic signal: the detector shift method, where the spectra are recorded only in two positions by displacing the diffraction pattern with respect to the spectrometer entrance aperture, and the E– q method where the spots are aligned along the energy dispersive axis of the spectrometer and an image is recorded with the energy as the x -axis and the projection of the position in the diffraction pattern is the y -axis [5]. The advantages of the ESI method compared to other methods are the ability to obtain a map of the dichroic signal and to correct for distortions or aberrations in a post-treatment process.

2. Method

In this paper, we will focus on post-treatments developed to ensure that the dichroic signal is meaningful. In a typical EFTEM experiment, we consider two origins for deviations for perfect data collection: the microscope and the spectrometer. Schaffer et al. [6] have published a complete study of the corrections that have to be applied to a data cube acquired in EFTEM to ensure that the results are correct. In EMCD experiments using the energy spectrum imaging technique, long exposure times are required and this will enhance the effect of some distortions.

Several distortions can be considered like the image distortion, the energy drift, the spatial image drift and the non-isochromaticity. The image distortion that originates from the projector

* Corresponding author.

E-mail address: warot@cemes.fr (B. Warot-Fonrose).

lenses, the CCD cameras or the imaging filter can be evaluated by recording reference images (using the hole mask during the spectrometer alignment procedure). The energy shift comes from the imaging filter or gun instabilities and is controlled by recording the spectra before and after the acquisition. The spatial image drift does not originate for a sample drift in our case (we assume that the sample is homogeneous and that a small drift will not affect the diffraction pattern) but from the stability of coils in the microscope. The non-isochromaticity is due to spectrometer aberrations that are adjusted by lenses but never perfectly compensated. The non-isochromaticity corresponds to the difference in energy from position to position in an EFTEM image. This aberration needs to be corrected to make sure we compare pixels recorded at the same energy inside a single energy window. Another source of artefact can be the chromatic aberration; we can optimise the setup to reduce its influence (for instance height of the sample in LACDIF mode [4]) but we cannot correct for it in a post-treatment process.

Drift and non-isochromaticity are the only distortions that mix energy and two-dimensional coordinates [6]. Their effect is dramatic on the EMCD signal where we have to separate accurately space and energy as we compare spectra acquired in two different locations. We will focus on drift and non-isochromaticity measurements and corrections.

In the following, we will present the way we have built the artificial data cube that will be used in the whole paper. This will be the set of data used to study the effect of the distortions, their measurement and the correction routines we have developed.

A typical data cube in EMCD is formed with a dark background and two or three bright spots corresponding to a diffraction pattern in a chosen orientation (Fig. 1). A dedicated post-treatment method has to be developed to take into account this particular form of data.

We work on an artificial data cube in which we perfectly know the location of the dichroic signal and where we can introduce known distortions and verify the efficiency of corrections. The data consist of two Lorentzian angular distributions centred at (000) and (200) in the diffraction pattern, corresponding to the DFF (direct) terms of the Fe L_{23} edge. The MDFF (interference) term that gives rise to the EMCD signal was calculated to be proportional to the vector product $q \times q' / (q^2 q'^2)$, where q and q' are the scattering vectors measured from the (000) and the (200) positions. The proportionality constant was deliberately tuned so as to obtain a very high dichroic signal of 20% at its maximum. This value certainly surpasses experimental results but has the

advantage that drift effects can be seen much easily in the simulations. Since we are interested in the numerical treatment of noise and not in the physics of the problem we simplified the model by taking the energy loss spectrum to be a superposition of two Lorentz profiles with branching ratio 2:1. Consequently the dichroic spectra of Figs. 2–8 should not be taken as realistic simulations of the Fe L_{23} energy loss but rather as a model showing the effect of distortion in a simple way. Gaussian noise equivalent to 2000 electrons/pixel and a detective quantum efficiency (DQE) = 1 were added to the artificial data cube. This yields a signal/noise ratio of $\text{Sqrt}(2000)/\text{approx. } 45$, a realistic value for EFTEM under EMCD conditions.

The artificial data cube will be used as a reference. It represents the energy-loss signal recorded at the iron L-edge on a 695–735 eV range. The L_3 edge corresponds to the first edge (710 eV) and the L_2 edge is the second one (723 eV). Iron has been chosen as it is a magnetic material with a high dichroic signal when measured in X-ray magnetic circular dichroism experiments. The data cube is composed of two bright spots corresponding to the transmitted beam and one diffracted beam; the “artificial” sample is therefore orientated in a 2-beam configuration. We have distorted the artificial data cube by introducing perfectly known drift and/or non-isochromaticity. The aim of this work is to show the effect of a distortion on the dichroic signal, to correct for it and to compare the reference and corrected data cubes. We will prove the accuracy of the correction procedure and will be able to use this ESI method on the experimental data cube; this treatment delivers a data cube as close as possible to the reference cube.

3. Results

We will compare the results obtained on the reference and the corrected data cubes using these two analysis methods to validate the distortion correction method.

There are two ways of observing the data in the ESI method. We can either extract spectra from the data cube in two precise locations as presented in Fig. 1 where the red and green circles correspond to the border of the two masks used to obtain the signal referred as positions 1 and 2. The size of the mask is 32 pixels in diameter and the pixels at the border were included if they fit completely inside the border. The use of numerical masks makes it possible to choose between several mask shapes or sizes. We then compare the spectra (Fig. 2a) and calculate the difference between these two spectra (Fig. 2b), which corresponds to the dichroic signal.

We can also calculate the difference between the top half part (A) and the bottom part (B) of the image in different energy ranges: before the edges (Fig. 2c), at the L_3 edge (Fig. 2d) and at the L_2 edge (Fig. 2e). This map contains the A–B signal in the top half part and the B–A signal in the lower half part. We obtain a map of the dichroic signal and check the repartition of this signal in the diffraction pattern. We can note the apparition of lobes on this map only in the L_3 and L_2 energy ranges where the dichroic signal appears.

The first distortion we are interested in is the drift. This effect shifts the bright spots as we record slices of increasing energies. The mask placed at the first energy slice is not necessarily relevant in higher energy slices and this correction is absolutely required. We introduce a linear drift as a function of the energy slice, which corresponds to what is observed experimentally. We will show that its effect is huge even for small drifts.

Fig. 3a and b shows the effect of a 3-pixel drift (corresponding to $\Delta\theta = 0.46$ mrad) introduced along the diagonal of the data cube. We observe a decrease of the difference on the L_3 peak ($\approx 30\%$), an increase of the difference on the L_2 peak ($\approx 40\%$) and

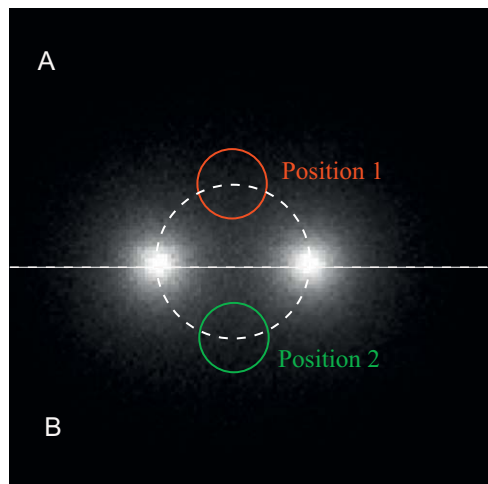


Fig. 1. Image of the artificial data cube with the drawing of the numerical masks used to extract the spectra.

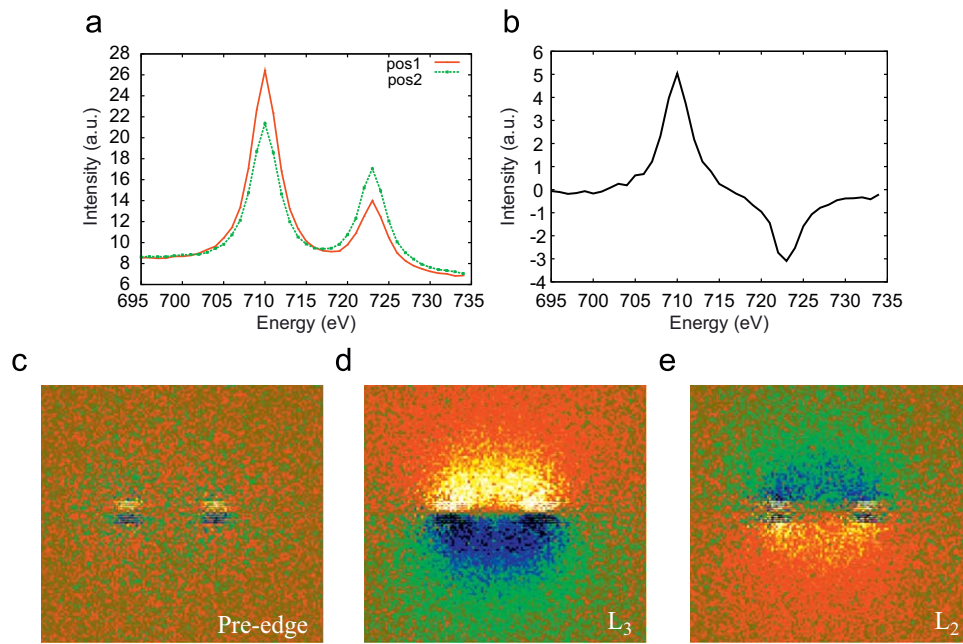


Fig. 2. Illustration of the two ways used to extract the dichroic signal: (a) spectra extracted from positions 1 and 2, (b) difference of the two spectra, (c) difference maps from the top half part and the bottom half part of the image before the edges, (d) at the L_3 edge, (e) at the L_2 edge. These maps correspond to the difference of the signal A–B (as noted in Fig. 1) in the top half part and B–A in the bottom half part. The contrast limits are the same for the two maps.

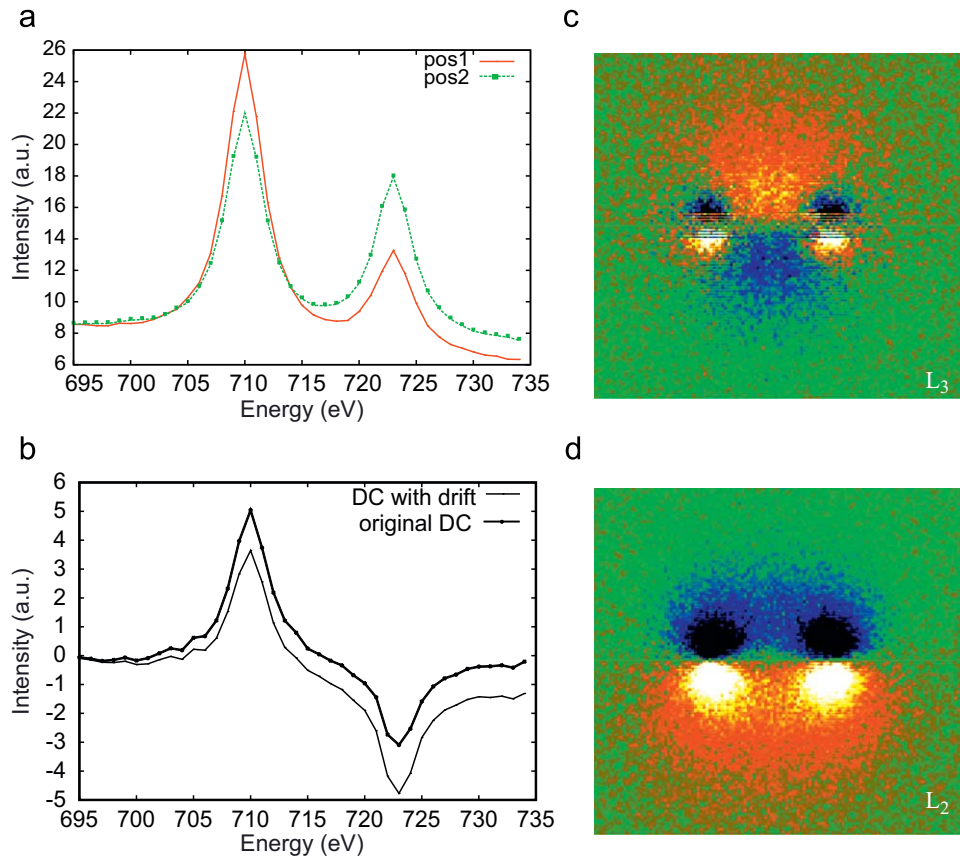


Fig. 3. Effect of a 3-pixel drift introduced in the reference data cube on the dichroic signal: (a) spectra view, (b) difference between the two positions on the reference data cube (line with marks) and on the data cube distorted with drift (solid line), (c) difference maps at the L_3 edge, (d) at the L_2 edge. The contrast limits are the same for the two maps.

the apparition of some difference for high energy. The effect is even clearer on the difference maps as shown in Fig. 3c and d, corresponding to difference maps at the L_3 (c) and L_2 (d) edges.

Drift measurement and correction are therefore required to measure real dichroic signal as the effect of a 3-pixel drift (1% of the total image size) is dramatic.

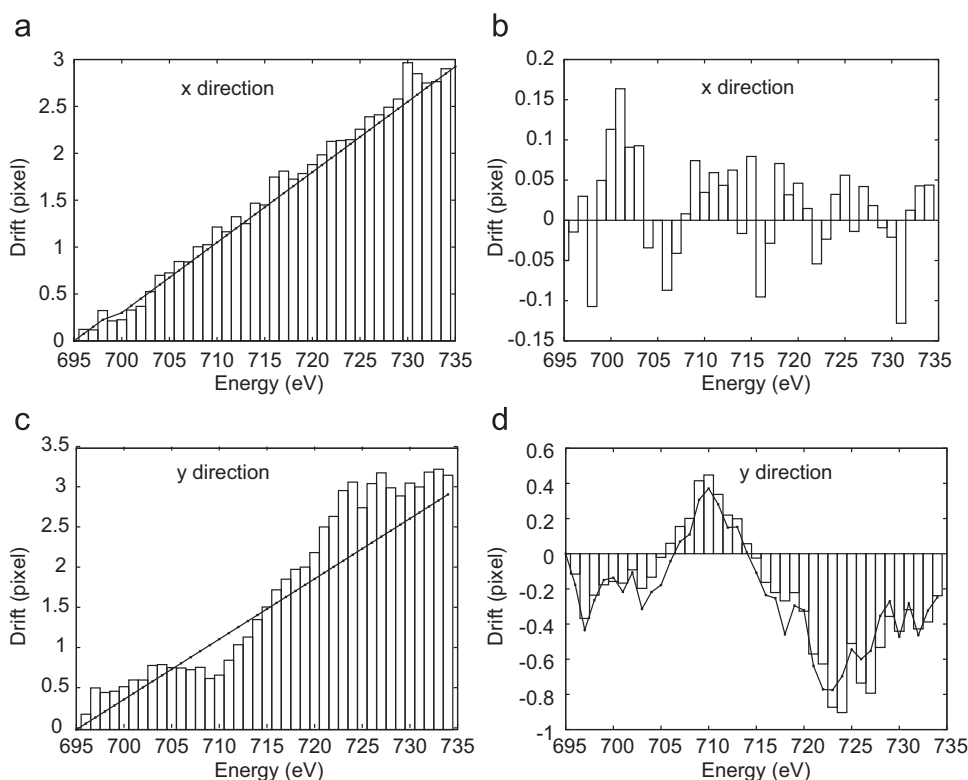


Fig. 4. Comparison between the measured (boxes) and the introduced (solid line) drift: (a) for the x direction, (c) for the y direction, (b) difference between the measured and the introduced drift for the x direction and (d) the y direction. The solid black line on figure d represents the drift measured on the reference data cube (with no distortion).

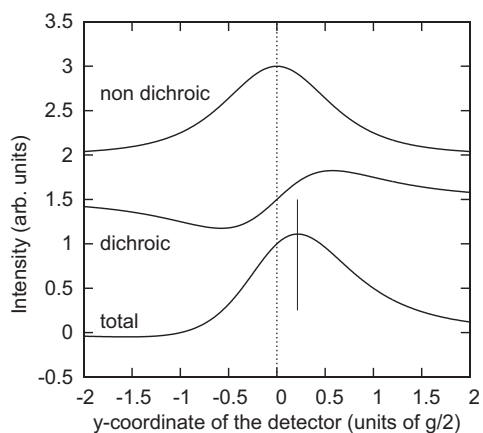


Fig. 5. Profile along the y direction of (a) an energy-filtered spot, (b) the dichroic signal, (c) the combination of the dichroic signal and the energy filtered spot.

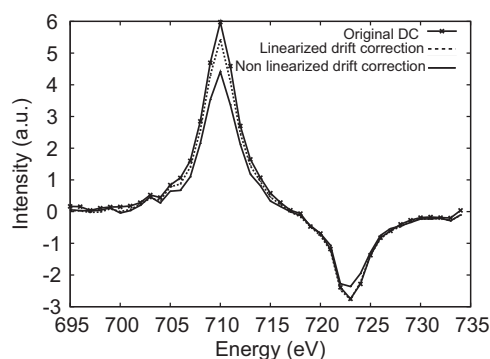


Fig. 6. Effect of the linearization of the measured drift on the dichroic signal: signal from the reference data cube (solid line with marks), difference spectrum for the data cube corrected with a linearised drift (dotted line) and with a non-linearised drift (solid line).

We will now describe the routine developed in digital micrograph to measure and correct the drift on data cubes. The drift correction relies on the fact that diffraction spots are much brighter than the background and will be used as fixed points outside the energy range where we observed dichroic signal, i.e. before the L_3 edge and after the L_2 edge. The first step of the measure consists therefore in drawing the image a large rectangle in which the spot will remain throughout the energy range. We compare the position of each energy slice spot with a reference spot. The intensity of each spot is fitted with a sixth-order polynomial equation to remove the noise and we use a cross-correlation between the fits. The cross-correlation peak gives the value of the x and y drift. The noise reduction makes it possible to reduce the cross-correlation peak width and a two-dimensional

barycentre allows assigning the maximum of the cross-correlation peak to fractions of pixels. The routine has been written in digital micrograph and requires a few second calculation time; the precision of the drift measurement is in the 0.05 pixel range. The result of this process is presented in two charts: drift in the x direction and drift in the y direction as a function of the energy slice. We compare the introduced drift (solid line) and the measured one (boxes) in Fig. 4. The difference is small in the x direction (b) but we observe two features along the y direction that need to be detailed (d). In order to make sure these features do not originate from the drift measurement procedure, we have measured the drift on the reference data cube (solid line in Fig. 4). We observe the same features in energy ranges corresponding to L_3 and L_2 edges. Fig. 5 illustrates this point: the diffraction spot, which corresponds to a perfect Lorentzian (a), is distorted by the

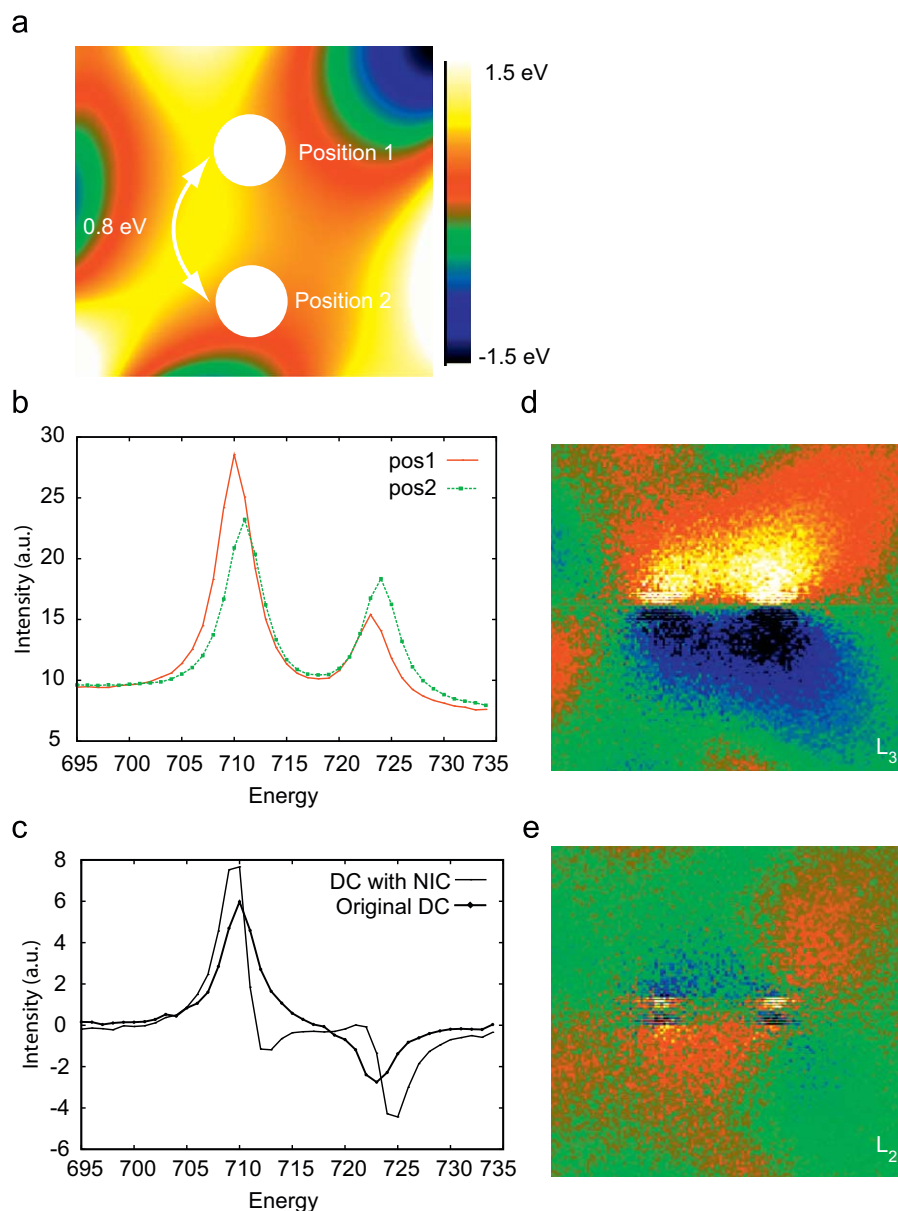


Fig. 7. Effect of the non-isochromaticity introduced in the reference data cube on the dichroic signal: (a) non isochromaticity introduced with positions 1 and 2, (b) spectra view, (c) difference between the two positions on the reference data cube (line with marks) and on the data cube distorted with non-isochromaticity (solid line), (d) difference map at the L_3 edge, (e) at the L_2 edge. The contrast limits are the same for the 2 maps.

dichroic signal (b) along the y direction (in this example) and this distortion can be misinterpreted as a drift (c) because the maximum of the curve is displaced. We observe the effect of this “false” drift on the map calculated with the mirror axis with the apparition of the lobes around the spots that are not symmetric any longer. It is therefore necessary to use a model for the drift in the L_3 and L_2 energy ranges to remove this artefact due to dichroic signal and make sure we do not correct for a “false” drift that contains the dichroic information. A linear model has been chosen as this corresponds to what is observed in experimental data sets in classical EFTEM experiments. The importance of the linearization is shown in Fig. 6. This figure represents a difference spectrum from two corrected data cubes and the dichroic signal from the reference data cube. The dotted curve corresponds to a drift-corrected data cube with a linearised drift, the solid curve uses a non-linearised drift and the solid curve with marks is the reference. The dichroic signal on the solid curve is underestimated at L_3 and L_2 edges compared to the solid curve with marks leading

to a misinterpretation of any quantitative treatment that can be used on these data cubes [7,8]. The effect of the drift can also lead to a misinterpretation of the raw spectra as plotted in Fig. 3a, where the difference of the two spectra for energies higher than L_2 could be reduced by normalisation. This normalisation would hide the effect of the drift as it would remove the signal difference after the L_2 edge although this can originate from drift and needs to be corrected. This will therefore give false values of the dichroic signal. In Fig. 6, we can also note the nearly exact match between the dotted curve and the solid curve with marks proving the efficiency of the correction.

The second aberration we will study is non-isochromaticity. This distortion comes from the energy-filtering system; this can be adjusted but the remaining non-isochromaticity is in the 1–2 eV range, which is enough to disturb the results. We have used an experimental non-isochromaticity image to distort the artificial data cube in which the energy difference between the mask positions is 0.8 eV (Fig. 7a). The effect on the spectra extracted

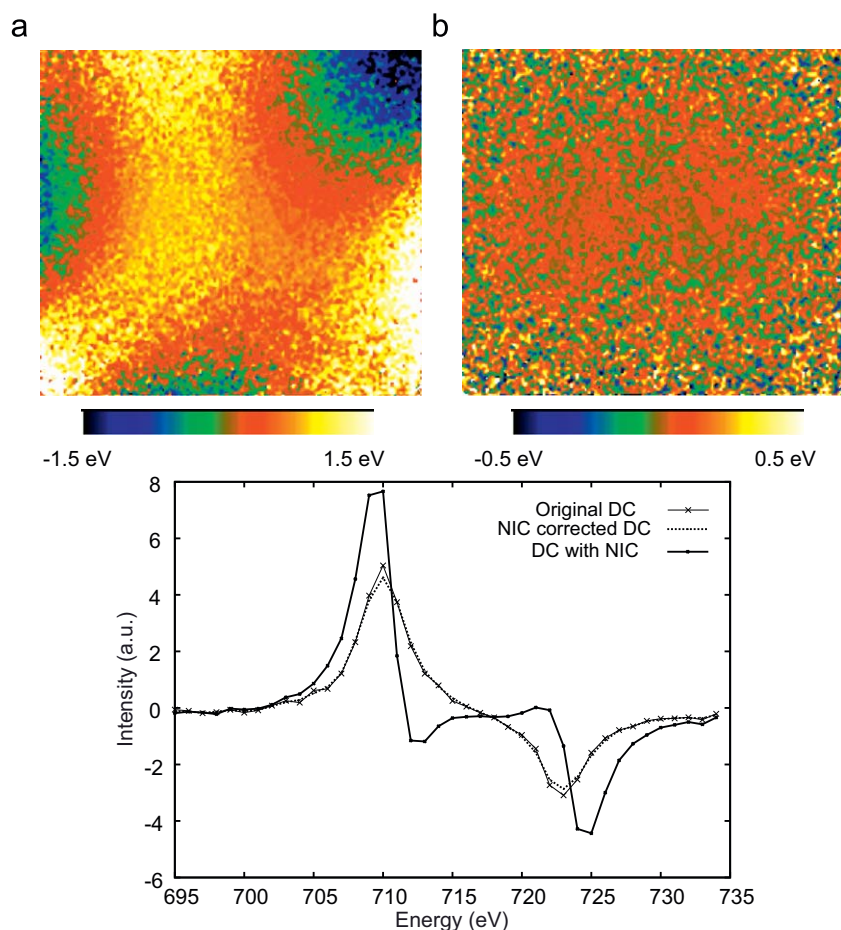


Fig. 8. (a) Non-isochromaticity image measured on the corrected data cube, (b) difference between the introduced and the measured non-isochromaticity and (c) difference between the two positions on the reference data cube (line with marks), on the data cube corrected for non-isochromaticity (dotted line) and on the distorted data cube (solid line).

from the distorted data cube is quite straightforward as the two spectra are shifted in energy one from the other (Fig. 7b). The effect is even clearer on the difference spectrum (Fig. 7c) where the dichroic signal is increased. On the difference maps (Fig. 7d, and e), we observe some “dichroic” signal in new regions of the map and a modification of the intensities.

The routine for the non-isochromaticity correction asks for the theoretical energy value of the intensity maximum in a spectrum. Each spectrum is reinterpolated in order to achieve the required precision (by a factor of 10 for a precision of 0.1 eV). The maximum of the L_3 peak position is measured for each pixel using a one-dimensional barycentre function. The difference of the measured peak and the reference one is plotted as a function of the position giving a non-isochromaticity map. We measure the non-isochromaticity directly on the data set and we are not using a non-isochromaticity image recorded before the acquisition. This procedure can be time-consuming as the number of spectra corresponds to two times the size of an energy slice. For example, a 256*256 image contains 65 536 spectra that need to be re-aligned, the routine has been optimised so that calculation time does not exceed 15 min. The map of the measured non-isochromaticity (Fig. 8a) is used to shift each pixel spectrum of the data cube with the value of the non-isochromaticity extracted at the same location. The result of the non-isochromaticity correction is a corrected data cube with aligned energy maxima. Fig. 8b shows the difference between the introduced non-isochromaticity and the measured one: only noise is visible and confirms that the precision is in the 0.1 eV range. Fig. 8c presents

the comparison between the dichroic signals measured on the reference data cube and on the non-isochromaticity corrected data cube: the difference is small enough to accept that the measurement and the correction are reliable.

We have shown that we know how to measure and correct for two major distortions that can affect EMCD measurements. It will be important to discuss the sequence of these corrections as the two distortions do not appear at the same stage of the image formation.

4. Conclusion

In this paper we have shown the effect of some distortions on the signal extracted from an artificial EMCD data cube and the procedures to measure and correct for it. The key point is the measure of these distortions with sufficient precision to extract the dichroic signal. The procedure requires a control of the measured distortion to avoid correction of meaningful information as demonstrated in the drift correction, as the dichroic signal modifies the shape of the spots and introduces some “false” drift. We have explained the apparition of lobes around the spots because of the dissymmetry due to the dichroic signal. This illustrates the change of the signal by the distortion in both energy and two-dimensional coordinates proving the importance of the correction in such experiments.

Acknowledgments

The authors would like to thank the IP3 project of the 6th Framework Programme of the European Commission: ESTEEM (Enabling Science and Technology for European Electron Microscopy—Contract number 0260019) for funding. This work is supported by the French National Agency for Research (project “Dichromet” n° JC07_183801).

References

- [1] G.A. Botton, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 143 (2005) 129.
- [2] W. Sigle, A. Zern, K. Hahn, U. Eigenhalter, M. Rühle, J. Electron Microsc. 50 (2001) 509.
- [3] P. Schattschneider, S. Rubino, C. Hébert, J. Ruzs, J. Kunes, P. Novak, E. Carlino, M. Fabrizio, G. Panaccione, G. Rossi, Nature 441 (2006) 486.
- [4] B. Warot-Fonrose, F. Houdellier, M.J. Hÿtch, L. Calmels, V. Serin, E. Snoeck, Ultramicroscopy 108 (2008) 393.
- [5] S. Rubino, P. Schattschneider, M. Stöger-Pollach, C. Hébert, J. Ruzs, L. Calmels, B. Warot-Fonrose, F. Houdellier, V. Serin, P. Novák, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1026E (2007) C13–05.
- [6] B. Schaffer, G. Kothleitner, W. Grogger, Ultramicroscopy 106 (2006) 1129.
- [7] L. Calmels, F. Houdellier, B. Warot-Fonrose, C. Gatel, M.J. Hÿtch, V. Serin, E. Snoeck, P. Schattschneider, Phys. Rev. B 76 (2007) 060409.
- [8] J. Ruzs, O. Eriksson, P. Novák, P.M. Oppeneer, Phys. Rev. B 76 (2007) 060408.